

**SICAKLIK İLE AYARLANABİLİR VANADYUM OKSİT
TEMELLİ NANOFOTONİK YAPILAR**

**TEMPERATURE TUNABLE VANADIUM OXIDE BASED
NANOPHOTONIC STRUCTURES**

MEHMET CİHAN ÇAKIR

PROF. DR. NECDET SAĞLAM
Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
NANOTEKNOLOJİ ve NANOTIP Anabilim Dalı için Öngördüğü
DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2020

Eşim **Reycan**, Oğullarım **Çınar Deniz** ve **Özgür Doğa**'ya...

ÖZET

SICAKLIK İLE AYARLANABİLİR VANADYUM OKSİT TEMELLİ NANOFOTONİK YAPILAR

Mehmet Cihan ÇAKIR

Doktora, NANOTEKNOLOJİ VE NANOTIP ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Necdet SAĞLAM

Eş Danışman: Prof. Dr. Ekmel ÖZBAY

Eylül 2020, 100 sayfa

Bu çalışmada, RF magnetron sıçratma ve ardışık tavlama prosesi ile büyütülmüş vanadyum dioksit (VO_2) ince filmlerin faz değiştirme davranışı, optik ve elektriksel parametreleri üzerinden incelenmiştir. İnce filmlerin yapısal karakterizasyonu x-ışını kırınımı (XRD), atomik kuvvet mikroskopu (AFM) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile yapılmıştır. IR yansıtıcılık ölçümleri FTIR metodu kullanılarak yapılmıştır. VO_2 'in faz değiştirme davranışı, sadece iki uç durum olan: sıcak (metalik) ve soğuk (yalıtkan) koşullarında incelenmemiş, aynı zamanda VO_2 'in doğal bir metamalzeme gibi davrandığı, metalik ve yalıtkan fazların bir arada bulunduğu faz geçiş bölgesine de odaklanılmıştır. Faz geçiş bölgesinde, metalik ve yalıtkan bölgelerin büyüklük ve şekilleri, sıcaklık ile değişim gösterirken buna bağlı olarak optik özelliklerinde kademeli olarak değişim elde edilir. Çalışmada VO_2 'in bu bölgedeki davranışını modellemek için önerilen bir yaklaşım olan Efektif Ortam Teoremi (EMT) kullanılmıştır. Söz konusu yaklaşımın devreye sokulduğu, transfer matris metodu

(TMM) simülasyonlarının, ölçümlenen yansıtıcılık verisine yaklaştırılması ile analizler yapılmıştır. Bu yaklaşımla elde edilen sonuçlar, metalik ve yalıtkan bölgelerin sadece büyüklüğünün değil aynı zamanda biçimlerinin de sıcaklık ile dikkate değer bir değişim gösterdiğini ortaya koymuştur. Çalışmada, faz geçişi bölgesindeki ısınma ve soğuma döngülerinden deneysel olarak elde edilen verilerle görülen, VO₂ filmin elektriksel ve optik özelliklerindeki histerik davranış, simülasyonlarla da ayrıca incelenmiştir. Son olarak, kızıl ötesi (IR) bölgede ayarlanabilir yansıtıcılık gösteren, planer (lithography-free) ve nano-desenlenmiş aygıtlar tasarlanarak, kimyasal buhar biriktirme (CVD), fiziksel buhar biriktirme (PVD), indüktif olarak eşlenmiş plazma ile reaktif iyon aşındırma (ICP-RIE) ve elektron demeti ile litografi (EBL) gibi fabrikasyon teknikleri kullanılarak üretilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Vanadyum Dioksit, Magnetron Sıçratma, Tavlama, İnce film, Faz Değiştiren Malzeme, Ayarlanabilir Yansıtıcılık, Nano-Fotonik, TMM, EMT.

ABSTRACT

TEMPERATURE TUNABLE VANADIUM OXIDE BASED NANOPHOTONIC STRUCTURES

Mehmet Cihan ÇAKIR

**Doctor of Philosophy, Department of NANOTECHNOLOGY AND
NANOMEDICINE**

Supervisor: Prof. Dr. Necdet SAĞLAM

Co- Supervisor: Prof. Dr. Ekmel ÖZBAY

September 2020, 100 pages

In this work, the phase change behavior of vanadium dioxide (VO_2) thin films grown by RF magnetron sputtering and post annealing process, has been studied by its optical and electrical parameters. The structures of thin films are investigated by x-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscope (SEM). IR reflectivity measurements are done by using FTIR method. The phase change behavior of VO_2 is investigated not only in two extreme regimes: hot (metallic) and cold (insulating) states but also in the transition temperatures, where VO_2 acts like an inherent metamaterial with mixed metallic insulating character. In this range, the portions of metallic and insulating inclusions are tuned

by temperature, and therefore a gradual change of optical parameters can be achieved. A universal hybrid modeling approach introduced to model VO₂ in the intermediate region is used. The measured reflectivity data is analyzed and matched through the transfer matrix method (TMM) simulations where an effective medium theory (EMT) is employed. Based on the findings of this approach, not only the relative portions of inclusions are tailored but also their grain shapes are significantly altered in the transition range. In addition, the hysteretic behaviors on electrical, optical, and structural parameters of the VO₂ film along the heating and cooling cycles are demonstrated by the experiments and scrutinized by the simulations. Finally; lithography-free and nano-patterned devices are designed and fabricated, using such techniques; chemical (CVD) and physical vapor deposition (PVD), inductively coupled plasma reactive ion etching (ICP-RIE) and electron beam lithography (EBL) which show tunable reflectance operating at infrared wavelengths.

Keywords: Vanadium Dioxide, Magnetron Sputtering, Post Annealing, Thin film, Phase Changing Material, Tunable Reflectance, Nano-Photonic, TMM, EMT.

TEŞEKKÜR

Tüm Doktora sürecinde beni her konuda danışmanım olmaktan öte bir ilgi ile destekleyen Hocam, Prof. Dr. Necdet Sağlam'a,

Bu çalışma kapsamında kullanılan tüm olanakları sağlayan, tüm doktora sürecinde beni destekleyen, Bilkent Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'nin direktörü ve eş-danışmanım sayın Prof. Dr. Ekmel Özbay'a,

Tezimin oluşum sürecinde tüm yapıcı eleştirel katkıları ile Prof. Dr. Sefer Bora Lişesivdin ve Doç. Dr. Memed Duman hocalarıma,

Simulasyonlar ve teorik konularda, teorik - pratik desteğini hiç esirgmeden sunan Doç. Dr. Hasan Koçer ve Dr. Hodjat Haijan'a

EBL süreçlerindeki tüm yardımları için Amir Ghobadi ve FTIR ölçümlerindeki tüm destekleri için Deniz Umut Yıldırım'a, deneysel süreçlerin başlangıcındaki en zorlu o ilk adımlarda yanımda yürüyerek kolaylaştıran, sevgili iş arkadaşlarım Seval Dönertaş ve Murat Gökbayrak'a,

Sıcaklıkları ve yardıma her zaman hazır tutumlarıyla daha verimli çalışmamı sağlayan Nanotam çalışanlarına ve özellikle ABMN Silikon Fotonik Teknolojiler ekibimdeki tüm çalışma arkadaşlarıma,

Henüz çocukken, sayılarla bağımlı kurarak fen bilimlerine yönelmemde büyük etken olan Büyükbabam, Matematik Öğretmeni Erol Gülay'a,

Yaşam örneklerim; Annem, bilim insanı Prof. Dr. Özler Çakır ve Babam, İşçi Arif Çakır'a,

Bu zorlu süreçte tüm desteğini sunan; koca yürekli Sevgilim, Eşim, Yoldaşım Reyçan'a,

Yaşam sevincim, oğullarım; Ç. Deniz ve Özgür Doğa'ya,

ve bilimsel çalışma yapmanın en zorlu, en tehlikeli yollarından yürüyerek insanlığın büyük, belki de en değerli hazinesinin oluşumuna katkı sunmuş, önümüzü açmış, fedakar, cefakar, cesur ve bir o kadar da namuslu tüm bilim insanlarına, en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. Giriş:	1
2. Genel Bilgiler:	3
2.1. Metal-Yalıtkan Faz Geçişine Sahip Malzeme Olarak Vanadyum Oksit:	3
2.1.1. Vanadyum Oksitler:	3
2.1.2. VO ₂ ve Faz Geçiş Mekanizmaları	4
2.1.3. Faz Geçişinin Optik Özelliklere Olan Etkisi	8
3. Deneysel Çalışmalar.....	11
3.1. Mikro-Nano Fabrikasyon Yöntemleri	11
3.1.1. İncefilm Biriktirme	11
3.1.1.1. Elektron Demeti Buharlaştırma (E-beam Evaporation)	12
3.1.1.2. Magnetron Sıçratma.....	14
3.1.1.3. PECVD.....	16
3.1.2. Yüksek Sıcaklık Tavlama.....	17
3.1.3. Plazma Kuru Aşındırma (ICP- RIE)	18
3.1.4. Elektron Demeti ile Litografi.....	20
3.2. Karakterizasyon Teknikleri	25
3.2.1. AFM Ölçüm Sistemi	25
3.2.2. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM).....	27
3.2.3. XRD Ölçüm Sistemi:	29
3.2.4. FTIR.....	30
4. Deneysel Çalışmalar.....	32
4.1. Vanadyum Dioksit Filmim Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu.....	32

4.1.1.	Vanadyum Dioksitin Sıçratma Tekniği ile Büyütülmesi	32
4.1.2.	Vanadyum Oksit Filmlerin Tavlanması	38
4.1.3.	Vanadyum Oksit Filmlerin Tabaka Direnç Ölçümleri ve Faz Geçiş Karakteristikleri	42
4.1.4.	XRD Ölçümleri	48
4.1.5.	SEM Ölçümleri.....	54
4.1.6.	AFM Ölçümleri.....	57
4.2.	Vanadyum Dioksit Yapıların FTIR Ölçümleri, Optik Modellenmesi ve Optik Parametrelerinin Çıkartılması.....	58
4.3.	Sıcaklık ile Ayarlanabilir Yapılar	69
4.3.1.	Planer Yapılı Sıcaklık ile Ayarlanabilir Aygıt Üretimi ve Karakterizasyonu	69
4.3.2.	Sıcaklık ile Ayarlanabilir Desenlenmiş Yapı Üretimi ve Karakterizasyonu	76
5.	Sonuçlar ve Tartışma.....	89
6.	Kaynaklar.....	92
	EKLER	96
	EK 1: Tezden Türetilmiş Yayınlar.....	96
	EK 2: Tez Çalışması Orjinallik Raporu	97
	ÖZGEÇMİŞ.....	98

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2-1 Vanadyum oksitin farklı stokiyometrilere için faz geçiş sıcaklıkları [1].	4
Şekil 2-2 VO ₂ için örgü yapısının yüksek ve düşük sıcaklıktaki değişimi [1].	6
Şekil 2-3 VO ₂ 'in metalik ve yalıtkan fazları için elektronik bant yapısı [4].	7
Şekil 2-4 T=30 °C ve T=100 °C için VO ₂ incefilm'in optik parametrelerindeki değişim [14].	9
Şekil 3-1 Elektron demeti ile buharlaştırma sisteminin şematiği [16].	13
Şekil 3-2 Elektron demeti ile buharlaştırma yöntemi için tipik kaplama profili şematiği [17].	14
Şekil 3-3 Sıçratma sistemi şematiği [20].	16
Şekil 3-4 PECVD sisteminin şematik çizimi [21].	17
Şekil 3-5: Kuvartz tüplü yüksek sıcaklık fırını şematiği	18
Şekil 3-6 Kuru aşındırma sisteminin şematik çizimi [22].	19
Şekil 3-7: Aşındırma proses parametreleri ve aşınma karakteri ilişkisi [19].	20
Şekil 3-8: Elektron saçılımı şematik gösterimi [23].	21
Şekil 3-9: Proximity etkisinin gösterimi için iki farklı hızlandırma gerilimi için saçılma grafikleri [24].	22
Şekil 3-10: EBL desen yazımı. Alanlara bölme işlemi [19].	23
Şekil 3-11: EBL'de desen yazımı için demet adımı hareket şematiği [25].	23
Şekil 3-12: Yakınlık etkisini giderilmesi için elektron dozu modifikasyon şematiği [26].	24
Şekil 3-13: Yakınlık etkisinin sıkı desenler üzerindeki karşılığı [26].	24
Şekil 3-14 AFM Tip'lerin SEM görüntüsü [20].	25
Şekil 3-15 AFM şematiği [20].	26
Şekil 3-16: AFM in üç farklı çalışma modu için yüzey atomları ile etkileşim kuvvetini gösteren grafik [28].	27
Şekil 3-17 SEM şematiği [29].	28
Şekil 3-18: X-ışınının kristal örgüde ardışık iki düzlemden saçılımını gösteren şematik.	29
Şekil 3-19 Tipik XRD sinyali ve FWHM tanımı.	30
Şekil 3-20: FTIR ölçüm sistemi şematiği [30].	31
Şekil 3-21: FTIR sinyal işleme süreci şematiği [30].	31

Şekil 4-1: Deneysel süreçlerde kullanılan VO ₂ sıçratma kaynağı.	35
Şekil 4-2: Kaplama sonrası VO ₂ sıçratma kaynağında meydana gelen yüzey bozulması (solda) ve bu kaynak ile yapılan sıçratma prosesinden elde edilen filmdeki homojenite problemi (sağda).	36
Şekil 4-3: Sıçratma bacası (sağda) ve sıçratma tabancalarının görünümü (sağda).	37
Şekil 4-4: Tavlama işleminde kullanılan kuartz tüplü fırın, gaz akış kontrolcülerini ve gaz kaynakları.	39
Şekil 4-5: Tavlama prosesi sonrası örneklerdeki renk farklılıkları	41
Şekil 4-6: Sıcaklığa bağlı dört nokta direnç ölçüm düzeneği	42
Şekil 4-7: Dört nokta direnç ölçüm şematiği [53].	43
Şekil 4-8: B8a ve B8b örneklerine ait tabaka direnci ölçümleri	44
Şekil 4-9: B10 kodlu VO ₂ film büyütmesinden, farklı oksijen oranlarında tavllanmış örneğe ait sıcaklığa bağlı tabaka direnci ölçümleri	45
Şekil 4-10: B8a örneğinin ısınma ve soğuma sürecinde sıcaklığa bağlı tabaka direnci ölçümü	47
Şekil 4-11: B8a örneğinin normalize edilmiş, ısınma ve soğuma sürecinde sıcaklığa bağlı tabaka direnci değişimi.	48
Şekil 4-12: B8, B8a ve B8b örneklerine ait XRD spektrumu	49
Şekil 4-13: B8, B8a ve B8b örneklerine ait XRD spektrumu	49
Şekil 4-14: B8 örneğinde V ₂ O ₅ 'in, tavlama işlemi sonrasında B8a'da indirgendiği için pik şiddeti düşmüştür.	50
Şekil 4-15: B10, B10d1, B10c ve B10d2 XRD ölçümleri	51
Şekil 4-16: B10, B10d1, B10c ve B10d2 XRD ölçümleri	51
Şekil 4-17: Faz geçişine sahip B8a, B10d1 ve B10c örneklerine ait üst üste bindirilmiş XRD ölçümü.	52
Şekil 4-18: B8a örneğine ait SEM görüntüsü	55
Şekil 4-19: B10d1 örneğine ait SEM görüntüsü	55
Şekil 4-20: B10c örneğine ait SEM görüntüsü	56
Şekil 4-21: B10d2 örneğine ait SEM görüntüsü	56
Şekil 4-22: B8a örneğine ait AFM görüntüsü	57
Şekil 4-23: B8b örneğine ait AFM görüntüsü	57
Şekil 4-26: Tam yalıtkan faz ve tam metalik faz sıcaklığında VO ₂ film için şematikler.	58

Şekil 4-27: Sıcaklığa bağlı FTIR ölçümleri için kurulan deney düzeneği	59
Şekil 4-28: B8a ve B10-d1 örneklerinin yalıtkan ve metalik fazlarının FTIR spektrumlarının karşılaştırılması.....	60
Şekil 4-29: B8a örneğinin ayrıntılı sıcaklığa bağlı FTIR yansıtıcılık ölçüm sonuçları	61
Şekil 4-30: B8a FTIR yansıtıcılık ölçümü, sıcaklık artırım ve düşürme basamakları sadeleştirilmiş versiyonu.	62
Şekil 4-31: a) ve c) B8a örneğine ait ısınma ve soğuma sürecindeki FTIR yansıtıcılık ölçümleri, b) ve d) ise bu ölçümlere ait TMM yansıtıcılık simülasyon sonuçlarıdır.65	
Şekil 4-32: a) ve b) sırasıyla B8a örneğine ait ısınma ve soğuma sürecinde <i>f</i> ve <i>s</i> parametrelerinin aldığı değerleri göstermektedir. Histerezis davranışının daha iyi görülebilmesi için c)'de <i>f</i> parametresinin ısınma ve soğuma sürecinde aldığı değerler aynı grafikte gösterilmiştir, d)'de ise <i>s</i> parametresinin ısınma ve soğuma sürecinde aldığı değerler aynı grafikte gösterilmiştir	66
Şekil 4-33: B8a örneğinin FTIR ölçümleri kullanılarak yapılan simülasyon çalışmalarından elde edilen, VO ₂ filmin sıcaklığa bağlı spektral optik parametreleri	67
Şekil 4-34: VO ₂ 'in faz geçiş sürecinde ince film içindeki metalik bölgelerin hacimsel ve şekilsel değişiminin gösterimi.	68
Şekil 4-35: B8a örneğinin 11.3 µm dalgaboyundaki yansıtıcılığının ısınma ve soğuma sürecindeki değişimi	69
Şekil 4-36: Düzlemsel yapılı sıcaklık ile yansıtıcılığı ayarlanabilir A, B, C örneklerinin gösterimi.....	70
Şekil 4-37: Örnek A'ya ait sıcaklığa bağlı yansıtıcılık spektrumu ölçümü ve simülasyonu.	72
Şekil 4-38: Örnek B'ye ait sıcaklığa bağlı yansıtıcılık spektrumu ölçümü ve simülasyonu.	73
Şekil 4-39: SiO ₂ dielektrik tabakasının kalınlığına bağlı olarak Örnek C için yapılmış yansıtıcılık simülasyonları	74
Şekil 4-40: Örnek C'ye ait sıcaklığa bağlı yansıtıcılık spektrumu ölçümü ve simülasyonu.	75
Şekil 4-41: Split-Ring tasarımı ve bu yapının üretimi için öngörülen fabrikasyon çalışmaları	76
Şekil 4-42: Safir alttaş üstünde Au Split-Ring SEM görüntüsü	77

Şekil 4-43: EBL ve plazma aşındırma ile desenlenmiş VO ₂ bölgelerin SEM görüntüsü.	77
Şekil 4-44: VO ₂ adacıklar ile Au split-ring rezonatörü birbirine hizalamak için kullanılan desenlerin VO ₂ 'nin plazma aşındırma sonrası görüntüsü (üstte) ve bu hizalama desenleri kullanılarak üretilmiş olan örnekteki VO ₂ adacıklar ile split-ring rezonatör deseni arasında oluşmuş hizalama probleminin görüntüsü (altta).....	78
Şekil 4-45: VO ₂ film üzerindeki hizalama desenlerine ait SEM görüntüsü	79
Şekil 4-46: VO ₂ film üstünde Au split-ring rezonatör desenlerinin SEM görüntüsü. Saçılmalar nedeniyle yakınlık etkisi ile desendeki bozulma net biçimde görülmektedir.....	80
Şekil 4-47: VO ₂ film yüzeyi ile SiO ₂ kaplanmış VO ₂ film yüzeyinin SEM görüntüsü	81
Şekil 4-48: Örnek D'nin tasarımına ilişkin şematik gösterim.....	82
Şekil 4-49: Au nano-disk desenlerinin üretimi için proses akış şematiği.....	83
Şekil 4-50: Örnek D yüzeyindeki Au nanodisk-desenlerinin SEM görüntüleri.....	84
Şekil 4-51: Örnek D'ye ait FTIR yansıtıcılık ölçümü	85
Şekil 4-52: Örnek D'ye ait FTIR yansıtıcılık ölçümü ve simülasyon verisi	86
Şekil 4-53: Örnek A ve Örnek D için şematik gösterim.....	87
Şekil 4-54: Örnek A ve Örnek D'nin sıcaklığa bağlı FTIR yansıtıcılık spektrumu.	88

Tablolar Dizini

Tablo 4-1: Sıçratma proses parametreleri	38
Tablo 4-2: B8-a ve B8b örneği için tavlama proses parametreleri	40
Tablo 4-3: B10-d1, B10-d2 ve B10c örnekleri için tavlama proses parametreleri .	40
Tablo 4-4: B8 ve B10 kodlu büyütmelelere ait farklı koşullarda tavllanmış örneklerin sıcaklığa bağlı tabaka direnci ölçümleri ve faz geçiş mertebeleri	46
Tablo 4-5: XRD yarışiddet genişlikleri	53
Tablo 4-6: Hesaplanan kristalit boyutları	53

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

n	Kırılma indisi
N	Karmaşık Kırılma indisi
K	Yoketme indisi
ϵ_0	Boşluğun Elektriksel Geçirgenliği
ϵ	Karmaşık dielektrik sabiti
ϵ_{ins}	VO ₂ 'in yalıtkan fazı için karmaşık dielektrik sabiti
ϵ_{met}	VO ₂ 'in metalik fazı için karmaşık dielektrik sabiti
ϵ_{eff}	Efektif karmaşık dielektrik sabiti
$f(T)$	Sıcaklığa bağlı hacimsel oran sabiti
$s(T)$	Sıcaklığa bağlı şekil sabiti
R_{sh}	Elektriksel tabaka direnci
R_{sh-i}	VO ₂ 'in yalıtkan fazı için tabaka direnci
R_{sh-m}	VO ₂ 'in metalik fazı için tabaka direnci
i-VO ₂	VO ₂ yalıtkan faz
m-VO ₂	VO ₂ metalik faz

Kısaltmalar

MIT	Yalıtkan-Metalik Faz Geçişi
IR	Kızılötesi
NIR	Yakın kızılötesi

CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
PECVD	Plazma ile desteklenmiş Kimyasal Buhar Biriktirme
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme
ICP-RIE	İndüktif olarak çiftlenmiş plazma ile reaktif iyon aşındırma
ALD	Atomik tabaka biriktirme
MFC	Kütle akış kontrolcüsü
QCM	Quartz kristal mikroterazi
RTP	Hızlı ısı işlem
TCR	Isı Katsayısı
V	Vanadyum
Ar	Argon
O	Oksijen
T _c	VO ₂ için MIT faz geçiş sıcaklığı
RF	Radyo Frekans
DC	Doğru Akım
XRD	X-Işını Kırınımı
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskopu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
FDTD	Zamanda sonlu farklar yöntemi
EMT	Efektif ortam yaklaşımı

1. Giriş:

Plazmonik ve metamalzeme temelli nano/mikro yapıları malzemeler, geometri ve büyüklüklerinin kontrolü ile rezonant oldukları bant aralığı ve soğurma şiddeti ayarlanabilen yapıların üretilmesini mümkün kılar. Optik malzemelerin, spektral özelliklerinin aktif şekilde kontrol edilebilmesi son yıllarda üzerinde oldukça fazla araştırma yapılan konulardandır. Bu konunun ilgi çekiyor olmasının nedeni, sinyal ve bilgi işleme, tam yansıtıcılık, kılavuzluk, seçici yansıtıcılık, görüntüleme, sensör uygulamalarında ihtiyaç duyulan esnekliği mümkün kılacak olmasıdır. Çünkü bu malzemeler optik fizikte mevcut; bilinen, geometri ve büyüklük esasına dayanan teknolojinin aşmakta zorlandığı darboğazın (bottleneck) aşılması konusunda geniş bir çalışma alanı açmaktadır. Yalıtkan ve metalik faz geçişi, sıcaklık ile kontrol edilebilen vanadyum dioksit (VO_2), özellikle IR bölgedeki optik özelliklerinin bu faz geçişi ile modüle edilebilmesine olanak sağlayarak, aktif nanofotonik aygıtların üretimi konusunda ufuk açmaktadır.

Tez çalışması iki temel amaç çerçevesinde yürütülmüştür. Bu amaçlardan ilki VO_2 ince filmlerin büyütülmesi ve karakterize edilmesidir. Bu amaç çerçevesinde, Magnetron sıçratma yönteminin kullanıldığı film büyütme tekniğinin ve büyütme sonrası ısı işlem uygulamasının, elde edilen VO_x filmler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu araştırma, aynı zamanda VO_2 'in faz geçiş mekanizması üzerine de yoğunlaşmakta, özellikle yalıtkan-metalik faz geçiş sürecini kapsayan ara sıcaklık bölgelerine de yoğunlaşarak, faz geçiş mekanizması, deneysel ve simülasyon çalışmalarını da içeren hibrit bir yöntem ile incelenmektedir. Bu incelemeler için ihtiyaç duyulan deneysel veriler, tabaka direncinin sıcaklık ile değişimini kapsayan elektriksel ölçümler ve IR bölgenin 2 - 16 μm aralığındaki yansıtıcılıktaki değişimin FTIR yöntemiyle ölçümü sonucunda elde edilmiştir. Elektriksel ve optik özelliklerinin sıcaklıkla değişimi maksimize edilmiş VO_2 ince filmlerin elde edilmesi yine ilk amacın en önemli sonucudur. Tez çalışmasının ikinci amacı ise, sıcaklık ile tetiklenen faz geçişi ile, elektriksel ve optik özelliklerinde yüksek değişim gösteren VO_2 filmler kullanarak, aktif nanofotonik yapıların tasarlanması, üretilmesi ve karakterize edilmesidir. Bu amaç çerçevesinde iki ana başlıkta çalışma yürütülmüştür. Düzlemsel yapıları, litografi ve desenleme gerektirmeyen nanofotonik tasarımların simülasyonları, bu tasarımların hayata

geçirilmesi için gerekli olan fabrikasyon süreçlerinin geliştirilmesi ve üretilen yapıların optik karakterizasyonunun yapılması bu iki ana başlıktan biri olmuştur. Diğer başlık ise litografi ve desenleme içeren nanofotonik yapıların tasarlanması, simülasyonlarını, bu tasarımların hayata geçirilmesi için gerekli olan fabrikasyon süreçlerinin geliştirilmesi ile, üretilen yapıların optik karakterizasyonunun yapılmasını içermektedir.

Bu amaçlar çerçevesinde yürütülen tez çalışması özet olarak; metalik-yalıtkan faz geçişi, sıcaklık ile kontrol edilebilen, VO₂ ince filmlerin büyütülmesi ve karakterizasyonu ile, bu filmlerin kullanıldığı aktif nanofotonik aygıt ve nanofotonik yapıların dizaynı, üretimi ve karakterizasyonunu kapsayan deneysel süreçleri içermektedir.

Öncelikle vanadyum oksit (VO_x) filmlerin büyütülme ve VO₂ fazının eldesi için tavlama süreçleri incelenmiştir. Malzemenin kaplama, tavlama gibi proseslerini içeren büyütme yöntemi ve filmlerin tavlama prosesindeki parametrik deneylerin sonuçları incelenmektedir.

Malzeme üretimi ve karakterizasyonunun aktarıldığı bölüm sonrası, faz geçişine sahip bu malzemelerin optik özelliklerinin sıcaklığa bağlı değişiminden faydalandığı, düzlemsel ve şekillendirilmiş, nano yapıları fotonik aygıt dizaynları ve üretimleri ele alınmıştır. Çalışmanın bu kısmında aygıt üretiminin deneysel süreçleri ve aygıtların karakterizasyonu yer almaktadır.

2. Genel Bilgiler:

2.1. Metal-Yalıtkan Faz Geçişine Sahip Malzeme Olarak Vanadyum Oksit:

2.1.1. Vanadyum Oksitler:

Morin'in 1950'lerde VO_2 'i keşfetmesi ile büyük ilgi gören malzemenin farklı temel olarak iki kategoriye ayrılabilen; bir gurubunda V_nO_{2n+1} formülüne uyan VO_2 ve V_2O_5 , diğer grubunda ise V_nO_{2n-1} formülüne uyan Magneli tipi olarak adlandırılan V_4O_7 , V_5O_9 , V_6O_{11} , V_7O_{13} ve V_8O_{15} fazları bulunmaktadır. Magneli tipi olanlar faz geçişi ile iletkenliklerindeki değişim tipik olarak 10 kat mertebesinde olmakta iken VO_2 'in faz geçişi ile iletkenliğindeki değişim 10^5 civarına kadar yükselebilmektedir. Faz geçiş sıcaklığı açısından ele alındığında, tipik olarak $68^\circ C$ ile oda sıcaklığına daha yakın ve teknolojinin uygulama alanı koşullarına daha uyumlu bir geçiş sıcaklığına sahip olan VO_2 , faz geçişi ile meydana gelen elektriksel ve optik özelliklerindeki keskin değişim ile uygulamalar için daha çok olanak sunmaktadır [1, 2].

Vanadyum oksitler optik özelliklerinin foton radyasyonu ile (fotokromik), sıcaklık değişimi ile (termokromik) ve elektriksel potansiyel değişimi (elektrokromik) gibi dışsal etkilerle değiştirebilen malzemelerdir. Bu değişim malzemede meydana gelen MIT geçişi ile süreksizleşebilir. Bu özellikleri sayesinde akıllı pencere, yansıtıcılığı ayarlanabilir yüzeyler, elektriksel ve optik anahtarlama sistemleri gibi uygulama alanları vardır. VO_2 ve V_2O_3 özellikle yalıtkan-metalik faz geçişi (MIT) ile kızıl ötesi (IR) bölgedeki geçirgenliği ve yansıtıcılığı ayarlanabilirken görünür bölgedeki geçirgenliklerini koruyabilirler.

Malzemenin optik hafıza ve sıcaklık sensörü uygulamaları da gösterilmiştir. Çoğu uygulamaları histerezis bölgesi dışındaki özelliklerinden faydalanılarak gerçekleşmekle birlikte, hafıza etkisi faz geçişindeki histerezis bölgesinden faydalanılarak uygulanabilir olmaktadır.

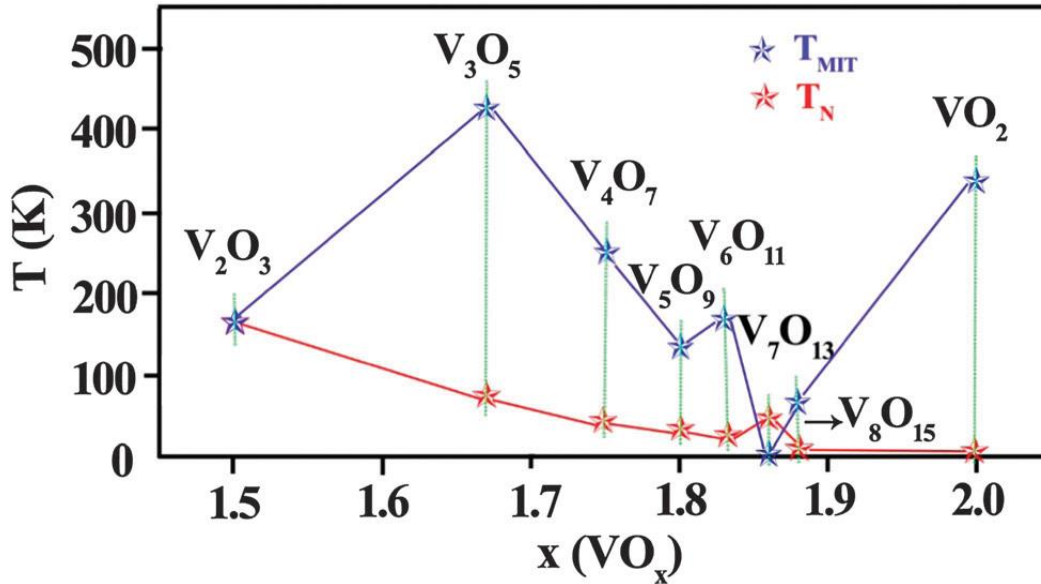
Malzemenin uygulama alanlarından biri olan Bolometreler, aslen IR dedektörlerdir ve ısı kamera gibi IR görüntüleme sistemlerinde kullanılabilirler. Bolometre

uygulamaları için malzemenin elektriksel direncinin sıcaklık ile değişimini belirleyen ısı katsayısı (TCR - Thermal Coefficient of Resistance) parametresinin yüksek, gürültüsünü ifade eden (1/f) katsayısının düşük olması istenir. VO₂ ve V₂O₅ yüksek TCR'a sahip olmakla birlikte büyütülmeleri zordur. Bununla birlikte bu örneklerde görülen, faz geçişi kaynaklı süreksizlik, istenmeyen bir etkidir. V₂O₃'ün faz geçişinin oda sıcaklığının çok altında gerçekleşiyor olması istenmeyen süreksizlik etkisini ortadan kaldırır. Düşük gürültü seviyesi nedeniyle de V₂O₃ mikrobolometre uygulamaları için daha uygun bir adaydır [3].

Deneysel süreçler vanadium oksitlerin farklı stokiyo metrilere aynı film içinde farklı oranlarda oluşabilir.

Tez kapsamında VO₂ üzerine yoğunlaşmakla birlikte deneysel süreçlerde diğer stokiyo metrilere elde edildiğine dair veriler elde edilmiştir. Bu veriler faz geçişinin elektriksel karakteristiğinde kendisini göstermiştir.

Şekil 2-1'de Vanadyum oksitinin farklı stokiyo metrilere için faz geçiş sıcaklıkları verilmiştir.



Şekil 2-1 Vanadyum oksitinin farklı stokiyo metrilere için faz geçiş sıcaklıkları [1].

2.1.2. VO₂ ve Faz Geçiş Mekanizmaları

Metallik ve Yalıtkan fazları arasındaki tersinir olarak geçiş yapabilen bir malzemeler bu faz geçiş özelliğinin arkasında yatan fiziğin yanısıra, yeni tip elektronik, optik, optoelektronik, termokromik aygıtların; sensör uygulamaları, bolometre gibi

teknolojik uygulamalar için barındırdığı potansiyel nedeniyle gittikçe daha fazla ilgi çekmektedir.

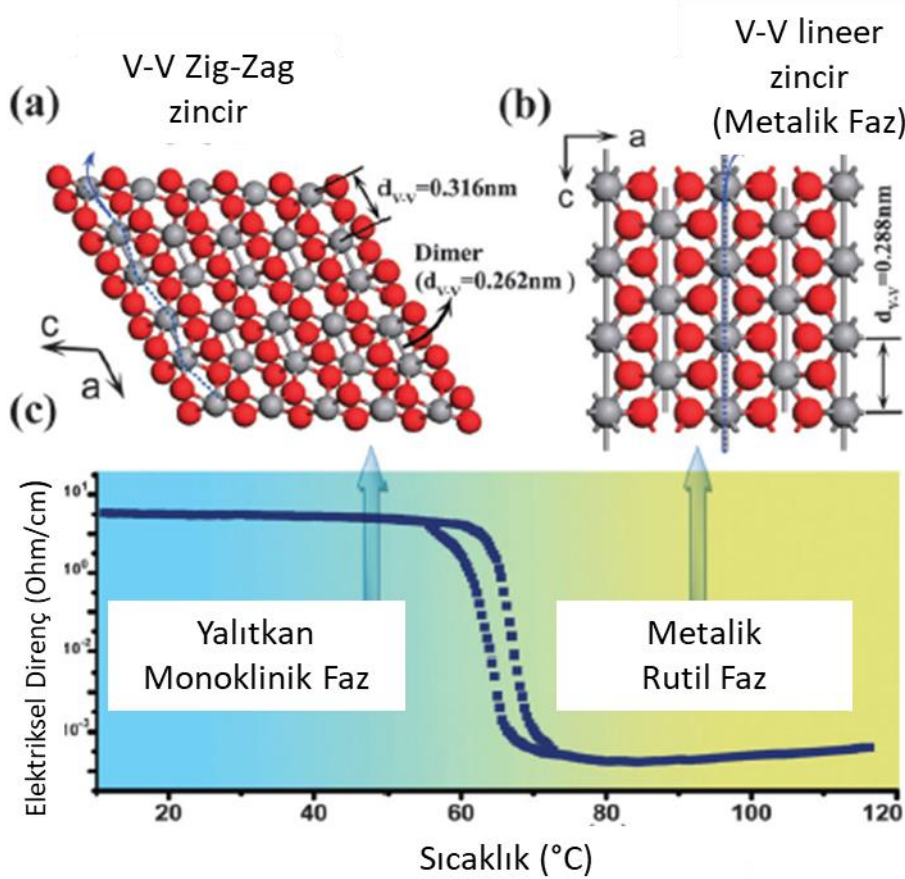
Tüm ilgi çekici özelliklerine rağmen ticari endüstriyel uygulamaları konusunda ilerleme kaydetmek için alternatif malzemeler arasında daha kontrollü çalışma olanağı sunan, daha homojen şekilde elde edilebilen malzemelere yönelinmiştir.

Vanadyum dioksit (VO_2) ise, 68 °C civarında gerçekleşen, monoklinik (M) yapıdan, rutil (R) yapıya geçiş ile meydana gelen MIT geçişi ile bu avantajları sunan bir malzemedir [4]. Vanadyum dioksitin faz geçişi ısıl mekanizmalarla olabildiği gibi, elektriksel, optik ve mekanik olarak da tetiklenebilir [5-9].

Son 20 yıldır, faz geçiş mekanizmasını tam olarak açıklamak, deneysel ve teorik süreçlerin karşılıklı olarak birbirini olumladığı bir noktaya gelmek için yürütülen çalışmalar, yoğun madde fiziğinin zorlu konularından biri olmuştur.

Peierls 1930'larda a gibi bir örgü sabiti ile yerleşmiş bir tane iletim elektronu olan atomlardan oluşan bir katının, elektron-örgü etkileşimleri nedeniyle özellikle düşük sıcaklıklarda kararsız olacağı ve bu etkileşim nedeniyle örgünün bir miktar bozulacağını söylemiştir. Örgüdeki bu bozulma ile meydana gelen enerji bant aralığındaki genişleme, örgü elastisitesinden fazla ise; katı, toplam elektronik örgü sisteminin enerjisini azaltacak şekilde iletken fazdan, yalıtkan faza geçeceğini söylemiştir. Peierls'in yaklaşımı, vanadyum (V) bağlarının lineer eş uzamsal halinden, zigzaglı V-V dimere dönüşümü ile band açıklığının değişimini açıklanabiliyor. Klasik band teorisinin burada eksik kaldığı konu, yasak enerji band aralığını 0.6 eV'a kadar yükselten tüm süreçleri açıklamaktır. Ayrıca faz değişimi açısından ele alındığında vanadyum açısından ara durumlar olarak kabul edilebilecek davranışları da açıklamakta eksik kalıyor. Mott bu eksikliği tamamlamak üzere elektron - elektron etkileşimlerini ikinci dereceden olmak üzere sürece yansıtılmasını sağlıyor. Böylece örgü bozulması (lattice distortion) ve ikincil dereceden elektron etkileşimlerinin teoriye katılması ile faz geçiş mekanizması daha iyi açıklanabiliyor. Ancak yine de belirtmek gerekir ki bu teori dahi özellikle manyetik özelliklerdeki değişimleri açıklama konusunda eksik kalmaktadır [10].

MIT faz geçişinin elektron-elektron etkileşimlerini temel alan Mott tipi mi yoksa elektron fonon etkileşimini temel alan Peierls tipi bir süreç ile mi gerçekleştiği tartışma konusu olmaya devam etse de, konunun daha derin ve iyi anlaşılması için bu iki yaklaşımın da sürece katılması gerekmektedir [1, 3, 10].

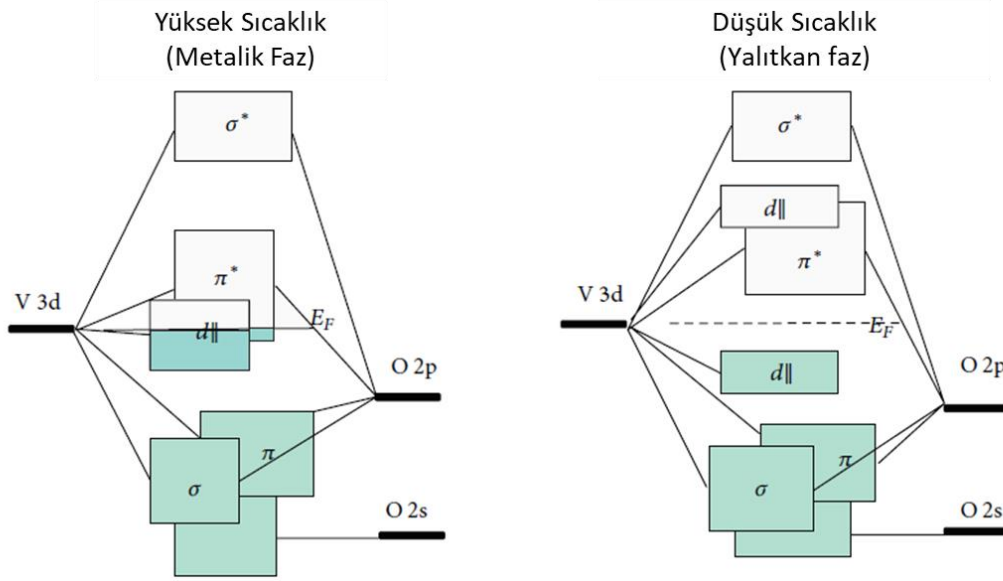


Şekil 2-2 VO₂ için örgü yapısının yüksek ve düşük sıcaklıktaki değişimi [1].

Elektriksel iletkenliğinin, taşıyıcı yoğunluğunun ayarlanabilir olması ve elektrisel anahtarlama yapabiliyor oluşu fonksiyonel aygıt üretimi açısından farklı ufuklar sunmaktadır. Malzemenin bu özellikleri, kristal örgüdeki değişim ile meydana gelen elektronik etkileşimlerin ve bununla ilişkili olan enerji bant yapısındaki yeniden şekillenimin bir ürünüdür [1, 2, 4, 10].

Metalik olan Rutil fazında tüm V atomları birbirlerine eşit mesafededir. Bir vanadyum atomunun 6 oksijen atomu ile bağ yaptığı oktahedral yapılar zincirleme şekilde

kristaldeki C düzlemi boyunca uzanır. Rutil fazında V atomları arasındaki mesafe 2.88 Å dur. Yalıtkan olan monoklinik fazına geçiş ile birlikte kristal düzenlenimi değişir. İki set ayrıışık farklı uzunluktaki V-V bağının oluştuğu gözlemlenir. Bu iki set V-V bağı için mesafeler 2.62 Å ve 3.16 Å dur. Ancak kristal kusuru, stres veya stokiometrik farklılıklar nedeniyle farklı bir monoklinik fazın da oluşabildiği raporlanmıştır [1,4,10].



Şekil 2-3 VO₂'in metalik ve yalıtkan fazları için elektronik bant yapısı [4].

1959 ilk defa Morin tarafından raporlanmış VO₂'deki sıcaklık ile tetiklenen yapısal faz değişimi, malzemenin elektronik özelliklerinin değişimi ile sonuçlanır ve bu durum moleküler orbital teori ile açıklanabilir.

Şekil 2-3 gösterildiği üzere, yüksek sıcaklıktaki metalik durumda, Fermi seviyesindeki durum yoğunluğu, yarı dolu durumdaki d|| bandından ve kristal yapının değişimi ile üst üste binen elektron dalga fonksiyonları ve Pauli dışarlama ilkesi gereği oluşmuş olan π* orbitalinin karışımından oluşmaktadır. Düşük sıcaklıkta kristalin birim hücresinde iki farklı V-V mesafesinin ortaya çıkmasına neden olan yapısal değişim π* orbitalinin boşalmasına ve yüksek enerji seviyesine kayarak dolu durumdaki d|| bandı ile arasında yasak bir enerji bandının oluşmasına neden olur. Bu, yapının yalıtkan özellik göstermesi anlamına gelir. Ancak

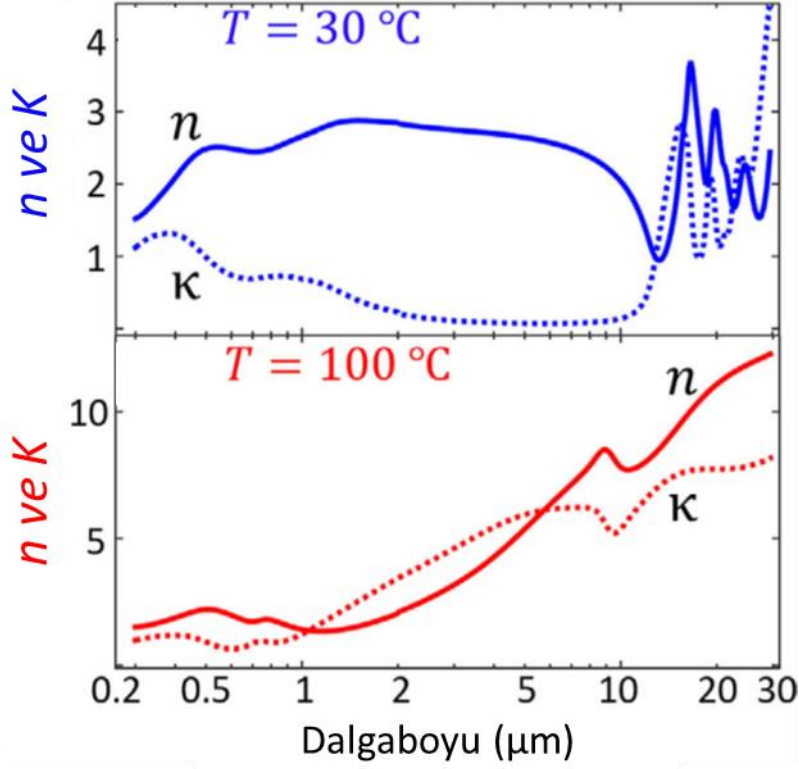
hatırlatmak gerekir ki, deneysel tüm süreçleri tam şekilde açıklayacak teorik bir model oluşturulabilmiş değildir [1,4,10].

2.1.3. Faz Geçişinin Optik Özelliklere Olan Etkisi

$T_C=68$ °C civarında Mott ve Peierls tipi mekanizmalar ile MIT faz geçişine sahip olan VO_2 'in bu özelliği, ısı, elektrik ve optik yöntemlerle olabildiği gibi, mekanik stress ile de tetiklenebilmektedir. Bu geçiş sonucunda taşıyıcı yoğunluğundaki 10^4 mertebelerinde meydana gelebilen farklılaşma ile malzemenin optik özelliklerinde de dramatik değişimler olur. Bu değişimlerden faydalanarak çeşitli uygulamalar geliştirilebilir.

VO_2 filmin kristal kalitesini belirleyen; grain büyüklüğü, konsantrasyonu, stress mertebesi ve safsızlık oranı faz geçiş mertebesini ve dolayısıyla da optik özelliklerdeki değişim karakteristiğini değiştirir [11]. Burada belirtmek gerekir ki, VO_2 için elektriksel ve optik özellikler; alttaşa, büyütme tekniği ve koşullarına oldukça bağlı olarak değişkenlik gösterecektir [12, 13].

MIT faz geçişi ile VO_2 'nin optik özelliklerindeki güçlü değişim IR bölgede gözlemlenir. Faz geçişi gerçekleştiği kritik sıcaklık T_C 'nin altında VO_2 'in monoklinik fazında V atomları zig-zaglar halinde çiftlenirler ve bu 0.6 eV civarında yasak enerji bantının oluşmasını sağlar. Bu durum malzemeye IR bölgede yüksek geçirgenlik kazandırır. Ancak sıcaklık T_C 'nin üstüne yükseldiğinde VO_2 metalik faza geçer bant aralığı kapanır. Bu geçiş aynı zamanda malzemenin NIR bölgede oldukça opak veya yansıtıcı olmasına neden olur [10].



Şekil 2-4 $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ için VO_2 incefilm'in optik parametrelerindeki değişim [14].

VO_2 oda sıcaklığına oldukça yakın mertebede meydana gelen MIT geçişi ile farklı uygulama alanları için potansiyel taşımaktadır. Pratik uygulamalara sahip aygıtlar tasarlanmasında optik katsayılar kaçınılmaz derecede yüksek öneme sahiptir. Optik sabitler ile elektronik bant yapısı arasındaki güçlü ilişki nedeniyle, elektronik bant yapısındaki değişimden kaynaklanan MIT faz değişimine sahip VO_2 nin optik parametreleri de bu faz geçişine oldukça bağlıdır (**Şekil 2-4**). Bu ilişkiden yararlanarak VO_2 nin optik parametreleri incelenebileceği gibi, optik parametrelerindeki radikal değişimden faydalanarak pratik uygulamaları olabilecek aygıtlar tasarlanabilir. Sıcaklığa bağlı olarak n (kırıcılık indisi) ve k (yok olma sabiti) değerlerindeki 1000 nm ve üstündeki dalga boylarındaki (NIR bölgede) bu değişim; soğurma ve yansıtıcılıktaki değişim olarak gözlemlenir ve MIT geçişi gibi tersinirdir [11, 14].

Faz geçiş mekanizması oldukça karmaşık olan VO₂ için optik parametrelerindeki değişim sadece taşıyıcı yoğunluğundaki değişim ile açıklanamaz. Tez alışması kapsamında VO₂ faz geçişinin optik özelliklere olan etkisi üzerinden faz geçiş mekanizmaları araştırılarak, faz geçiş sürecindeki yapısal değişim süreçleri üzerine yaklaşımlarda bulunulmuştur.

3. Deneysel Çalışmalar

3.1. Mikro-Nano Fabrikasyon Yöntemleri

Tez çalışması kapsamında sıcaklık ile ayarlanabilir; düzlemsel ve desenlenmiş nano fotonik yapıların elde edilmesi için mikro ve nano üretim teknikleri - cihazları kullanılmıştır. Tez çalışmasının merkezinde bulunan MIT faz geçişine sahip VO₂ filmlerin elde edilmesinin yanısıra dielektrik filmlerin biriktirilmesi, yansıtıcı metal yüzeyler ve şekillendirilmiş rezonant metalik yapıların elde edilmesi işlemleri için farklı incefilm biriktirme teknikleri kullanılmıştır. Biriktirilen VO₂ incefilmlerin kristallinitesinin artırılması ve faz geçiş mertebesinin yükseltilmesi için stokiyo metrisinin modifiye edilmesi gerekmiştir. Bunun için atmosferik tüp fırında kontrolü gaz akışına sahip bir yüksek sıcaklık tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Ayarlanabilir yapıların; VO₂ filmlerin aşındırılarak şekillendirilmesini içeren erken evre deneysel süreçlerde plazma kuru aşındırma teknikleri kullanılmıştır. Metal ve VO₂ rezonant nano yapıların elde edilmesi için metalizasyon veya aşındırma öncesi, geçici desenleme işlemlerinde elektron demeti ile litografi tekniği kullanılmıştır.

3.1.1. İncefilm Biriktirme

Yüzeylerin Mikro - Nano boyutta manuplasyonu için bir alttaş üzerinde metal, yarıiletken, dielektrik malzemelerin nanometre mertebesinden mikrometre mertebelerine kadar kalınlıklarda biriktirilmesi süreci ince film kaplama olarak adlandırılabilir. Son yüzyılın ikinci yarısından itibaren başta elektronik alanında kaydedilen gelişmeler, ince film teknolojilerinin elektronik, elektro optik aygıtların üretiminde kullanılmaksızın mümkün olmazdı.

Faraday'ın öncülüğünü yaptığı ince film kaplama teknolojilerinden fiziksel buhar biriktirme yöntemi, içinde birçok farklı tekniği barındırmaktadır. Elektron demeti ile buharlaştırma, sıçratma, ısı buharlaştırma bu tekniklerin en çok kullanılanlarıdır. İlk defa C. F. Powell'in "Vacuum Coatings" adlı kitabında (1966) PVD kavramı kullanarak, tanımlamaya öncülük yapılmıştır [15].

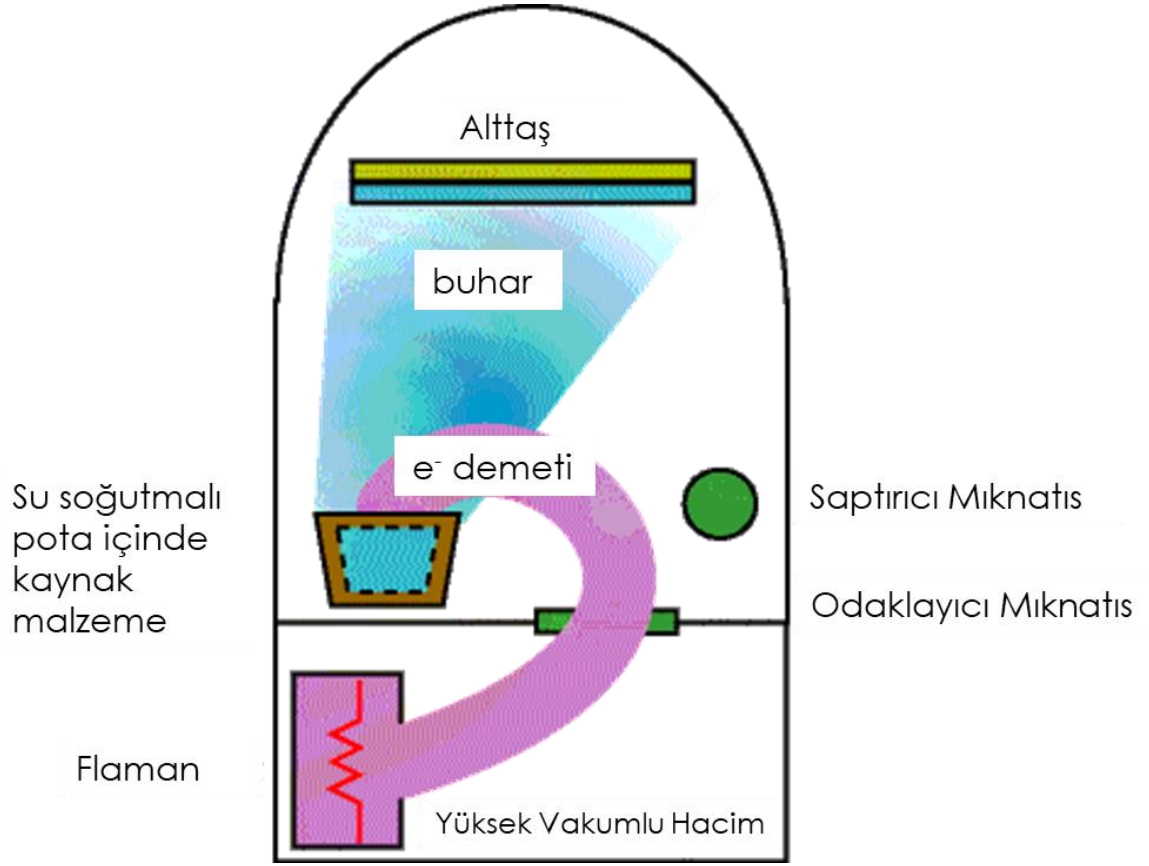
Çalışmada PVD tekniklerinden ısı buharlaştırma ve elektron demeti ile buharlaştırma kullanılmıştır.

Fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinden olan sıçratma tekniği ise VO₂ filmlerin eldesinde kullanılmıştır.

Tez alışmasında, Dielektrik filmlerin eldesi için kimyasal buhar biriktirme tekniğinden faydalanılmıştır. Kullanılan sistem gaz fazındaki reaktantların plazma ile desteklenmiş kimyasal bir reaksiyon ile alttaş üzerinde istenilen dielektrik ince filmlerin birikmesini sağlamaktadır. Bu yöntem literatürde Plazma ile Desteklenmiş Kimyasal Buhar Biriktirme (PECVD) olarak yer almaktadır.

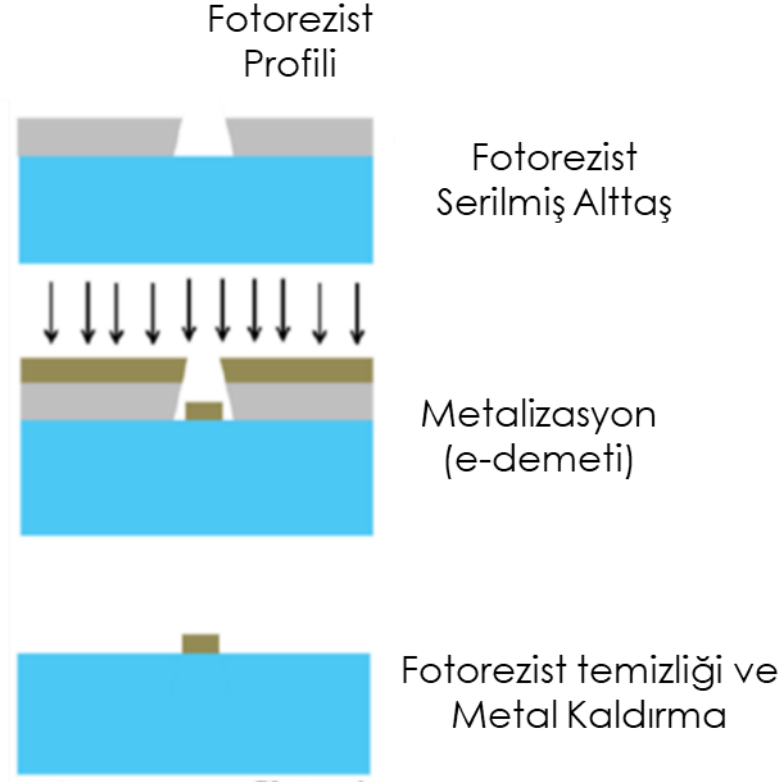
3.1.1.1. Elektron Demeti Buharlaştırma (E-beam Evaporation)

Kaplanmak istenen malzemenin üzerine yönlendirilen elektron demetinin ısı etkisi ile buharlaştırılması ilkesine dayanır. Vakum ortamında elektron demetinin aktardığı kinetik enerji, ısı enerjeye dönüşerek kaynak malzemenin buharlaşmasını sağlar. Vakum ortamında kazandıkları kinetik enerji ile doğrusal yol izleyen malzeme atom veya molekülleri örnek üzerinde birikirler. Saf elementlerin, bileşiklerin ve alaşımların kaplamaları bu yöntem ile yapılabilir. Kaplanmak istenen malzeme direkt olarak ısıtıldığı için pota malzemesinin buharlaşması mümkün olmaz. Ancak yüksek saflık eldesi için pota seçimi yapılırken erime sıcaklığı yüksek, buhar basıncı düşük olmasına dikkat edilmelidir.



Şekil 3-1 Elektron demeti ile buharlaştırma sisteminin şematiği [16]

Buharlaşma sonrası doğrusal bir yol izleyen kaplama malzemesi yan duvarların kaplanmamasını sağlar. Bu nedenle kaplama yöntemi, kaldırma (lift-off) tekniğine oldukça uygun bir profile sahiptir.



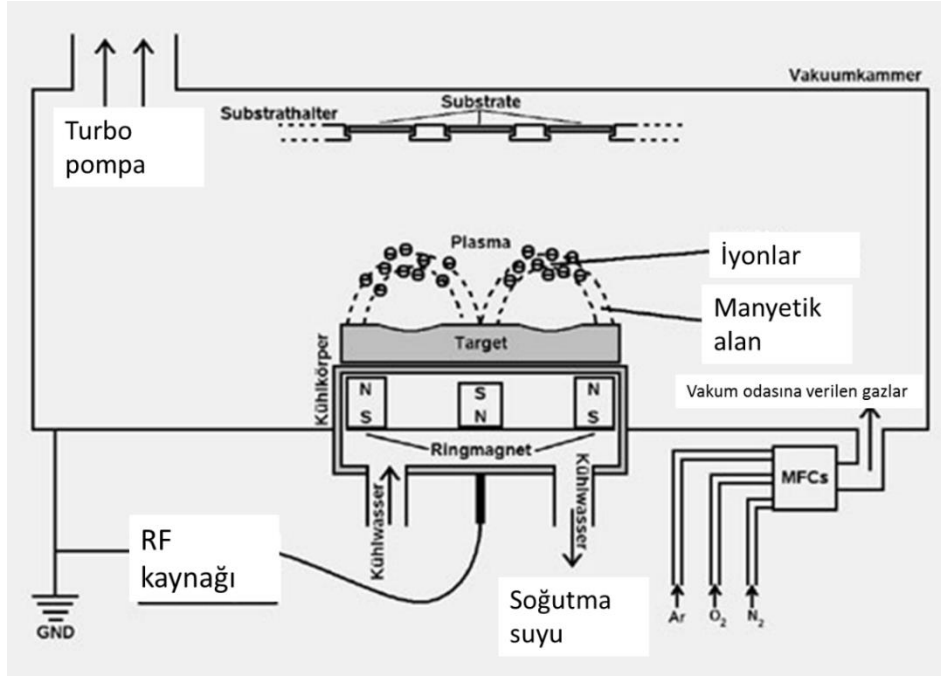
Şekil 3-2 Elektron demeti ile buharlaştırma yöntemi için tipik kaplama profili şematiği [17].

3.1.1.2. Magnetron Sıçratma

Tez kapsamında VO_2 filmlerin biriktirilmesinde kullanılan Magnetron Sıçratma diğer bir fiziksel buhar biriktirme yöntemidir. İnce film biriktirme neredeyse 5000 yıllık bir geçmişe sahip olmasına rağmen, sıçratma tekniği, vakum pompalarının gelişimine ve elektrik enerjisinin kullanılabilir olmasına ihtiyaç duydu. 1880'lerde sıçratma tekniği optik kaplama süreçlerinde baskın teknik haline gelmişti. Magnetron sıçratma kavramı ise 1921'e tarihlenebilir. Magnetron sıçratma ile ilgili ilk bilimsel makaleler 1930'lu yıllarda basılmıştır. "Unbalanced" (tunable) ayrılanabilir magnetron tasarımı ise 1992 yılında geliştirilmiştir. Modern, kapasitif olarak çiftlenmiş RF sıçratma sistemleri 1960'lı yılların erken zamanlarında geliştirilmiş, 1975'te patentlenmiştir. Metal oksitlerin bir amaca yönelik olarak sentezlenmesi 1900'lü yılların başına gider ve sıçratma tekniği ile elde edilmelerine yönelik deneyler 1930'lu yılların başlarında gerçekleştirilmiştir ancak "reaktif sıçratma" kavramı ancak 1953 yılında literatüre geçmiştir. Kısmi basınçların kontrolüne dayalı olan yüksek hızlı sıçratma deneyleri 1980'lerin erken dönemlerinde yapılmıştır. Çoğunlukla saf metalik kaplamaların

yapılmasında kullanılan bu teknik, dielektrik malzemeler için kullanılabilirdiği gibi metal oksit biriktirme süreçlerinde de kullanılabilir. Uygulanan RF sinyali proses kazanına belli bir akış hızında verilen Argon (Ar) atomlarının yüklü hale getirilerek (iyonize edilerek) iyonların güçlü mıknatısların yardımı ile kaplanmak istenen hedef malzemeye hızlandırılıp - yönlendirilip çarptırılarak, kinetik enerjilerini hedef malzemedeki parçacıkların kopmasını sağlayacak şekilde aktarması ilkesi ile çalışır. Sıçratma, iyon bombardımanı ile momentum aktarımının tetiklediği, yüzeyde lokalize olan çarpışmalar sonucunda elde edilen “darbe ile buharlaşma” (impact evaporation) olarak tanımlanabilir [18]. Kopan parçacıklar vakum ortamında kinetik enerji ile yol alarak örnek üzerinde birikirler. Proses kontrolü; RF gücü, ortam basıncı, ortama verilen gazların kısmi basınçları ile sağlanır ve film özellikleri temel olarak bu parametreler ile belirlenir. RF sistemleri genellikle 13.56 MHz’de çalışır. RF sistemleri plazma ile daha verimli şekilde etkileşerek, DC sıçratma sistemlerine göre enerjinin daha iyi aktarılmasını sağlar bu da kaplama hızının daha yüksek olmasına neden olur. Ayrıca RF sistemleri, DC sistemlerden farklı olarak, DC’de meydana gelen yüklenme etkisinin önüne geçerek dielektrik filmlerin kaplanmasına da olanak sağlar [19]. Oluşacak olan filmin kimyasal kompozisyonu prosesle kullanılan reaktif gazların kısmi basınçları ile kontrol edildiği proseslere reaktif sıçratma adı verilir. Sıçratma cihazı aynı zamanda film kaplanacak olan alttaşın sıcaklığının da kontrol edilebildiği, yüksek sıcaklıklara çıkabilen opsiyonlarla daha da geniş bir proses penceresi sunabilir. Film özelliklerini ayarlamak için daha çok imkân sunan doğası, özellikle metal oksit malzemelerin kaplaması açısından tercih nedenidir. Tez çalışmasında vanadyum oksit kaplama prosesleri, bu teknik kullanılarak geliştirilmiştir.

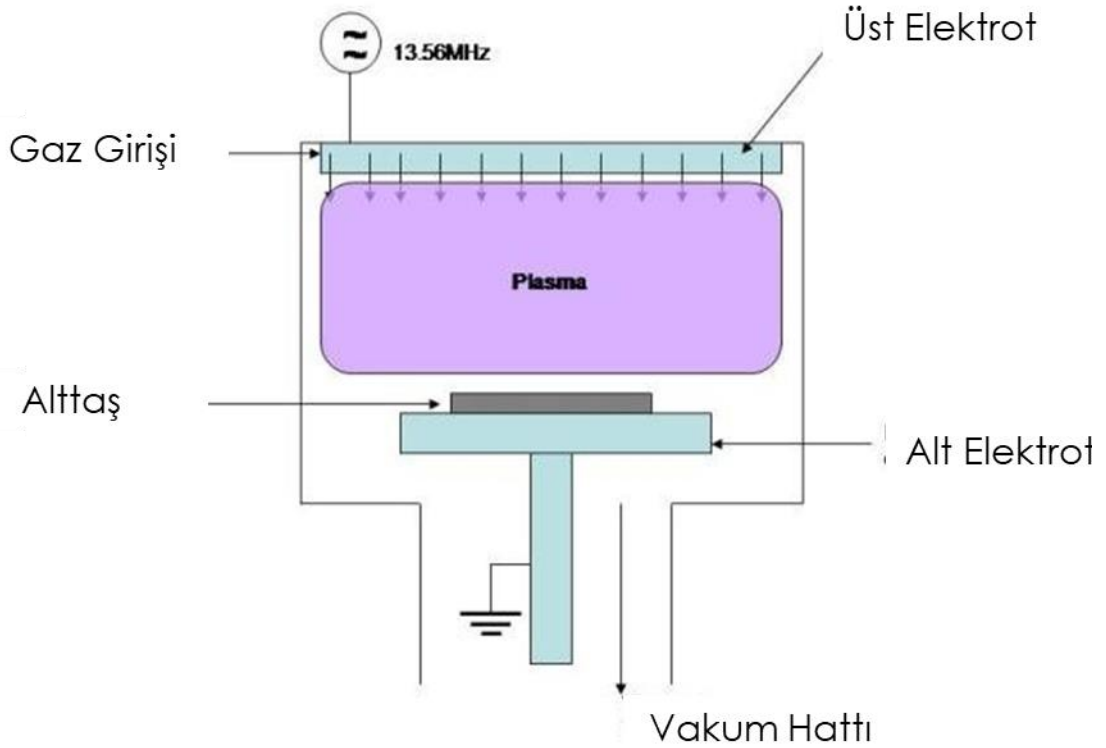
Tipik bir RF magnetron sıçratma cihazının şematiği Şekil 3-3’de görülmektedir.



Şekil 3-3 Sıçratma sistemi şematiği [20].

3.1.1.3. PECVD

Tez çalışmasında dielektrik SiO_2 katmanların biriktirilmesi, plazma ile desteklenmiş kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Gaz fazındaki reaktantların RF uygulanarak elde edilen plazması, uygun sıcaklıkta tutulan alttaş üzerinde reaksiyona girerek ince film oluşturacak şekilde alttaş yüzeyinde birikir. Reaktif iyonların alttaşa yönlendirilmesi ise elektrotlar aracılığıyla olur. Filmin büyüme hızı da dahil olmak üzere; mekanik, optik ve elektriksel özellikleri; temel proses parametreleri olan: RF gücü, basınç, reaktif gazlar kimyası, gazların oranları ve akış hızları ile, proses sıcaklığı ile ayarlanır. PECVD sisteminin şematik gösterimi Şekil 3-4'de görülmektedir.



Şekil 3-4 PECVD sisteminin şematik çizimi [21]

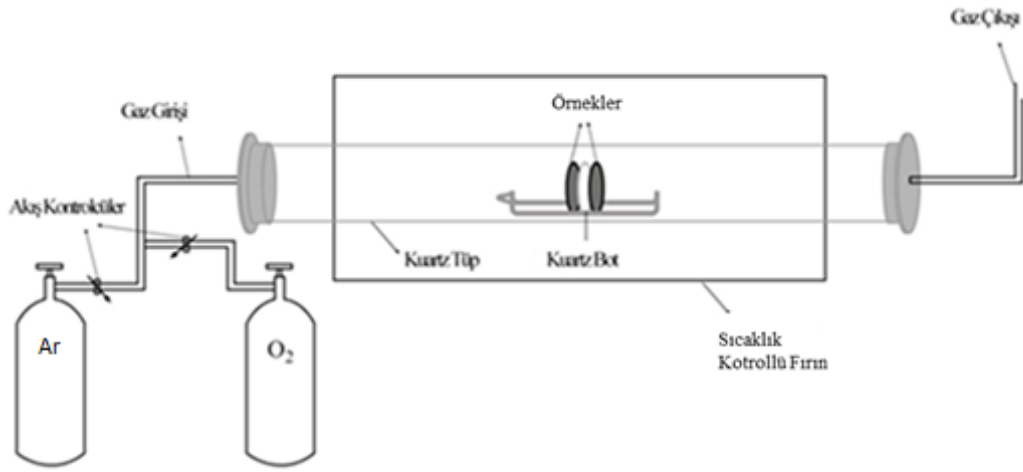
CVD prosesleri PVD ile karşılaştırıldığında daha difüzyon karakterdedir. Bu nedenle basamak kaplama, asılı yapıların kaplanması gibi işlemler için daha uygun bir yöntemdir. CVD yönteminde kaplama sıcaklıkları PVD'ye göre çok daha yüksek olduğu için pürüzlü ve basamaklı yüzeylerin kaplanması için idealdir. CVD filmler amorf, polikristal veya tek kristal yapıda olabilir [19].

3.1.2. Yüksek Sıcaklık Tavlama

Temel olarak iki tip yüksek sıcaklık sistemi mevcuttur; Sıcak çeperli (hot wall) ve soğuk çeperli (cold wall). Sıcak çeperli sistemler, sürekli sıcak tutulan, direnç temelli ısıtıcılara sahip, yatay fırınlardır. Soğuk çeperli olan sistemler ise aktif şekilde soğutulmuş oda sıcaklığında tutulan duvar çeperlerine sahiptir. Yüksek termal yüküne sahip olan sıcak çeperli sistemle (tube furnace), düşük yükselme ve alçalma hızlarına sahip olmakla birlikte ($10^{\circ}/dk$), sıcaklık dağılımları çok düzgündür. RTP gibi Soğuk çeperli sistemlerde ise bunun tam tersi olarak sadece örneklerin ısıtılmasını sağlayan, sistemin çoğunluk bileşeninin soğuk kaldığı, indüktif, lambalı ısıtma

yöntemleri kullanılır ki, bu da çok yüksek ısınma ve soğuma hızlarına ulaşılabilmesini sağlar [19].

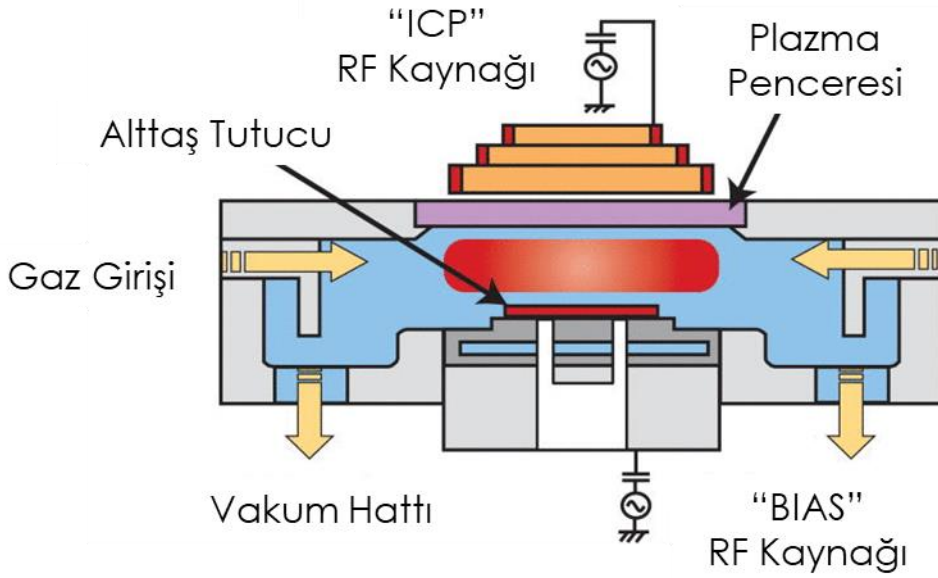
Sıçratma ile büyütülen VO_x filmlerin kristal yapısının sonradan yapılan ısıl işlem ile iyileştirilmesi ve oksidasyon mertebesinin değiştirilmesi için tavlama işlemi uygulanmıştır. Tavlama sıcaklığı, süresi, atmosferi ve gaz karışım oranları kontrol edilebilir kritik proses parametreleridir. Tavlama işleminde kullanılmak üzere Şekil 3-5'teki gibi gaz akış kontrolcülerini ve kuartz tüplü atmosferik fırından oluşan bir sistem tasarlanarak kullanılmıştır. Bu tip bir sıcak çeperli sistemin seçilmiş olması, işlem için düşük ısınma hızı ve uzun süreli ısıl proses gerektirmesidir.



Şekil 3-5: Kuvartz tüplü yüksek sıcaklık fırını şematiği

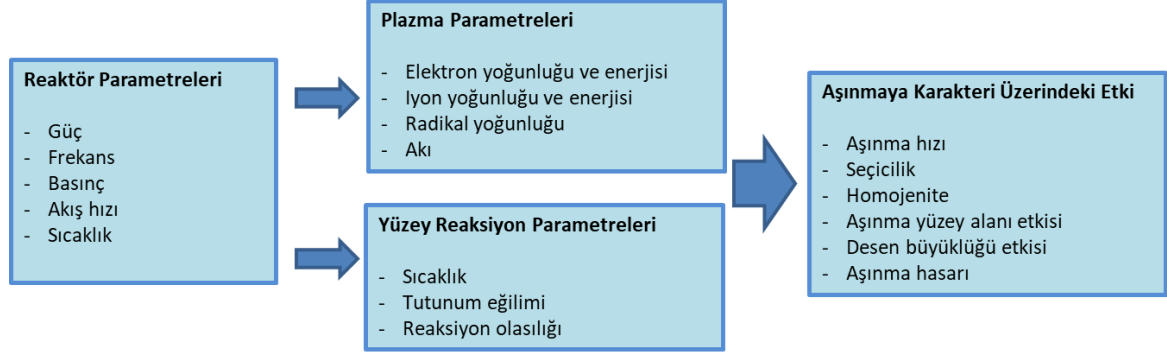
3.1.3. Plazma Kuru Aşındırma (ICP- RIE)

RF ile oluşturulan plazmadaki reaktif iyonların, elektrotlar vasıtasıyla örnek yüzeyine doğru harekete geçirilerek örnek yüzeyindeki atomları fiziksel ve kimyasal etkileşimlerle yüzeyden koparılmasını ilkesi ile çalışan bir aşındırma yöntemidir. Bu şekilde örnek yüzeyiyle etkileşen gaz iyonları aşındırma işlemini gerçekleştirirler.



Şekil 3-6 Kuru aşındırma sisteminin şematik çizimi [22].

Plazma kuru aşındırma kimyasal ve fiziksel aşınma süreçleri aynı anda gerçekleşir. Kimyasal karakter izotropik ve seçici bir aşındırma anlamına gelirken, fiziksel karakter ise anizotropiyi artırmaktadır. Uygulamada proses optimizasyonu; aşındırılmak istenen malzeme ve minimum düzeyde aşınması istenen maske malzemeleri arasındaki seçiciliği kimyasal aşınma sürecini, dik duvar profili ve yüksek aşınma hızları için plazmadaki iyonların örnek yüzeyine aktardıkları momentumu artırarak, fiziksel aşınma arasındaki dengenin kurulması demektir. ICP-RIE ile yapılan plazma aşındırma işlemlerinde proses kontrolü; reaktant gazların seçimi, gaz akış miktarları ve proses basıncı, RF ve ICP güçlerinin kontrolü ile yapılır. Bazı malzemeler için proses sıcaklığı da oldukça baskın bir parametre haline gelebilir. Plazma aşındırma prosesinin karakteristik özelliklerini belirleyen; reaktör parametreleri, bu parametrelerin etkilediği, plazma ve yüzey reaksiyon parametreleri aşağıdaki şekilde verilebilir.



Şekil 3-7: Aşındırma proses parametreleri ve aşınma karakteri ilişkisi [19]

3.1.4. Elektron Demeti ile Litografi

Elektrona duyarlı bir film ile kaplanmış bir yüzeye özel şekiller çizmek için odaklanmış elektron demetinin kullanılmasıdır. Yönlendirilmiş elektronlar kullanılarak, maskesiz, nano ölçeklerde yapılan bir litografi tekniğidir.

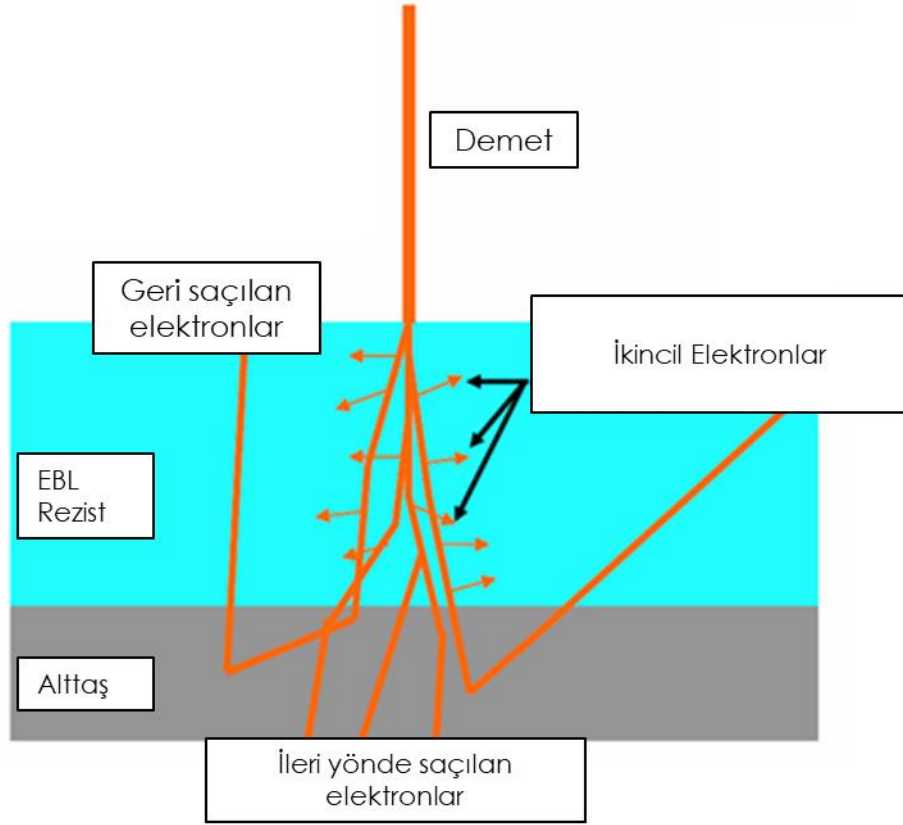
Nanometre boyutunda desenlerin elde edilebilmesi için yüksek çözünürlüğe ihtiyaç duyulur. Litografi sisteminin çözünürlüğü ise kullandığı ışığın dalga boyu ile sınırlıdır. Bu nedenle geleneksel UV bölgede çalışan optik litografi sistemlerinde tekrarlanabilir olarak erişilebilen desen boyutları tipik olarak 1 µm olabilmektedir. Çözünürlüğü artırmak için ise daha küçük dalga boyuna ihtiyaç duyulur. Hızlandırılmış elektronlar bunun için idealdir. 25kV'luk bir hızlandırma gerilimi için elektronları sahip olacağı dalga boyu 8 pm'dir.

Elektron saptırıcı plakalar ve odaklayıcılar ile şekillendirilen elektron demetinin tipik boyutu 5-10 nm seviyelerindedir. BU değer elektronları sahip olduğu dalga boyundan ziyade elektron kaynağını boyutu ve elektron optiği ile ilgilidir. Efektif demet çapı ise elektronları madde ile etkileşimi ile ilintilidir ve aşağıdaki formül ile verilir. Burada $t(nm)$ rezist kalınlığı, $V (kV)$ hızlandırma gerilimdir.

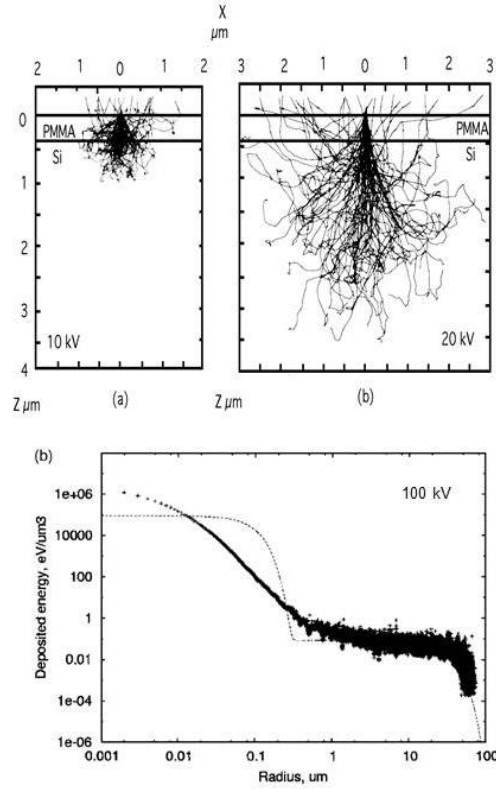
$$d_{eff} = 0.9(t/V)^{1,5}$$

Denklem 3.1

Bazı elektronlar mikrometre mertebesinde geri saçılırlar (geniş açı saçılımı). Bu nedenle desenin boyutu ve desenlerin birbirine sıklığı verilmesi gereken elektron dozunu belirleyecektir. Buna bitişiklik etkisi (proximity etkisi) denilir. Verili malzeme ve rezist için elektronların ileri yöndeki saçılma miktarı yapılabilecek desenleme için çözünürlük limitlerini belirler.

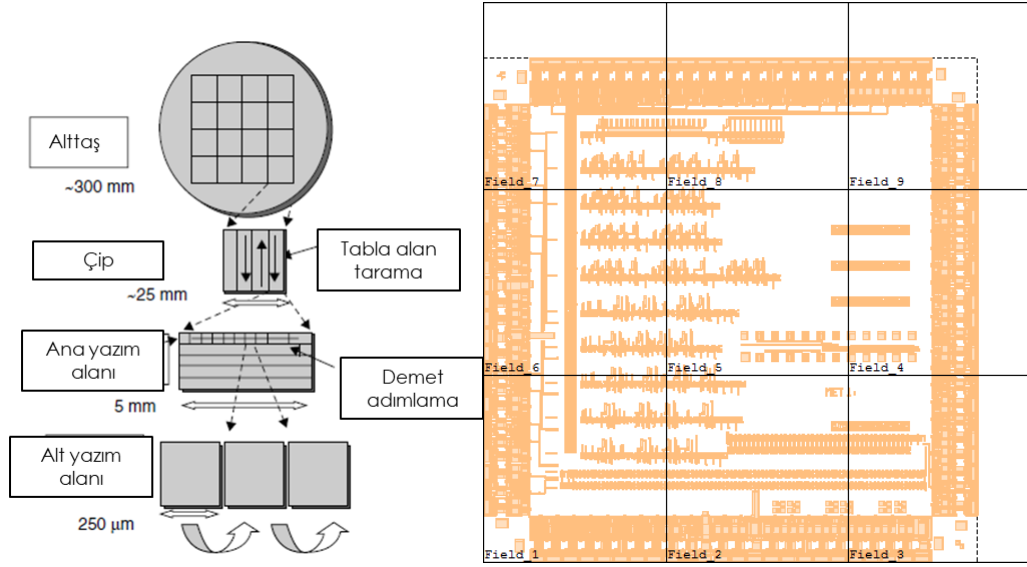


Şekil 3-8: Elektron saçılımı şematik gösterimi [23]



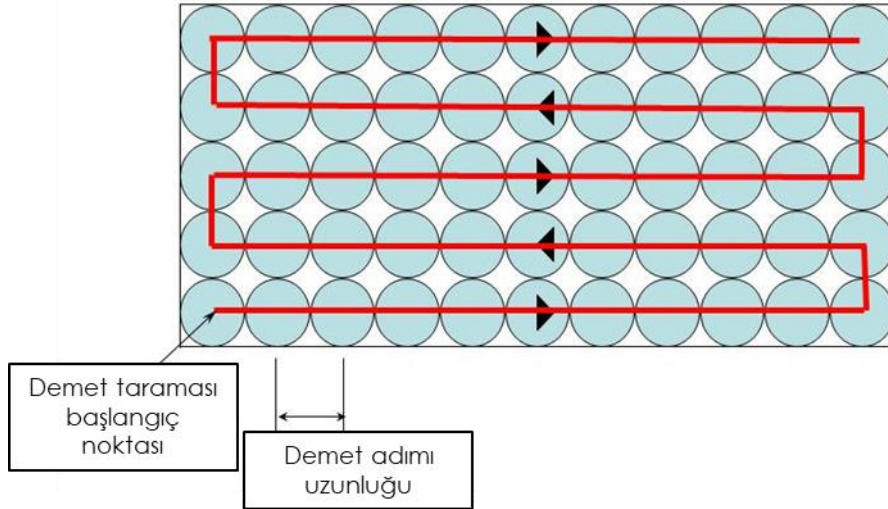
Şekil 3-9: Proximity etkisinin gösterimi için iki farklı hızlandırma gerilimi için saçılma grafikleri [24].

İstenilen desenlerin işlenebilmesi için çeşitli yazım stratejileri temel olarak şu şekildedir. Yazılmak istenen alan elektron demetinin elektron optiği tarafından düzgün şekilde saptırabileceği alandan büyük ise desen, küçük alanlara bölünür ve örnek tutucu düzleminin hareketi ile bu alanlara yazım sağlanır.



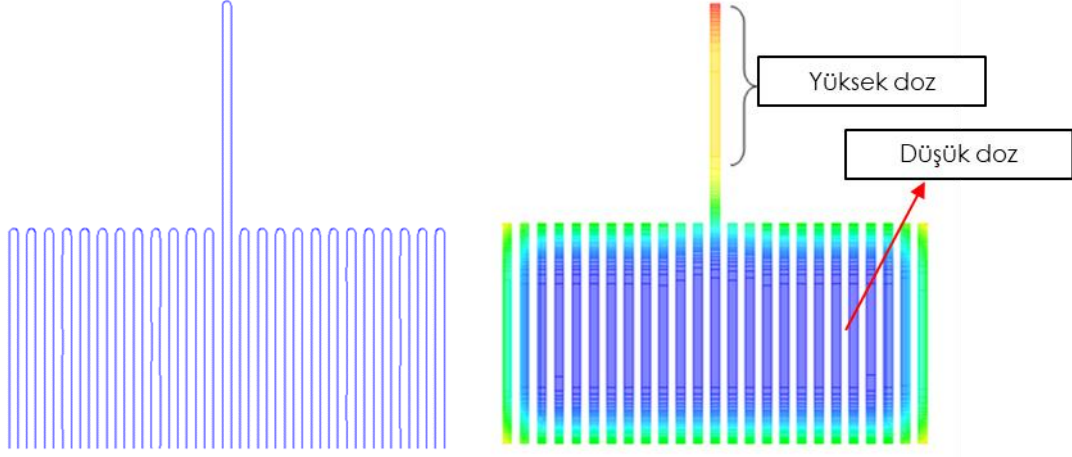
Şekil 3-10: EBL desen yazımı. Alanlara bölme işlemi [19].

Elektron demetinin tarayabildiği alan içinde desenler; elektron demetinin çapı, kullanılan rezistin kalınlığı, elektron doz duyarlılığı, altaşın pürüzlülüğü ve desenin sıklığı, çizgi genişliği gibi bir çok değişkenin rol oynadığı bir proses optimizasyonu ile yazılabilir.

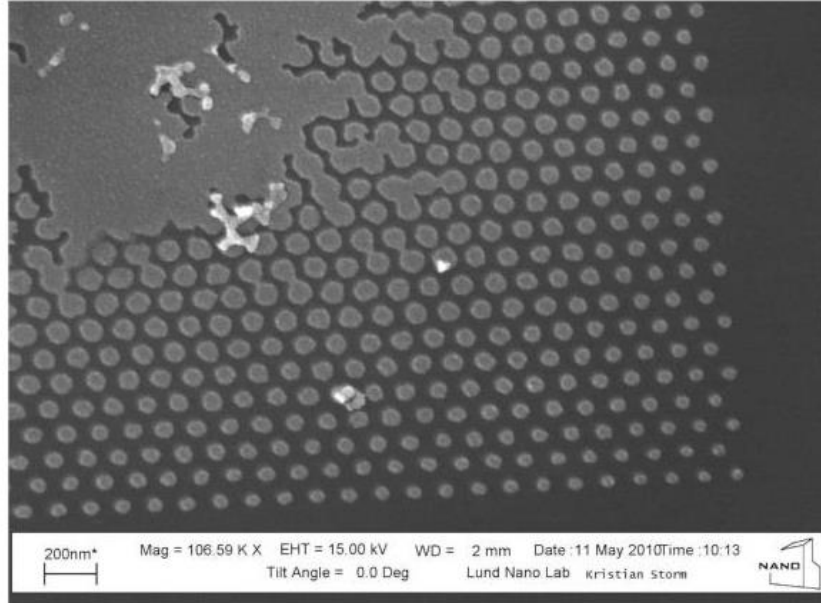


Şekil 3-11: EBL'de desen yazımı için demet adımı hareket şematığı [25]

Elektronların saçılıyor olmasında dolayı yakınlık etkisi düzeltmesi yapılması gerekir. Bu düzeltme hızlandırma geriliminin modifikasyonunu içerebileceği gibi desen geometrisi ile uyumlu elektron doz varyasyonu gerektirir.



Şekil 3-12: Yakınlık etkisini giderilmesi için elektron dozu modifikasyon şematığı [26].



Şekil 3-13: Yakınlık etkisinin sıkı desenler üzerindeki karşılığı [26].

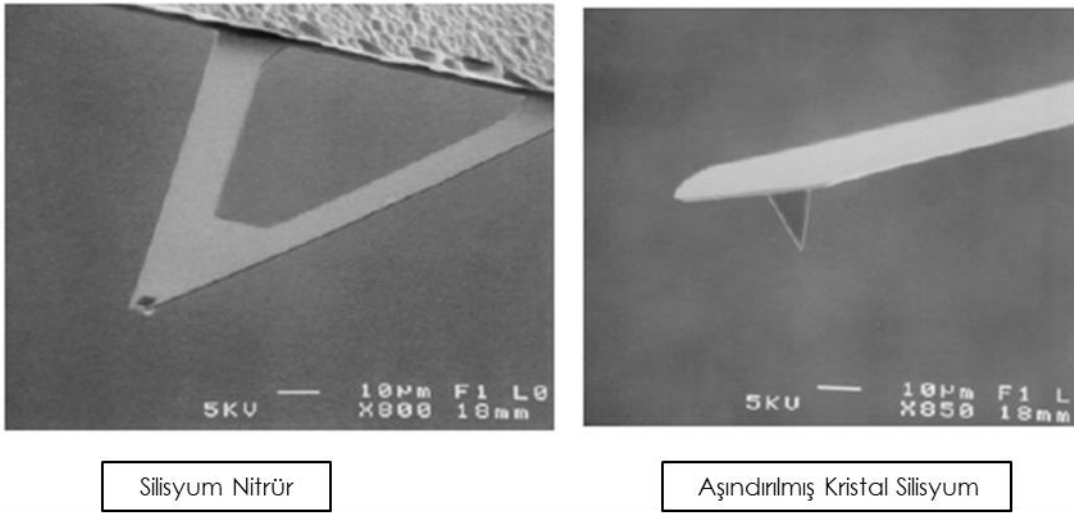
3.2. Karakterizasyon Teknikleri

3.2.1. AFM Ölçüm Sistemi

Atomik Kuvvet Mikroskopisi; yüzey topografisinin, malzeme yüzeyindeki atomlar ile AFM iğnesinin ucundaki atomlar arası etkileşimin yüksek hassasiyet ölçülmesi prensibi ile incelenmesini temel alan bir yöntemdir.

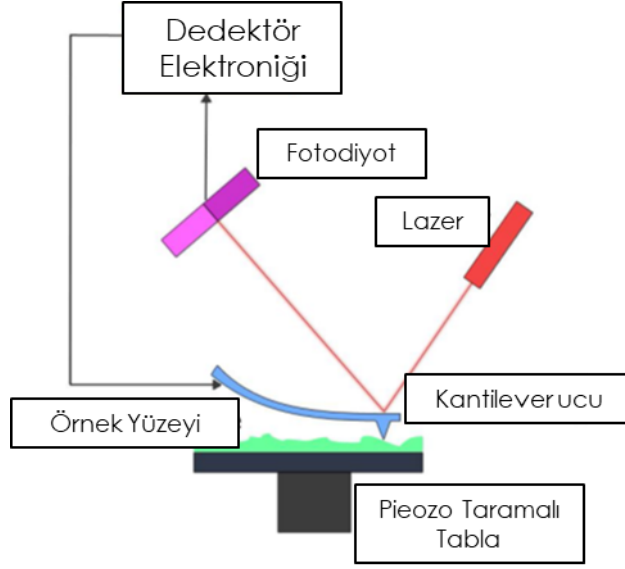
Çalışma Prensibi

Mikrofabrikasyon teknolojisiyle çok küçük silisyum veya silisyum nitrür yaylar (kantilever) üzerinde biçimlendirilmiş sivri iğneler kullanılır. Şekil 3-14'da tipik bir AFM iğnesi görülmektedir.



Şekil 3-14 AFM Tip'lerin SEM görüntüsü [20].

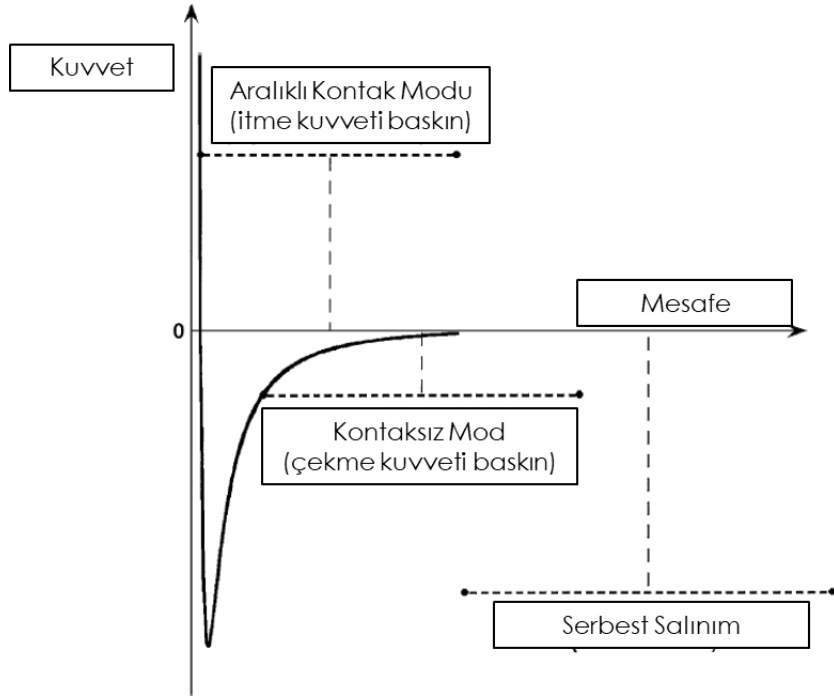
Piezoelektrik etki ile hareket ettirilen bir platforma tutturulan örnek yüzeyi, bu platformun hareketi ile taranır. Yüzeye yaklaştırılan kantilever ile malzeme yüzeyindeki atomlar arası etkileşim kantileverin orijinal konumundan sapmasına neden olur. Bu sapma, kantilever doğrultularak kantilever yüzeyinden yansıyan lazer demetinin konumundaki değişimi algılayan dört dilimli bir fotodedektör tarafından elektriksel sinyale dönüştürülür [20]. Şekil 3-15'de AFM şematiği görülmektedir.



Şekil 3-15 AFM şematığı [20].

AFM üç ayrı modda çalıştırılabilir. Kontak, hafifçe aralıklarla vümalı (tapping) ve kontaklız [27]. Kontak modunda tip, yüzey ile sürekli temas halindedir ve modda en iyi yüzey topografisi elde edilir. Ancak tip ve yüzey bu modda hasar görebilir. Kontak olmayan modda 40-400 kHz mertebesinde bir frekansla osile eden katilever, yüzey ile sürekli çekici kuvvetlerin baskın olduğu bir uzaklıkta tutulur [28].

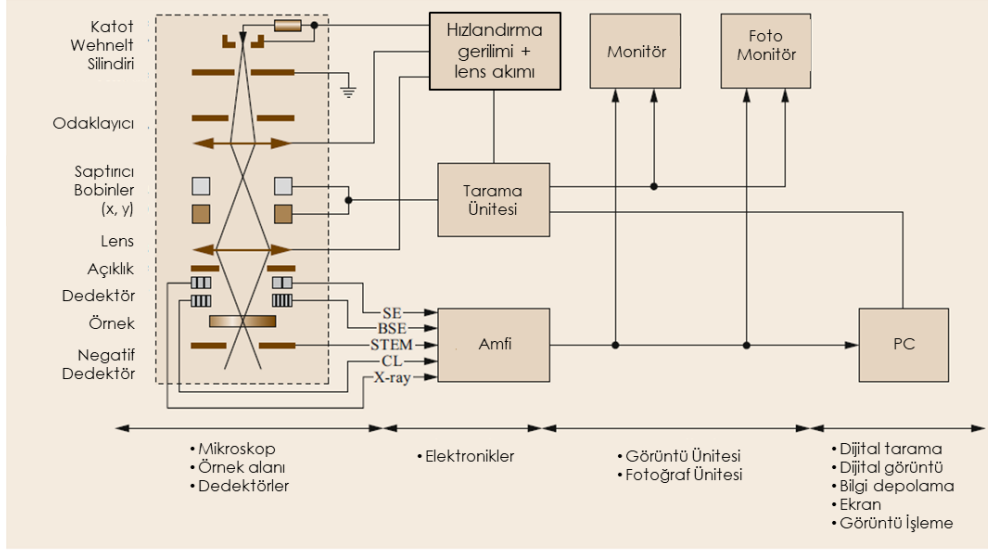
Bu modda kantileverdeki bükülmeye ek olarak osilasyon frekansında ve genliğinde de değişim olur. Bu bilgi kullanılarak hem topografi hem de yüzey kimyası hakkında bilgi edinilebilir.



Şekil 3-16: AFM in üç farklı çalışma modu için yüzey atomları ile etkileşim kuvvetini gösteren grafik [28].

3.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, katot tarafından üretilerek tipik olarak 0.5-30kV civarında bir gerilim altında hızlandırılmış elektron demetinin, odaklayıcı lenslerden geçerek 5-10 nm'lik bir demet çapına sahip olacak şekilde odaklandıktan sonra ilgilenilen örneğe çarpması ile, bu örnekten saçılan ikincil elektronların algılanıp görüntü haline getirilmesi şeklinde uygulanan bir topografik inceleme yöntemidir [29]. Tipik bir SEM şematiği Şekil 3-17'de gösterilmiştir.



Şekil 3-17 SEM şematığı [29]

Elektronlar için De Broglie dalga boyu aşağıdaki denklemler ile hesaplandığında bu değer 0.01nm olacaktır. Dalga boyunun küçülmesi çözünürlüğü ve dolayısıyla görüntü detayı artacaktır.

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \text{Denklem 3.2}$$

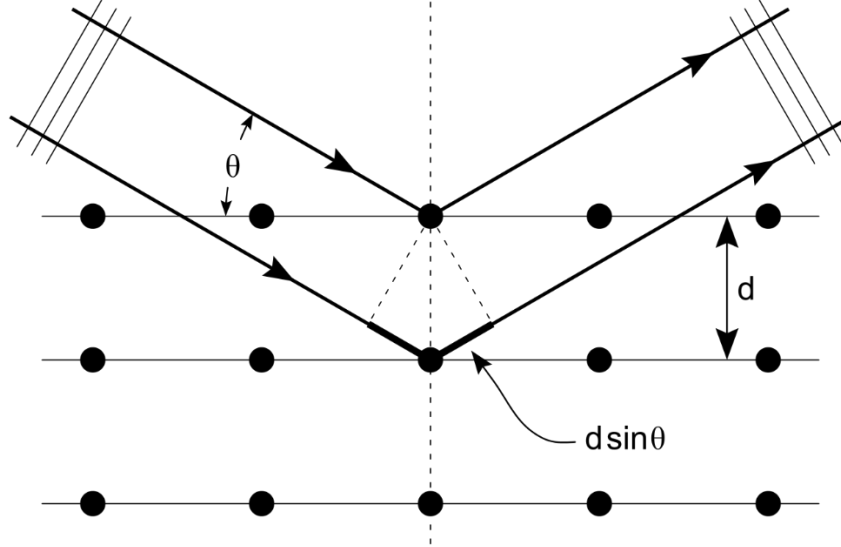
$$\frac{1}{2} m v_f^2 = eV \quad \text{or} \quad p = m v_f = \sqrt{2meV} \quad \text{Denklem 3.3}$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meV}} = \sqrt{\frac{h^2/2me}{V}} \quad \text{Denklem 3.4}$$

$$\lambda \text{ (nm)} = \sqrt{\frac{1.505}{V(\text{Volts})}} \quad \text{Denklem 3.5}$$

3.2.3. XRD Ölçüm Sistemi:

Kristal yapıların incelenmesinde yaygın olarak kullanılan analitik bir yöntem olan X-ışını Kırınımı (XRD); temel olarak kristaldeki örgü parametreleri ile aynı mertebede dalgaboyuna sahip X-ışınlarının kristal ile etkileşerek kırınımına uğraması esasına dayanır. Bir kristal örgü üzerine gönderilen X-ışınları eşit aralıklarla sıralanmış bu örgü düzlemlerinden saçılmaya uğrayacaktır.



Şekil 3-18: X-ışınının kristal örgüde ardışık iki düzlemden saçılımını gösteren şematik.

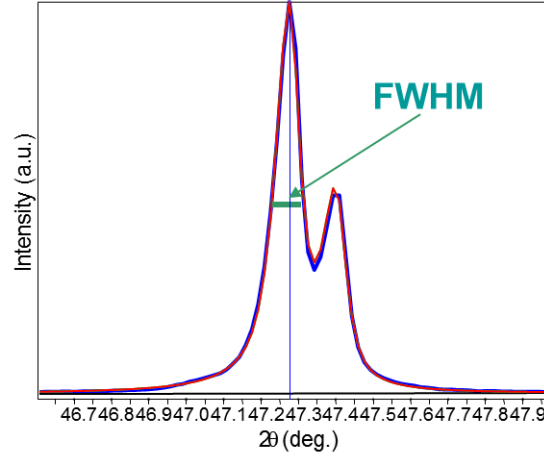
Düzlemler arası mesafe d ve dalga boyu λ olmak üzere düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı $2d\sin\theta$ 'dir. Yansımanın yapıcı girişim oluşturması için bu yol farklarının gönderilen ışının dalga boylarının tam katları olması gerekmektedir. Bragg yasası olarak bilinen bu yapıcı girişimin denklemi şu şekilde ifade edilir:

$$2d\sin\theta = n\lambda, n = 0, 1, 2, 3 \dots \quad \text{Denklem 3.6}$$

X-ışını demetinin malzeme yüzeyine geliş açısı taranarak malzemeyi oluşturan kristallerin farklı düzlemlerinden yapıcı girişimlerin bir deseni elde edilir. Bu ölçüm her kristal yapının kendisine özgü olan XRD deseninin elde edilmesini sağlar. Metal oksitlerde parçacıklar kristalitlerden oluşmuştur. Çoğu zaman kristalit grainlere denk gelir ancak bu genellemeyi bozan durumlarla da karşılaşılabilir. Çalışmada XRD

metaloksitlerin tayininde ve kristalit veya grain büyüklüğünün hesaplanmasında kullanılmıştır.

Malzemedeki kristalit büyüklüğü, Denklem (3.7) ile hesaplanır [20]. Burada L büyüklük, λ kullanılan x-ışınının dalga boyu, $B(2\theta)$ yarı tepe genliğindeki çizgi genişliği (Full Width Half Maximum - FWHM), θ ise Bragg açısıdır. Buradan anlaşılacağı üzere kristalit büyüklüğü azaldıkça sinyal yayvanlaşacaktır.



Şekil 3-19 Tipik XRD sinyali ve FWHM tanımı

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos \theta}$$

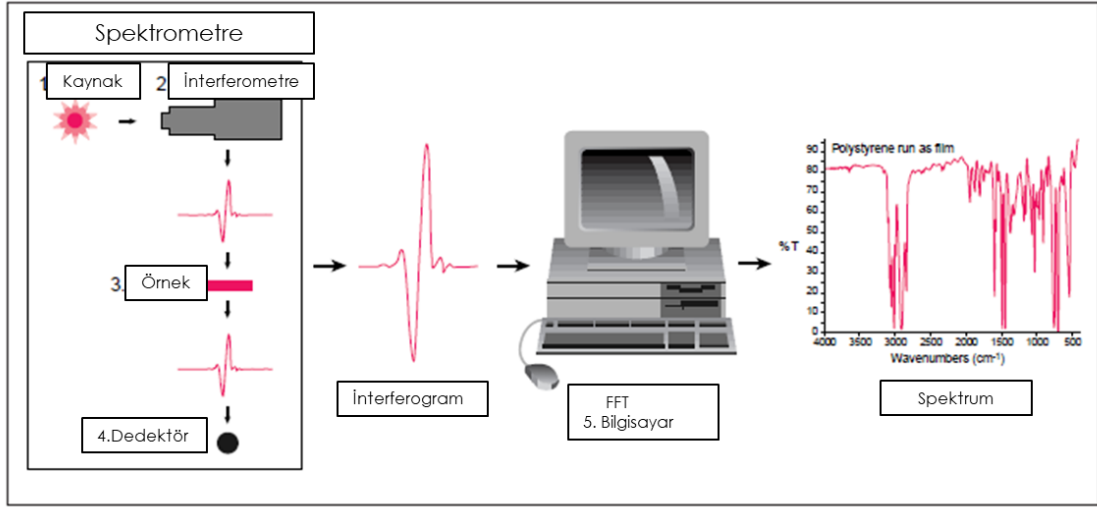
Denklem 3.7

3.2.4. FTIR

Bir infrared spektroskopi yöntemi olan FTIR, infrared kaynağından örnek yüzeyine düşürülen ışığın, örnekten geçen veya örnekten yansıyan spektral incelenmesini içerir. Bu spektrum, malzemeyi oluşturan moleküllerdeki atomların bağ salınım frekans ve modlarının soğurma piklerin içerir ve bu nedenle malzemenin parmak izinin çıkartılması ile eşdeğer tutulabilir.

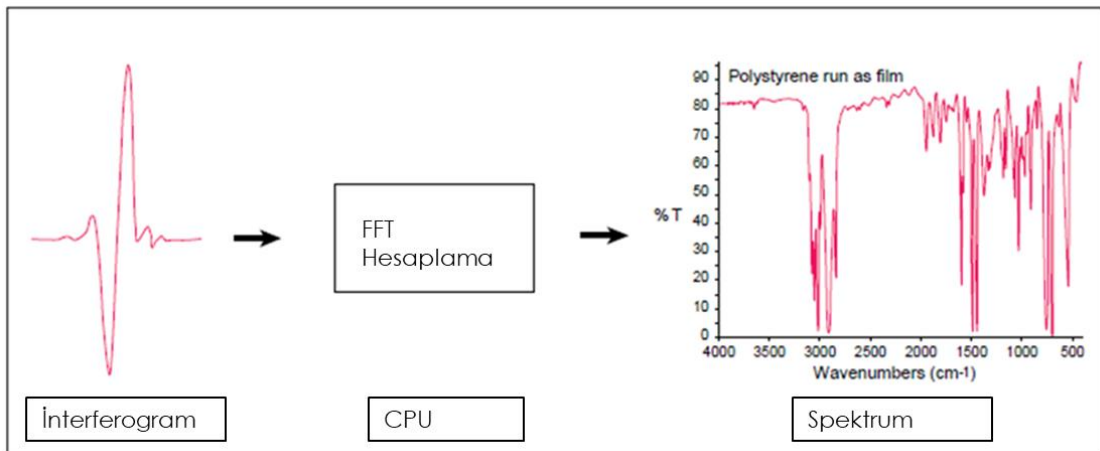
Eski IR spektroskopi teknolojisi IR frekansların farklı bölgelere ayrılarak örnek yüzeyine düşürüldüğü bir teknolojiyi temel alıyordu. BU temel olarak bir prizmadan geçen ışığın spektruma ayrılma prensibini temel almaktaydı. Dedektör ise her dalga boyunda örnekten geçen ışığın enerjisini algılar ve frekansa bağlı bir şiddet spektrumu verirdi. FTIR ise bu yöntemin zorluklarının üstesinden gelmek için

geliştirilmiştir. En büyük zorluk istenilen frekans veya dalga boyu aralığında yavaş tarama hızıydı. İstenilen ise tek seferde bütün frekans aralığının taranmasıydı.



Şekil 3-20: FTIR ölçüm sistemi şematiği [30].

Bu zorluk, ilgilenilen tüm IR frekansları içeren tipik bir IR sinyal üretebilen bir interferometre yardımı ile çözüldü. Bu sayede tüm spektrumun frekans temelinde taranmasını içeren birkaç dakika süren ölçümler birkaç saniye içinde yapılabilir oldu [30]. Tez kapsamında VO₂ ince filmlerin yansıtıcılık spektrumunun sıcaklığa bağlı değişimi FTIR yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu veriler filmlerin optik özelliklerinin incelenmesinde kullanılmıştır.



Şekil 3-21: FTIR sinyal işleme süreci şematiği [30]

4. Deneysel Çalışmalar

4.1. Vanadyum Dioksit Filmim Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu

4.1.1. Vanadyum Dioksitin Sıçratma Tekniği ile Büyütülmesi

Sıçratma tekniği VO_x filmlerin büyütülmesinde kullanılan yaygın yöntemlerden biridir. Ancak yaygın olan farklı büyütme yöntemleri de mevcuttur. CVD, ALD, Sol-Gel, PLD pulsed laser deposition, MBE (molecular beam epitaxy) gibi büyütme yöntemleri raporlanmıştır [31-43].

Vanadyum oksit filmlerin büyütülmesinde kullanılan en yaygın sıçratma yöntemi reaktif sıçratmadır. Reaktif yöntemde filmler; Vanadyum veya vanadyum oksitin yüksek saflıkta farklı stokiyometrilere dönüşen hedefler kullanılarak, argon (Ar) ek olarak proses atmosferine oksijen eklenerek, Argon-oksijen plazmasından faydalanılarak büyütülebilirler. RF gücü, proses basıncı gibi temel sıçratma parametrelerinin yanısıra, karışımdaki oksijen oranı ve kullanılan hedef malzeme, film özelliklerini doğrudan etkileyecektir. Film kaplama sırasında alttaşın yüksek sıcaklıklarda tutulmasını sağlayarak (~400-450 °C) “in-situ” tavlama işlemi yapılabilir. Bu işlem, filmin kristal kalitesini artıracaktır. Ancak oksidasyon oranını düşürecektir. İleride aktarılacağı üzere magnetron sıçratma süreçlerinde karşılaşılan “geri sıçratma” (backsputtering) etkisi, yüksek sıcaklıklarda yüzeydeki oksijen atomları daha yüksek enerjiye sahip olacağı için daha da artacak ve oksijen atomlarının birikmiş film yüzeyinden daha kolay koparılmasına neden olacaktır. Bu nedenle oksidasyon seviyesinin korunumu ve kontrolü için proses atmosferinde kontrol edilebilir şekilde oksijen bulunmalıdır. Sıçratma yöntemi ile en etkin proses kontrolünün sağlandığı proses, bu iki tekniğin; “eş zamanlı tavlama” ve “reaktif sıçratma”nın bir arada kullanılması ile sağlanır. Başka bir ifade ile; film stokiyometrisi ve kristal oluşumu üzerindeki kontrolün sağlandığı yöntem, “eşzamanlı tavlama yapabilen reaktif sıçratmadır” [36, 44-47].

VO_x hedefler kullanılarak yapılan sıçratma işlemlerinde vanadyum oksitin farklı fazlarının (V_2O_5 , VO_2 , V_5O_9 ve V_2O_3) film yapısını oluşturduğu raporlanmıştır. Hangi fazlarının bulunacağını en belirgin şekilde belirleyen parametreler O_2 kısmi basıncı

ve alttaş sıcaklığıdır. Ar atmosferinde veya %1'e kadar O₂ bulunan atmosferde, fazı ve kristal yapısını daha çok sıcaklık belirler. %1 in üzerinde O₂ bulunan atmosferde fazın belirlenmesinde oksijen oranı, alttaş sıcaklığına göre çok daha belirleyici olacaktır. Reaktif olmayan (plazmada O₂ bulunmayan) sıçratma işlemlerinde biriken filmdeki oksijen oranı düşer. Bu, geri sıçratma olarak bilinen etki ile olur. Birikmiş olan filmin özellikle en üst tabakasındaki oksijen atomlarının sökölmesi ile filmdeki toplam oksijen oranını düşürecek şekilde bir davranış görölür. Oksijen oranındaki bu düşüş eğilimi örnek sıcaklığındaki artış ile yükselecektir. Çünkü oda sıcaklığında göre daha yüksek enerjilere sahip olacak oksijen atomlarının koparılması kolaylaşacaktır. VO₂ ve V₂O₅ oksijence zengin fazlar olarak kabul görür ve diğer fazlardaki oksijen oranı daha azdır. Oluşan filmler fazların karışımından oluştuğu için jenerik olarak tüm film için ortalama bir stokiyometri ifade edilebilir. Örneğin 27°C ve 300°C gibi iki farklı sıcaklıkta %1'den düşük O₂ içeren Ar atmosferinde büyütölmüş filmler, düşük sıcaklık için oksijence zengin ve yüksek sıcaklık daha fakir fazları içerecektir. Bu filmler jenerik olarak oksijence daha zengin ve fakir olan formları ifade etmek için (A>B) olmak koşuluyla VO_A ve VO_B olarak kullanılabilir. Filmlerdeki oksijence zengin fazların oranı arttıkça, film rengi koyu kahverengiden, açık sarıya doğru değişir.

Bilinmesi gereken diğer bir konu ise, sıçratma prosesinde kullanılan VO_x hedeflerin yüzeyinin, kaplama işlemi sırasında oksijen oranını belirleyen "x" niceliği açısından değişerek degrade olacağıdır. Hedef malzemenin yüzeyindeki stokiyometri de değişim gösterecektir. Bu etki hedefin renginin değişimi şeklinde kendisini gösterecektir. Ardışık kaplama işlemlerinin tekrarlanabilirliği açısından hedef malzemedeki bu değişim sorun yaratacağı için çözüm üretilmelidir. Bu sorunun üstesinden gelebilmek için oksijence zengin bir plazma ile rejenerasyon işlemi yapılabilir [48]. Başka bir alternatif ise hedef yüzeyinin hassas bir şekilde zımparalanması olabilir.

Tez çalışması kapsamında VO₂ filmlerin büyütölmesi için sıçratma tekniği kullanılmıştır. Laboratuvar altyapısında bulunan sıçratma sistemi bir adet MFC (kütle akış kontrolcüsü) sunan bir konfigürasyona sahip olduğu için, sistem sadece sıçratma işlemi için gerekli olan plazmanın oluşturulmasında kullanılacak olan, Ar gazını kontrollü şekilde proses ortamına aktarabilme kabiliyetine sahiptir. Bu nedenle film büyütölmesinde, oksidasyon seviyesini kontrol etmeyi sağlayarak

proses esnekliğini artıracak olan, plazmaya oksijen atomlarını dahil ederek “reaktif sıçratma” yapma olanağı yoktur. Bu deneysel kısıtlama nedeniyle sıçratma işlemi için kullanılacak hedef malzeme olarak yüksek saflıkta VO₂ tercih edilmiştir. VO₂, vanadyum oksitin oksijence zengin olan fazlarındadır. Her ne kadar kristaliniteyi artıracak olsa da, yukarıda aktarılmış olan gerekçelerle in-situ tavlama işlemi oksidasyon seviyesini düşürerek, oksijence daha fakir filmlerin elde edilmesine neden olacağı için, bu yöntemi prosese dahil edecek ısıtıcılı bir örnek tutucu, sisteme dahil edilmemiştir. Sitokiyometrik değişimin düzeltilmesi (VO₂ hedef kullanıldığı için “recovery” tanımı uygun olacaktır) ve kristalinitenin iyileştirilmesi için, kaplama işlemi sonrasında literatürde “post annealing” olarak ifade edilen yöntem kullanılmıştır. “Post annealing” (işlem sonrası tavlama) işlemi sonraki başlıkta aktarılmıştır.

Tez çalışmasında Leybold Univex 350 model sputter sistemi kullanılmıştır. Rf magnetron tipi, kapasitans çiftlenimli (capacitance matching) tipi bir sputter sistemidir. Tek MFC’ye sahip sistem, plazma için gerekli olan Ar gazının akışı bu MFC ile kontrol edilmektedir. Proses kontrolü ise PLC tipi bir kontrolcü yardımı ile yapılabilmektedir. Eş zamanlı kaplama kalınlığı ve kaplama hızı ölçümleri ise QCM tipi bir monitör yöntemi ile yapılmıştır.

Tez çalışmasında sıçratma hedefi olarak AJA International firmasından temin edilmiş olan %99.9 saflıkta, 3” çapta ve 0.125” kalınlıkta, ısı iletimi iyileştirmek için bakır plakaya tutturulmuş VO₂ hedef kullanılmıştır.



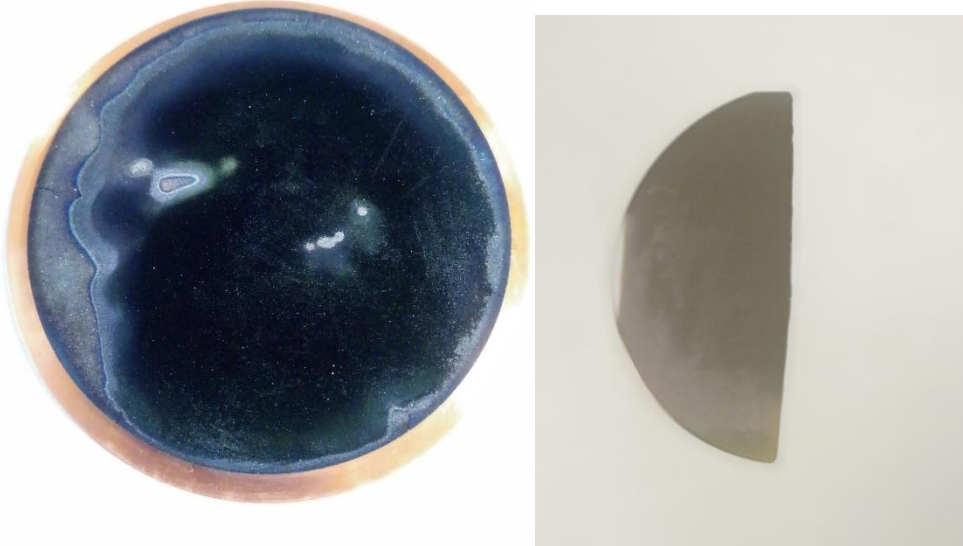
Şekil 4-1: Deneysel süreçlerde kullanılan VO₂ sıçratma kaynağı.

Kaplama prosesleri; hedeflenen kaplama kalınlığı mertebeleri (~100 nm) için kabul edilebilir ve tutarlı bir kaplama hızı, kaplanan filmin homojenitesi, kaplama tekrar edilebilirliği gibi temel hedefler çerçevesinde geliştirilmiştir.

Bu temel hedeflerin sağlanabilmesi için ardışık kaplamalardaki QCM monitör değerleri ve Dektak 150 profiller ile yapılan film kalınlığı ölçümlerinden faydalanılarak “tooling factor” hesaplamaları yapılmıştır. Kaplama sisteminin sunduğu kaplama geometrisinin bir sonucu olan “tooling factor” kalibrasyonu; verili bir film için akustik empedans, yoğunluk gibi fiziksel parametreler girildikten sonra, QCM ölçümü ile gerçek film kalınlığını arasındaki uyumu sağlamak için gerekli olan katsayısının deneysel olarak bulunması işlemidir. Kaplama kalınlığı ve hızı ölçümlerinin gerçek ile uyumunun sağlanması için öncelikli olarak yapılması gereken deneysel süreç budur. Tez çalışması kapsamında bu kalibrasyon işlemi yapılmıştır.

VO₂ hedef kullanılarak yapılan ardışık kaplamalarda, hedef yüzeyinde homojen dağılımı olmayan, sıçratma tabancası tasarımı kaynaklı manyetik alanın yoğunlaştığı bilinen bölgelerde, daha yoğun olmak suretiyle renk değişimleri gözlemlenmiştir. Bu etkinin görüldüğü VO₂ hedef ile yapılan ardışık kaplamada,

alttaş yüzeyinde film homojenitesinin bozulduğuna delil olan farklı renklerde bölgelerin oluştuğu görülmüştür. Özellikle; metalik olmayan, dielektrik ve seramik hedefler, makul bir kaplama hızı için metal hedeflere göre daha yüksek RF güçlerine çıkılmasını gerektirdiğinden, iyon enerjileri metal oksit (MO_x) hedef yüzeyindeki stokiyometriyi bozacak kadar yükselmektedir. Bunun olmaması için reaktif sıçratma ve/veya kaplama sonrası oksijen-argon karışımı ile uzun süreli sıçratma yapılarak (sputter etching) hedef malzemenin rejenerasyonu yapılmalıdır. Kullanılan Sputter sistemi plazmaya oksijen dahiline olanak sağlamadığından dolayı bu tip bir rejenerasyona izin vermediği için, VO_2 hedef rejenerasyonu için mekanik zımparalama ile yüzeydeki inhomojen stokiyometriye sahip bölgenin uzaklaştırılması yöntemi tercih edilmiştir.



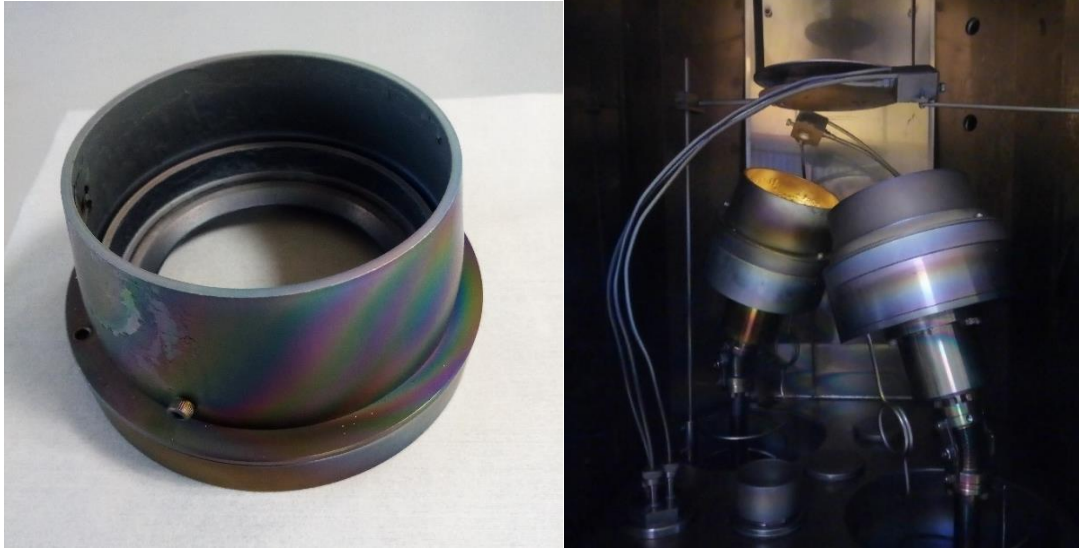
Şekil 4-2: Kaplama sonrası VO_2 sıçratma kaynağında meydana gelen yüzey bozulması (solda) ve bu kaynak ile yapılan sıçratma prosesinden elde edilen filmdeki homojenite problemi (sağda).

VO_2 kaynağının yüzey stokiyometrisinin ve morfolojisinin bozulması kaplama sürecinde de gerçekleştiği için; bozulma sürecini minimumda tutmak gerekmektedir. Bu sorunun üstesinden gelebilmek için birkaç temel proses parametresinin proses doğasına uygun olacak şekilde optimize edilmesi gerekmektedir. Sorunun minimize edilmesi için düşük RF güçleri yönünde proses tercih edilmesi gerekirken, malzemenin kolay sıçratılmıyor olmasından dolayı, düşük kaplama hızlarıyla ve

dolayısıyla ısı problemlerin ortaya çıkabildiği çok uzun kaplama süresi gibi problemlerle başa çıkabilmek için plazmanın korunabildiği mümkün olan en düşük basınçta, yüksek RF güçlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çelişik ihtiyaçların hepsinin karşılanabildiği proses parametreleri kaplama deneyleri ile belirlenmiştir.

Tez kapsamında başarılı kaplama prosesleri aşağıdaki akış gerçekleştirilmiştir:

Aseton, İzopropil alkol temizliği sonrası azot ile kurutulan C-plane safir alttaşlar sıçratma kaynağına off-center olarak yerleştirilmiştir. İzopropil alkol ve zımpara kâğıdı kullanılarak yüzeyi homojen renge kavuşana kadar zımparalanmış VO₂ hedef sıçratma tabancasına yerleştirilmiştir. Plazmanın yoğunlaştırılmasına yardımcı olan bacalar ise 3M firmasının 7447 kodlu temizlik pedi ile temizlenmiştir.



Şekil 4-3: Sıçratma bacası (sağda) ve sıçratma tabancalarının görünümü (sağda).

Kaplama prosesi için sistem vakum seviyesinin 3×10^{-6} mBar mertebesine düşmesi beklenmiştir. 8 sccm Argon akışında, 2.3×10^{-3} mBar proses basıncında, 20 W RF gücü ile plazmanın oluşması sağlandıktan sonra, RF gücü 15 saniyede 3 W'lık bir artış hızıyla 150 W'a kadar artırılmıştır. Bu proses parametreleri ile 0.4 Å/saniye kaplama hızına erişilmektedir. Kaplama tamamlandıktan sonra yine 15 saniyede 3 W'lık hız korunarak RF gücü 20 W'a kadar düşürüldükten sonra RF kaynağı tamamen kapatılmıştır. RF gücünün artırılması ve azaltılmasında kullanılan hız,

sıcaklığın çok hızlı artması veya azalmasından dolayı VO₂ kaynakta oluşacak ısı stresin yol açacağı çatlama engellemek için tercih edilmiştir.

VO _x Sıçratma Parametreleri	
RF Gücü	150W
Basınç	2,3x10 ⁻³ mBar
Ar akışı	8 sccm
O ₂ akışı	-
Hız	0,4 Å/sec

Tablo 4-1: Sıçratma proses parametreleri

4.1.2. Vanadyum Oksit Filmlerin Tavlama

Metal oksitlerin sentezlenmesinde en etkin süreçlerden biri gaz-katı reaksiyonlarıdır. Vanadyum oksitin farklı stokiyometrilere ve kristal formlarının elde edilmesinde de gaz-katı reaksiyonlarından faydalanılır [49]. Sıçratma sonrası tavlama işlemi de bu kapsamda ele alınmalıdır. Bu reaksiyonlarda belirleyici olan proses parametreleri sıcaklık ve oksijen kısmi basıncıdır. Tavlama işlemi yüksek vakumlu (HV) veya çok yüksek vakumlu (UHV) sistemlerde yapılabilir bu durumda MFC tipi gaz akış kontrolcülerini ile yüksek hassasiyette kontrol edilebilir bir tavlama prosesi gerçekleştirilebilir. Atmosferik prosesler için oksijen kısmi basıncı vakumlu sistemlerdeki kadar hassas ayarlanamaz ancak Ar gibi asal gaz ortamına kontrollü oksijen akışı veya asal gaz ile taşınan su buharının yüksek sıcaklıklarda oksijen kaynağı olarak kullanılması yöntemi ile de tavlama işlemleri gerçekleştirilebilir [50-52].

Tez çalışmasında, sıçratma sisteminde büyütülen filmlerin tavlama işleminin yapılabilmesi için Şekil 4-4'te görülen tüp fırın ve akış kontrolcülerini ile bubbler ünitesinden oluşan bir düzenek kullanılmıştır.



Şekil 4-4: Tavlama işleminde kullanılan kuartz tüplü fırın, gaz akış kontrolcileri ve gaz kaynakları.

Fırın ve örneklerin yerleştirildiği kuartz kayık her bir tavlama öncesinde, proses sıcaklığından daha yüksek sıcaklıkta (700 °C) Ar atmosferinde 5 saat koşullandırılmıştır. Buradaki amaç kuartz tüp çeperindeki ve örnek taşıyıcı kayık üzerindeki safsızlıkları, oksijen kaynağı olabilecek su buharı ve yüzeye tutunmuş oksijen moleküllerini uzaklaştırmaktır.

Tüm tavlama süreçlerinde, örnek yerleştirme ve ısıl süreci başlatmak için aynı algoritma tekrar edilmiştir. Örnekler kuartz kayığa yerleştirildikten sonra oda

sıcaklığındaki fırının ısı homojenitesinin en düzgün olacağı orta bölmesine sürülmüştür. Silikon o ringlerin kullanıldığı çelik flanşlar ile kuvarz tüp kapatılarak sızdırmazlık sağlanmıştır. Oda sıcaklığında, 20 l/dk Ar akışı ile 15 dakika boyunca fırın atmosferi arıtılmıştır. Arıtma işlemi sonrasında gaz akışları prosesin yapılacağı seviyeye getirilmiştir. Bu işlem sonrasında tavlama prosesi başlatılmıştır. Tavlama prosesi için fırının oda sıcaklığından 400 °C'ye çıkması tırmanma hızı 12 °C/dk olarak ayarlanmıştır.

Tavlama İşlemlerinde Su Buharının Oksijen Kaynağı Olarak Kullanımı

Su buharının oksijen kaynağı olarak kullanılabileceğini göstermek için sıçratma prosesi kodu B8 olan örnekten B8a ve B8b isimli iki adet örnek kesilerek Tablo 4-2'de verilmiş olan parametreler ile tavlanaştırılmıştır. Bu iki örneğin tavlama işlemleri arasındaki temel fark B8b örneğinin tavlama sürecinde ortama su buharı verilmemiş olmasıdır.

Proses No	Örnek	Atmosferik Fırın Tavlama Prosesleri 1				
		Gaz Akışı (ccm)			Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
		O ₂	Ar	H ₂ O		
1	B8-b	×	10	×	400	60
2	B8-a	×	4	✓	400	60

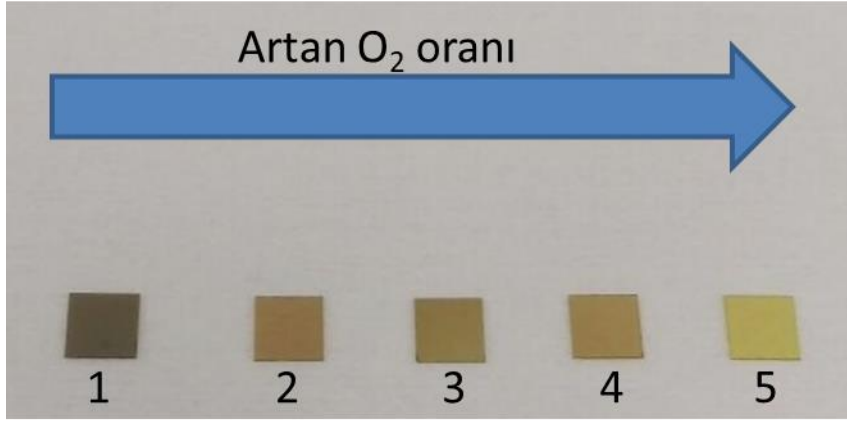
Tablo 4-2: B8-a ve B8b örneği için tavlama proses parametreleri

Tavlama Atmosferdeki Oksijen Oranının Etkisinin Araştırılması

Tavlama ortamındaki oksijenin kaynağının, doğrudan oksijen tüpü olduğu ve daha yüksek akışlı Ar gazının, oksijen için hem taşıyıcı gaz hem de seyreltici atmosfer olarak kullanıldığı, 3 farklı oksijen oranı ile tavlama prosesinden oluşan deneysel süreç yürütülmüştür. Bu grupta, **B10** sıçratma proses kodlu örnekten kesilerek elde edilen parçalar kullanılmıştır.

Proses No	Örnek	Atmosferik Fırın Tavlama Prosesleri 2			
		Gaz Akışı Oranı		Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
		O ₂ /Ar	H ₂ O		
3	B10-d1	5:100	×	400	60
4	B10-c	10:100	×	400	60
5	B10-d2	20:100	×	400	60

Tablo 4-3: B10-d1, B10-d2 ve B10c örnekleri için tavlama proses parametreleri

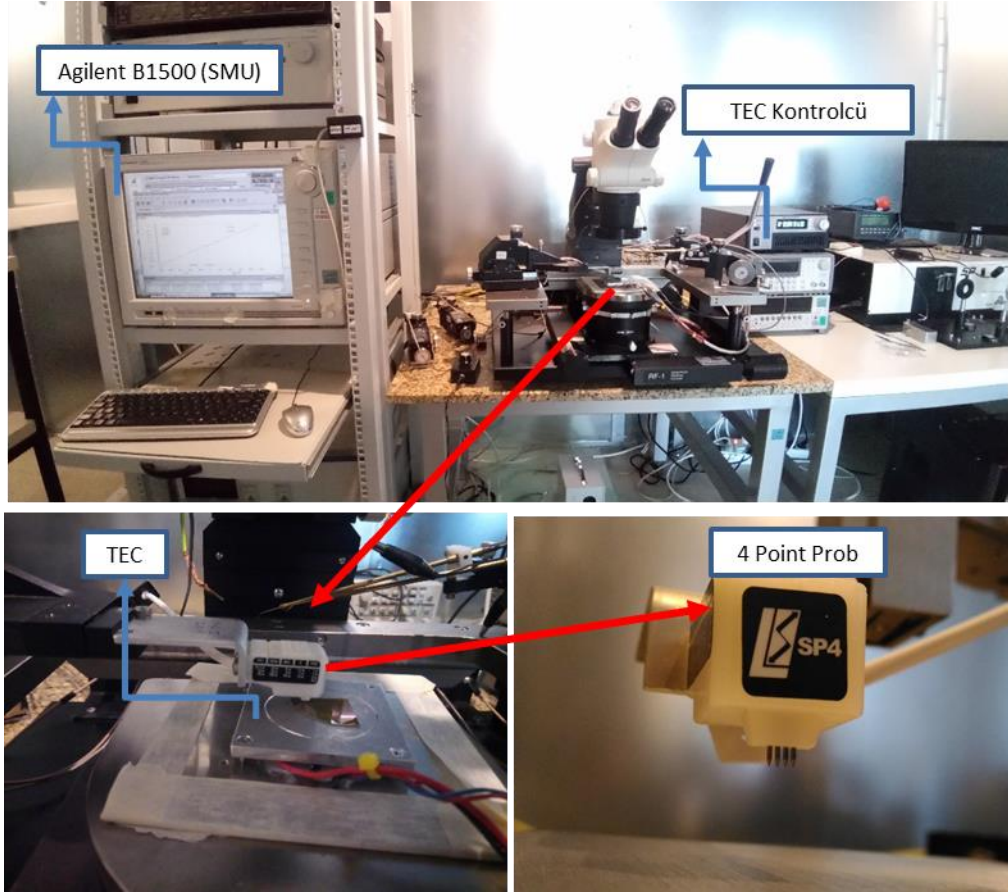


Şekil 4-5: Tavlama prosesi sonrası örneklerdeki renk farklılıkları

Literatür ile uyumlu olarak artan oksijen oranı ile örneklerin sarı renk aldığı görülmüştür.

4.1.3. Vanadyum Oksit Filmlerin Tabaka Direnç Ölçümleri ve Faz Geçiş Karakteristikleri

Tavlama işlemi sonrası, filmlerin sıcaklığa bağlı tabaka direnci (R_{sh}) ölçümleri Şekil 4-6'da görülen düzene kurularak, 4 nokta direnç ölçüm tekniği ile yapıldı. Ölçüm için Agilent B1500 B semiconductor parametre analizörü kullanıldı. Sıcaklık kontrolü için peltier prensibi ile çalışan ve termoelektrik çift kullanılarak sıcaklık ölçümü için geri bildirim sağlayan bir termo elektrik taban (TEC) ile Arrayo 5310 marka TEC kontrolcü kullanıldı.

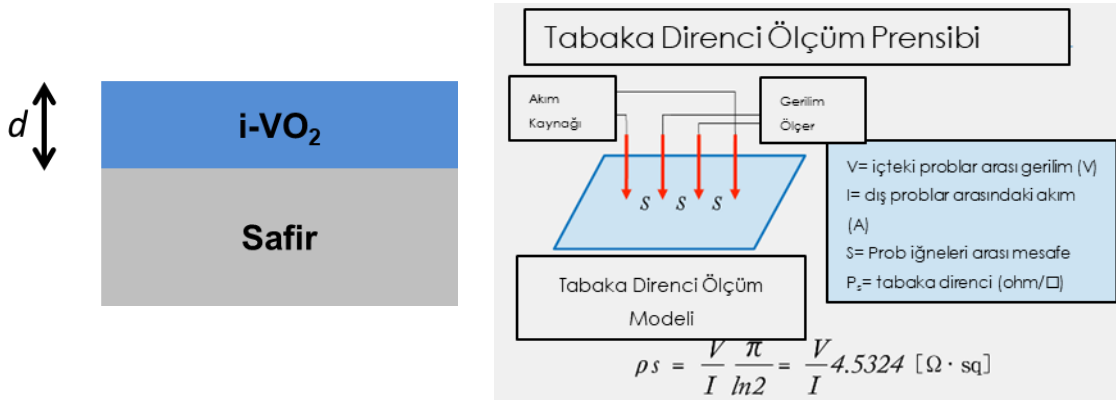


Şekil 4-6: Sıcaklığa bağlı dört nokta direnç ölçüm düzeneği

Bu teknikte temel olarak, direnci ölçülmek istenen film üstüne temas ettirilen dört probdan, uçtaki iki prob arasından akım geçirilir, film direnci nedeniyle ortadaki iki prob arasında oluşan gerilim farkı ölçülür. Tabaka direnci (R_{sh}) hesaplamak için geometrik bir düzeltme faktörü ($\pi/\ln 2 = 4.5324$) ile ölçülen direnç değeri çarpılır. Bu hesaplama için prob iğneleri arası mesafenin (s) eşit olduğu ve direnci ölçülmek istenen filmin kalınlığının (d), prob iğneleri arasındaki mesafeden çok küçük

($d/s=0,025$) olması gerekir. Signatone 4Sp model problemlerin, 1.3mm ile iğneler arasındaki mesafesi, 100nm mertebesindeki kalınlıkları ile filmlerin tabaka direncini ölçmek ve formüldeki geometrik düzeltme faktörünü kullanmak için yeterlidir.

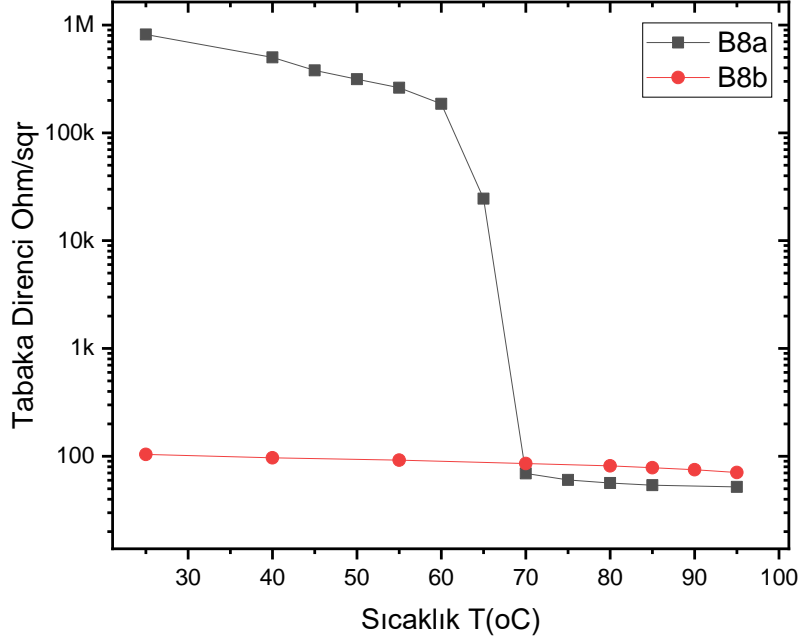
Sıcaklığa bağlı tabaka direnci ölçümleri için, TEC sıcaklığının değiştirilmesinden sonra, TEC kontrolcünden ölçülen sıcaklığın, ayarlanan sıcaklıkta sabitlenmesi ile 1 dk termal dengelenme süresi olarak beklenmiştir. Örneğin ısı kütlesi boyutları itibariyle oldukça küçük olduğu için 1 dk'lık bekleme süresi, örneğin ayarlanan sıcaklıkta olduğundan emin olmak için oldukça yeterli bir süredir. Bu süre sonunda akıma bağlı gerilim (I-V) ölçümü başlatılmış, elde edilen grafiğin eğimi malzemenin belirlenen sıcaklıktaki (T_{set}), direnci ($R(T)$) olarak kaydedilmiştir. Ölçümler 25 °C ile 95 °C arasında gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığa bağlı elde edilen direnç değerleri geometrik düzeltme faktörü ile çarpılarak malzemenin tabaka direnci (R_{sh}) bulunmuştur.



Şekil 4-7: Dört nokta direnç ölçüm şematiği [53].

Tabaka direnci (R_{sh}) ölçümleri, 5 farklı tavlama prosesinde tavllanmış 5 adet örnek için gerçekleştirilmiştir. Tavlama prosesi ile elde edilen filmlerin faz geçiş karakteristiğine sahip olup olmadıkları ve faz geçiş mertebeleri açısından sınıflandırılması için de bu ölçüm sonuçları kıstas alınmıştır. Literatürden VO_2 için faz geçişinin yaklaşık 68 °C'de gerçekleştiği bilinmektedir. Elde edilen filmlerin Yalıtkan-Metal faz geçiş özelliğine sahip olup olmadığı, faz geçiş sıcaklığı ve faz geçiş mertebesinin bir ifadesi olan; 25 °C'de Yalıtkan fazda sahip olduğu tabaka direnci (R_{sh-i}) ile, metalik fazda sahip olduğu tabaka direnci (R_{sh-m}) arasındaki oran $[(R_{sh-i})/(R_{sh-m})]$ incelenmiştir.

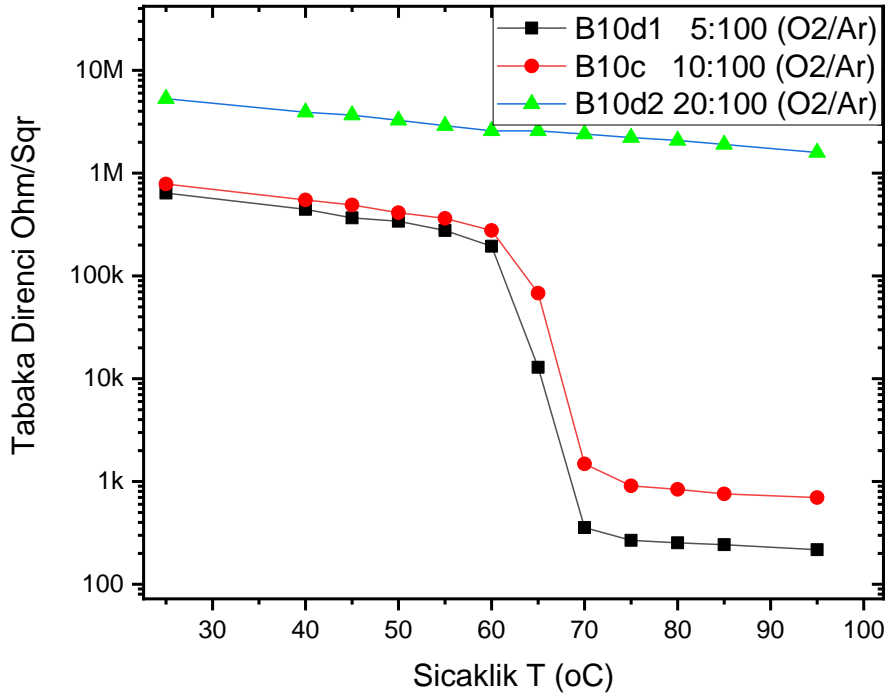
Şekil 4-8'de görüldüğü üzere her ikisi de 400 °C'de 60 dk süre ile tavllanmış olan B8-a ve B8-b örneklerinden VO₂ için beklenen faz geçiş özelliğini sadece B8-a



Şekil 4-8: B8a ve B8b örneklerine ait tabaka direnci ölçümleri

örneği göstermektedir. Faz geçişinin 60 °C civarında başladığı ve 70 °C'de tamamlanmış olduğu görülmektedir. B8-b ise oda sıcaklığında gösterdiği 100 Ω/sq tabaka direnci ile metalik bir karakterdedir ve faz geçişine sahip değildir. Bu iki örnek arasındaki temel fark tavlama atmosferleridir. B8-a örneğinde tavlama atmosferinde oksijen kaynağı olarak H₂O kullanılmıştır ancak B8-b sadece Ar akışı altında tavlansmıştır. Elektriksel ölçümlerde gözlemlenen ve sadece Ar içeren (oksijen bulunmayan) atmosferde gerçekleştirilen B8-b örneğine ait tavlama işleminde, VO₂ fazının oluşmadığını gösteren kanıtları destekleyen verilere XRD ölçümlerinde de rastlanmıştır. B8-a örneğinde meydana gelen elektriksel faz değişimiyle uyumlu olarak XRD sonuçları da VO₂ fazının varlığını göstermektedir. XRD ölçümleri sonraki bölümde tartışılmaktadır.

B10 örnekleri ise önceki bölümde aktarıldığı üzere oksijenin gaz fazında doğrudan Ar taşıyıcılığında tavlama atmosferine sunulduğu bir prosestir. Tavlama atmosferinde %5 oranında O₂ bulunan B10-d1 ve %10 O₂ bulunan B10-c örnekleri VO₂ için beklenen faz geçiş özelliğini göstermektedir. Ancak tavlama atmosferindeki O₂ oranının %20'ye çıktığı B10-d2 örneği elektriksel faz geçişi göstermemektedir (Şekil 4-9). B10-d1 ve B10-c örneklerinde gözlemlenen MIT ile uyumlu olarak, XRD sonuçları da bu örneklerdeki VO₂ fazının varlığını göstermektedir. XRD ölçümleri sonraki bölümde tartışılmaktadır.



Şekil 4-9: B10 kodlu VO₂ film büyütmesinden, farklı oksijen oranlarında tavllanmış örneğe ait sıcaklığa bağlı tabaka direnci ölçümleri

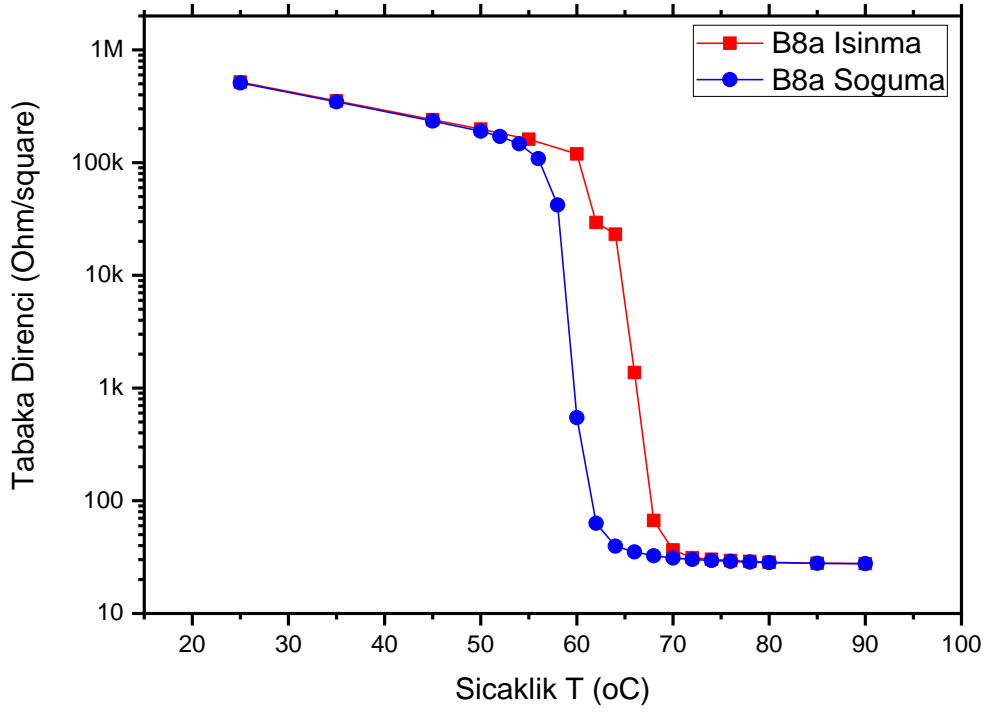
R_{sh} ölçüm sonuçları, Tablo 4-4'te gösterilmiştir.

Proses No	Örnek	Sıcaklığa Bağlı Tabaka Direnci Değişimi			Faz Geçişi
		Tabaka direnci @ 25 °C Ohm/□	Tabaka direnci @ 95 °C Ohm/□	R _{sh} - Değişim Mertebesi 25 °C – 95 °C	
1	B8-b	104	71	1.04	✘
2	B8-a	816x10 ³	52	15.7x10 ³	✓
3	B10-d1	639x10 ³	217	2.9x10 ³	✓
4	B10-c	784x10 ³	698	1.1x10 ³	✓
5	B10-d2	5.3x10 ⁶	1.6x10 ⁶	3.3	✘

Tablo 4-4: B8 ve B10 kodlu büyütmelelere ait farklı koşullarda tavllanmış örneklerin sıcaklığa bağlı tabaka direnci ölçümleri ve faz geçiş mertebeleri

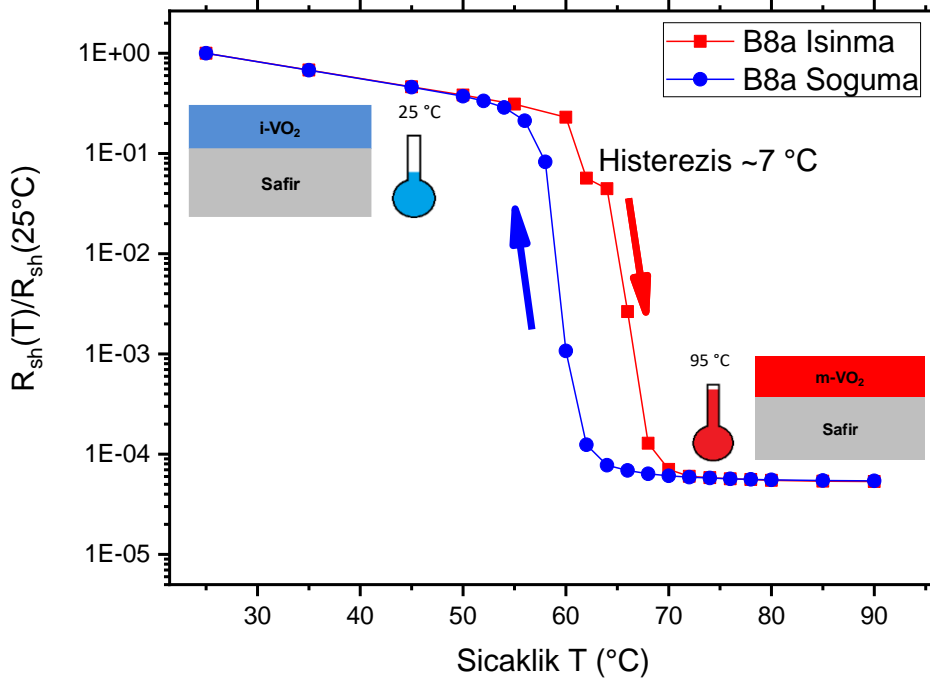
En yüksek faz geçiş mertebesine [(R_{sh-i})/(R_{sh-m})] sahip B8-a olduğu görülmüştür. Tez çalışmasının temel hedefi olan sıcaklık ile ayarlanabilir yapılar için yalıtkan ve metalik faz geçişi ile taşıyıcı yoğunluğu ve dolayısıyla optik özelliklerinde en yüksek değişim olan filmin kullanılması avantaj yaratacağı için, fotonik yapıların eldesinde bu örneğin kullanılmasına karar verilmiştir.

Bu nedenle B8-a örneğinin R_{sh} ölçümleri daha ısınma ve soğuma süreçlerindeki davranışı karakterize etmek amacıyla tekrarlanmıştır (Şekil 4-10).



Şekil 4-10: B8a örneğinin ısınma ve soğuma sürecinde sıcaklığa bağlı tabaka direnci ölçümü

Faz geçişinin normalizasyonu yapılarak literatür ile karşılaştırılabilir geçiş karakteristiği ve mertebesi ifadesi elde edilmiştir (Şekil 4-11).



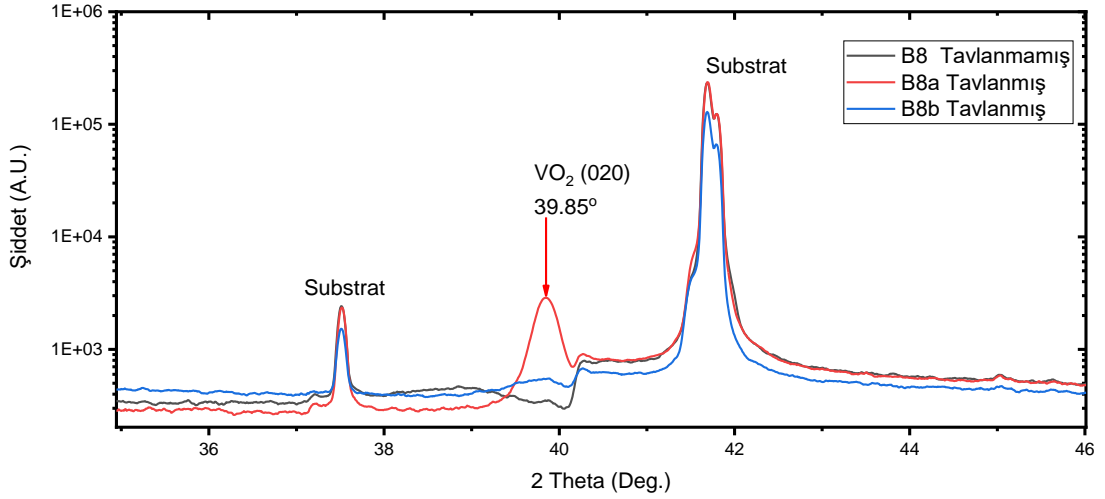
Şekil 4-11: B8a örneğinin normalize edilmiş, ısınma ve soğuma sürecinde sıcaklığa bağlı tabaka direnci değişimi.

B8-a örneğinin ısıtılırken yalıtkan fazdan metalik faza geçiş sıcaklığı $\sim 68^{\circ}C$ olarak ölçülmüştür. Soğutma döngüsünde ise $\sim 7^{\circ}C$ 'lik histerezis görülmektedir. Isıtma ve soğutma döngülerinde, tam yalıtkan ve tam metalik fazların tabaka dirençlerinin örtüştüğü görülmektedir. Bu da yalıtkan-metalik ve metalik-yalıtkan faz geçiş prosesinin tersinir olduğunu göstermektedir.

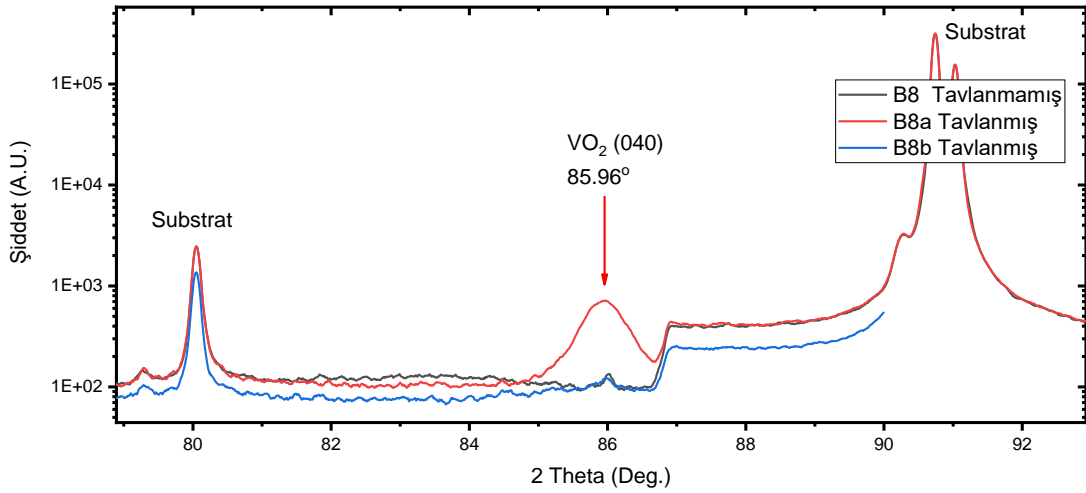
4.1.4. XRD Ölçümleri

Magnetron sıçratma yöntemi ile büyütülmüş filmlerin, kritallinitesinin ve oluşan vanadyum oksit formasyonlarının araştırılması için XRD ölçümleri yapıldı. Tavlama işlemi öncesi ve sonrasındaki formasyonları ve bu formasyonlardaki değişimleri inceleyebilmek için, doğrudan kaplama sonrası (as-deposited) ve tavllanmış örnekler ile ölçümler tekrarlanmıştır. Bu ölçümler tavlama işleminin örnekler üzerindeki etkisini gösterdiği gibi ayrıca tavlama parametrelerindeki farklılıkların da

etkisini inceleme fırsatı sunmaktadır. X ışını kırınım ölçümlerinde Bakır-K α (0.154 nm) ışınması kullanılmıştır.



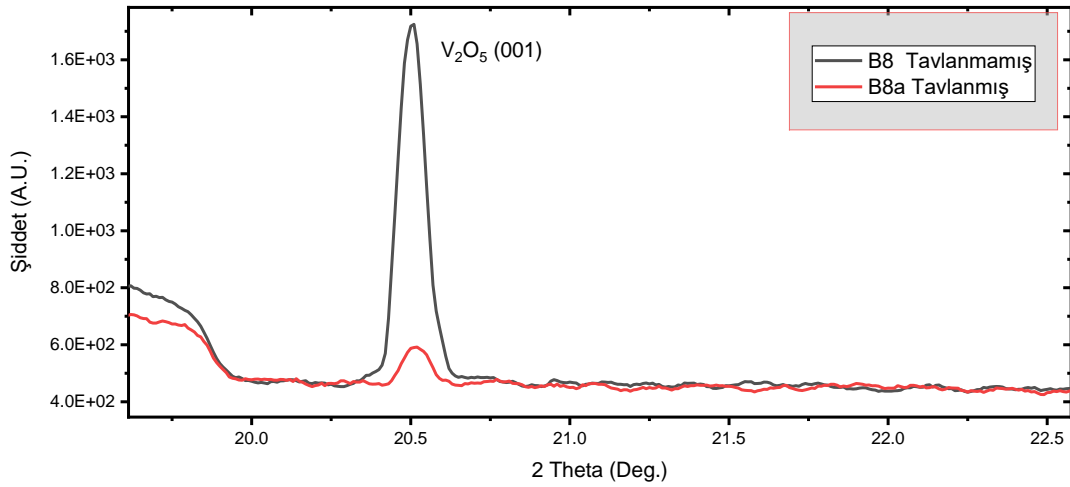
Şekil 4-12: B8, B8a ve B8b örneklerine ait XRD spektrumu



Şekil 4-13: B8, B8a ve B8b örneklerine ait XRD spektrumu

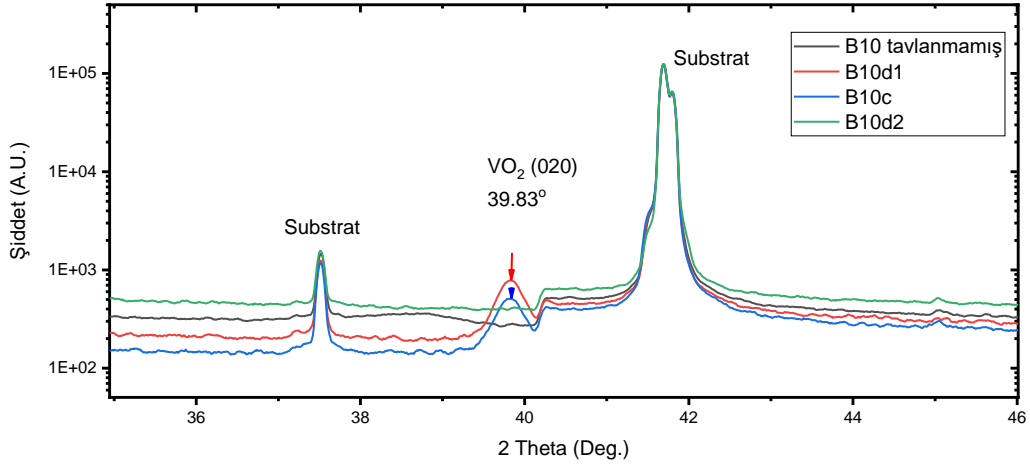
B8 kodlu örnek setinin XRD spektrumu incelendiğinde (Şekil 4-12 ve Şekil 4-13), ~39.9°'de monoklinik- VO₂ (020) düzlemine ait tepenin sadece (H₂O_{buhar} + Ar) atmosferinde tavlammış B8a örneğinde oluştuğu ancak tavlammamış B8 örneğinde ve su buharı içermeyen Ar atmosferinde tavlammış B8b örneğinde bu fazın

oluşmadığı görülmektedir. Aynı kristal düzleminin (020), d örgü sabiti kadar ötelenmiş düzlemindeki kırınımı $\sim 86^\circ$ yine B8a örneğine ait XRD spektrumunda gözlenebilmektedir. Bu iki tepe, B8a örneğindeki kristalize olmuş VO_2 fazının tavlama işlemi ile oluştuğunu göstermektedir. B8a ile aynı sıcaklık ve süre ile tavlanan B8b örneğinde VO_2 fazının oluşmamış olması, tavlama atmosferlerindeki farklılıktan kaynaklanmaktadır.

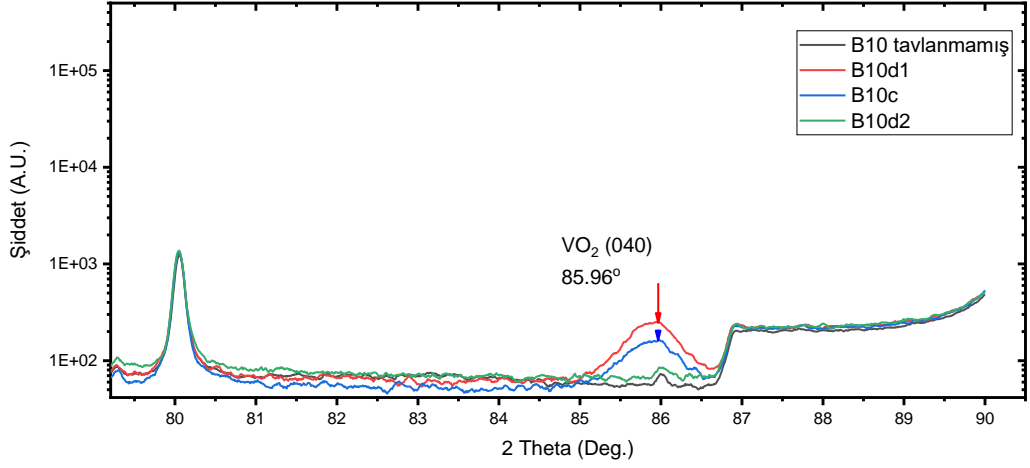


Şekil 4-14: B8 örneğinde V_2O_5 'in, tavlama işlemi sonrasında B8a'da indirgendiği için pik şiddeti düşmüştür.

B8 (tavlanmamış) ve B8a (tavlanmış) örneklerinin XRD spektrumları karşılaştırıldığında 20.5° 'de, V_2O_5 fazının (001) düzlemine ait tepe görülmektedir (Şekil 4-14). Tavlama sonrasında B8a örneğinde bu tepenin şiddetinin azaldığı görülmektedir. Şiddetteki bu zayıflama V_2O_5 fazının azaldığını göstermektedir. Bu azalmaya karşıt olarak B8a örneğinde VO_2 fazının oluştuğu görülmüştür. Bu karşıt süreç B8 örneğinde V_2O_5 fazının indirgenerek VO_2 fazına dönüştüğünü göstermektedir.



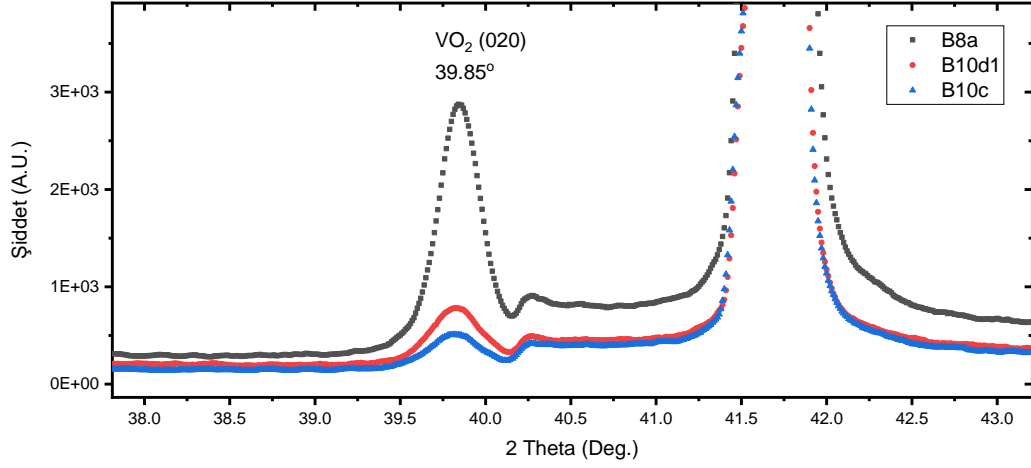
Şekil 4-15: B10, B10d1, B10c ve B10d2 XRD ölçümleri



Şekil 4-16: B10, B10d1, B10c ve B10d2 XRD ölçümleri

B10 (tavlanmamış) ve farklı oranlarda oksijen içeren argon atmosferinde tavllanmış B10d1, B10c ve B10d2 örneklerine ait XRD verileri incelendiğinde (Şekil 4-15, Şekil 4-16); tavlanmamış B10 örneğinde ve tavlama atmosferinde O₂/Ar oranı 20:100 olan B10d2 örneğinde VO₂ (020) ait tepelerin olmadığı başka bir ifade ile VO₂ fazının oluşmamış olduğu görülmüştür. Tavlama atmosferinde O₂/Ar oranı sırasıyla 5:100 ve 10:100 olan B10d1 ve B10c örneklerinde, B8a örneğine ait XRD spektrumunda da görülen 39.9° ve ~86.0°deki tepeler mevcuttur. Bu veriler B10d1 ve B10c örneklerinde de B8a örneğinde olduğu gibi VO₂ fazının tavlama ile oluştuğuna ve

tavlama atmosferindeki oksijen oranının da VO₂ fazının oluşumunda etkili olduğunu göstermektedir.



Şekil 4-17: Faz geçişine sahip B8a, B10d1 ve B10c örneklerine ait üst üste bindirilmiş XRD ölçümü.

Bölüm 4.1.3'te sunulmuş olan elektriksel ölçümlerden elde edilen verilerle 68 °C'de MIT geçişe sahip olduğu gösterilmiş olan B8a, B10d1 ve B10c örneklerinin XRD spektrumu da bu filmlerin VO₂ fazına sahip olduklarını göstermiştir. Bu üç filmin 39.9°'deki tepe şiddet değerleri karşılaştırılarak filmlerdeki VO₂ kristalitesi hakkında karşılaştırma yapılabilir (Şekil 4-17). Bu durumda kristalinite açısından sıralandığında bu sıranın B8a, B10d ve B10c olacaktır. Bu sonuç, önceki bölümde gösterilmiş aynı örneklerle ait olan elektriksel faz geçiş mertebeleri için (Tablo 4-4) olan sıralamayla da uyumludur.

$$L = \frac{K\lambda}{B(2\theta) \cos \theta}$$

Denklem 4.1

Şekil 4-17'deki XRD spektrumlarından elde edilen veriler ve Scherer formülünden faydalanılarak B8a, B10d1 ve B10c örnekleri için kristalit büyüklükleri hesaplanmıştır.

Burada,

K, Scherer sabiti. Burada 0.91 alınmıştır.

λ , $\text{CuK}\alpha$ X-ışınımının dalga boyu 0.154nm'dir.

B(2 θ), XRD tepesinin yarı şiddetindeki genişlik değerleri Tablo 4-5'te verilmiştir.

Örnek	B(2 θ) (radyan)
B8a	5.096×10^{-3}
B10d1	5.969×10^{-3}
B10c	6.178×10^{-3}

Tablo 4-5: XRD yarışiddet genişlikleri

Bragg açısı tepe değeri üç örnek için de 39.85°'dir.

Yapılan hesaplama sonucunda örneklerdeki ortalama kristalit büyüklüğü Tablo 4-6'da verilmiştir.

Örnek	L (ortalama kristalit büyüklüğü)
B8a	35.8 nm
B10d1	30.6 nm
B10c	29.5 nm

Tablo 4-6: Hesaplanan kristalit boyutları

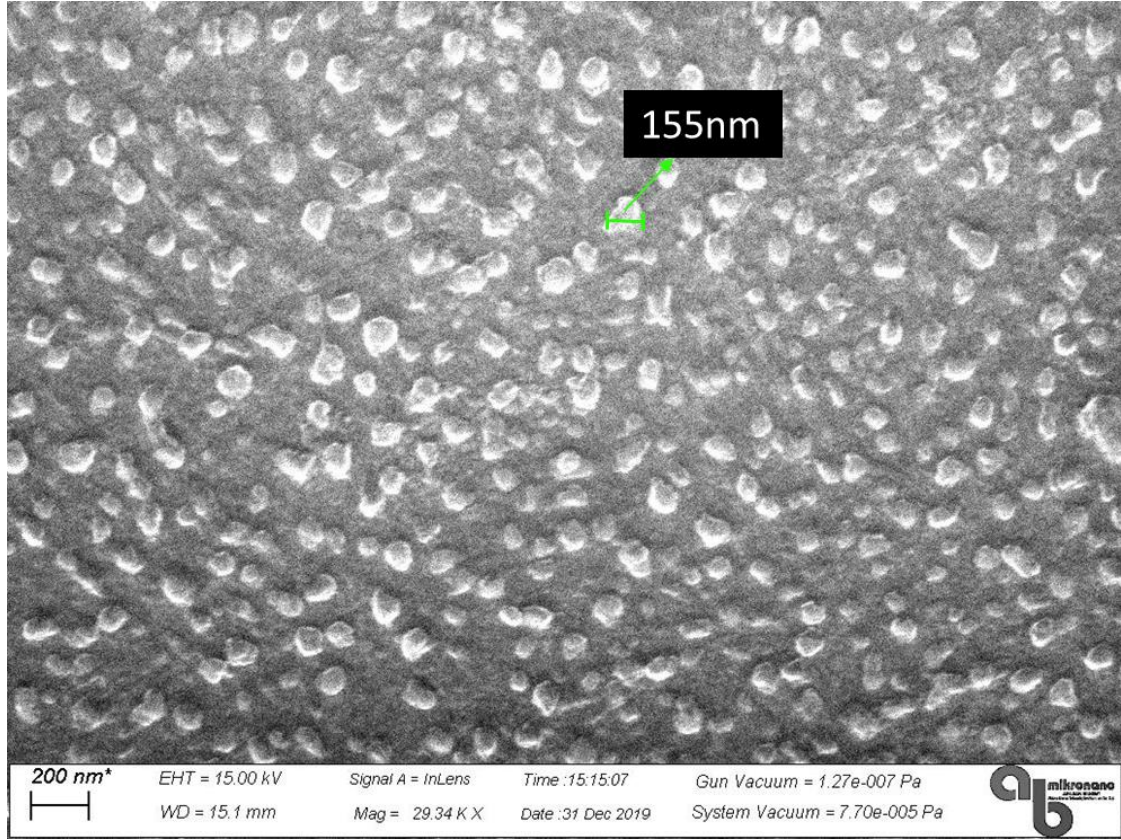
XRD analizi sonucunda, örneklerin sıcaklığa bağlı tabaka direnci ölçümleri ile elde edilen MIT faz geçiş karakteristikleri ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Tavlama işleminin kristaliniteyi artırdığı ancak VO₂ fazını elde edebilmek için tavlama atmosferinin de çok temel bir proses parametresi olduğu gösterilmiştir. Oksijen yokluğu ve oksijen fazlalığı gibi iki uç durumda da VO₂ elde edilememiştir.

4.1.5. SEM Ölçümleri

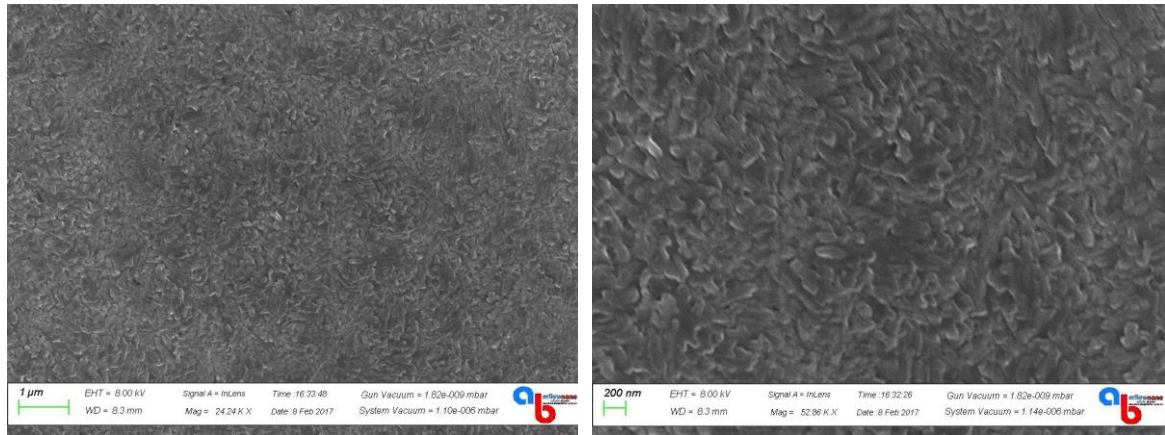
RF Magnetron sıçrama yöntemi ile büyütüldükten sonra atmosferik tip fırın kullanılarak tavllanmış örneklerin yüzey morfolojilerini incelemek, kristal grain yapılanmaları arasındaki farklılıkları gözlemleyebilmek için SEM yöntemine başvurulmuştur. İnceleme sırasında karşılaşılan temel zorluklar olmuştur. Bu temel zorluklardan bir tanesi inceleme sırasında örneklerin yüklenmesi ve SEM görüntüsünün keskinliğinin kaybolmasıdır. Yan etki olarak odaklanma problemini de beraberinde getirmektedir. Bu tip yüklenme problemleri yalıtkan yüzeye sahip örneklerde meydana gelir. Bu problemin üstesinde gelmek için incelenmek istenen örnek yüzeyi iletken bir malzeme ile kaplanabilir. Temel olarak başvuru yöntemlerinden biri yüzeyin altın kaplanmasıdır, diğer bir seçenek ise iletken bir polyanilin bileşiği olan "AquaSAVE (Mitsubishi Rayon Co.)" gibi iletken bir polimer ile yüzeyin kaplanmasıdır. Ne yazık ki bu kaplamalar da yüzeyde kendine has topografik etkiler getirmektedir. Bu nedenle her iki yöntem de tez çalışmasının konusu olan VO_x film yüzeyinin SEM incelemeleri açısından uygun değildir.

SEM incelemeleri sırasında karşılaşılan diğer bir zorluk ise örnek yüzeyinin pürüzlü yapısının elektron saçılmasını oldukça artırarak odaklanmayı oldukça zorlaştırıyor olmasıdır.

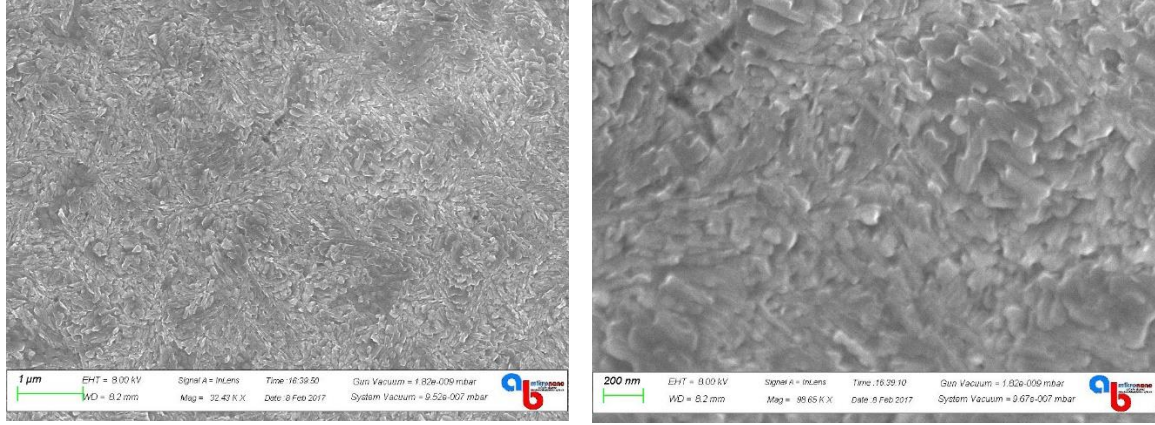
Her iki zorluk da örneklerin yüzey yapısını görüntülemeye uygun hızlandırma gerilimleri ve şiddet ayarlarının yapılması ile aşılmıştır. Örneklerin oda sıcaklıklarındaki iletkenlikleri ve yüzey morfolojileri farklı olduğu için görüntülerde parlaklık farklılıkları ve pozlama sırasındaki yüklenmeden dolayı oluşan bulanıklaşmalar görülmektedir.



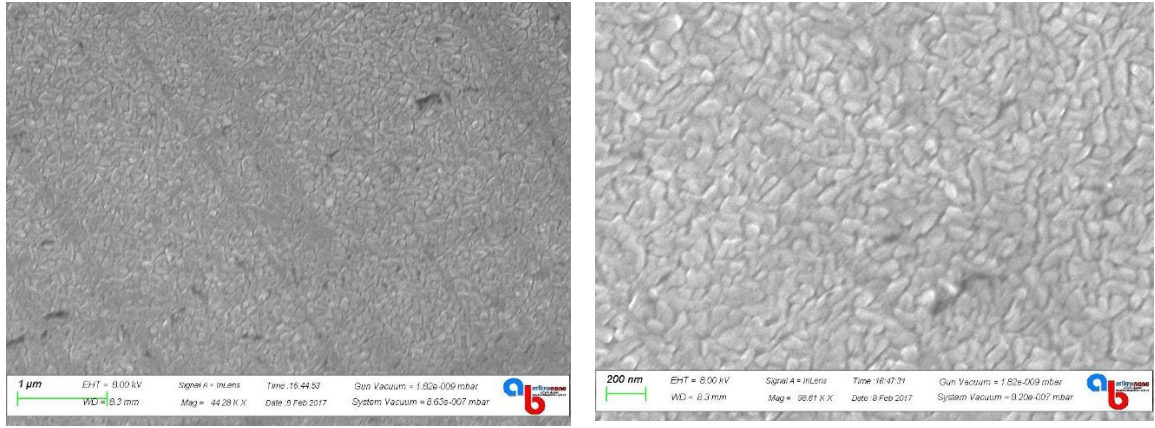
Şekil 4-18: B8a örneğine ait SEM görüntüsü



Şekil 4-19: B10d1 örneğine ait SEM görüntüsü



Şekil 4-20: B10c örneğine ait SEM görüntüsü

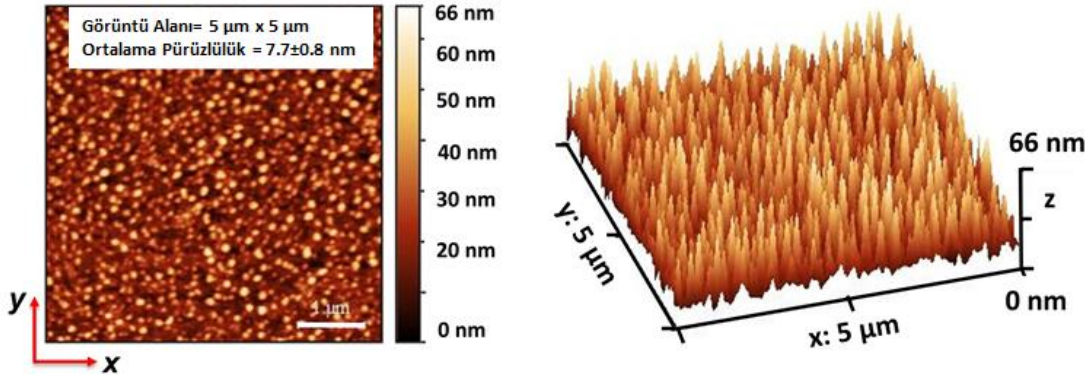


Şekil 4-21: B10d2 örneğine ait SEM görüntüsü

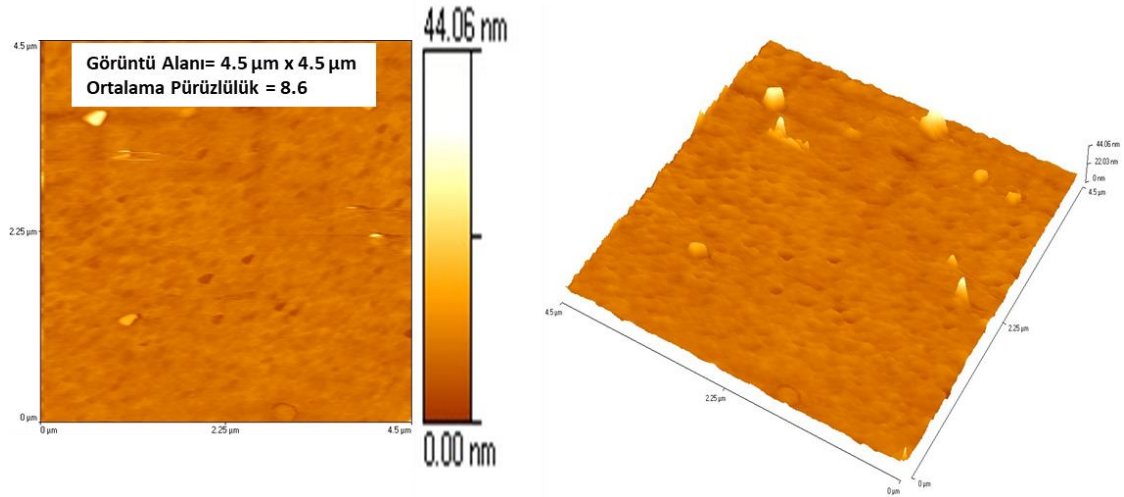
SEM görüntüleri, elektriksel ölçümler, XRD analizlerinden çıkartılan sonuçlar çerçevesinde incelendiğinde en yüksek elektriksel direnç değişim mertebesine sahip B8a örneğinin yüzey morfolojisinin diğer tüm örneklerden farklı olduğu görülmektedir. ~150 nm mertebesindeki grain sınırlarının çok açık şekilde görülebildiği B8a örneği için XRD ölçümlerinde elde edilen ~ 36 nm olarak elde edilen kristalit boyutu ele alındığında, grainlerin birden fazla kristalitten oluştuğu yorumu yapılabilir. Bu tip bir yapı metaloksitler için tipik kabul edilebilir. Diğer örneklerden elektriksel faz geçiş karakteristiği görülen B10d1 ve B10c örneklerinin yüzey morfolojisinin birbirine oldukça benzediği ve çalı tipi grainlerin oluşmuş olduğu görülmektedir. B10 kodlu büyümeye ait örneklerden en yüksek oksijen oranına sahip atmosferde tavlanan ve elektriksel faz geçişi göstermeyen B10d2 örneğinin

yüzey morfolojisinin aynı büyütmeyle ait ve daha düşük oksijen oranına sahip atmosferde tavlanan B10d1 ve B10c örneklerinden farklı olduğu görülebilmektedir. Diğer örneklerden farklı olarak B10d2 örneğinde yüzeyde görülen birbirine paralel uzanan çizgiler, filmdeki stresin bir kanıtı olarak değerlendirilebilir.

4.1.6. AFM Ölçümleri



Şekil 4-22: B8a örneğine ait AFM görüntüsü



Şekil 4-23: B8b örneğine ait AFM görüntüsü

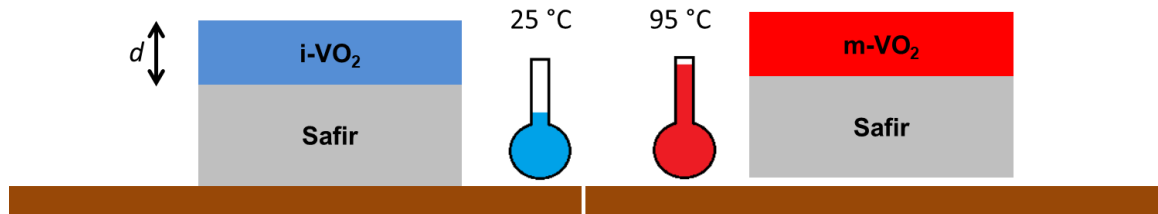
Aynı film büyütme prosesine ait B8a ve B8b örneklerinin topografisinin birbirinden oldukça farklı olduğu, sadece Ar atmosferinde tavlanan B8b örneğinde grain oluşumunun gözlenemediği, bu örnek için kristal VO₂ oluşumuna dair kanıt içermeyen XRD analizleri ile eşleştirildiğinde filmlerde kristal oluşumunu domine

eden süreçlerin aynı zamanda grain oluşumunu da etkelidiği yorumu yapılabilir. B8a örneği için grainlerin yüzeye homojen dağıldığı en fazla ~ 70 nm civarına çıkan yükseklikteki grainlerin yüzeye düzgün dağılımının AFM ölçümünde ortalama pürüzlülüğü azaltacak şekilde etkide bulunduğu görülmektedir.

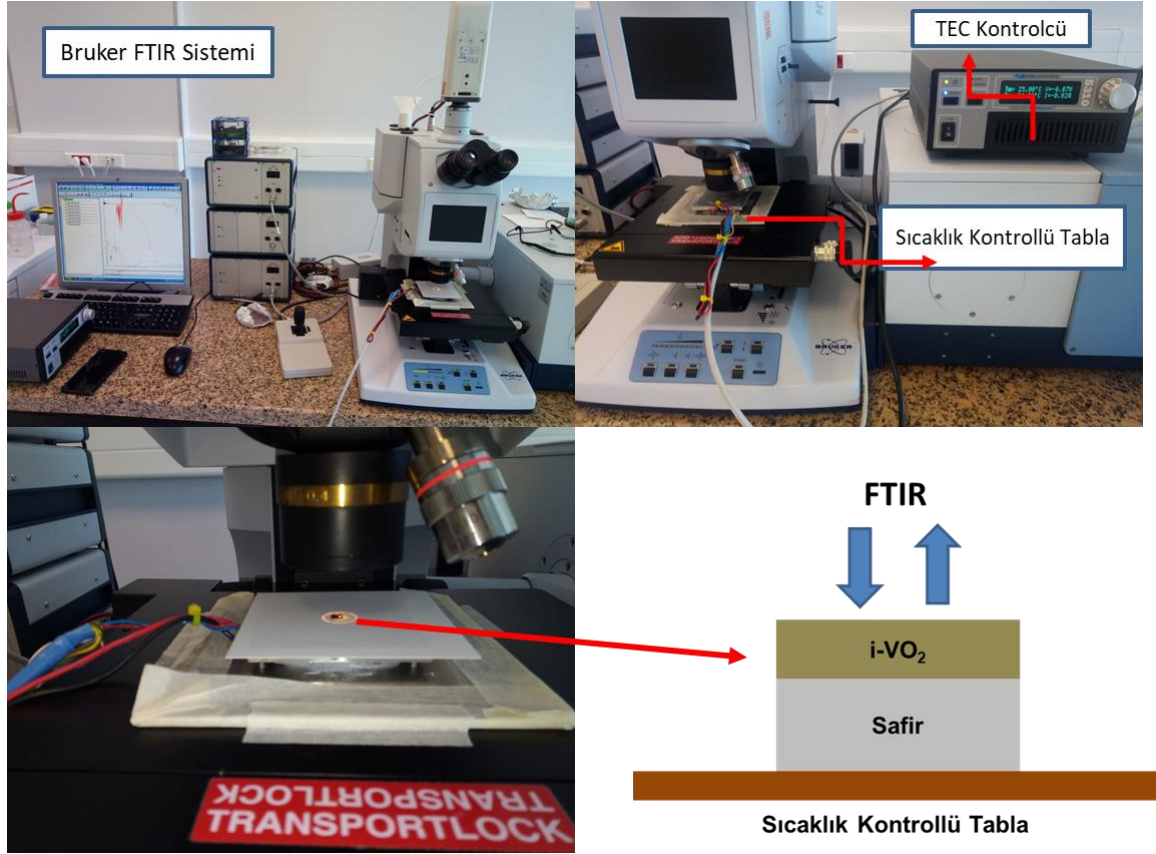
4.2. Vanadyum Dioksit Yapıların FTIR Ölçümleri, Optik Modellenmesi ve Optik Parametrelerinin Çıkartılması

Önceki bölümlerde aktarıldığı üzere, tez çalışmasında sıçratma yöntemi ile büyütülen ve tavlama yöntemi ile kristal kalitesi iyileştirilerek elde vanadyum dioksit filmlerin yalıtkan-metalik faz geçiş özellikleri öncelikli olarak sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimleri üzerinden incelenmişti. Bu filmlerin tavlama koşullarına bağlı olarak farklı faz geçiş mertebelerine sahip oldukları görülmüştü.

Çalışmanın bu aşamasında, elde edilen filmlerin optik özelliklerinin incelenmesi için FTIR ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler için kullanılan düzener Şekil 4-25'de görülmektedir. Bruker Hyperion 2000 IR mikroskop ve sıvı nitrojen ile soğutulan civa kadmiyum tellürid mid-IR detektörlü Burker Vertex 70v spektrometre kullanılarak yapılan sıcaklığa bağlı FTIR ölçümlerinde, elektriksel direnç ölçümlerinin sıcaklığa bağlı yapılmasında faydalanılan TECve Arrayo marka TEC kontrolcü kullanılmıştır. Sıcaklık kontrollü tablanın tasarımı, örneklerin yansıtıcılık ölçümlerinin yapılmasına olanak tanımıştır. Örnek yüzeyinden yansıyan ışık numerik açıklığı 0.4 ve büyütme katsayısı 15x olan objektif ile toplanmıştır. Ölçümler öncesi optik olarak kalın altın kaplı safir örnek üzerinden kalibrasyon yapılmıştır. Sıcaklığa bağlı ölçümlerde, her bir sıcaklık artışı veya düşüşünden sonra ısıl dengenin oluşması için 60 s beklenmiştir.



Şekil 4-24: Tam yalıtkan faz ve tam metalik faz sıcaklığında VO₂ film için şematikler.



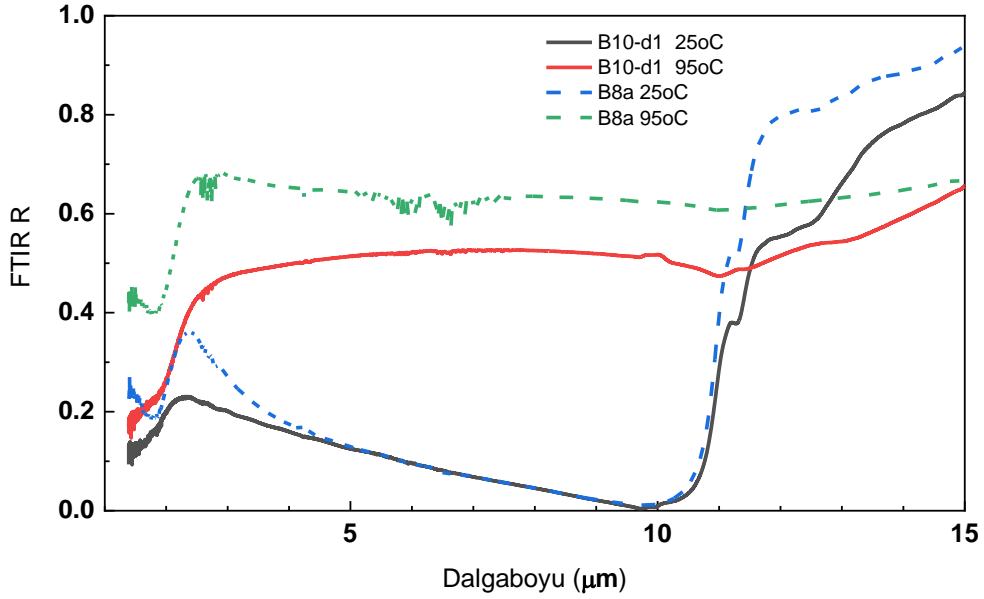
Şekil 4-25: Sıcaklığa bağlı FTIR ölçümleri için kurulan deney düzeneği

Vanadyum dioksitin optik özelliklerinde meydana gelen değişim, yalıtkan fazdan metalik faza geçişi ile ilgilidir. Faz geçişimi ile malzemede meydana gelen taşıyıcı yoğunluğundaki artış optik özelliklerini orantılı olarak etkileyecektir. Bu nedenle yaklaşık 68 °C'de meydana gelen faz geçişi ile elektriksel direnç değişimi en yüksek olan malzemenin optik özelliklerindeki değişimin de en yüksek olması beklenir. Sıcaklık ile optik özellikleri ayarlanabilen fotonik yapıların oluşturulmasında kullanıma en elverişli malzeme de, faz geçişi ile birlikte optik özellikleri en fazla değişen olacaktır. Bu yaklaşım ile elektriksel iletkenlikteki değişimi en yüksek olan B8a örneğinin, optik özellikleri en fazla değişen malzeme olması beklenmelidir. Bu yaklaşımın doğruluğunu göstermek için ise faz geçişine sahip olduğu elektriksel ölçümler ile gösterilmiş bir diğer örnek olan B10-d1 örneğinin FTIR ölçümleri karşılaştırma amaçlı kullanılabilir.

Bu yaklaşım ile öncelikle B8a ve B10-d1 örneklerinin 25 °C'de ve 95 °C'de FTIR yansıtıcılık ölçümleri yapılmıştır. Şekil 4-26'de görüleceği üzere elektriksel direnç

değerindeki değişimi yüksek olan B8a örneğinin yansıtıcılığındaki değişim, beklendiği gibi elektriksel direnç değerindeki değişim B8a'ya göre düşük olan B10-d1'in yansıtıcılığındaki değişimden daha fazladır.

Her iki örneğin de yalıtkan-metal faz geçişi, FTIR ölçümleri ile açıkça görülebilmektedir.

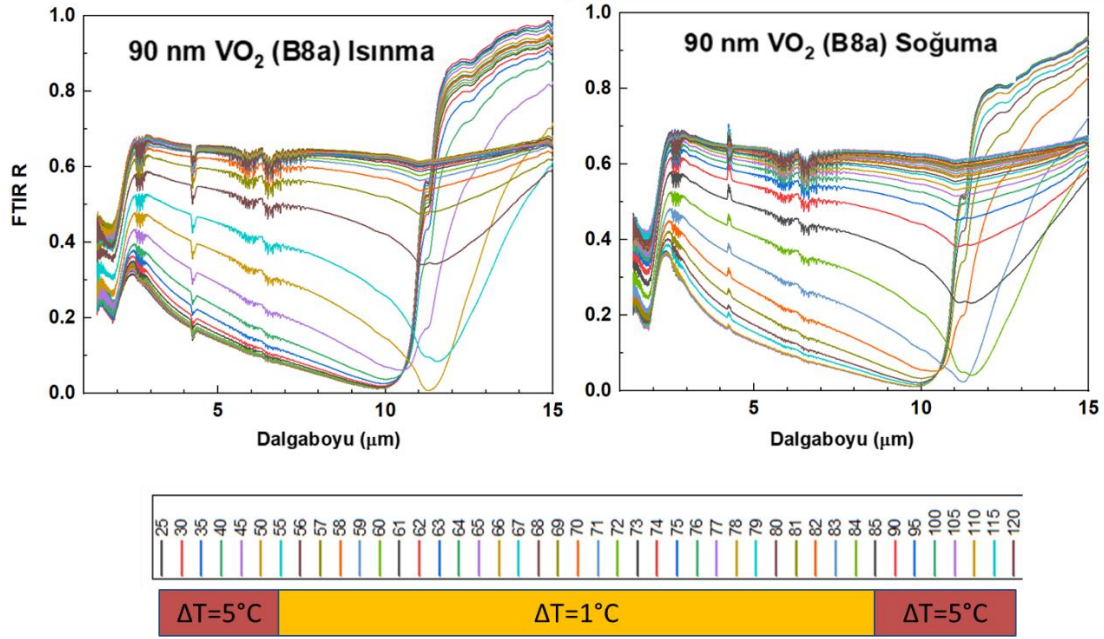


Şekil 4-26: B8a ve B10-d1 örneklerinin yalıtkan ve metalik fazlarının FTIR spektrumlarının karşılaştırılması

Her iki örnek ile yapılan ölçüm sonuçları, sadece faz geçişinin değil aynı zamanda geçiş mertebesinin gösterilebiliyor olduğunu ifade etmiştir.

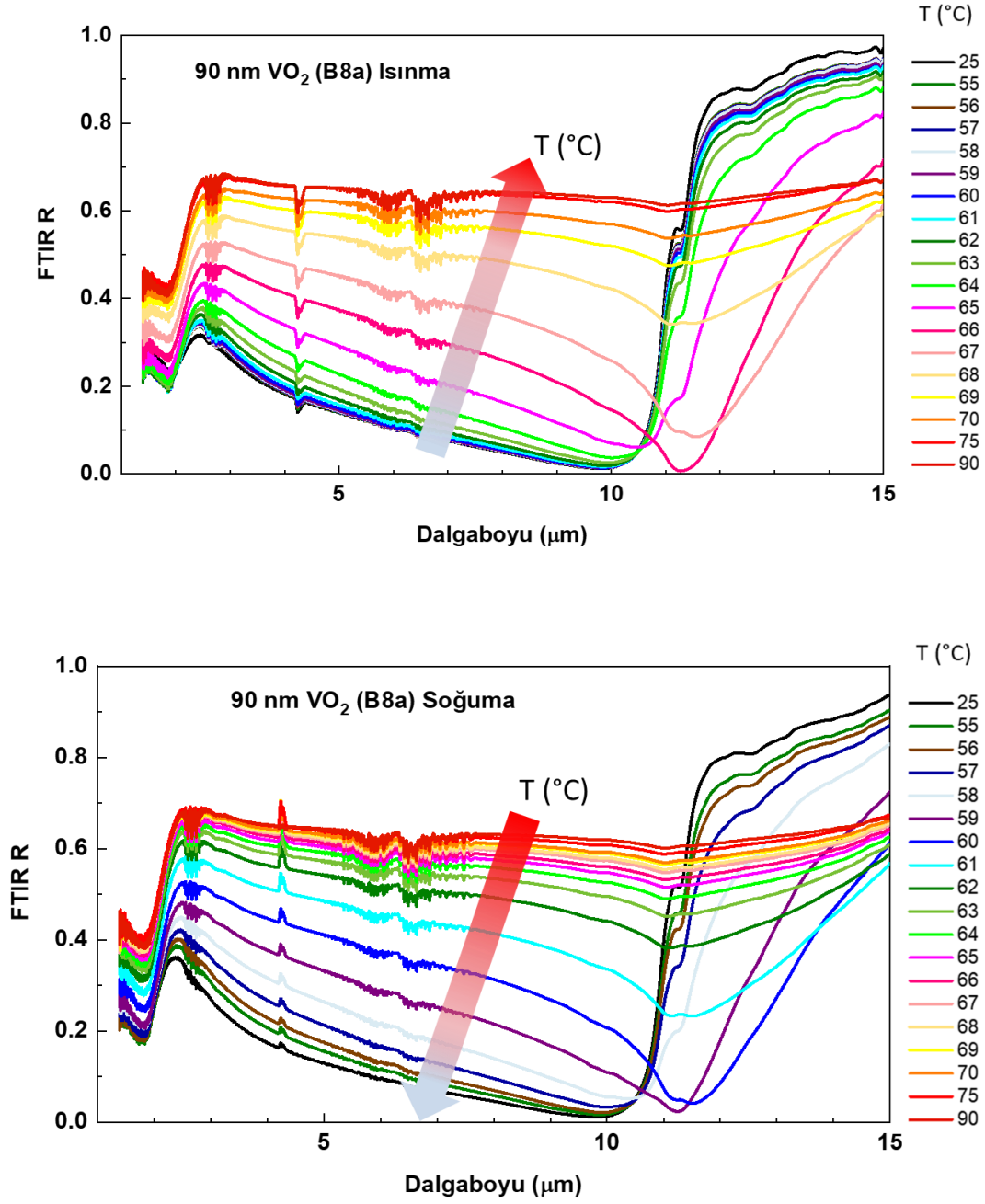
B8a örneğinin sıcaklığa bağlı olarak optik özelliklerindeki değişimin, faz geçişinin olduğu bölge de dahil olmak üzere ayrıntılı incelenebilmesi için sıcaklığa bağlı FTIR ölçümü tekrarlanmıştır (Şekil 4-27). Malzemenin faz geçiş bölgesinin incelenmesi aynı zamanda faz geçişi sürecinde etkin olan mekanizmaların ve bunları optik etkileri hakkında bilgi elde etmek için de önemlidir. Bu ölçümde 25 - 55 °C arası 5 °C'lik aralıklarla, 55 - 85 °C arası 1°C'lik aralıklarla, 85 - 120 °C arası 5 °C'lik aralıklarla taranmıştır. Ölçümler hem ısınma sürecinde hem de soğuma sürecinde alınmıştır. Grafikten de görülebileceği üzere ısınma ile faz geçiş süreci 62 °C civarında başlamakta ve 72 °C civarında çok büyük ölçüde tamamlanmış

olmaktadır. Bu sıcaklıktan sonraki artışlarda, optik özelliklerde büyük oranda bir değişim olmadığı görülmüştür. Bu nedenle deneysel süreçlerin sonraki aşamalarında 90 °C faz geçişinin tamamladığı üst sıcaklık sınırı olarak ele alınmıştır. Soğuma sürecinde ise elektriksel direnç ölçümlerinde görülen histerezis davranışının devam ettiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4-27: B8a örneğinin ayrıntılı sıcaklığa bağlı FTIR yansıtıcılık ölçüm sonuçları

Grafiklerdeki ölçüm sıcaklığı sayısı azaltılarak yapılan sadeleştirme ile elde edilen grafiklerde (Şekil 4-28) malzemenin davranışı daha net görülebilmektedir.



Şekil 4-28: B8a FTIR yansıtıcılık ölçümü, sıcaklık artırım ve düşürme basamakları sadeleştirilmiş versiyonu.

FTIR ölçümlerinden faydalanılarak malzemenin optik özelliklerinin belirlenebilmesi için simülasyon çalışmaları yapılmıştır.

Transfer Matrix Methodu (TMM) çok katmanlı yansıtıcı yüzeylerin simüle edilmesinde kullanılmıştır. Bu yaklaşımda toplam elektromanyetik durum, her bir

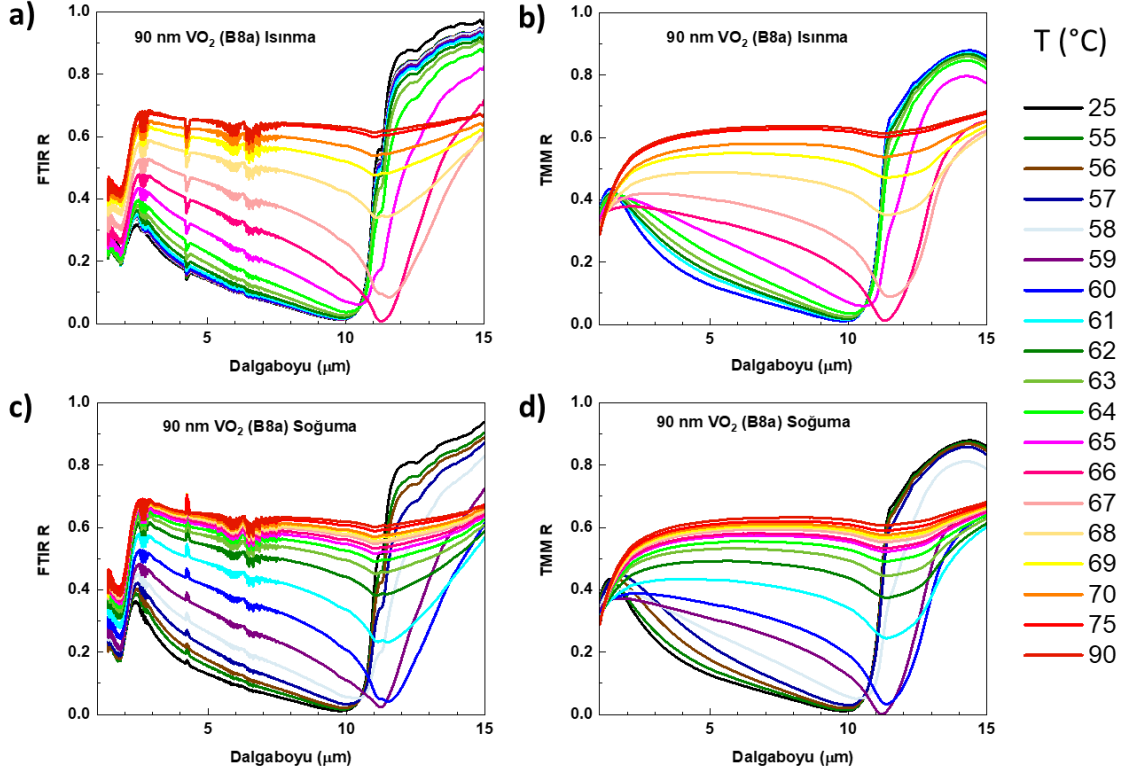
tabakadan yansıyan ve tabakada ileri yönde hareket eden dalganın süper pozisyonu olarak ele alınır. Her bir tabaka için transfer matriksinin üstü üste bindirilmesi ile tüm sistem için spektral geçirgenlik (T) ve spektral yansıtıcılık (R) elde edilebilir [54]. TMM simülasyon çalışmalarında Koçer ve arkadaşları tarafından geliştirilmiş matematiksel modeller kullanılmıştır [55]. Vanadyum dioksitin faz geçişi, yalıtkan ve metalik fazların iç içe bulunduğu ve sıcaklık artışı boyunca, yalıtkan faz tarafından çevrelenmiş metalik bölgelerin boyutunun büyüdüğü ve şeklinin değiştiği bir süreci içerir. Bu kademeli değişim, vanadyum dioksitin elektriksel özelliklerindeki değişimi etkilediği gibi optik özelliklerini de belirler. Kademeli değişim sürecinde metalik faza geçmiş olan adacıkların oransal olarak hacminin yanısıra, boyut ve şekillerindeki değişim de malzemenin optik özelliklerinin faz geçiş bölgesinde doğal bir metamateryal olarak davranmasına neden olur. Faz geçiş bölgesindeki optik özelliklerin incelenmesinde bu etkinin de hesaba katılabilmesi için EMT, TMM ile birlikte kullanılmıştır. EMT için önerilen yaklaşımlardan daha basit olan Looyenga karışım kuralı benimsenmiştir [54-57].

$\varepsilon=N^2=(n+iK)^2$	Karmaşık dielektrik sabiti	Denklem 4.2
$\varepsilon_{ins} : (VO_2 \text{ Tam Yalıtkan Faz})$	Yalıtkan faz karmaşık bağıl dielektrik sabiti	
$\varepsilon_{met} : (VO_2 \text{ Tam Metalik Faz})$	Metalik faz karmaşık bağıl dielektrik sabiti	
$R_{TMM}(T, \lambda, \varepsilon_{eff}(T, \lambda)) \approx R_{FTIR}(T, \lambda)$	Yansıtıcılık	Denklem 4.3
$\varepsilon_{eff}^{s(T)}(T, \lambda) = [(1 - f(T))\varepsilon_{ins}^{s(T)}(\lambda)] + [f(T)\varepsilon_{met}^{s(T)}(\lambda)]$	Efektif bağıl dielektrik sabiti	Denklem 4.4

$0 \leq f(T) \leq 1$	Sıcaklığa bağlı hacimsel oran sabiti	
$-1 \leq s(T) \leq 1$	Sıcaklığa bağlı şekil sabiti	
$N(T, \lambda) = (\varepsilon_{eff}(T, \lambda))^{0.5} = n(T, \lambda) + i.K(T, \lambda)$	Karmaşık kırıcılık indisi	Denklem 4.5

Sıcaklığa bağlı yansıtıcılık spektrumu simülasyonları (R_{TMM}) ile, FTIR ile ölçülen yansıtıcılık spektrumunun (R_{FTIR}) eşleştirilmesinde (Denklem 4.3) ve (Denklem 4.4) ile ifade edilen temel parametre, $\epsilon_{eff}(T, \lambda)$ efektif karmaşık bağıl dielektrik geçirgenlik sabitidir. Bu parametre sıcaklığa bağlı olarak metalik faza geçen adacıkların toplam malzeme içindeki hacimsel oranının, büyüklük ve şekil etkilerini simülasyona yansıtarak, optik parametrelerin faz geçiş bölgesinde çıkartılmasını sağlamaktadır. $f(T)$ sıcaklığa bağlı olarak metalik faza geçmiş adacıkların toplam malzeme içindeki oranını vermektedir ve değeri $0 \leq f(T) \leq 1$ şeklinde tanımlıdır. $s(T)$ ise metalik faza geçmiş adacıkların şekilsel etkisini denkleme yansıtan parametredir ve alabileceği değer $-1 \leq s(T) \leq 1$ şeklinde tanımlıdır.

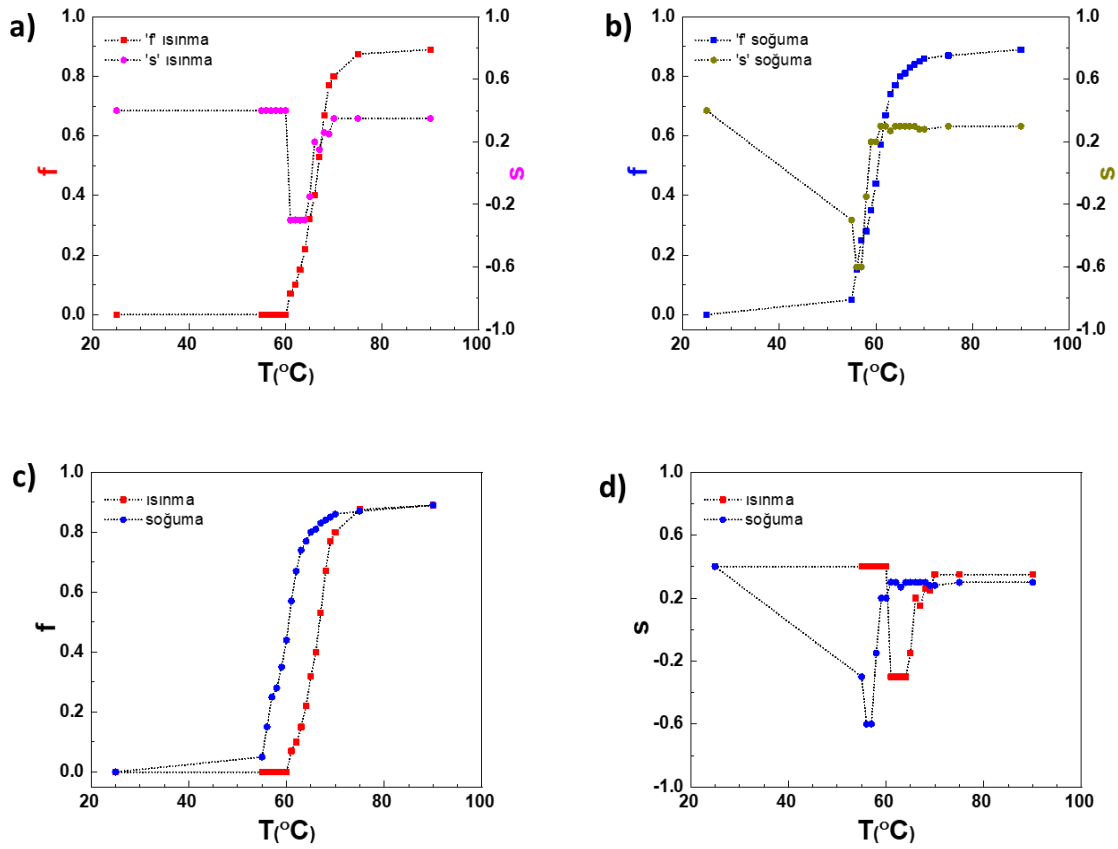
B8a örneğinin FTIR ölçümlerinden faydalanılarak yapılan simülasyonlar için şu yol izlenmiştir. Malzemenin tam metalik faz karmaşık bağıl dielektrik geçirgenlik sabiti (ϵ_{met}) ve tam yalıtkan faz karmaşık bağıl dielektrik geçirgenlik sabiti (ϵ_{ins}) için literatürdeki spektro ellipsometrik veri kullanılmıştır. $\epsilon_{ins}(\lambda)$ için $f(T)=0$ ve $\epsilon_{met}(\lambda)$ için $f(T)=1$ olarak ele alınmıştır. Geçiş bölgesinin karmaşık bağıl kırıcılık indisi sıcaklığa ve dalgaboyuna bağlı olarak ($N(T, \lambda)$) bulunmak ve buna bağlı olarak da n (reel) kırılma indisi ile, K (imajiner) kırılma indisi gibi optik parametreleri çıkartılmak istendiğinde Denklem 4.5'ten faydalanılabilir. Denklem 4.3 ile elde edilen R_{TMM} grafiklerinin, deneysel olarak elde edilen R_{FTIR} grafikleri ile örtüşmesi için ilgili sıcaklığa ait hesaplamalardaki $f(T)$ ve $s(T)$ parametreleri ayarlanmıştır. Şekil 4-29 a) ve c)'de gösterilen ısınma ve soğuma sürecindeki örneğin spektral yansıtıcılık (R_{FTIR}) ölçümleri ile bu ölçümlerin simülasyonu olan ve Şekil 4-29 b) ve d)'de gösterilen grafiklerin oldukça uyumlu olduğu görülmüştür.



Şekil 4-29: a) ve c) B8a örneğine ait ısınma ve soğuma sürecindeki FTIR yansıtıcılık ölçümleri, b) ve d) ise bu ölçümlere ait TMM yansıtıcılık simülasyon sonuçlarıdır.

Bu uyuşum için ayarlanan $f(T)$ ve $s(T)$ parametrelerinin ısınma ve soğuma sürecindeki değişimleri Şekil 4-30 a) ve b)'de gösterilmiştir. $f(T)$ ve $s(T)$ için ısınma ve soğuma sürecindeki davranışı incelemek için Şekil 4-30 c) ve d)'de gösterilmiş olan grafikler çizdirilmiştir. Her iki parametre için sıcaklığa bağlı aldıkları değerler, elektriksel ölçümlerde elde edilen tabaka direnci değişiminde de görüldüğü üzere ısınma ve soğuma süreçlerinde histerezis olduğu görülmektedir. $f(T)$ için faz geçişi bölgesinde sıcaklığın artışına bağlı olarak sürekli bir artma veya düşüşüne bağlı olarak sürekli bir azalma trendi gösterdiği görülmektedir. $f(T)$ malzemenin içindeki toplam metalik fazın hacimsel oranını verdiği için bu trend, sıcaklığın artışı ile genişleyen metalik bölgelerin oranının artacağı, düşüşü ile azalacağı beklentisi ile oldukça uyumludur. Metalik bölgelerin şekilsel özelliklerini ifade eden $s(T)$ için ise durum farklıdır. Yalıtkan ve metalik bölgelerde pozitif (+) seyrederken hem ısınma hem de soğuma süreçlerindeki faz geçiş bölgesinde negatif (-) değer almaktadır. Bu durum Şekil 4-32'te gösterildiği üzere ısınma sürecinde faz geçiş bölgesine giren

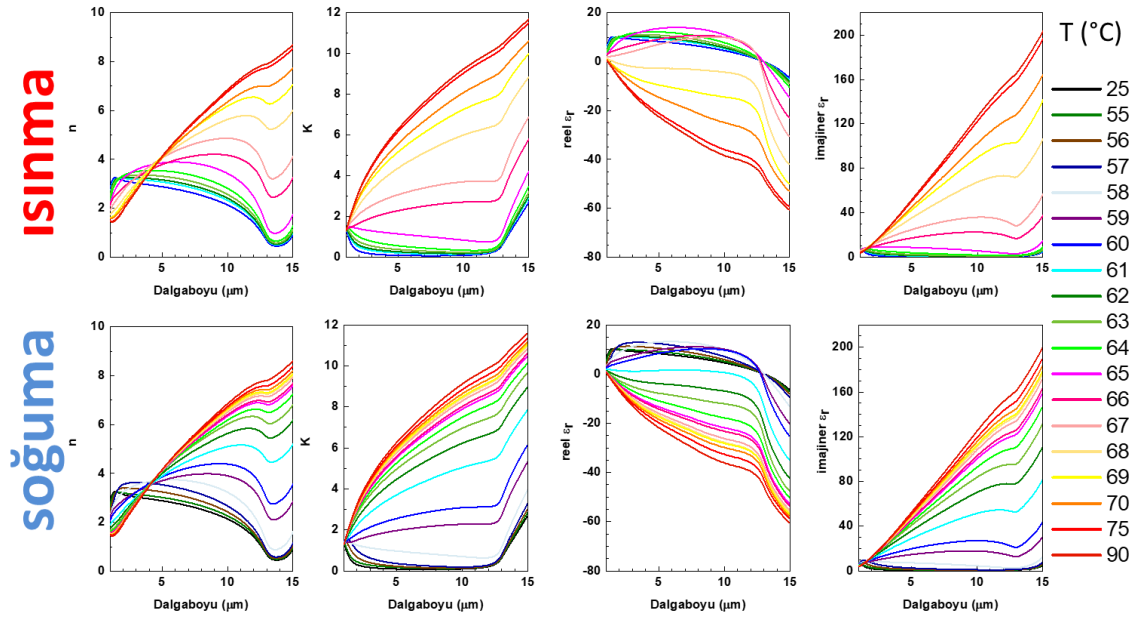
malzemede oluşmuş, iki boyutta düşünülduğünde dairesel simetride, üç boyutta düşünülduğünde küresel simetride olan metalik faz kümelenmelerinin, sıcaklık arttıkça bu simetriyi bozacak şekilde birleştiği ve bu asimetriyi ifade edecek şekilde $s(T)$ 'nin negatif (-) değer aldığı, faz geçişinin tamamlanmasına yakın sıcaklıklarda ise daha büyük metalik faz gruplanmalarının küresel simetriyi yeniden oluşturacak şekilde bir araya geldiği ve bunun $s(T)$ 'nin yeniden pozitif (+) değer almasına neden olduğu yorumu yapılabilir. Aynı yorum histerezis davranışı dahil edilerek soğuma sürecindeki malzeme için de yapılabilir.



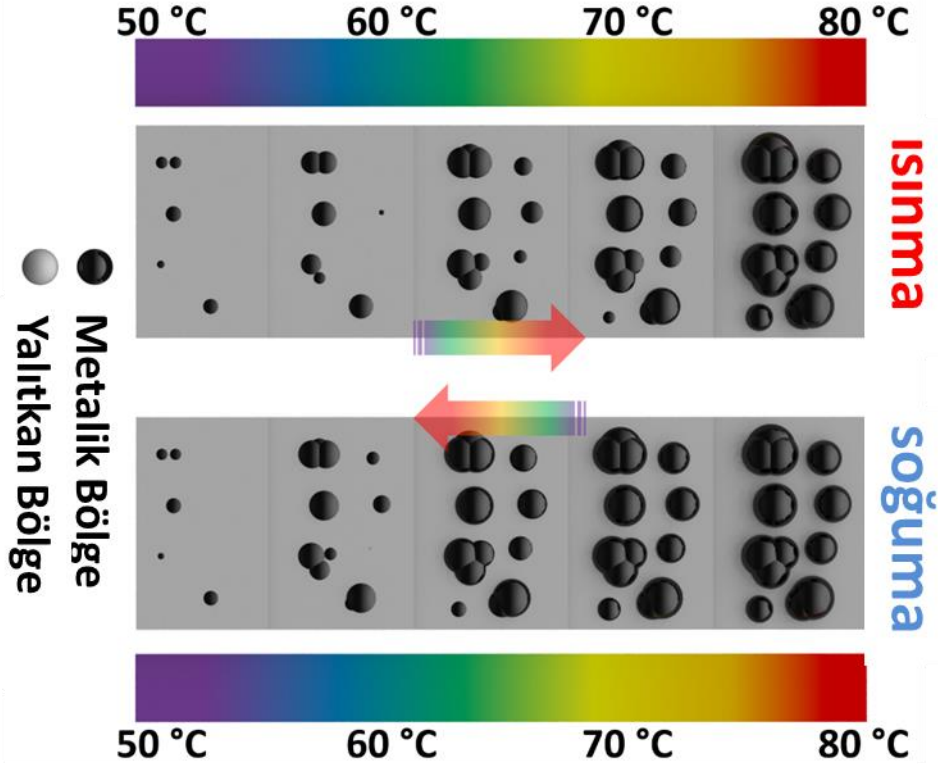
Şekil 4-30: a) ve b) sırasıyla B8a örneğine ait ısınma ve soğuma sürecinde f ve s parametrelerinin aldığı değerleri göstermektedir. Histerezis davranışının daha iyi görülebilmesi için c)'de f parametresinin ısınma ve soğuma sürecinde aldığı değerler aynı grafikte gösterilmiştir, d)'de ise s parametresinin ısınma ve soğuma sürecinde aldığı değerler aynı grafikte gösterilmiştir

$R_{TMM} \approx R_{FTIR}$ uyuşumunun sağlanmasından sonra, bu verilerden yola çıkarak malzemenin sıcaklığa bağlı spektral optik parametreleri çıkartılabilir. Bunun için

Şekil 4-30 a)'da gösterilen parametreler Denklem 4.4'te kullanılarak reel ve imajiner spektral optik parametreler sıcaklığa bağlı olarak bulunmuştur. Böylelikle kompleks kırıcılık indisinin reel bileşeni $n(T, \lambda)$ ve imajiner bileşeni $K(T, \lambda)$ ile kompleks dielektrik sabitinin reel bileşeni $real \epsilon_{eff}(T, \lambda)$ ve imajiner bileşeni $imag. \epsilon_{eff}(T, \lambda)$ elde edilmiştir. Benzer şekilde soğuma sürecindeki malzemenin de optik parametreleri Şekil 4-30 b)'deki parametreler kullanılarak elde edilmiştir. Isınma ve soğuma sürecindeki VO₂ için elde edilen spektral optik parametreler Şekil 4-31'te görülmektedir.



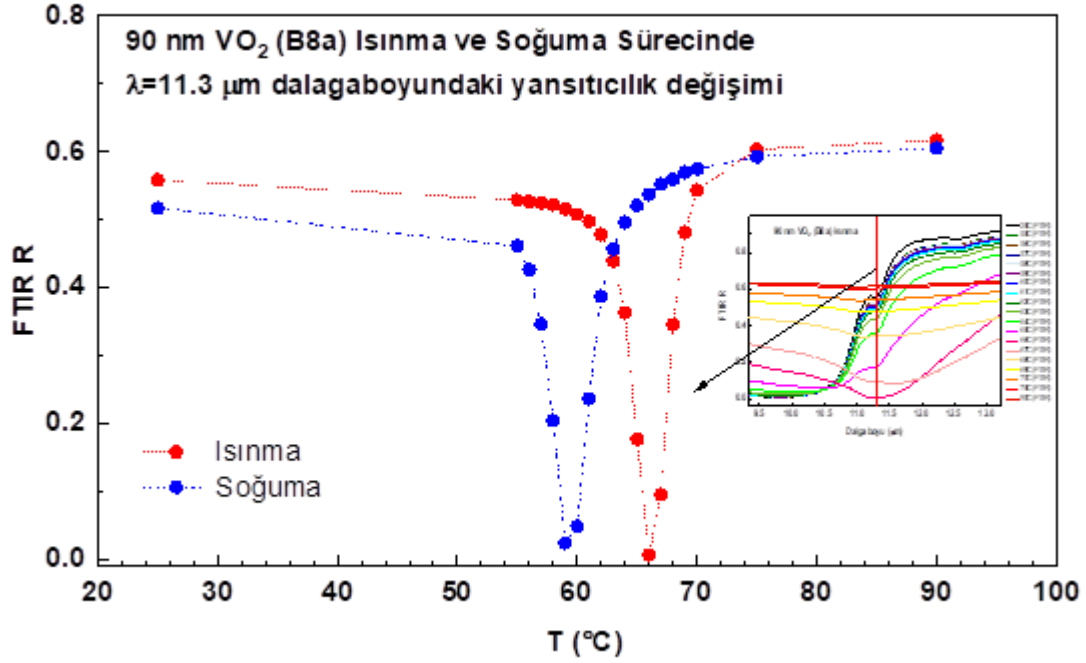
Şekil 4-31: B8a örneğinin FTIR ölçümleri kullanılarak yapılan simülasyon çalışmalarından elde edilen, VO₂ filmin sıcaklığa bağlı spektral optik parametreleri



Şekil 4-32: VO₂'in faz geçiş sürecinde ince film içindeki metalik bölgelerin hacimsel ve şekilsel değişiminin gösterimi.

Spektral yansıtıcılığın (R_{FTIR}) sıcaklığa bağlı değişimi incelendiğinde, spektrumun belli bölgelerinde sıcaklık artışı veya düşüşü ile uyumlu olacak şekilde monoton bir yansıtıcılık artışı/düşüşü olmadığı dikkat çekmektedir. $\lambda=11.3 \mu m$ 'de monoton olmayan bu davranışın en radikal sonuçlarından biri görülmektedir. Bu dalga boyunda, hem malzemenin tam yalıtkan (i-VO₂) olduğu 25 °C'de, hem de malzemenin tam iletken (m-VO₂) olduğu 90 °C'de yansıtıcılığın oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Ancak faz geçişinin meydana geldiği ara sıcaklıklarda yansıtıcılık sıfıra yaklaşmaktadır (Şekil 4-33). Safir alttaşın bu dalgaboyundaki geçirgenliğinin çok düşük ve yansıtıcılığının yüksek olduğunu ve sıcaklık ile çok az değiştiğini bilmekteyiz. Bu nedenle VO₂'nin kompleks faz geçiş mekanizmalarından kaynak alan ve safir alttaş ile etkileşim sonucu oluşan, boyut ve şekil itibari ile geçici, yalıtkan ve metalik faza geçildiğinde kaybolan geçici rezonant bir ara form olduğu söylenebilir. Malzemenin faz geçiş süreci ile ilintili olduğuna işaret eden önemli bulgulardan bir tanesi de $\lambda=11.3 \mu m$ 'deki yansıtıcılık değerinin ısınma ve soğuma döngüsünde, diğer fiziksel parametrelerinin sıcaklığa bağlı değişiminde de görülen,

histeresis davranışını gösteriyor olmasıdır. Faz geçiş sürecindeki malzemenin kendisinin aynı zamanda doğal rezonant yapılar içerdiğini ifade eden bu bulgu, teknolojik uygulamalar açısından da potansiyel içermektedir.



Şekil 4-33: B8a örneğinin 11.3 μm dalgaboyundaki yansıtıcılığının ısınma ve soğuma sürecindeki değışimi

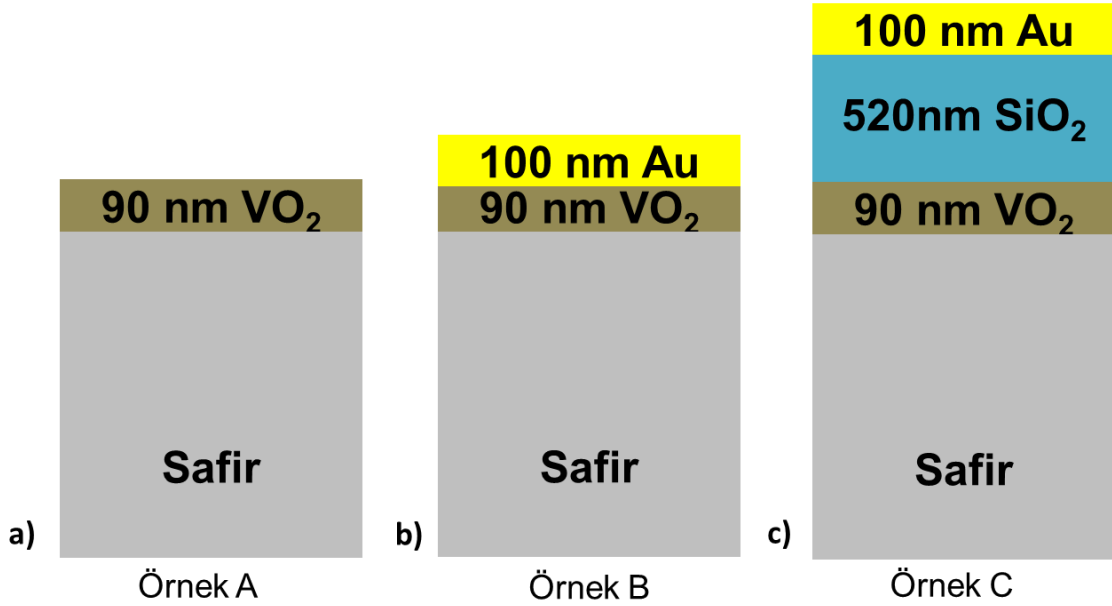
4.3. Sıcaklık ile Ayarlanabilir Yapılar

4.3.1. Planer Yapılı Sıcaklık ile Ayarlanabilir Aygıt Üretimi ve Karakterizasyonu

Önceki bölümlerde aktarıldığı üzere, elektriksel ve optik özellikler bakımından ele alındığında en yüksek faz geçiş özelliklerini gösteren B8a örneğinin sıcaklığa bağlı spektral optik özellikleri çıkartılmıştı. Tez çalışmasının bu kısmında ise B8a örneği kullanılarak, spektral yansıtıcılığı ayarlanabilen, malzemenin desenlenmesini ve dolayısıyla da litografi gerektirmeyen, düzlemsel nano aygıtlar tasarlanarak üretilmiş

ve spektral yansıtıcılık karakterizasyonları yapılmıştır. Üretilen aygıtların şematikleri Şekil 4-34'da verilmiştir.

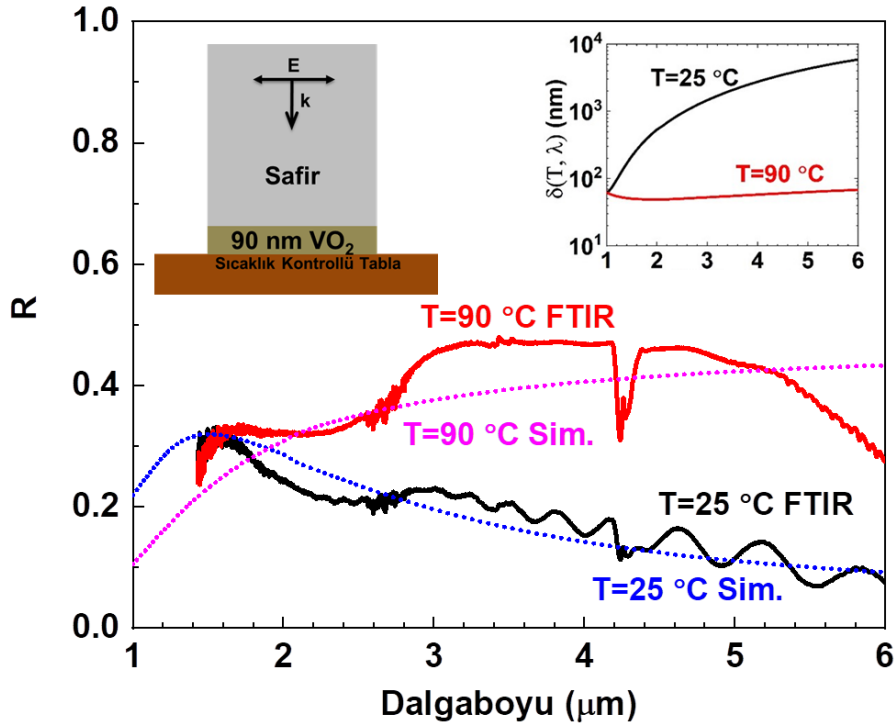
Her üç örneğin de hazırlanması için B8a isimli büyütme aletine ait VO₂ örneğinden 5 x 5 mm büyüklüğünde çipler kesilmiştir. Örnek B'nin üretimi için çipin VO₂ kaplı yüzeyinin üstü 100nm altın (Au) yansıtıcı tabaka ile kaplanmıştır. Bu kaplama işlemi elektron demeti ile buharlaştırma sistemi kullanılarak yapılmıştır. 2 Å/s kaplama hızı ile biriktirilen film için kazan basıncı 1x10⁻⁵ mbar'dır. Örnek C'nin üretimi için çipin VO₂ kaplı yüzeyinin üstünde PECVD sistemi ile 520 nm kalınlığında SiO₂ dielektrik tabaka biriktirilmiştir. Bu işlemde biriktirme sıcaklığı 250 °C, proses basıncı 80 Pa, N₂O proses gazı akışı 300 sccm iken, RF gücü 50 W olarak gerçekleşmiştir. Örnek C'nin fabrikasyonu, dielektrik tabakanın üstü 100 nm Au yansıtıcı tabaka ile kaplanarak tamamlanmıştır.



Şekil 4-34: Düzlemsel yapıları sıcaklık ile yansıtıcılığı ayarlanabilir A, B, C örneklerinin gösterimi.

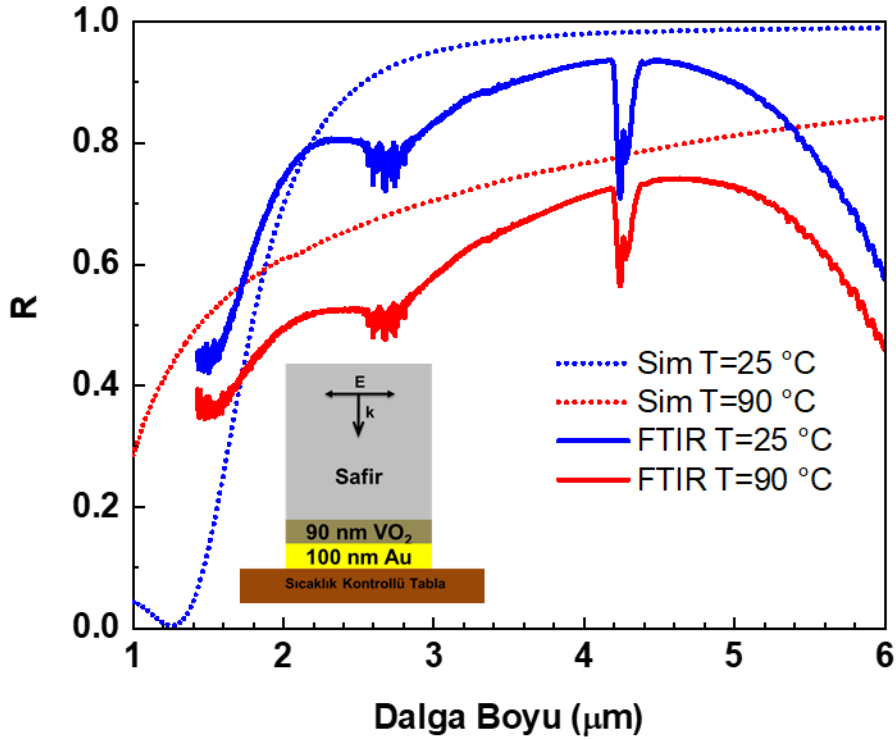
DeneySEL süreç açısından bakıldığında Örnek B ve Örnek C'nin üretimi öncesi, tezin önceki bölümlerinde optik parametreleri belirlenmiş olan B8a örneğinden kesilmiş 5 x 5 mm büyüklüğünde bir parça olan Örnek A, ters çevrilerek safir alttaş tarafından aydınlatılarak VO₂'nin yalıtkan (i-VO₂) olduğu 25°C ve VO₂'nin iletken (m-VO₂)

olduğu 90°C sıcaklıklarında spektral yansıtıcılık ölçümleri yapılmıştır. İlgilendiğimiz ($1 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 6 \mu\text{m}$) dalgaboylarında yüksek geçirgenliğe sahip olduğu bilinen safir alttaş için kırıcılık indisi 1.70 sabit olarak alınmıştır. 25°C'de i-VO₂ ve 90°C'de m-VO₂ için önceki bölümde elde edilmiş spektral optik parametreler kullanılarak simülasyon yapılmış ve deneysel olarak elde edilen veriler ile karşılaştırılmıştır. Şekil 4-35 incelendiğinde simülasyon verileri ile deneysel verilerin uyumlu oldukları görölmektedir. Konu fiziksel açıdan sızma derinliği kavramı çerçevesinde değerlendirildiğinde şöyle açıklanabilir. Malzeme için elektromanyetik dalganın malzeme içine sızma derinliğinin tanımı olarak deri kalınlığı $\delta(T, \lambda) = \lambda / 4\pi K(T, \lambda)$ formülü ile verilebilir. Burada $K(T, \lambda)$ kırıcılık indisinin imajiner kısmıdır. Önceki bölümde hesaplanan $K(T, \lambda)$ kullanıldığında 25°C'de i-VO₂ için deri kalınlığı 90 nm olan VO₂ kalınlığının oldukça üstünde çıkmaktadır. Bu, elektromanyetik dalganın VO₂ filmde sönümlenmeden i-VO₂ tabakadan geçebileceği anlamına gelmektedir. 90°C'de m-VO₂'te ise durum bunun tam tersidir.



Şekil 4-35: Örnek A'ya ait sıcaklığa bağlı yansıtıcılık spektrumu ölçümü ve simülasyonu.

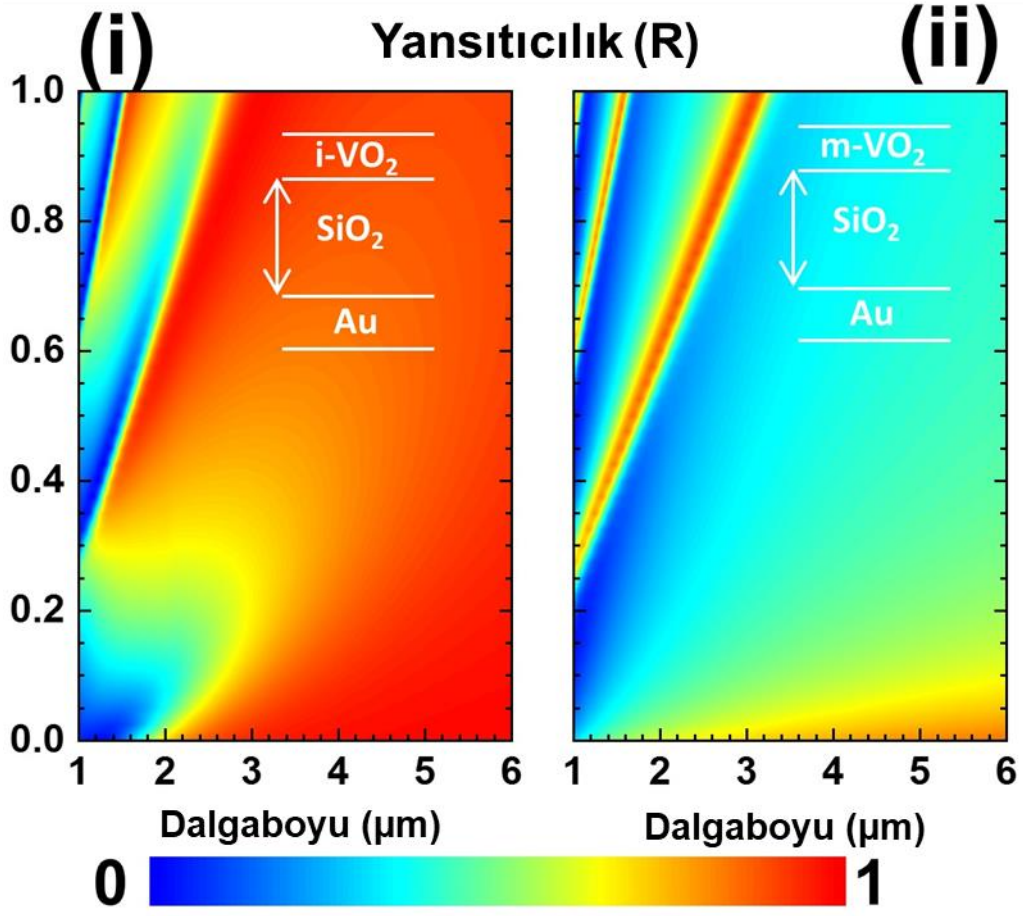
VO₂ yüzeye kalın Au tabakası kaplanarak elde edilen Örnek B'nin ters çevrilerek safir alttaş tarafından ışığa ile elde edilen ve Şekil 4-36'de verilen FTIR yansıtıcılık ölçümleri incelendiğinde, Örnek A'daki durumun tam tersine çevrildiği görülmektedir. Örnek B'nin i-VO₂ durumunda daha yüksek bir spektral yansıtıcılık gösterirken, 90°C'de m-VO₂ durumunda yansıtıcılık düşmektedir. Bu etki i-VO₂ durumunda özellikle 2 μm'nin üzerindeki ışınımın, çok fazla kayba uğramadan doğrudan geçerek kalın Au tabakasından çok daha iyi yansıtılmasının bir sonucudur. m-VO₂ durumunda ise ışınım, kalın Au tabakasında daha kötü bir yansıtıcı olarak ve kayıplara neden olan yapısıyla VO₂'den daha düşük şiddette yansiyabilmektedir.



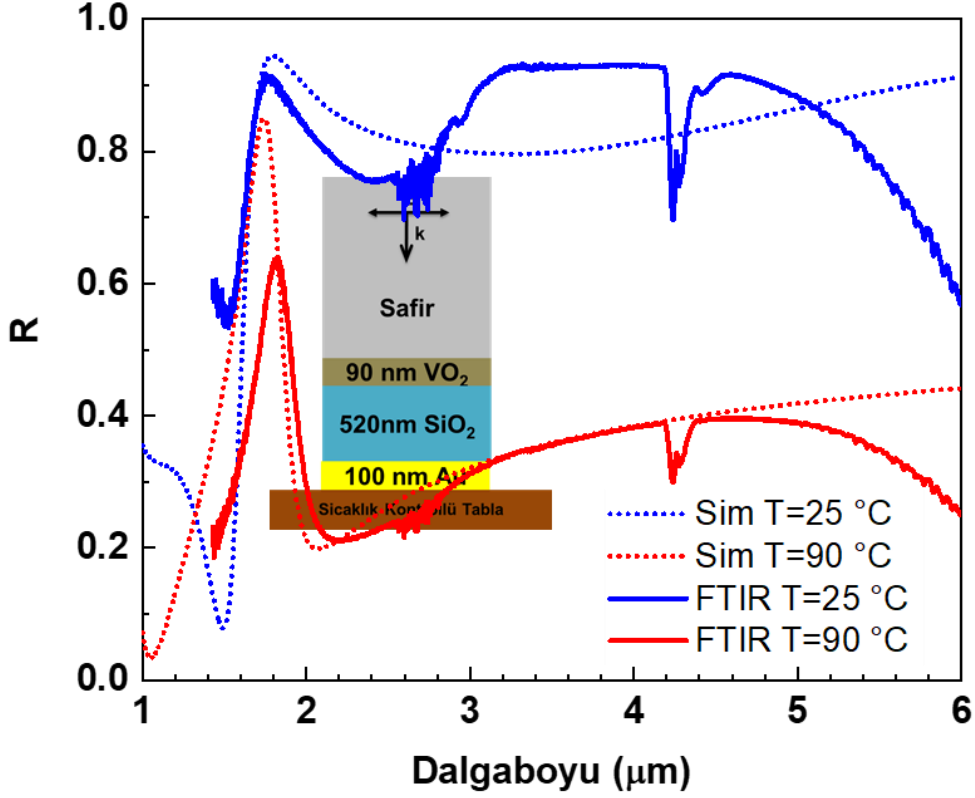
Şekil 4-36: Örnek B'ye ait sıcaklığa bağlı yansıtıcılık spektrumu ölçümü ve simülasyonu.

Örnek B'den elde edilen sonuç doğrultusunda, i-VO₂ ve m-VO₂ durumunda elde edilen yansıtıcılıklar arasındaki farkı açarak, bu tip bir aygıttan alınabilecek anahtarlama performansını artırabilmek için Örnek C'nin fabrikasyonu gerçekleştirilmiştir. i-VO₂ ve m-VO₂ durumları arasındaki yansıtıcılık farkını artırabilmek için, VO₂ ile Au yansıtıcı tabaka arasına SiO₂ tabaka yerleştirilmiştir. Bu tabaka tipik m-VO₂ koşulunda yansıtıcılığın minimize edilmesi için eklenmiştir. Eklenen bu tabaka, m-VO₂/SiO₂ ara yüzeyinin yansıtıcılığının aşağıya çekilmesi ve m-VO₂ filminden geçerek Au yansıtıcı alt katmana doğru ilerleyen ve bu yüzeyden geri yansıyan elektromanyetik ışımının yıkıcı girişim yapmasını sağlamak, 90°C'de m-VO₂ koşulundaki yansıtıcılığın daha alt seviyeye çekilmesi işlevini görmektedir. SiO₂ için film kalınlığı Şekil 4-37'da sonuçları görülebilecek simülasyon sonucunda i-VO₂ ve m-VO₂ koşulu için yüksek yansıtıcılık kontrastı elde edilebilecek bir değer olarak 520 nm belirlenmiştir. 520 nm kalınlığındaki SiO₂ tabakası yerleştirilerek

Örnek C için yansıtıcılık simülasyon sonuçları elde edilmiştir. FDTD Simülasyonları için ticari bir ürün olan *Lumerical* programının hazır FDTD paketi kullanılmıştır.



Şekil 4-37: SiO_2 dielektrik tabakasının kalınlığına bağlı olarak Örnek C için yapılmış yansıtıcılık simülasyonları



Şekil 4-38: Örnek C'ye ait sıcaklığa bağlı yansıtıcılık spektrumu ölçümü ve simülasyonu.

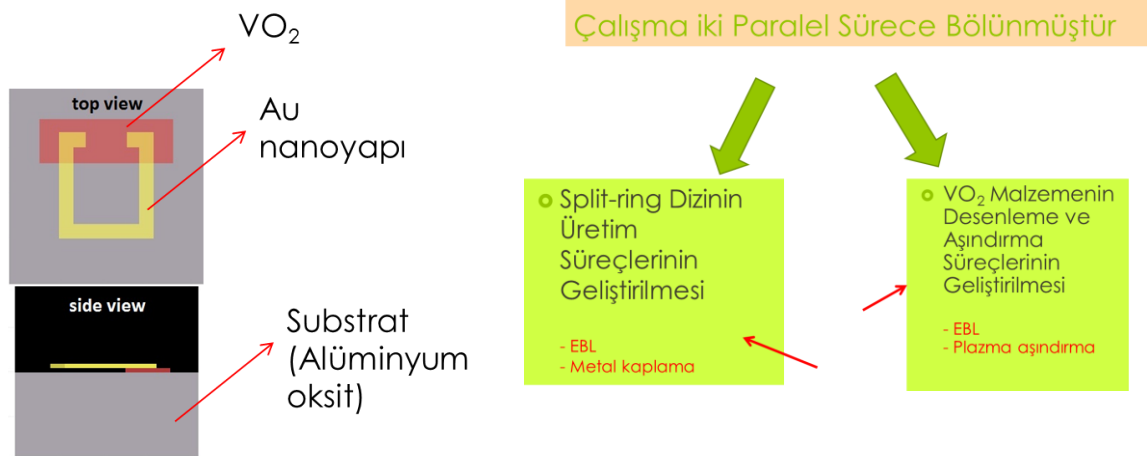
Simülasyon sonuçları ile deneysel sonuçlar tatmin edici bir uyum için de olsa da mükemmel değildir. Bunun nedeni simülasyonlarda tüm ara yüzeylerin birbirine mükemmel uyumlu olduğu, Au yansıtıcı tabaka için yüzey morfolojisinin yansıtıcılığı özellikle dağıtıklığı etkilediği, kalın safir alttaş tarafından gönderilen ışımada meydana gelebilecek kayıpların mükemmel tanımlanamamış olması gibi etkenlerin, simülasyonlar ile deneysel veriler arasında mükemmel uyumun önüne geçtiği söylenebilir.

4 μm dalgaboyu için yapılan hesaplamalar söz konusu olduğunda Örnek C için i-VO₂ ve m-VO₂ durumları arasındaki yansıtıcılık farkı %50 civarında olduğu görülmektedir. Örnek B ile karşılaştırıldığında yansıtıcılık farkı açısından %25 civarında bir iyileşme elde edildiği rahatlıkla söylenebilir.

Tez çalışmasının bu kısmında, spektral yanıtıcılığı ayarlanabilen, malzemenin desenlenmesini ve dolayısıyla da litografi gerektirmeyen, düzlemsel nano aygıtlar tasarlanarak üretilmiş, spektral yansıtıcılık karakterizasyonları yapılmış ve simülasyonlar ile uyumlu davranışlar elde edilmiştir.

4.3.2. Sıcaklık ile Ayarlanabilir Desenlenmiş Yapı Üretimi ve Karakterizasyonu

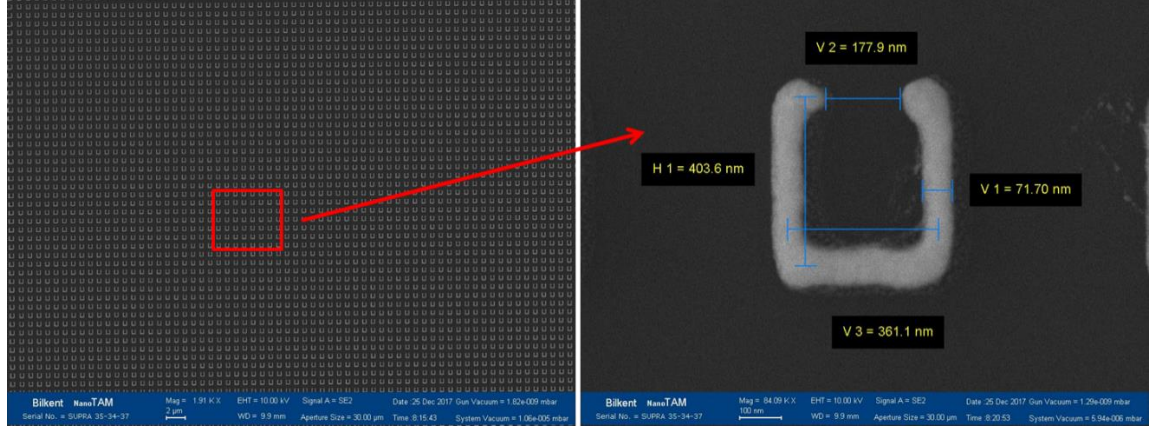
Tez çalışması sürecinde farklı geometrilere sahip nanofotonik yapılar tasarlanmış ve bu yapıları üretimi için prosesler geliştirme süreçleri yürütülmüştür. İlk proses geliştirme faaliyetleri split-ring rezonatör felsefesi etrafında gerçekleştirilmiştir. **Şekil 4-39**'de görülen tasarımın gerçekleştirilmesi EBL, plazma aşındırma ve metalizasyon prosesleri üzerinde çalışılmıştır.



Şekil 4-39: Split-Ring tasarımı ve bu yapının üretimi için öngörülen fabrikasyon çalışmaları

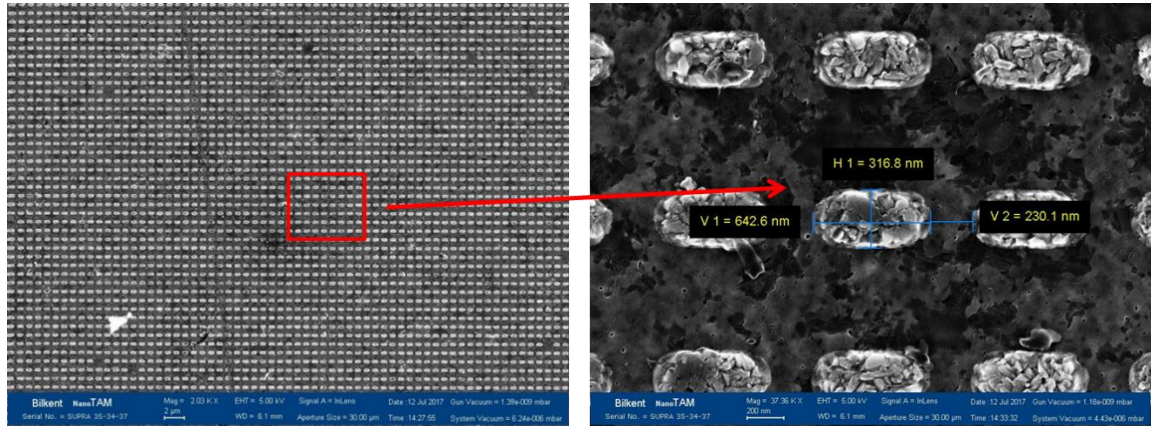
Au Split-ring dizin üretimi ve VO₂ desenlerin elde edilmesi olmak üzere, birbirinden bağımsız olarak geliştirilmeye çalışılmıştır.

Au Split ring üretimi için çalışmalar öncelikle safir alttaş üzerine gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma Şekil 4-40'de görüleceği üzere başarılı sonuç vermiştir.



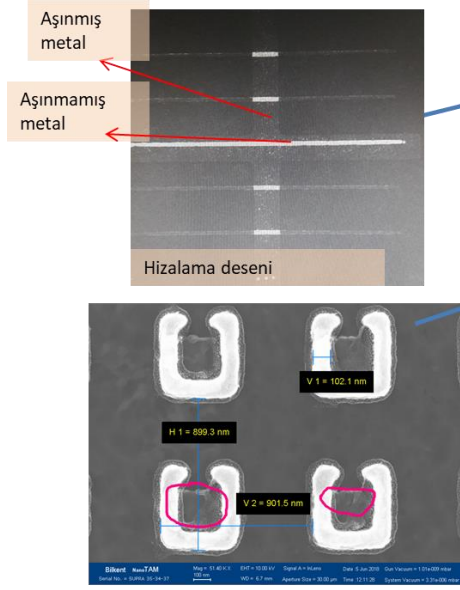
Şekil 4-40: Safir alttaş üstünde Au Split-Ring SEM görüntüsü

Split-ring rezonatörü metalik faza geçtiğinde tamamlayarak halka olmasını sağlayacak olan VO₂ bölgelerin EBL ve ardından gerçekleştirilen CHF₃ plazma aşındırma süreci sonrasında oluşturulabildiği de görülmüştür (Şekil 4-41).



Şekil 4-41: EBL ve plazma aşındırma ile desenlenmiş VO₂ bölgelerin SEM görüntüsü.

Split-ring rezonatörlü tasarımı gerçekleştirmek için üretim aşamasının bir sonraki kısmında Au split-ring ile VO₂ desenlerin aynı örnek üzerinde oluşturulması olmuştur. Bu işlem en başta iki farklı desenin yüksek hassasiyet ile hizalanmasını gerektirmiştir. Üretim sürecinde karşılaşılan sorun VO₂ desenlerin plazma aşındırma sürecinde, iki ardışık deseni birbirine hizalamak için kullanılan referans hizalama desenlerinin aşınarak orijinal şeklini kaybetmesi ile ortaya çıkmıştır. Bu etki ve sonucu Şekil 4-42’te görülmektedir.

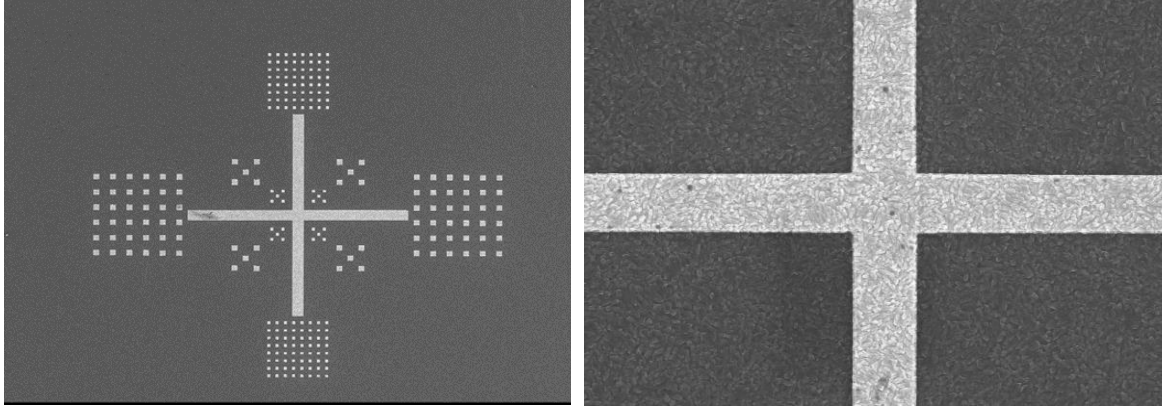


1. Proses akışının 4. basamağı olan VO₂ malzemenin plazma aşındırma sürecinin, 2. basamakta tamamlanan hizalama desenlerinin, hassas hizalamayı sağlayacak bileşenlerinin de aşındırılmasına neden olduğu görülmüştür.
2. Proses akışının son basamağından sonra yapılan SEM incelemesinde, atnalı şeklindeki metal dizinin, VO₂ patternlere doğru şekilde hizalanmadığı ve yaklaşık 300nm lik bir kayma olduğu gözlenmiştir.
3. Bu kayma asıl olarak hizalama desenlerindeki bozulmadan kaynaklanmaktadır.

Not: SEM görüntülerinde, Metal dizin ile VO₂ yapılar arasındaki düşük kontrast büyük ölçüde VO₂'nin bu sıcaklıkta yalıtkan ancak atnalı dizinin metal olmasından kaynaklanmaktadır.

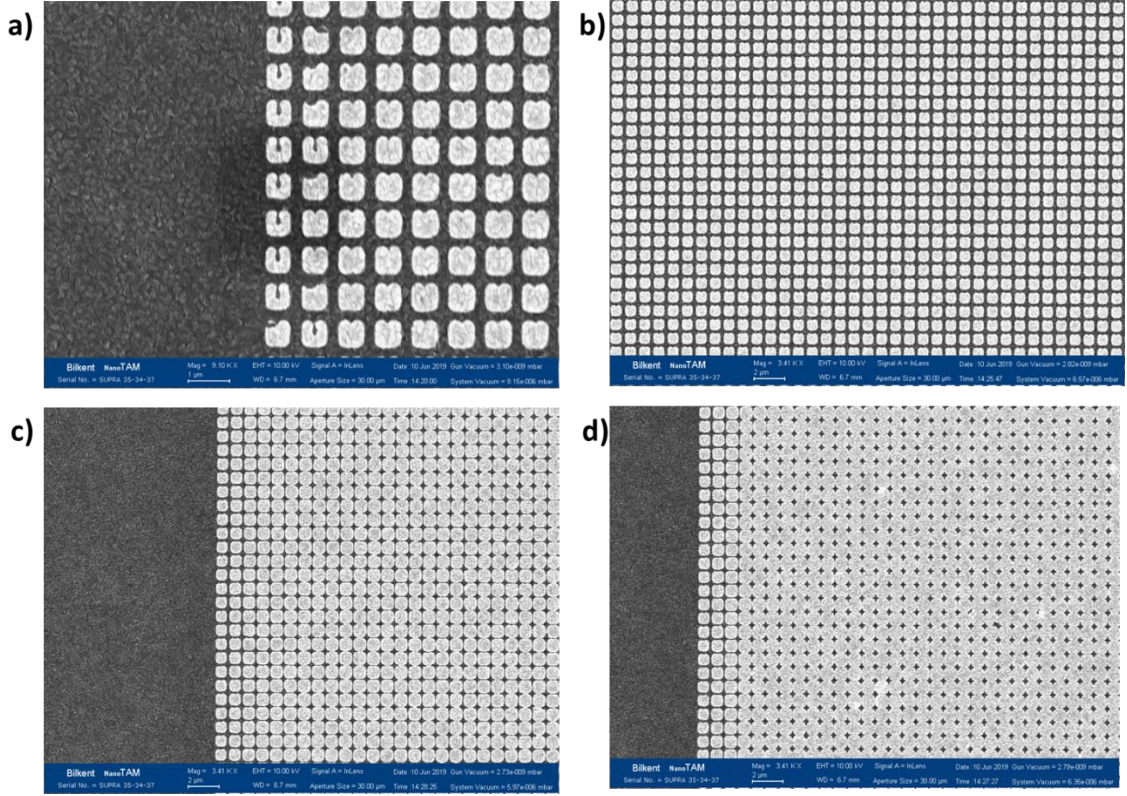
Şekil 4-42: VO₂ adacıklar ile Au split-ring rezonatörü birbirine hizalamak için kullanılan desenlerin VO₂'nin plazma aşındırma sonrası görüntüsü (üstte) ve bu hizalama desenleri kullanılarak üretilmiş olan örnekteki VO₂ adacıklar ile split-ring rezonatör deseni arasında oluşmuş hizalama probleminin görüntüsü (altta).

Hizalama desenlerinin aşınarak işlevini yitirmesine neden olan bu etkiyi ortadan kaldırmak için gerçekleştirilen diğer bir süreç ise VO₂ desenlemeyi eleyerek, split-ring desenlerinin doğrudan düzlemsel VO₂ film üzerinde oluşturulmasını sağlamaya yönelmek olmuştur. Bu süreçte plazma aşındırmaya ihtiyaç kalmayacağı için iki desenin hizalanma problemini getiren hizalama denesindeki bozulma yaşanmayacaktır. Bunun için VO₂ film üstüne EBL ve metalizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Metalizasyon işlemi sonrası desenlerin SEM görüntüsü **Şekil 4-43**'te görülmektedir.



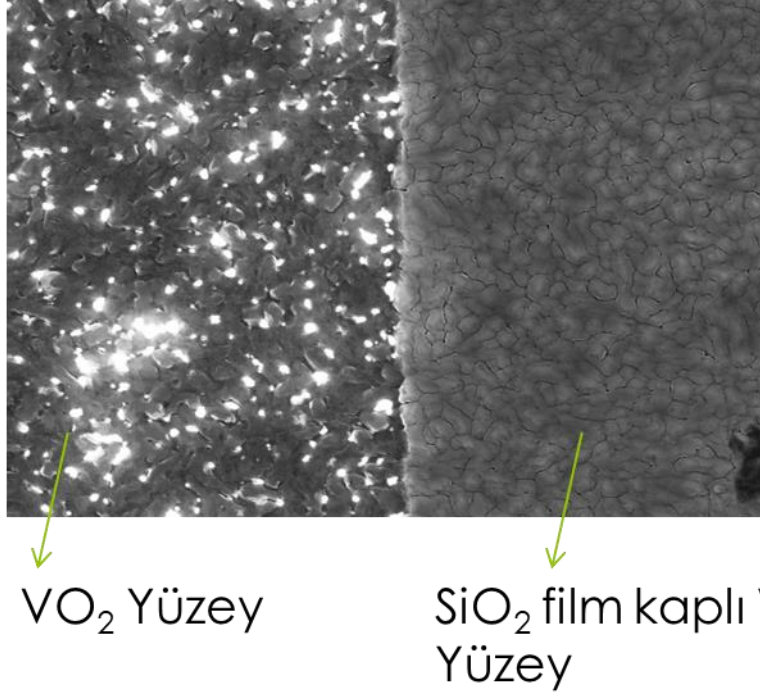
Şekil 4-43: VO₂ film üzerindeki hizalama desenlerine ait SEM görüntüsü

Ancak split-ring yapılarının SEM görüntüleri incelendiğinde Şekil 4-44'da görüleceği üzere desenler; **Bölüm 3.1.4 Elektron Demeti ile Litografi** bölümünde aktarıldığı üzere, EBL süreçlerinde sıklıkla karşılaşılan ikincil elektron saçılmaları nedeniyle birleşmiş ve tasarımın alttaş üstüne aktarılamamıştır. 4 farklı elektron dozu için yapılan incelemede, yazım alanının kenarındaki desenlerin görece tasarım uygun olacak şekilde aktarılabildiği ancak yazım alanının iç bölgelerin gidildiğinde komşu desenlerin yazılması sırasında saçılan elektronların etkisi ile bozulmanın gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Elektron dozu arttıkça bu etki kendisini daha da fazla göstermektedir. VO₂ yüzey pürüzlülüğü, film kalınlığı ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek olan doğası nedeniyle, split-ring yapılarının düzlemsel bir VO₂ yüzeyinde oluşturulması mümkün olamamıştır.



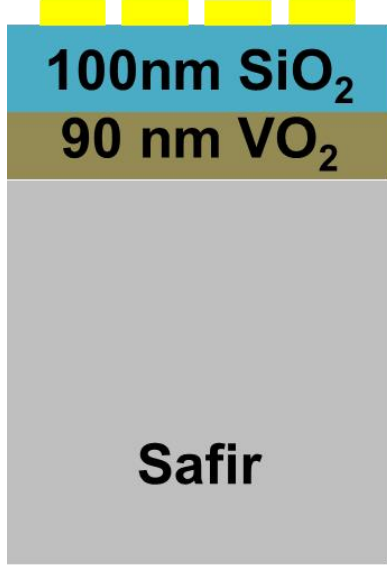
Şekil 4-44: VO₂ film üstünde Au split-ring rezonatör desenlerinin SEM görüntüsü. Saçılmalar nedeniyle yakınlık etkisi ile desendeki bozulma net biçimde görülmektedir

EBL süreçlerindeki deneysel zorlukları aşabilmek için çalışmalar, VO₂'in yüzey pürüzlülüğünün etkisini azaltmak ve daha fabrike edilebilir nanofotonik yapı tasarımları üzerinden üretim adımlarını geliştirmek üzerine yoğunlaştırılmıştır.

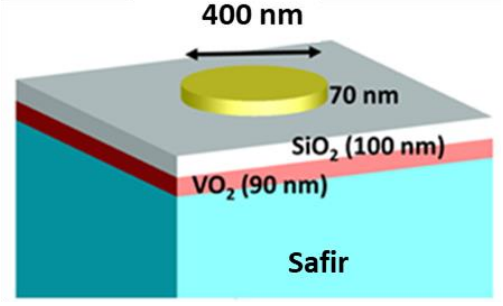


Şekil 4-45: VO₂ film yüzeyi ile SiO₂ kaplanmış VO₂ film yüzeyinin SEM görüntüsü

Deneysel süreçlerde elde edilen fabrikasyon deneyimleri, mevcut teknik yetenekler ile daha fabrike edilebilir tasarımlar üzerinde çalışmaya itmiştir. Örnek D'nin fabrikasyonu için, VO₂'nin yüksek yüzey pürüzlülüğü, yalıtkan fazdaki yüksek elektriksel direnci gibi, nano desenler elde etmek için kullanılacak olan elektron demeti litografisini (EBL) oldukça zorlayan doğasını aşmak için, tasarımda iki temel sadeleştirme yapılmıştır. İki farklı desenin biri birine hizalanmasında kullanılacak olan hizalama desenlerine ihtiyacı ortadan kaldıracak şekilde tek bir EBL desenleme prosesi ile tamamlanabilecek nano disklerden oluşan dizin tasarımına gidilmiştir. Diğer bir yaklaşım ise VO₂ yüzeyinin pürüzlülüğünü azaltarak EBL desenlemeye olumsuz etkilerde bulunan elektronların saçılma etkilerini düşürmek için VO₂ yüzeyin üstü ince bir SiO₂ film tabakası ile kaplanmıştır (Şekil 4-45).



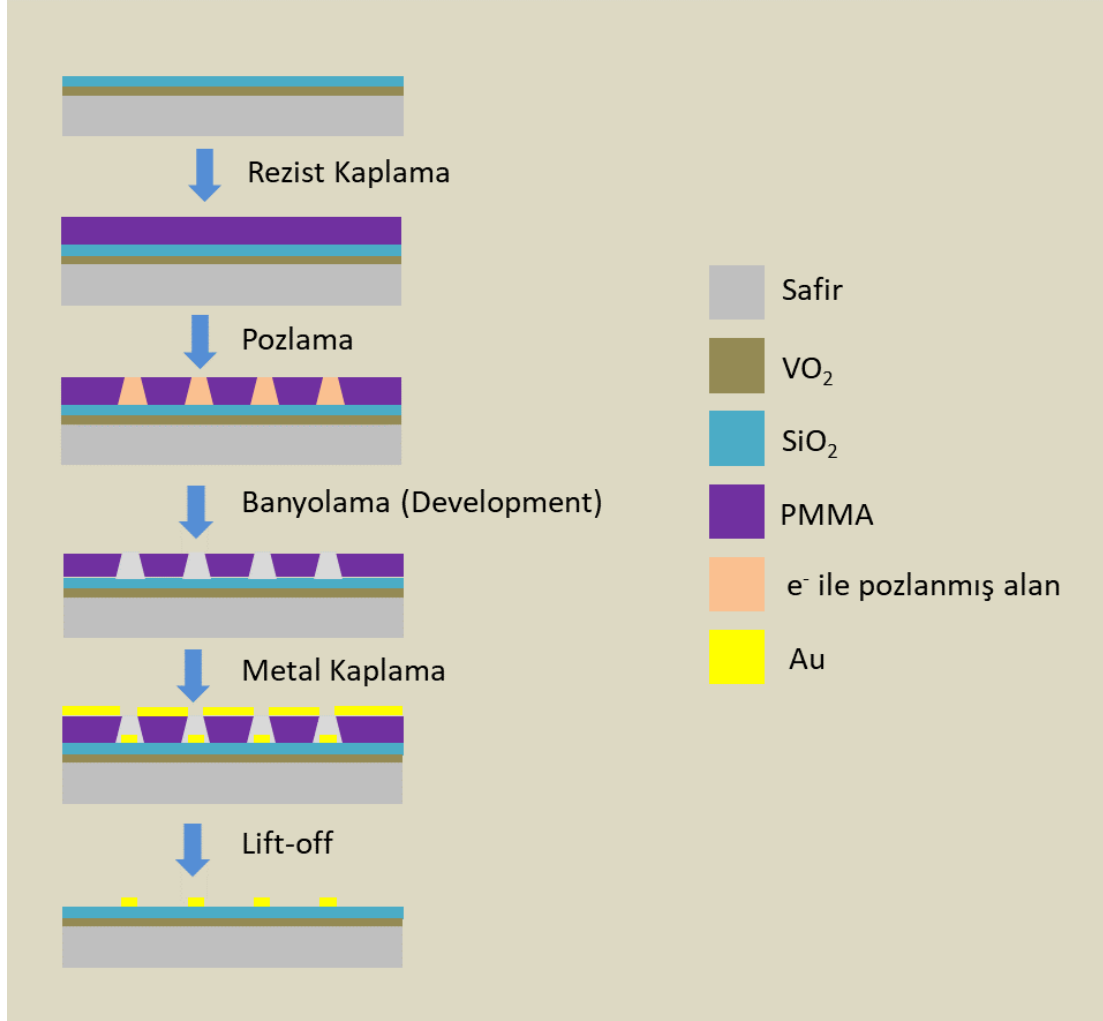
Örnek D



Şekil 4-46: Örnek D'nin tasarımına ilişkin şematik gösterim.

Şematik gösterimi Şekil 4-46'deki gibi olan aygıtın üretimi şu şekilde yapılmıştır. B8a isimli büyütme aletine ait VO₂ örneğinden 5 x 5 mm büyüklüğünde kesilmiş çipten, VO₂ tabakasının üstüne PECVD sistemi ile 100 nm kalınlığında SiO₂ dielektrik tabaka biriktirilmiştir. Bu işlemde biriktirme sıcaklığı 250 °C, proses basıncı 80 Pa, N₂O proses gazı akışı 300 sccm iken, RF gücü 50 W olarak gerçekleştirilmiştir. SiO₂ üstüne işlenecek olan nano disk dizini için Elektron Demeti ile Litografi uygulanmıştır. Bunun için 400 nm kalınlığında, 495 k PMMA (Poly Metil Metakrilat) EBL rezisti dondurularak örnek yüzeyine kaplanmıştır. Kaplama için dönü hızı 4000 rpm olarak ayarlanmıştır. Elektron demeti ile desenleme işlemi 30 kV hızlandırma geriliminde, 15 µm açıklık (aperture), 5 nm e⁻ demeti boyutu (spot size) ve 350 pA demet akımı ile gerçekleştirilmiştir. İstenilen boyutların elde edilebilmesi için doz testleri gerçekleştirilmiştir. Tipik olarak uygun dozun 120 µC/cm² olduğu görülmüştür. Pozlama sonrası örnekler PMM için banyolama (development) ortamı olarak kullanılan (1:1) MIBK:IPA solüsyonunda 60 s banyolanmış ve banyolama işlemi örnek, IPA'de 30 s bekletilerek sonlandırılmıştır. Nano disk desenlerinin oluşturulmasında sonraki basamak olarak metal kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Metalizasyon ısı buharlaştırma sisteminde gerçekleştirilmiş ve 70 nm Au film kaplanmıştır. Biriktirme hızı ortalama 2 Å/s iken kaplama kazanının proses

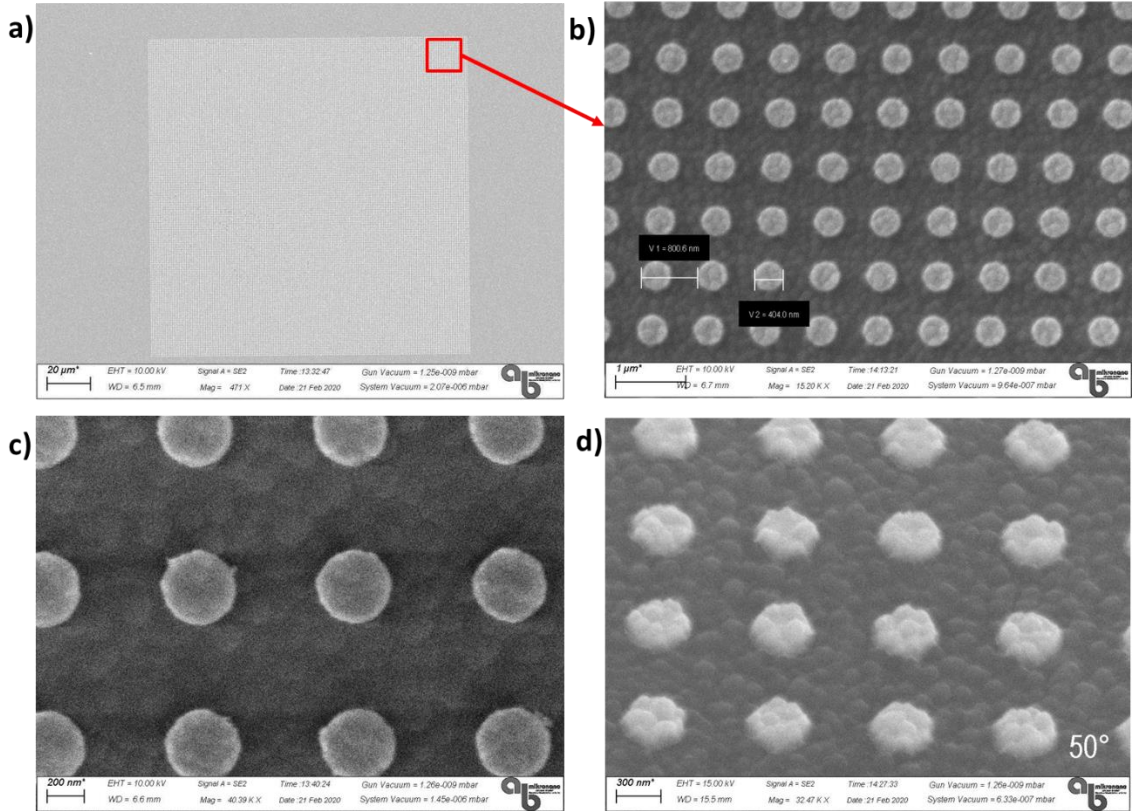
esnasındaki basıncı 4×10^{-6} mBar civarında tutulmuştur. Metalizasyon sonrası fabrikasyon işleminin son basamağı olarak, istenmeyen metal bölgelerin uzaklaştırılması için örnek ACE'de bekletilerek kaldırma (lift-off) işlemi uygulanmıştır. Desenlerin yazım alanı olarak FTIR ölçümleri için kullanılacak mikroskopun kabiliyetlerine uygun olacak şekilde $250 \times 250 \mu\text{m}$ 'lik yazım alanı kullanılmıştır. Proses akış şematiği Şekil 4-47'da gösterilmiştir.



Şekil 4-47: Au nano-disk desenlerinin üretimi için proses akış şematiği.

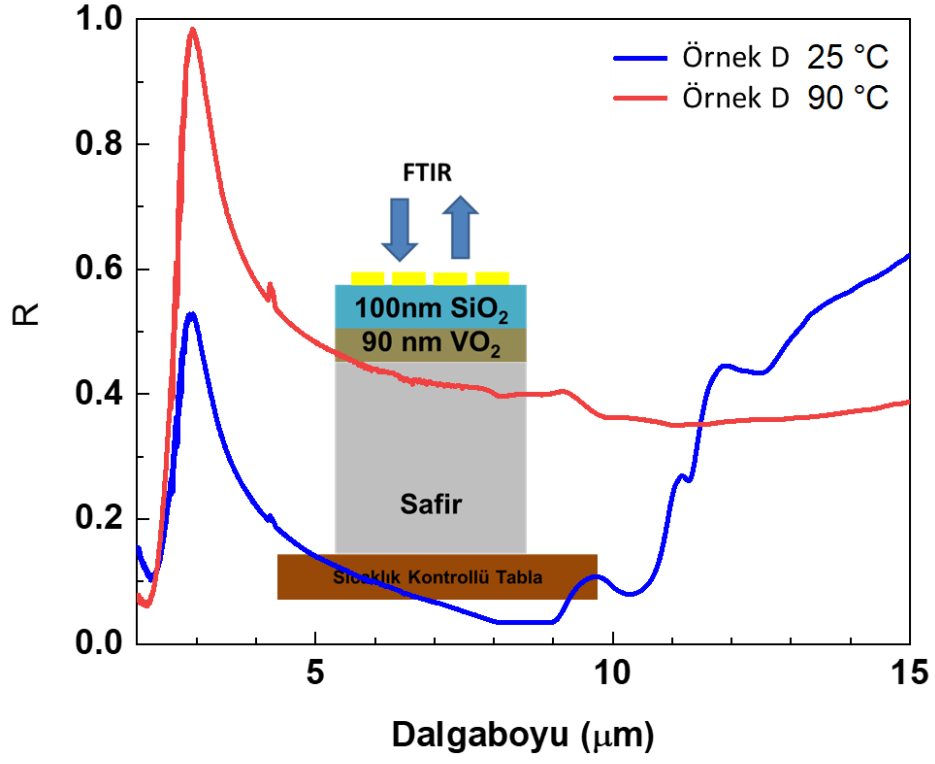
SEM görüntüleri incelendiğinde nanodisk deseni için istenilen boyutların elde edilebildiği, önceki deneysel süreçlerde karşılaşılan ve desenlemenin istendiği gibi olmamasına neden olan yakınlık ve saçılma gibi etkilerin kontrol edilebildiği görülmektedir. Rezist kalınlığı, elektron demeti çapı, kullanılan elektron dozu, yazım alanı büyüklüğü gibi temel EBL proses parametrelerinde yapılan optimizasyonlar ve

örnek yüzey pürüzlülüğünü azaltacak yönde yapılan VO₂ yüzeyinde biriktirilen SiO₂ dielektrik tabakasının etkileri bir araya geldiğinde tasarım ile uyumlu 250 x 250 µm² büyüklüğünde bir alanda Au nano disk dizini oluşturulabilmiştir Şekil 4-48. 50°'lik bir açı ile yapılan SEM görüntülemesini içeren Şekil 4-48-d) incelendiğinde, tüm bu iyileştirmelere rağmen, VO₂'in yüzey pürüzlülüğünün Au disklerin de topografisini oldukça fazla etkilediği görülmektedir. Özellikle simülasyonlarda yapılan kabuller (tabakalar arası mükemmel uyum) göz önünde bulundurulduğunda, Au nanodisk boyutu ve özellikle de 70nm olan kalınlıkları ile oldukça karşılaştırılabilir mertebede şekil bozukluğuna neden olduğu ve bu geometrik etkilerin simülasyonlara yansıtılmamış olduğu hatırlanmalıdır.

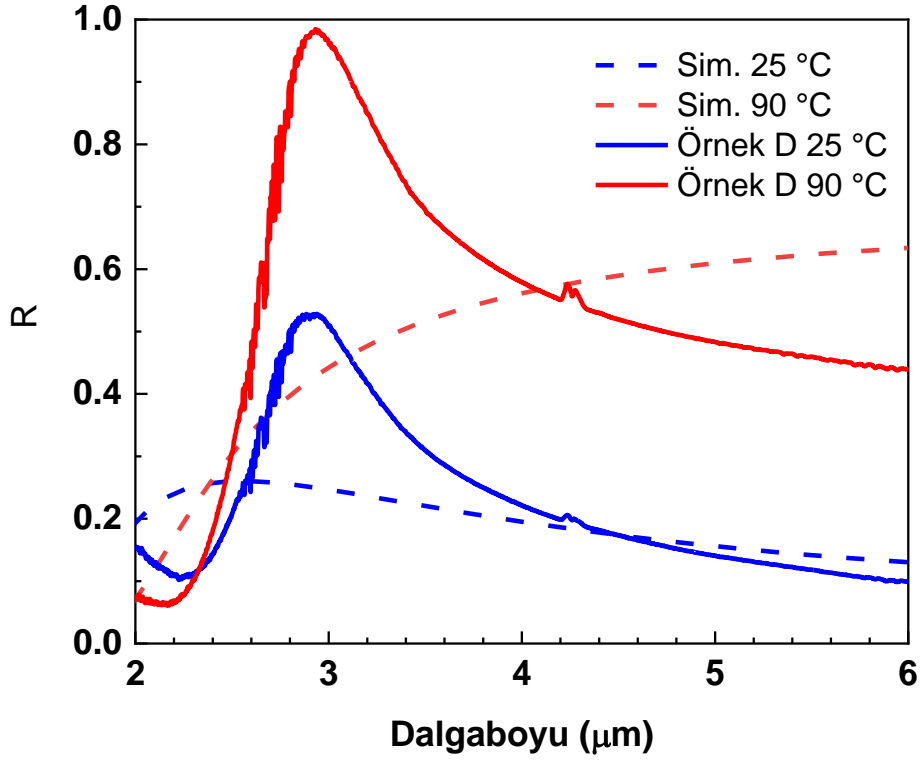


Şekil 4-48: Örnek D yüzeyindeki Au nanodisk-desenlerinin SEM görüntüleri.

- a) Au nano-disk deseninin yazıldığı 250 x 250 µm²'lik alan, b) ve c) farklı büyütme oranlarında nano-disklerin görüntüsü, d) Nano-disklerin 50° açı ile yapılan görüntülemesi

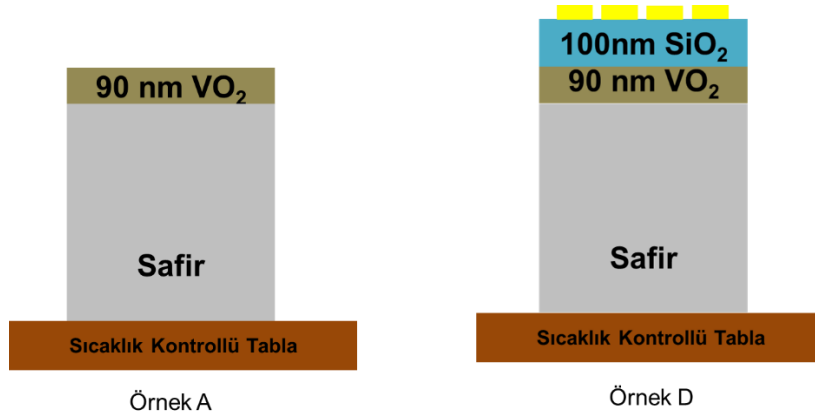


Şekil 4-49: Örnek D'ye ait FTIR yansıtıcılık ölçümü

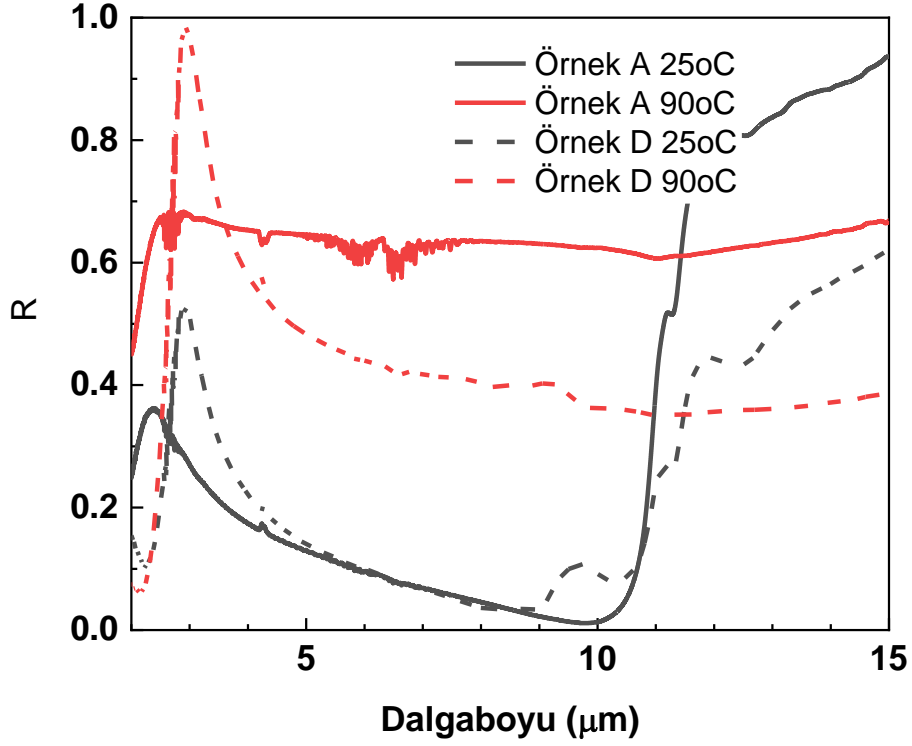


Şekil 4-50: Örnek D'ye ait FTIR yansıtıcılık ölçümü ve simülasyon verisi

Örnek D FTIR ölçümleri incelendiğinde tepesi $\lambda=2.9 \mu\text{m}$ 'de olan rezonant bir bölge olduğu, bu dalga boyunda yansıtıcılığın 25°'deki i-VO₂ ve 90°'deki m-VO₂ koşulu arasında %46 mertebesinde ayarlanabildiği görülmektedir. Bu rezonans tüm yapıya aittir ve sadece Au nano disk dizini için ele alındığında tipik olarak 500-700nm arasında olması beklenen rezonanstan farklıdır. Bu farklılık yüzey pürüzlülüğü de hesaba katıldığında aralarında dielektrik SiO₂ tabakası olan VO₂'nin metalik yalıtkan formlarından kaynaklanan etkileşimler de düşünülebilir. Dielektrik tabaka kalınlığı 100nm olsa da yüzey morfolojisi Au nano-diskler ile VO₂ yüzeyin birbirine çok daha yakın olduğu durumlar yaratmaya oldukça uygundur. Bu da kaçınılmaz olarak iki yüzey arasında da etkileşimlerin olmasına neden olacaktır. Şekil 4-52'te Örnek A ve Örnek D'nin önden yapılan sıcaklığa bağlı FTIR spektral yansıtıcılık ölçümleri (Şekil 4-52) incelendiğinde, Örnek D'deki SiO₂ katman ve Au nanodisk dizininden kaynaklanan rezonant bölgesi rahatlıkla ayrıştırılabilmektedir. 25°'deki i-VO₂ koşulunda Örnek D'de görülen rezonant bölgedeki tepenin dışında yansıtıcılık spektrumunun Örnek A ile büyük oranda uyduğu görülmektedir. 90°C'deki m-VO₂ koşulunda ise Örnek D'nin rezonant bölgede yansıtıcılığı Örnek A'nın üstünde seyrederken, 3.6 μm 'den daha büyük dalgaboylarında Örnek A'nın altında kaldığı görülmektedir.



Şekil 4-51: Örnek A ve Örnek D için şematik gösterim



Şekil 4-52: Örnek A ve Örnek D'nin sıcaklığa bağlı FTIR yansıtıcılık spektrumu.

Bu sonuçlar ele alındığında, aynı tasarımsal yaklaşım korunup, daha büyük ölçekli disklerden oluşmuş dizinler ile çalışılarak, daha büyük dalgaboylarında rezonans bölgeleri elde edilebilir. SiO₂ dielektrik tabakanın kalınlığındaki varyasyonlar, üst yüzeyde bulunan Au nano-disk dizinin, alt tabakadaki VO₂ düzlem ile etkileşimini, iki yapının aralarındaki mesafeye bağlı olarak incelemek açısından anlamlı olacaktır.

5. Sonuçlar ve Tartışma

Tez alışmasında RF Magnetron sıçratma yöntemi ve akabinde gerçekleştirilen tavlama işlemi ile, elektriksel ve optik açıdan yüksek faz geçiş özellikleri gösteren VO₂ ince filmlerin büyütülebildiği gösterilmiştir. VO₂ sıçratma hedefi kullanılarak yapılan incefilm büyütme ve sonradan atmosferik tip fırın kullanılarak gerçekleştirilen tavlama işlemlerindeki proses parametrelerinin büyütülen film üzerindeki etkisi incelenmiştir. Büyütülen ince filmler AFM, XRD, SEM, FTIR gibi topografik ve spektral yöntemlerle incelenirken, ölçümler filmlerin büyütülmesinde tercih edilmiş olan proses parametreleri ile ilişkilendirilmiştir. Sıçratma yönteminin tercih edildiği VO₂ film büyütme süreçlerinde, film stokiometrisi ve kristal kalitesi üzerinde daha kontrollü olduğu için çoğunlukla tercih edilen; oksijenin sıçratma ortamına verilerek, film büyüme sürecinde kimyasal manuplasyona izin veren “reaktif sıçratma” ve film büyüme sırasında alttaşın belli bir sıcaklıkta tutulmasına izin veren “eş zamanlı tavlama” yönteminin uygulanabilir olmadığı veya altyapı kısıtlamaları nedeniyle yapılamadığı durumlar için kullanılan, alternatif bir yöntem üzerine parametrik deneyler yapılmıştır. Tavlama atmosferindeki oksijen oranının, büyütülmüş olan VO_x film üzerindeki etkisi araştırılmış ve Ar atmosferinde %5'in altında oksijen içeren bir atmosferdeki tavlama işleminin genel olarak daha yüksek faz geçişi sunan film eldesi ile sonuçlandığı, su buharının da gaz-katı etkileşim süreçlerinde başka bir O₂ kaynağı olarak tavlama atmosferinde kullanılarak yüksek kaliteli VO₂ film elde edilmesinde faydalanılabileceği gösterilmiştir. Tez çalışmasının film büyütülmesi ve karakterizasyonu sürecinde sunduğu en önemli bulgulardan bir tanesi de tavlama atmosferi, elektriksel ve optik ölçümlerle gösterilen faz geçiş karakteristikleri ile XRD ölçümleri arasında oldukça net bağlantı kurulabilmiş olmasıdır. Parametrik tavlama süreçlerinin ürünü olan filmler ile yapılan XRD incelemelerinde, VO_x filmlerdeki stokiometrik değişimler, filmdeki indirgenme süreçleri ve VO₂ fazının oluşumunun takip edilebildiği görülmüştür. Böylelikle film büyütülmesi ve tavlama süreçleri açısından malzemenin doğasının daha iyi anlaşılması için çalışma yapmak isteyen araştırmacılar için literatüre katkı sunulmuştur.

Büyütülen filmlerin FTIR ile yapılan sıcaklığa bağlı spektral yansıtıcılık ölçümlerinden faydalanılarak TMM ve EMT yaklaşımları ile gerçekleştirilen

simülasyonlar ile filmlerin sıcaklığa bağlı spektral optik parametreleri çıkartılmıştır. Tam yalıtkan i-VO₂ ve tam metalik m-VO₂ uç durumları için yapılan temel optik parametre çıkarımlarının yanı sıra, özellikle ilgi çekici olan yalıtkan-metalik (MIT) faz geçiş bölgesi için de incelemeler yapılmıştır. VO₂'in bu bölgedeki optik özelliklerinin incelenmesi, araştırmacılar için ilgi odağı olmaya devam eden faz geçiş doğasının daha iyi anlaşılması için de önem arz etmektedir. EMT yaklaşımı için benimsenen “Looyenga karışım kuralı” çerçevesinde faz geçiş bölgesinde malzeme içerisinde oluşan veya kaybolan metalik bölgelerin, hacimsel ve şekilsel değişimini ifade eden katsayılar $f(T)$ ve $s(T)$ çıkartılmıştır. Bu parametrelerin sıcaklığa bağlı davranışlarındaki histerezis karakterinin, VO₂'nin ısınma ve soğuma döngüsünde ölçümlenen elektriksel ve optik diğer parametreleri için de geçerli olan histerezis ile oldukça benzer olması da, $f(T)$ ve $s(T)$ parametrelerinin faz geçişin doğasını açıklamadaki rolünün önemini göstermiştir. FTIR ölçümlerinde 11.3 μ m'de gözlemlenen sıra dışı rezonant durum ve bu durumun sıcaklığa bağlılığı, VO₂ malzemesinin üzerinde büyütüldüğü alttaş ile de etkileşimli olarak doğal bir metamalzeme olarak davranabildiğine ilişkin önemli bir bulgu olmuştur. Bu davranış faz geçiş bölgesinde geçici olarak oluşan metalik adacıkların başka bir fotonik etkisi olarak yorumlanabilir.

VO₂ filmlerin optik parametrelerinin çıkartılmasını takiben düzlemsel yapılı sıcaklık ile ayarlanabilir nano yapıların tasarımları ve üretimleri yapılmıştır. Önceki süreçlerden elde edilen optik parametrelerin kullanıldığı simülasyonlar ile üretilen aygıtların optik ölçümleri karşılaştırılmış, davranışsal olarak büyük uyum gösterdikleri gösterilmiştir. Simülasyonlarda, özellikle VO₂ ile çalışıldığında çok büyük etkisinin olacağı AFM ve SEM incelemelerinde de görülen yüzey pürüzlülüğü, üst üste binen katmanlar arasındaki topografik uyum veya uyumsuzluk gibi etkilerin yansıtılmamış olması, simülasyonlar ile deneysel sonuçlar arasında uyumun zayıfladığı bölgeleri açıklayabilir. Ancak bu ufak uyumsuzluklar nedeniyle, deneysel sonuçlar ile simülasyonların çok büyük davranışsal benzerlik gösterdiği ve aygıtların tasarlanırken beklenen, sıcaklık ile ayarlanabilir optik özellikleri gösterdikleri sonucu gözden kaçırılmamalıdır. Örnek A ve Örnek B'den elde edilen ilk sonuçlar kullanılarak üretilen, düzlemsel tasarıma sahip Au arka reflektör ile VO₂ film arasında sandviç edilmiş SiO₂ dielektrik katman bulunan Örnek C'nin FTIR yansıtıcılık spektrumu incelendiğinde 3-5 μ m aralığında yansıtıcılığın i-VO₂ durumu

için %90 mertebesinde iken, m-VO₂ durumu için %40 mertebesine düşecek şekilde bir davranış sergilediği görülmektedir. Bu, Örnek C'nin yansıtıcılığının sıcaklık ile %50 mertebesinde ayarlanabildiğini ifade etmektedir.

Tez çalışması kapsamında Au nano-disklerden oluşan dizin içeren Örnek D'nin üretilmesi için VO₂ yüzey pürüzlülüğünün EBL desenleme süreçlerine olan olumsuz etkisini azaltacak deneysel çözümler üretilmiştir. EBL desenleme süreçleri geliştirilmiştir. Üretilmiş dizinin SEM incelemeleri yapılarak, tasarım-üretim arasındaki uyum gösterilmiş, Örnek A ve Örnek D yansıtıcılık spektrumları karşılaştırılarak VO₂ film üzerine eklenen ince SiO₂ katman ile Au nano-disk dizinin spektruma olan etkisi gösterilmiştir.

Tez çalışmasında uygulanan deneysel yöntemler ve yapılan teorik incelemeler ile elde edilen bilgiler, VO₂'in; optik, fotonik, elektro-optik potansiyel teknolojik uygulamaları açısından bakıldığında katkı sunduğu gibi, malzemenin doğasının daha iyi anlaşılmasına odaklanan temel bilimsel yaklaşım açısından da incelemeye değer sonuçlar içermektedir.

6. Kaynaklar

- 1) C. Wu, F.Feng and Y.Yie, Chem. Soc. Rev., Design of vanadium oxide structures with controllable electrical properties for energy applications, 42 **(2013)** 4845.
- 2) A. Cavalleri, T. Dekorsy, H. H. W. Chong, J. C. Kieffer and R. W. Schoenlein, Phys. Rev. B: Evidence for a structurally-driven insulator-to-metal transition in VO₂: A view from the ultrafast timescale, 70 **(2004)** 161102
- 3) Chiranjivi Lamsal • N. M. Ravindra, J Mater Sci: Optical properties of vanadium oxides-an analysis, **(2013)** 48:6341–6351.
- 4) Woong-Ki Hong,¹ SeungNam Cha,² Jung Inn Sohn,² and JongMin Kim², March 2015, Journal of Nanomaterials: Metal-Insulator Phase Transition in Quasi-One-Dimensional VO₂ Structures, (Volume 2015).
- 5) H. Kocer, S. Butun, E. Palacios, Z. Liu, S. Tongay, D. Fu, K. Wang, J. Wu and K. Aydin, Sci. Rep.: Intensity tunable infrared broadband absorbers based on VO₂ phase transition using planar layered thin films, 5 **(2015)** 13384.
- 6) M. J. Dicken, K. Aydin, I. M. Pryce, L. A. Sweatlock, E. M. Boyd, S. Walavalkar, J. Ma and H. A. Atwater, Opt. Express: Frequency tunable near-infrared metamaterials based on VO₂ phase transition, 17 **(2009)** 18330-18339
- 7) M. R. M. Hashemi, S. H. Yang, T. Wang, N. Sepulveda and M. Jarrahi, *Sci. Rep.*: Electronically-Controlled Beam-Steering through Vanadium Dioxide Metasurfaces, 6 **(2016)** 35439.
- 8) Y. Kim, P. C. Wu, R. Sokhoyan, K. Mauser, R. Glauddell, G. K. Shirmanesh and H. A. Atwater, Nano Lett Phase Modulation with Electrically Tunable Vanadium Dioxide Phase-Change Metasurfaces., 19 **(2019)** 3961-3968
- 9) N. B. Aetukuri, A. X. Gray, M. Drouard, M. Cossale, L. Gao, A. H. Reid, R. Kukreja, H. Ohldag, C. A. Jenkins, E. Arenholz, K. P. Roche, H. A. Dürr, M. G. Samant and S. S. P. Parkin, Nat. Phys.: Control of the metal–insulator transition in vanadium dioxide by modifying orbital occupancy, 9 **(2013)** 661-666.
- 10) Shao et al. NPG Asia Materials: Recent progress in the phase-transition mechanism and modulation of vanadium dioxide material, 10 **(2018)** 581-605.
- 11) H. Kakiuchida et al, Jpn. J. Appl. Phys Optical Properties of Vanadium Dioxide Film during Semiconductive–Metallic Phase Transition., 46 **(2007)** L113.
- 12) R. E. Marvel, R. R. Harl, V. Craciun, B. R. Rogers and R. F. Haglund, *Acta Mater*. Influence of deposition process and substrate on the phase transition of vanadium dioxide thin films. 91 **(2015)** 217-226.
- 13) K. Liu, S. Lee, S. Yang and O. Delaire, J. Wu, Materials Today: Recent progresses on physics and applications of vanadium dioxide, 21 **(2018)** 875-896.
- 14) *Chenghao Wan, Kats*, Ann. Phys. (Berlin): On the Optical Properties of Thin-Film Vanadium Dioxide from the Visible to the Far Infrared. 531 (2019) 1900188.
- 15) Lofgran, S.C., Thin Film Deposition & Vacuum Technology, Senior Thesis , Department of Physics, Brigham Young University, Idaho, **2013**.

- 16) Elektron demeti ile buharlaştırma sisteminin şematiği, <https://www.tungsten.com/how-does-electron-beam-evaporation-work/> (Erişim tarihi **20 Temmuz 2020**).
- 17) Elektron demeti ile buharlaştırma yöntemi için tipik kaplama profili şematiği. https://www.researchgate.net/figure/Pattern-transfer-process-a-lift-off-technique-b-electroplating-c-etching-of_fig6_221921006 , (Erişim tarihi **21 Temmuz 2020**)
- 18) J. E. Greenea, J. Vac. Sci. Technol.: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017, A 35 (**2017**) 05C204
- 19) Sami Fransilla, Introduction to microfabrication, Wiley, **2010**.
- 20) M.C. Çakır, Metal Oksit İnce Filmlerin Gaz Sensörü Uygulamalarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2014**.
- 21) PECVD sisteminin şematik çizimi, https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-of-PECVD-system_fig1_234057458 (Erişim tarihi 21 Temmuz 2020)
- 22) Michael K. Connors Journal of Vacuum Science & Technology: Inductively coupled plasma reactive ion etching of GaAs wafer pieces with enhanced device yield, B 31 (**2013**) 021207.
- 23) B. Cord et al, Journal of Vacuum Science & Technology B Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena: Limiting factors in sub-10 nm scanning-electron-beam lithography, 27 (**2009**) 2616.
- 24) Proximity etkisinin gösterimi için iki farklı hızlandırma gerilimi için saçılma grafikleri. <https://nano.yale.edu/proximity-effect-page-2> (Erişim tarihi **22 Temmuz 2020**)
- 25) EBL'de desen yazımı için demet adımı hareket şematiği, <https://nano.yale.edu/book/export/html/237>, (Erişim Tarihi, **22 Temmuz 2020**)
- 26) Proximity etkisini giderilmesi için elektron dozu modifikasyon şematiği <https://www.slideserve.com/bud/proximity-effect-in-electron-beam-lithography> (Erişim Tarihi **23 Temmuz 2020**)
- 27) D. Rugar, and P. Hansma. Phys. Today: Atomic force microscopy, 43 (**1990**) 23.
- 28) G. Haugstad, and R. R. Jones., Ultramicroscopy: Mechanisms of dynamic force microscopy on polyvinyl alcohol: Region-specific non-contact and intermittent contact regimes, 76 (**1999**) 77.
- 29) Natasha Erdman, David C. Bell, Rudolf Reichelt, Handbook of Microscopy, Springer, 229-318 (**2019**).
- 30) Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry, © 2001 Thermo Nicolet Corporation, http://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/BR50555_E_0513M_H_1.pdf (Erişim Tarihi, **24 Temmuz 2020**)
- 31) D. P. Partlow, S. R. Gurkovich, K. C. Radford, L. J. Denes and J. Appl. Phys.: Switchable vanadium oxide films by a sol-gel process, 70 (1991) 443.

- 32) B. G. Chae, H. T. Kim, S. J. Yun, B. J. Kim, Y. W. Lee, D. H. Youn and K. Y. Kang, *Electrochem. Solid State Lett.: Highly Oriented VO₂ Thin Films Prepared by Sol-Gel Deposition*, 9 **(2005)** C12.
- 33) C. H. Griffiths and H. K. Eastwood, *J. Appl. Phys.: Influence of stoichiometry on the metal-semiconductor transition in vanadium dioxide*, 45 **(1974)** 2201-2206.
- 34) C. C. Y. Kwan, C. H. Griffiths and H. K. Eastwood, *Appl. Phys. Lett.: Electronic transport in VO₂—Experimentally calibrated Boltzmann transport modeling*, 20 **(1972)** 93-95.
- 35) F. Beteille, L. Mazerolles and L. Livage, *Mater. Res. Bull.: Microstructure and metal-insulating transition of vo₂ thin films*, 34 **(1999)** 2177-2184.
- 36) D. Brassard, S. Fourmaux, M. Jean-Jacques, J. C. Kieffer and M. A. Khakani, *Appl. Phys. Lett.: Grain size effect on the semiconductor-metal phase transition characteristics of magnetron-sputtered VO₂ thin films*, 87 **(2005)** 051910.
- 37) D. Fu, K. Liu, T. Tao, K. Lo, C. Cheng, B. Liu, R. Zang, H. A. Bechtel and J. Wu, *J. Appl. Phys.: Comprehensive study of the metal-insulator transition in pulsed laser deposited epitaxial VO₂ thin films*, 113 **(2013)** 043707.
- 38) T. J. Hanlon, R. E. Walker, J. A. Coath, and M. A. Richardson, *Thin Solid Films: Comparison between vanadium dioxide coatings on glass produced by sputtering, alkoxide and aqueous sol-gel methods*, 405 **(2002)** 234–237.
- 39) Ningyi, L. Jinhua, and L. Chenglu, *Appl. Surf. Sci: Valence reduction process from sol-gel V₂O₅ to VO₂ thin films*, 191 **(2002)** 176–180.
- 40) K. Martens, N. Aetukuri, J. Jeong, M. G. Samant, and S. S. P. Parkin, *Appl. Phys. Lett: Improved metal-insulator-transition characteristics of ultrathin VO₂ epitaxial films by optimized surface preparation of rutile TiO₂ substrates*, 104(8) **(2014)** 081918.
- 41) S. Lee, T. L. Meyer, S. Park, T. Egami, and H. N. Lee, *Appl. Phys. Lett.: Growth control of the oxidation state in vanadium oxide thin films*, 105(22) **(2014)** 223515.
- 42) M. Soltani, M. Chaker, E. Haddad, R. V. Kruezelecky, and J. Margot, *Appl. Phys. Lett.: Effects of Ti-W codoping on the optical and electrical switching of vanadium dioxide thin films grown by a reactive pulsed laser deposition*, 85(11) **(2004)**1958–1960.
- 43) J. W. Tashman, J. H. Lee, H. Paik, J. A. Moyer, R. Misra, J. A. Mundy, T. Spila, T. A. Merz, J. Schubert, D. A. Muller, and et al., *Appl. Phys. Lett.: Epitaxial growth of VO₂ by periodic annealing*, 104(6) **(2014)** 063104.
- 44) S. Beke, *Thin Solid Films: A review of the growth of V₂O₅ films from 1885 to 2010* 519(6) **(2011)** 1761–1771.
- 45) J. Duchene, M. Terrailon, and M. Pailly, *Thin Solid Films: R.F. and D.C. reactive sputtering for crystalline and amorphous VO₂ thin film deposition*, 12(2) **(1972)** 231–234.
- 46) S. J. Yun, J. W. Lim, J.-S. Noh, B.-G. Chae, and H.-T. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys: Vanadium Dioxide Films Deposited on Amorphous SiO₂- and Al₂O₃-Coated Si Substrates by Reactive RF-Magnetron Sputter Deposition*, 47(4S) **(2008)** 3067.

- 47) B. Sass, C. Tusche, W. Felsch, N. Quaas, A. Weismann, and M. Wenderoth, *J. Phys.: Condens. Matter: Structural and electronic properties of epitaxial V₂O₃ thin films* 16 **(2004)** 77–87.
- 48) Marcelo S.B. de Castro, Carlos L. Ferreira b, Roberto R. de Avillez c *Infrared Physics & Technology: Vanadium oxide thin films produced by magnetron sputtering from a V₂O₅ target at room temperature*, 60 **(2013)** 103–107.
- 49) Geert Rampelberg, *Thin Film Synthesis of VO₂ and VN by Gas-Solid Reactions and Atomic Layer Deposition*, Doctor in Sciences, Ghent University, Department of Solid-State Sciences, Ghent, **2016**.
- 50) C.V. Ramana, *Solid State Communications: Formation of V₂O₃ nanocrystals by thermal reduction of V₂O₅ thin films*, 37 **(2006)** 645.
- 51) R. M. Öksüzoğlu, *Optics & Laser Technology: Influence of post-annealing on electrical, structural and optical properties of vanadium oxide thin films*, 48 **(2013)** 102–109.
- 52) Sihai Chen, *Optics Express: Characterization of nanostructured VO₂ thin films grown by magnetron controlled sputtering deposition and post annealing method* 17 **(2009)** 26 / 24153.
- 53) Dört nokta direnç ölçüm şematığı, <https://en.napson.co.jp/technique/> (Erişim Tarihi **23 Temmuz 2020**)
- 54) P. Yeh, *Optical Waves in Layered Media* Wiley: 2005
- 55) H. Kocer, S. Butun, Z. Li and K. Aydin, *Sci. Rep.: Reduced near-infrared absorption using ultra-thin lossy metals in Fabry-Perot cavities*, 5 **(2015)** 8157.
- 56) H. Looyenga, *Physica: Dielectric constants of mixtures*, 31 **(1965)** 401-406.
- 57) E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids* Elsevier, **1998**.

EKLER

EK 1: Tezden Türetilmiş Yayınlar

- 1) M. C. Çakır et al., RSC Adv.: Unveiling the optical parameters of vanadium dioxide in the phase transition region: a hybrid modeling approach, 10 (2020) 29945-29955.