



**ODAKLANMIŞ İYON IŞINI İLE MEMRİSTOR ÜRETİM  
SÜRECİ GELİŞTİRME VE ELEKTRİKSEL  
KARAKTERİZASYONU**

**PROCESS DEVELOPMENT FOR MEMRISTOR  
FABRICATION WITH FOCUSED ION BEAM AND  
ELECTRICAL CHARACRTERIZATION**

**ORHUN ŞENTÜRK**

**DOÇ. DR. DİNÇER GÖKCEN**

**Tez Danışmanı**

**DR. ÖĞR. ÜYESİ CEM BAYRAM**

**Eş Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.



## ÖZET

### ODAKLANMIŞ İYON İŞİNİ İLE MEMRİSTÖR ÜRETİM SÜRECİ GELİŞTİRME VE ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU

**Orhun ŞENTÜRK**

**Yüksek Lisans, Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Dinçer GÖKCEN**

**Eş Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Cem BAYRAM**

**Ocak 2022, 68 sayfa**

Elektronikğin en önemli yapıtaşlarından biri olan transistör elemanı birçok dijital mantık devresinin ve hafıza uygulamalarının gerçekleşmesini sağlamıştır. Fakat transistörlerin sadece iki kademeli anahtarlama yapabilmeleri nedeniyle artan işlem gücüne beklentisindeki kapasiteyi gerçekleştiremediği durumlar oluşmuştur. Memristör elemanı bu durumlar için çözüm sunmaktadır. Memristör önce teorik bir denklem olarak ortaya atılan kavram iken daha sonra fiziksel olarak da üretilmiştir. Transistörden en büyük artışı ise iki kademedен çok daha fazla ölçekte anahtarlama yapabilmesidir. Bu da çok daha yüksek kapasiteli dijital devre ve hafıza uygulamalarında kullanılması potansiyelini göstermektedir. İlk fiziksel memristör üretimi titanyum oksit temelli malzeme ile üretilmiştir. Bu çalışmada da titanyum oksit memristif malzemenin temelini oluşturmaktadır. Titanyum oksit malzemeyi üretmek için anodik oksidasyon işlemi uygulanmıştır. Titanyum asidik bir çözelti içerisinde gerilim kontrollü devre altında elektrokimyasal tepkime göstererek oksitlenmiştir. Çalışmanın özgün tarafını bundan sonra titanyum oksit tabakasının aşındırılması ile oluşturulan memristör geometrileri oluşturmaktadır. Memristör kademeli anahtarlama işleminin iki elektrotu

arasında oluşturduğu oksijen boşluğu, iyonik veya ferromanyetik köprü yapısı ile sağlar. Bu çalışmada titanyum oksit temelli memristör kullanıldığı için köprü yapısı oksijen boşlukları ile oluşmuştur. Oluşan köprünün elektrotlar arası mesafeye göre değişlik göstermesi memristörün açma-kapama işlemi sırasındaki direnç değer farkını etkilemektedir. Elektrotlar arası mesafenin olabildiğince daraltılması ile daha simetrik ve düzgün köprü yapılarını oluşturarak memristör direnç değer farkının arttırılmasını hedeflemiştir. Elektrotlar arası mesafenin nano boyutlarda olması odaklı iyon demeti ile sağlanmıştır. Odaklı iyon demeti hem tutarlı hem de kesin aşındırma olanağı sağladığı için memristif yapıda çeşitli geometriler denenerek elektrotlar arası olabildiğinde dar mesafe elde edilmek istenmiştir. Daha sonra elde edilen memristör geometrilerin karakterizasyonu 4 noktalı akım-gerilim ölçümü ile sağlanmıştır ve açma-kapama sırasında sergilenen direnç farklarına göre memristrlerinde etkinliği gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** odaklı iyon demeti, anodik oksidasyon, memristör, titanyum oksit, oksijen boşluğu

# **ABSTRACT**

## **PROCESS DEVELOPMENT FOR MEMRISTOR FABRICATION WITH FOCUSED ION BEAM AND ELECTRICAL CHARACTERIZATION**

**Orhun ŞENTÜRK**

**Master of Thesis, Department of Nanotechnology and Nanomedicine**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Dinçer GÖKCEN**

**Co- Supervisor: Asst. Prof. Dr. Cem BAYRAM**

**January 2022, 68 pages**

The transistor element, which is one of the most important building blocks of electronics, has provided the realization of many digital logic circuits and memory applications. However, due to the fact that the transistors can only do two-stage switching, there have been situations where the expected capacity for the increased processing power could not be realized. The memristor element offers a solution for these situations. While the memristor was first introduced as a theoretical equation, it was later produced physically. The biggest advantage of the memristor is that it can switch in more than two stages. This shows its potential for use in much higher capacity digital circuit and memory applications. The first physical memristor production was produced with titanium oxide-based material. In this study, titanium oxide forms the basis of the memristive material. The anodic oxidation process was applied to produce the titanium oxide material. Titanium is oxidized by electrochemical reaction under

voltage controlled circuit in an acidic solution. The original aspect of the study is the memristor geometries formed by etching the titanium oxide layer. The oxygen gap formed between the two electrodes of the memristor cascade switching process is provided by an ionic or ferromagnetic bridge structure. In this study, as a titanium oxide-based memristor was used, the bridge structure was formed with oxygen vacancies. The variation of the bridge formed according to the distance between the electrodes affects the resistance value difference during the on-off process of the memristor. It is aimed to increase the difference in memristor resistance value by creating more symmetrical and smooth bridge structures by narrowing the distance between the electrodes as much as possible. The nano-sized distance between the electrodes is provided by focused ion beam. Since the focused ion beam provides both consistent and precise etching, various geometries in the memristive structure were tried to obtain as narrow distance as possible between the electrodes. Later, the characterization of the obtained memristor geometries was provided by 4-point current-voltage measurement and the effectiveness of the memristors was observed according to the resistance differences exhibited during on-off.

**Keywords:** focused ion beam, anodic oxidation, memristor, titanium oxide, oxygen vacancies

## TEŞEKKÜR

Çalıştığım alanda yeni şeyler keşfetmemi sağlayan, gerek akademik gerek insanî değerler yönünden bana ilham kaynağı olan, bilimsel çalışmalarda bana hep umut veren, beni hep doğru yolda ilerleten, kendimi daha ileriye taşımamı sağlayan ve desteğini hiç esirgemeyen Doç. Dr. Dinçer GÖKCEN'e hem danışmanlığındaki teknik yardımından hem de bilimsel araştırmalarımda umutla çalışmamı teşvik eden desteğinden ötürü çok teşekkür ederim.

Tezimin ilerlemesinde çok yardımı olan ve hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen, odaklı iyon ışını mikroskobisindeki bilgi ve becerileriyle çalışmanın gidişatına önemli ölçüde katkı yapan Dr. Öğr. Üyesi Cem BAYRAM'a verdiği destek ve dayanışmadan dolayı sonsuz teşekkür ederim.

UNAM'daki sıçratma sistemlerindeki fiziksel çökertme işlemlerinin takibinde çok yardımcı olan Arş. Gör. Yasemen İNCE KESER ve Arş. Gör. Kübra SAKA'ya teşekkür ederim.

Elektrokimya uygulamalarında farklı yöntemler keşfetmemizi sağlayıp kendi laboratuvar imkânlarının kullanımı sonuna kadar açıp destek olan, bilgi, birikim ve deneyimlerini esirgmeden aktaran Prof. Dr. Kadir PEKMEZ ve Prof. Dr. Nuran ÖZÇİÇEK PEKMEZ'e çok teşekkür ederim.

Son olarak destekleri ve sevgileriyle hep yanımda olan değerli anne ve babama teşekkür ederim.



# İÇİNDEKİLER

ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	3
2.1. Memristör Kavramı.....	3
2.2. Odaklı İyon Demeti (FIB) Mikroskobu .....	5
2.2.1. Odaklı İyon Demeti (FIB) Mikroskobu Prosesleri .....	8
2.2.1.1. FIB ile şekillendirme .....	8
2.2.1.3. FIB ile görüntüleme .....	9
2.2.1.4. FIB ile aşındırma .....	9
2.2.2. FIB ile Mikrofabrikasyon Uygulamaları .....	9
2.3. Yüzey Kaplama Teknikleri.....	11
2.3.1. Fiziksel Çökeltme Yöntemleri .....	11
2.3.1.1. Sıçratma .....	11
2.3.1.2. Elektron Işını ile Çökertme.....	13
2.3.2. Elektro-kimyasal Kaplama .....	16
2.3.2.1. Anodik Oksidasyon.....	16
2.3.2.2. Katodik İndirgenme .....	17
3. DENEYSEL Metotlar .....	18
3.1. Ti Yüzeylerin Hazırlanması.....	18
3.1.1. Folyo .....	18
3.1.2. Sıçratma ile Ti Yüzeyinin Hazırlanması.....	18
3.2. Ti/TiO <sub>x</sub> film yapılarının elde edilmesi.....	19

3.2.1. Anodik Oksidasyon ile $TiO_x$ oluşumu .....	19
3.3. FIB ile Fabrikasyon .....	21
3.3.1. FIB ile Ti ve $TiO_x$ katmanlarının aşındırma oranlarının belirlenmesi.....	21
3.3.2. Memristör Geometrileri .....	21
3.3.2.1. Geometri 1 .....	22
3.3.2.2. Geometri 2 .....	24
3.3.2.3. Geometri 3 .....	26
3.3.2.4. Geometri 4 .....	26
3.3.2.5. Geometri 5 .....	27
3.3.2.6. Geometri 6 .....	29
3.3.2.7. Geometri 7 .....	29
3.3.2.8. Geometri 8 .....	32
3.4. Ölçüm Metotları.....	32
3.4.1. 4 Noktalı I-V Ölçümü .....	32
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	33
4.1. Yüzeylelerin Karakterizasyonu .....	33
4.1.1. Folyo .....	33
4.1.2. Döngüsel voltamogram ve oluşturulan $TiO_x$ katman kalınlığı .....	34
4.1.3. FIB ile Ti ve $TiO_x$ aşındırma katmanlarının belirlenmesi .....	36
4.1.4. Ti/ $TiO_x$ Yüzeylelerin Karakterizasyonu .....	39
4.2. Memristörlerin Elektriksel Karakterizasyonu.....	40
4.2.1. Geometri 1 .....	40
4.2.2. Geometri 2 .....	43
4.2.3. Geometri 3 .....	46
4.2.4. Geometri 4 .....	48
4.2.5. Geometri 5 .....	50
4.2.6. Geometri 6 .....	54
4.2.7. Geometri 7 .....	56
4.2.8. Geometri 8 .....	58
5. YORUM.....	61
Kaynakça .....	63

ÖZGEÇMİŞ .....**Error! Bookmark not defined.**

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1: FIB sistem şematiği .....	6
Şekil 2: Sıçratma sistem şematiği .....	12
Şekil 3: Elektron ışını çökertme sistem şematiği .....	14
Şekil 4: 3 elektrotlu döngüsel voltammetri düzeneği .....	20
Şekil 5: Geometri 1 yan kesit çizimi ve ölçüm iğneleri bağlantıları.....	23
Şekil 6: Geometri 2 yan kesit çizimi ve ölçüm iğneleri bağlantıları.....	25
Şekil 7: Geometri 4 yan kesit çizimi ve ölçüm iğneleri bağlantıları.....	27
Şekil 8: Geometri 5 yan kesit çizimi ve ölçüm iğneleri bağlantıları.....	28
Şekil 9: Lazer temas aşındırma deseni KLayout çizimi .....	30
Şekil 10: Döngüsel voltamogram (CV) grafikleri a) 1 döngülü b) 3 döngülü.....	35
Şekil 11: TiOx katman yan kesit SEM görüntüleri a) 1 döngülü b) 3 döngülü.....	36
Şekil 12: 2612 pA iyon ışını ile aşındırma derinliği a) 30 sn, b) 60 sn .....	37
Şekil 13: 822 pA iyon ışını ile aşındırma derinliği a) 60 sn, b) 120 sn .....	38
Şekil 14: Okside olmuş Ti yüzey XRD spektrumu .....	39
Şekil 15: Geometri 1 SEM görüntüsü .....	41
Şekil 16: Geometri 1 a. IV grafiği, b. akım yolu memristör yapısı .....	42
Şekil 17: Geometri 2 optik mikroskop görüntüsü a. tüm tasarım, b. iletim köprüsü yakınlaştırılmış hali .....	44
Şekil 18: Geometri 2 a. IV grafiği, b. akım yolu memristör yapısı .....	45
Şekil 19: Geometri 3 optik mikroskop görüntüsü a. tüm tasarım, b. iletim köprüsü yakınlaştırılmış hali .....	47
Şekil 20: Geometri 3 IV grafiği.....	47
Şekil 21: Geometri 4 SEM görüntüsü .....	49
Şekil 22: Geometri 4 a. IV grafiği, b. akım yolu memristör yapısı .....	49
Şekil 23: Geometri 5 a. SEM görüntüsü, b. iki temas arası mesafe.....	52
Şekil 24: Geometri 5 a. IV grafiği, b. akım yolu memristör yapısı .....	53
Şekil 25: Geometri 6 SEM görüntüsü .....	55
Şekil 26: Geometri 6 IV grafiği.....	55
Şekil 27: Geometri 7 SEM görüntüsü .....	56
Şekil 28: Geometri 7 a. IV grafiği, b. akım yolu memristör yapısı .....	57
Şekil 29: Geometri 8 SEM görüntüsü .....	58

Şekil 30: Geometri 8 IV grafiği..... 59

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<i>Çizelge 1: Ti sıçratma işlemi parametreleri .....</i>	19
<i>Çizelge 2: Akım ve zamana bağlı Ti/TiO<sub>x</sub> katmanı aşınma derinliği değerleri .....</i>	38

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

TiO <sub>x</sub>	Titanyum oksit
Ti	Titanyum
Pt	Platin
Ga	Galyum
°C	Santigrat derece
H <sub>2</sub> O	Hidrojenioksit
OH	Hidroksit
e <sup>-</sup>	Elektron parçacığı
H	Hidrojen
TiO <sub>2</sub>	Titanyumdioksit
Fe	Demir
Cu	Bakır
Pb	Kurşun
mM	Mili Molar
KCl	Potasyum klorür
(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H)	Metansülfonik asit
Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Kurşun dimetansülfat
pA	Piko Amper
Ga	Galyum
Ω	Ohm

## Kısaltmalar

FIB	Odaklı İyon Demeti
LRS	Düşük direnç durumu
HRS	Yüksek direnç durumu
I-V	Akım-Gerilim
CMOS	Bütünleyici metal oksit yarı-iletken
FPGA	Alanda programlanabilir kapı dizinleri
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
X-Ray	X-Işını
DC	Doğru akım
RF	Radyo dalgası
DI	Deiyonize
PWM	Darbe genişlik modülasyonu
CV	Döngüsel voltammetri
W	Watt
dk	Dakika
nm	Nano metre
$\mu\text{m}$	Mikro metre
mm	Mili metre
s	Saniye
k	Kilo
eV	Elektrovolt
V	Volt



# 1. GİRİŞ

Memristör kavramı hafıza (*Ing.* memory) ve direnç (*Ing.* resistor) kelimelerinin birleştirilmesinden türetilip hafızalı direnç anlamına gelmektedir. Elektrik devrelerinden aşına olunan direncin gerilim ve akım etkilerine karşı sabit bir değeri vardır. Memristörlerin belirli akım ve gerilim etkilerinde gösterdiği bir direnç aralığı bulunmaktadır. Bu direnç aralığının değeri aynı gerilim, akım durumu için korunmaktadır. Direnç aralığının belirli akım, gerilim durumlarına göre ölçeklendirilebilmesi ve bu ölçeklendirmenin aynı gerilim, akım durumunda aynı direnç değerini vermesi memristöre hafıza özelliğini kazandırmıştır.

Memristör kavramı öncelikle matematiksel olarak 1971 yılında Chua tarafından konsept haline getirilmiştir. Chua elektrik devre elemanlarının 4 aktif elemanı ama 3 pasif elemanı olduğunu savunmuştur. Pasif elemanlar belirli aktif elemanların etkilerinde hep aynı değeri veren sabit elemanlar, aktif elemanlar ise devre içerisinde değerlerinin dinamik değişken olan elemanlardır. Chua incelemelerinde akım, gerilim, akı ve yük olan aktif elemanların etkileşimleriyle direnç, kapasitör, indüktör olan pasif eleman sabitlerinin değerlerinin hesaplandığını görmüştür. Ama yük-akı ikilisinin oluşturduğu etkileşimin bir sabit veya pasif eleman oluşturmadığını görmüştür ve memristör kavramı bu şekilde ortaya çıkmıştır [1].

Memristör yapısındaki gerilime bağlı direnç değişikliği nano boyutlarda üretim ile sağlanmaktadır. Bu yapılar kullanılan malzemenin karakteristiğine göre değişiklik göstermektedir. Bu çalışmada memristif aktif katman olarak  $TiO_x$  malzeme kullanıldığı için direnç değişimi oksijen boşluklarının oluşturduğu köprü yapı ile sağlanmıştır. Köprü yapısı nano boyutlarda olduğu için memristör geometrisinin de nano boyutlarda uygulanması memristörün verimini ve etkinliğini artıracığı düşünülmüştür. Bu geometriyi sağlamak amacıyla odaklı iyon demeti (FIB) teknolojisi kullanılmıştır.

Memristör malzemesi olarak  $TiO_x$  seçildiği için öncelikle alt Ti kaplaması sıçratma yöntemiyle yapılmıştır. FIB uygulamaları için gereken düzgün yüzey oluşumu cam lam üzerine sıçratma yöntemiyle kaplanan Ti ile sağlanmıştır.

Ti anodik oksidasyon yöntemi ile okside edilip  $TiO_x$  oluşturulmuştur. Bu yöntem uygulama kolaylığı sağlayıp oksijen boşluğu açısından zengin malzeme üretimini

mümkün kılmıştır. Herhangi bir vakum bölme ihtiyacı olmadan solüsyon içerisinde nano boyutlarda  $TiO_x$  oluşumu sağlanmıştır.

FIB nano boyutlarda memristör geometrisi oluşturmayı mümkün kılsa da oluşturulan yapının elektriksel karakterizasyonu için mikro boyutlarda temas oluşumu gerekmiştir. Bunun için öncelikle FIB ile mikro boyutlarda temas oluşturma denenmiş fakat FIB'in mikro ölçekte çok verimli kullanılamadığı görülmüştür. Bunun üzerine oksidasyon öncesi Ti metalini tepkimeden koruyacak izole malzeme kullanımı ile temas oluşumu sağlanmıştır. Ancak bu yöntem FIB için yeterince hassas hizalama sağlamadığı için temas oluşumu oksidasyon sonrası  $TiO_x$  katmanının lazer diyot ile aşındırılması yönteminde sağlanmıştır. Bu yöntem ile FIB etkin bir şekilde kullanılıp nano boyutlarda memristör geometrisi oluşturulmuştur.

FIB ile elde edilen memristör geometrilerinde yapının boyutunun düşürüldükçe memristörde daha geniş aralıkta direnç geçişinin olduğu gözlenmiştir. Elektriksel karakterizasyon sonuçları incelendiğinde en dar memristör yapısının en fazla direnç değişimi sergilediği görülmektedir. Daha geniş aralıkta direnç değişimi memristörün daha verimli çalışmasını sağlamıştır. Memristörün verimi en yüksek ve en düşük direnç durumları arasındaki direnç menzilin artması ile artar. Daha geniş menzile sahip memristörün direnç aralığı daha kolay ölçüklenebildiği için uygulama alanlarındaki bütünleşmesi daha kolaylaşır.

Tezin ikinci bölümünde genel memristör kavramı ve kullanılan proses metotları açıklanmıştır. Üçüncü bölümde yapılan deneyler aksiyon sırasına göre aktarılmıştır. Öncelikle Ti kaplanmasının ayrıntıları verilip daha sonra  $TiO_x$  katman oluşumunu sağlayan oksidasyon deneyi hakkında bilgi verilmiştir.  $TiO_x$  katmanın FIB ile kontrollü şekillendirilmesi için yapılan aşındırma kalınlığı tespit deneyleri ve FIB ile memristör geometrilerinin oluşturulmasından önce FIB cihazının proses limitlerinden ötürü gerekli ön çalışmalardan da yine üçüncü bölümde bahsedilmiştir. FIB için hazır edilen memristör yapılarından istenilen geometrilerin elde edilmesi için uygulanan işlemlerden bahsedilerek üçüncü bölüm sonlandırılmıştır.

Dördüncü bölümde elde edilen ölçüm sonuçları ve veriler gösterilerek bu verilerin değerlendirilmesi yapılmıştır. İlk olarak oksidasyon tepkimesinden elde edilen sonuçlar değerlendirilerek oksidasyon tepkimesi incelenmiştir. Daha sonra elde edilen elektron

mikroskobu görüntülerinden oluşturulan geometriler incelenmiştir. En son olarak da elektriksel karakterizasyon sonucu elde edilen akım-gerilim grafikleri yorumlanmıştır.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Memristör Kavramı

2008 yılında ise HP laboratuvarlarında ilk kez memristör fiziksel olarak elde edilmiştir. Strukov önderliğinde yapılan çalışmada iki Pt levha arasında ince film olarak büyütülen  $TiO_2$  katmanı ile memristörün karakteristik özellikleri gözlemlenmiştir.  $TiO_2$  yapısının memristör özelliği göstermesinin nedeni içerisinde bulunan kendini yenileyebilen oksijen boşluğu hareketidir [2]. Oksijen boşlukları elektrot olarak kullanılan iki Pt arasında köprü yapısı oluşturarak elektron iletimini hızlandırmaktadır. Elektron iletimi hızlandığında ise yapının direnç değeri düşmektedir. Oluşan oksijen boşluğu köprüsü uygulanan akım, gerilim durumuna göre iki elektrot arasındaki mesafeyi kademeli olarak birleştirmektedir. İki elektrot arasında tam bağlantı sağlandığında düşük direnç durumu (*İng.* low resistive state, LRS), iki elektrot arasındaki oksijen boşluk aralık mesafesinin en fazla olduğu durum yüksek direnç durumu (*İng.* high resistive state, HRS) olarak belirtilmektedir. LRS ve HRS arasındaki direnç farkı memristörün sergilediği minimum ve maksimum direnç değerlerini göstermektedir [3].

LRS ve HRS arasındaki geçiş memristörün I-V grafiği incelendiğinde iki belirgin eğriye neden olur. Bu eğrilerin eğim değerlerinden birisi LRS, diğeri ise HRS durumundaki direnç değerlerini göstermektedir. Memristör bu iki direnç değeri arasında geçiş yaparken, memristör malzeme yapısına göre değişiklik göstererek, uygulanan gerilim negatif bölgeden pozitif bölgeye doğru taranarak memristörün gösterdiği direnç I-V eğrilerinin orijin simetrisine göre kesişmesine neden olur. Bu kesişim idealde (0,0) noktasında olmaktadır ama malzeme karakteristiğine göre bu durum farklılık gösterebilir. I-V grafiğinin orta noktasındaki kesişim ve orijine göre simetri grafiğin papyon veya kelebek şekline bürünmesine neden olur. Bu I-V grafiği tipik memristör I-V histerik döngü grafiğidir. İdealde memristör I-V grafiği simetriktir ve (0,0) noktasında kesişimi vardır [4]. Ama bu durum kullanılan malzemenin düzgün olmaması, oksijen boşlukları arasında yük oluşturacak yapıların kalması gibi nedenlerden ötürü farklılık gösterebilir ve her memristör yapısı kendine özgü I-V

grafliğini sergileyebilir. Burada önemli olan grafiğin kesişim göstermesidir. Bu sayede LRS durumundan HRS geçişin sağlandığı ve yapının bir direnç aralığı gösterdiği anlaşılır. Eğer yapının I-V grafiğinde kesişme görülüyorsa indüktif veya kapasitif etkilerin baskın olduğu anlaşılabilir. Bu yapılarda da gerilim altında direnç değişimi görülse de 0 V gerilim altında akım taşıyacakları için herhangi bir anahtarlama uygulamasında bağlanılan devre komponentlerinin yanmasına neden olacaktır.

LRS-HRS arasında geçişi sağlayan fiziksel yapı oksijen boşluklarıdır. Memristör yapısında bulunan oksijen boşlukları ilk halinde düzensiz olarak bulunmaktadır. İki elektrot arası gerilim uygulanmaya başlanınca oksijen boşlukları iki elektrot ucundan birbirlerine yakınlaşmaya başlar. İki elektrot arası oksijen boşlukları ile köprü halinde birleştiğinde memristörün en düşük direnç seviyesi gözlenir ve buna LRS durumu denir. Köprü yapısı bir kere oluştuğundan sonra iki elektrot arasındaki oksijen boşluğu yapısı hiç gerilim uygulanmadan önceki düzensiz hale geri dönmez. Uygulanan gerilim ortadan kalktığında iki elektrotta da oksijen boşluğu köprü yapısının başlangıçları gözlenir. Bu durumda memristör en yüksek direnç değerini sergiler ve bu duruma HRS denir. Her oksijen boşluğu köprü yapısı memristörden memristöre farklılık gösterebilir. LRS ile HRS durumlarındaki oksijen boşluğu seviyesi farkı ne kadar fazla ise LRS-HRS arasındaki direnç farkı daha fazla olmaktadır. Bu da memristörün direnç aralığını arttırdığı için memristörü daha verimli hale getirmektedir. Metal oksit memristör yapılarının oksijen boşluğu köprü yapıları incelendiğinde iki elektrot arası mesafe arttıkça HRS durumundaki öncü köprü yapıları arasındaki mesafenin arttığı gözlenmiştir. Dolayısıyla bu durum direnç aralığını düşürmektedir [5]. Daha verimli memristör yapısı elde etmek için iki elektrot arasındaki mesafenin olabildiğince minimuma indirilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada da iki elektrot arası mesafe nano boyutlara indirgenerek daha verimli memristör yapıları elde edilmeye çalışılmıştır.

Uygulanan gerilime göre direnç değişkenliği memristör yapılarında sadece oksijen boşluğu köprüsü ile sağlanmamaktadır. Malzeme benzer köprü yapısını içinde barındırdığı iyon tanecikleri ile de oluşturabilmektedir. Bu şekilde oluşturulan bağlantılara sahip memristörlere iyonik memristör denmektedir [6]. Ayrıca iki metal elektrot arasında ferroelektrik etkileşim ince bir bariyer yapısı oluşturarak direnç değişimi sağlamaktadır ve bu davranıştaki memristörlere ferroelektrik memristör denmektedir [7]. Farklı mekanizmalarda LRS-HRS direnç geçişi sağlanıp memristör

karakteri gözlenmektedir. Bu çalışmada kullanılan memristör etkin malzeme  $TiO_x$  olduğu için direnç geçişi oksijen boşluğu mekanizması ile sağlanmaktadır.

Memristörlerin sergilediği LRS-HRS arası direnç değişimi günümüzde transistörlerin kullanıldığı gibi anahtarlama uygulamalarında kullanılma imkânı sağlamaktadır. Transistörler sadece iki yönlü açma-kapama işlemi yapabilirken memristörlerin sahip olduğu direnç aralığı ölçeklenerek ikiden daha fazla kademeli açma-kapama uygulamalarına olanak tanımaktadır. Ayrıca belirli gerilim değerlerindeki sergilediği direnç değerlerini aynı koşullarda tekrarlayabildiği için kalıcı hafıza uygulamalarında da kullanılması mümkündür [8].

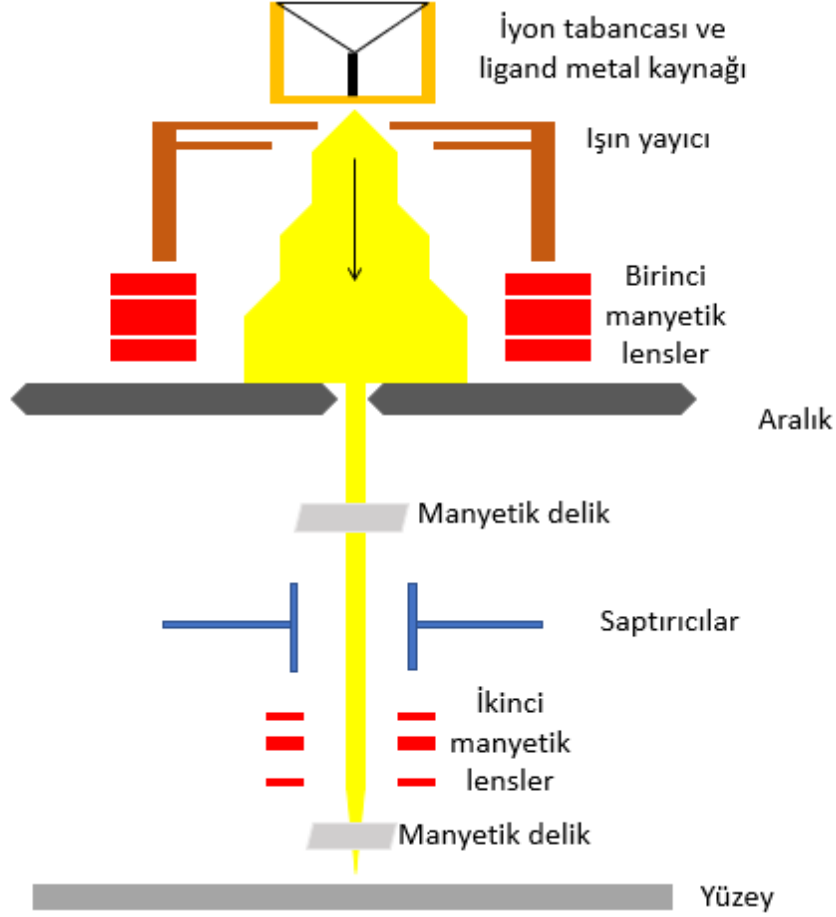
Memristörde asıl hedeflenen uygulama alanı sinir ağlarıdır. Sinir hücrelerinin farklı eşik uyarılma mekanizmaları memristörlerin ölçeklenebilir direnç aralığı ile taklit edilebilir. Sinir ağ hücrelerinin kapasitesi farklı eşikteki sinyallere farklı tepki verebilmeleri ile gerçekleşir. Memristörün direnç aralığı doğru bir şekilde ölçeklenirse sinir ağ hücrelerinin davranışı taklit edilebilir. Transistörler 2 kademeli anahtarlama kapasiteleri ile sinir ağ devrelerinin taklidi için daha çok alana ve enerjiye ihtiyaç duymaktadır. Memristörler sayesinde sinir ağlarının eriştiği yüksek işlem gücü ve hafıza kapasitelerine transistörlerden daha az maliyet ve daha az enerji tüketimi ile ulaşılabilir [9].

Memristörler sayesinde günümüzde kullanılan CMOS temelli mantık ve FPGA devrelerinin kapasitesini arttırıp ve maliyetini düşürmek de mümkündür. CMOS transistörler de 2 kademeli anahtarlama yapabilmektedir ve karmaşık mantık devreleri için çok sayıda CMOS transistör gerekmektedir. Memristörlerin kapasitesi ile tek memristör ile birden fazla CMOS transistörün işlevini yapmak mümkündür [10]. Memristörlerin sağladığı yüksek işlem gücü aynı zamanda kaotik devre ve kuantum devre hesaplamalarında da kullanılmaya olanak sağlamaktadır [11].

## **2.2. Odaklı İyon Demeti (FIB) Mikroskobu**

Odaklı iyon demeti (FIB) temelinde tarayıcı elektron mikroskobu (SEM) teknolojisi kullanır. SEM cihazından farklı olarak elektron kaynağı yerine iyon kaynağı kullanılır. İyon partikülleri elektron partiküllerine göre çok daha fazla enerji ve momentum içerdiği için SEM cihazından farklı olarak görüntülemeye öte nano boyutlarda

aşındırma olanağı sağlar. İyon tabancasının çözünürlüğü oldukça yüksek olduğu için FIB nano litografi ve aşındırma, desenleme çalışmalarında kullanılır [12].



Şekil 1: FIB sistem şematiği [13]

FIB sisteminin şematiği [13]'den esinlenerek çizilen Şekil 1'den incelendiğinde öncelikle ışını oluşturan kaynağın bulunduğu bölümden iyon tabancası ile iyon ışın demeti sisteme yayılmaktadır. Bu bölümde ayrıca bazı FIB sistemlerinde bulunan ligand gaz kaynağı da bulunarak fiziksel çökertme işlemleri için kullanılabilir. İyon tabancasından saçılan iyon demetinin öncelikle ışın yayıcı yardımı ile ışın kesiti artırılır. Birinci manyetik lensler de hem ışının yayılmasına hem de ışının gücünün ayarlanmasına katkı sağlamaktadır. Işın demetinin FIB sistemindeki diğer bölümlere aktarılırken istenilen kesit aralığında olması iyon ışınlarının geçemeyeceği plakaların arasında aralık bırakarak sağlanır. Aralıktan geçen ışın demetinin yoğunluğunun ayarlanması manyetik delik gözenekleri ile sağlanır. Bu sayede ışın demeti hem paralel

bir şekilde FIB sistemi içerisinde ilerler hem de gereksiz yoğun ışın gücünün zararlarından kaçınılır. Işın demet yolunun sonraki karşılaştığı bölüm ise saptırıcılardır. Saptırıcılar iyon momentumunu arttırarak iyonların yüzeydeki tahribatını arttırır. Yüzeyin aşınma şiddetine göre iyon momentumu azaltılır veya arttırılır. İkinci manyetik lensler ve ardındaki manyetik delikler yüzey ile temas edecek ışının daha düzgün ve daha iyi hizalanmış bir şekilde iletilmesi sağlar.

FIB cihazı temelde dört ana bölümden oluşur. Bunlar iyon sütunu, çalışma bölmesi, vakum ve gaz iletim sistemi, kullanıcı ara yüzü olarak ayrılır [14]. İyon sütunu iyon tabancasında oluşturulan iyonun aşındırılacak yüzeye iletimini sağlayan hattır. İyon ışını genellikle sıvı metal iyon kaynağının yüksek elektrik alan altında uyarılması ile elde edilir. İyon kaynağı olarak genellikle Ga metali tercih edilir. Bunun en büyük nedeni Ga metalinin düşük erime sıcaklığıdır (29.8 °C). Düşük erime sıcaklığı sayesinde FIB sistemi daha az enerji kullanarak Ga metalinin sıvı kalmasını sağlar. Ayrıca Ga periyodik tabloda orta bölümde olduğu, yani atom ağırlığı ortalama değerde olduğu için, iyonlarının moment aktarımı FIB uygulamaları için idealdir [15]. Uyarılan kaynaktan kopan iyonların belirli bir odak ile ışması yüksek gerilim değerlerine dayanıklı tungsten gibi malzemelerin iğne sivrilğinde uçları sayesinde mümkün olur. Tungsten iğne ucu yüksek gerilim altında sıvı metal kaynağını uyarır ve iyonlar saçılmış olur. Ga metalinin düşük erime noktası iyon uyarımında kullanılan tungsten metali ile etkileşmesini engeller. İyonların yüzeye erişiminin yüksek çözünürlükte olabilmesi için elektrostatik lensler kullanılır. Lenslerin farklı aralıklarda dizilimi iyonların maruz kaldığı elektrik alan yönünü etkileyerek ışının çözünürlüğünü, birim zamanda yüzeye etki alanını değiştirir.

Çalışma bölmesi 5 eksenli hareket kabiliyetine sahip motor kontrollü bir bölmedir. Çalışma örneğinin vakum bölmesine iletimini ve örneğin iyon ışını altında uygun pozisyona taşınmasını sağlar

İyon iletimini sorunsuz gerçekleştirmek için FIB ile vakum ortamında çalışmalıdır. Vakum ortamını sağlamak için turbo pompa kullanılır. Bazı FIB sistemlerinde özel ve seçici aşındırma işlemleri için harici gaz hattı bağlanması gereklidir.

Bütün iyon tabancası, vakum bölmesi, örneğin yüklendiği zemin manipülasyonu, iyon aşındırma gücü gibi farklı işleve sahip farklı bölümlerin koordineli kontrol edilebilmesi için hepsinin bilgisayar bağlantılı olarak işletilebilmesi ve bir yazılım ara yüzüne ihtiyaç vardır. Bu yazılım sayesinde bütün bölümlerin kontrolü sorunsuz bir şekilde yapılır.

Enerji içeren iyonların yüzeye temasının farklı etkileri olabilir. Yüzey malzemesinde yüklü elektron ve iyon yapıları varsa bu yapılar iyon teması ile saçılmaya başlar. Saçılan bu partikülleri ikinci bir detektör ile tespit mümkün olduğu için FIB, SEM gibi görüntüleme uygulamalarında da kullanılır.

İyonların enerjisi yeterince güçlü ise örnek yüzeyini fiziksel olarak aşındırmak mümkündür. İyon ışını yüzeyi tararken yüzeyden sıralı olarak kopan partiküller saçılmaya başlar. FIB görüntüleme özelliği aşındırma sırasında eş zamanlı kullanılarak aşındırma işlemi anında takip edilebilir. Yalıtkan bir malzeme üzerindeki metal aşındırılıyorsa kontrast farkından iki katman arasındaki geçiş fark edilebilir. Yalıtkan yüzeye ulaşıldığındaki açık kontrast belirlediğinde aşındırma sonuna erişildiği FIB ile anlaşılabilir. Aşındırma kullanılan malzeme ve iyon kaynağına göre değişim göstererek 10 – 20 nm çözünürlüğe ulaşılabilir.

Platin, tungsten gibi metallerin çökeltmesi de FIB ile yapılabilir. Kaplanacak öncül metal gazı iyon ışını öncesi ortama yayılır. Sonrasında uygulanan iyon ışını metalleri özümseyerek örnek yüzeyine taşır. Bu sayede ince metal film kaplanmış olur. İyonların yüzeye etkileşimi kaçınılmaz olduğu için kaplanan metalin tam saflığından bahsedilemez [16].

## **2.2.1. Odaklı İyon Demeti (FIB) Mikroskobu Prosesleri**

### **2.2.1.1. FIB ile şekillendirme**

FIB ile şekillendirme iyon gücünün aşındırma işlevi ile yapılır. Şekillendirmenin aşındırmadan farkı belirlenen bölgede belirlenen malzemeyi ayırt edebilme ile ayrılır. Şekillendirme ile aşındırma oranı farkı veya FIB içerisinde bulunan X-Ray, geri saçılma vb. sensörler yardımı ile iki farklı malzeme yapısı ayrıştırılabilir. Bu sayede kompozit yapılar ve bileşik maddelerin birbirinden ayrıştırılıp şekillendirilmesi mümkün olmaktadır. Şekillenen yüzeyin pürüzlülüğü malzeme ile ilgilidir. Polikristal yapıların doğasından dolayı FIB aynı aşınma oranı ile şekillendirmeyi yapsa da işlem sonunda yüzey pürüzsüz ve düzgün olmaz [17].



### **2.2.1.2. FIB ile fiziksel çökeltme**

Fiziksel çökeltme için öncül gaz çökeltme yapılacak yüzeye uygulanır ve eş zamanlı olarak iyon uyarımı gerçekleştirilir. İyon enerjisinin etkisiyle öncül gazda bulunan ligand malzeme yüzeye çöker ve gazda bulunan diğer bileşenler ortama saçılıp vakum ile atılır. Çökeltme hızı kullanılan öncül gaz ve iyon göre değişiklik gösterir. Uygulanan iyon enerjisi çökeltme işlemi için fazla gelirse iyon ışını yüzeyi aşındırmaya başlar. Bu işlemde uygun iyon ışın gücü seçilmesi gerekmektedir [18].

### **2.2.1.3. FIB ile görüntüleme**

Uygulanan iyonların yüzey ile etkileşimi ortama ikincil elektronların saçılmasına neden olur. Saçılan bu elektron bir detektör ile algılanması FIB’de yüzey görüntülenmesini gerçekleştirir. Bu işlem taramalı iyon mikroskopisi olarak da tanımlanır. Taramalı elektron mikroskopisinden farkı görüntüleme için elektrondan daha büyük iyon partikülleri kullanıldığı için elde edilen görüntünün çözünürlüğü daha düşüktür [17].

### **2.2.1.4. FIB ile aşındırma**

İyon enerjisinin momentumu kullanılarak belirli bölgelere uygulanan ışın demeti yüzeyde aşındırmayı gerçekleştirir. FIB yüzey zeminin kontrollü hareketi ile aşındırma işleminde desenleme yapılmaktadır. Desenleme ara yüz programı ile kontrol edilebildiği için bu işleme aynı zamanda maskesiz litografi de denilir. Litografi işlemindeki gibi mikro ve nano boyutlarda desenleme ek maskeye ihtiyaç duymadan gerçekleştirilir. Desenleme uygulanacak malzemenin yapısına ve desenin şekline göre paralel veya seri aşındırma seçenekleri değerlendirilir. Paralel aşındırmada bütün desene aşındırma eşzamanlı uygulanır. Seri aşındırmada ise piksel piksel aşındırma sıralı olarak gerçekleşir. Malzeme yapısı ve desen dizaynına göre her iki aşındırma ile işlem çeşitlendirilebilir [19].

## **2.2.2. FIB ile Mikrofabrikasyon Uygulamaları**

FIB’in sahip olduğu 4 ana fonksiyon kullanılarak mikro yapılar elde etmek mümkündür. FIB mikrofabrikasyon için gerekli birçok işleve sahip olduğu için başka cihazlara ve

ekipmanlara ihtiyaç duyulmadan fabrikasyonu sürdürebilir. Ayrıca daha önceden oluşturulmuş mikro yapıların düzeltilmesini, onarılmasını da gerçekleştirir.

FIB'in sunduğu çok yönlülük ile bilinen mikro litografi işlemleri için gerekli fazladan maske ve birden fazla işlem iterasyonuna ihtiyaç kalmaz. Örneğin litografi ve plazma aşındırma sistemleri ile yapılabilecek 3 boyutlu bir mikro yapı için en az 2 farklı litografi ve aşındırma işlemine, maskeye ihtiyaç duyulurken FIB ile sadece tek vakum ortamında ve maskeye ihtiyaç duyulmadan yapının oluşumu sağlanır.

FIB mikro ve nano hassasiyette aşındırma ve şekillendirme sunduğu için önceden oluşturulmuş ve bozulmuş yapıların düzeltilmesi için de kullanılır. Entegre devrelerde oluşan mikro boyutlu kısa devre ve ark hataları FIB'in aşındırma işlemi ile düzeltilir. FIB olmadan bu işlem için mikro hassasiyette maskeleme ve aşındırma gerekecektir ve bu işlemler devrede kontaminasyona da sebep olabilir. FIB vakum ortamında çalıştığı için kontaminasyon riski oldukça düşüktür. Litografi maskelerindeki hataların düzeltilmesi de FIB ile yapılmaktadır [20].

Aşındırma veya şekillendirme fonksiyonları için yapılacak işleme ve uygulanacak malzemeye göre iyon ışın gücünü belirlemek önemlidir. Her malzemenin sergilediği aşınma hızı farklıdır. Gerçek uygulamaya başlamadan önce aşındırılacak malzemenin birim zamandaki aşınma oranının hesaplanması FIB'in sunduğu işlem esnasında görüntüleme işlevi ile gerçekleştirilir. Eğer üst üste kaplanmış ikili sandviç yapısında bir ince film yapısının farklı katmanları taramalı iyon mikroskopisi ile kontrast farkından ayırt edilebiliyorsa kontrollü yapılan aşındırma denemeleri ile iki malzemenin aşındırma oranları hesaplanabilir. Yüklenen örneğin vakum ortamı bozulmadan ve herhangi başka ekipmana ihtiyaç duyulmadan FIB'in sunduğu avantaj ile bu işlem gerçekleştirilir. Bu çalışmada elde edilen Ti/TiO<sub>x</sub> ince film yapısında sadece oksit tabakayı aşındırmak için benzer bir yol izlenmiştir.

FIB prototip üretimleri için oldukça idealdir. Aynı mikro yapıyı oluşturmak için diğer mikrofabrikasyon yöntemleri kullanıldığında hem daha çok farklı cihaz kullanımı hem de daha çok işlem iterasyonu gerekmektedir. Bu da hem maliyeti hem de üretim zamanını arttırmaktadır. FIB ile yapılan prototip geliştirmelerinden daha az maliyet ile daha hızlı sonuç almak mümkündür.

FIB birkaç farklı mikrofabrikasyon adımını içermesi ve bunlara ek olarak karakterizasyon için de kullanılabilmesi gibi birçok avantajı olsa da ticari ürün

üretiminde kullanılmamaktadır. Daha çok araştırma çalışmalarında kullanılmaktadır. Gelişen ilgi ile belki ticari üretim çalışmaları için de kullanılması öngörülmektedir.

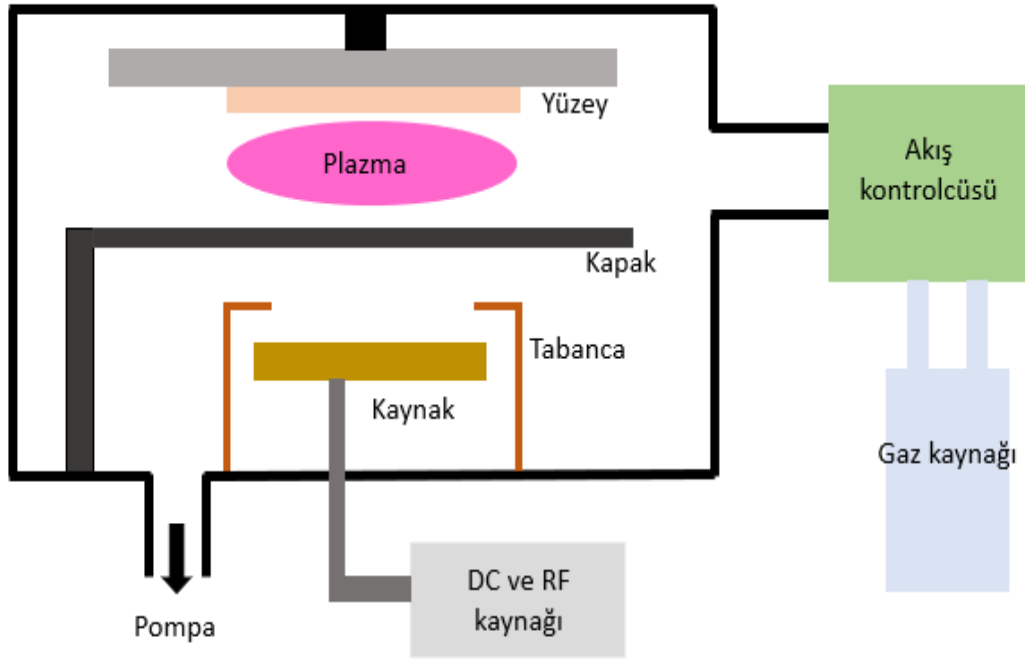
Bu çalışmada FIB'in aşındırma ve şekillendirme fonksiyonlarından yararlanılıp memristör yapılarının oluşturulması için gereken 3 boyutlu desenleme ve üretilen ince filmin karakterizasyonu için FIB kullanılmıştır. İhtiyaç duyulan nano boyutlardaki aşındırma için kesin ve hızlı sonuçlar alınmıştır.

## **2.3. Yüzey Kaplama Teknikleri**

### **2.3.1. Fiziksel Çökeltme Yöntemleri**

#### **2.3.1.1. Sıçratma**

Sıçratma tekniği ince film kaplama işlemlerinde kullanılan partiküllerin fiziksel buharlaşma sonrası yüzeye çökerek katman oluşturma tekniğidir. Bu teknikte kaplama hedef malzemesi yüzeyden atom boyutunda plazma enerjisi yardımıyla kopartılır ve kaplanacak yüzeyde biriktirilir. Kaplanacak yüzey ile hedef malzeme arasında hedef malzemenin atom partiküllerini koparmak için yüksek veya düşük plazma basıncı uygulanır. Kaplama için kullanılan hedef malzemenin buharlaşma dayanıklılığına göre plazma basıncı seçilir. Buharlaşma ömrü uzun olan malzemelerin yüksek basınç ile diğer malzemelerin düşük basınç ile atomik partikül oluşumu sağlanabilir. Kopartılan enerji sahibi hedef malzeme atomik partiküllerinin kaplanacak yüzeye sorunsuz erişmesi ve kaplama sırasında istenilmeyen başka atomik partiküllerin yüzeye erişmemesi için sıçratma işlemi vakum altında yapılmalıdır [21].



Şekil 2: Sıçratma sistem şematiği [22]

Sıçratma işleminde ortamın vakum halinde kalması pompa ile sağlanır. [22]'den esinlenerek çizilen Şekil 2'deki şematiğe bakıldığında ortamın hava dengesinin pompa ve gaz kaynağı ile dengelendiği görülmektedir. Gaz kaynağı ortamda istenilen gaz bileşenlerinin istenilen akış ve basınç değerlerinde aktarılmasını sağlar. Kaynak malzeme sistemin alt tarafında vakum haznesinin dışındaki DC veya RF kaynağı ile uyarılır. Uyarılan kaynaktan partikül koparılması kaynağın dışındaki elektron tabancası ile sağlanır. Kaynaktan koparılan partiküllerin kaplanacak yüzeye aktarımının kontrolü tabancanın üstündeki kapağın açılıp kapanması ile sağlanır. Kapağın üst tarafında ise vakum bölme içerisinde oluşan plazma ortamı bulunmaktadır. Plazmayı oluşturan gaz partiküllerinin kaynağı ise gaz kaynağıdır. Plazmanın hemen üst tarafında kaynaktan koparılan partiküllerin yapışması ile de sıçratma yöntemi ile sağlanan çökertme işleminin katmanları birikmektedir.

Plazma vakum ortamına yüklenen soy gazın elektriksel uyarılmasıyla oluşur. Plazma içerisinde oluşan yüksek enerjili iyonlar hedef malzemeye çarpar ve bu çarpışmanın momentumu hedef malzemedeki atom partikülü koparır. Kopan partiküller kazandıkları momentum ile vakum bölme içerisinde saçılmaya başlar. İyon momentumu ile yapılan

bu partikül oluşturma diğer buharlaştırma tekniklerine göre hedef malzemeyi yüksek sıcaklığa maruz bırakmadan kaplamaya olanak sağlar. Ayrıca kazanılan bu momentum kaplanan yüzeyin daha yoğun ve sıkıştırılmış olmasını sağlar.

Plazma gazının hedef malzeme ile kimyasal olarak etkileşime geçmemesi gerekmektedir. Bu yüzden genellikle soy gaz olmasından ve pahalı olmamasında dolayı Argon gazı tercih edilir [23]. Ayrıca kullanılan gazın atom ağırlığı sıçratma kaplama işleminin verimini de etkilemektedir. Daha ağır atomik kütleyle sahip gazların açığa çıkardığı momentum daha fazladır ve verimi artırır. Argon atomik kütle değeriyle de verimi yüksek olduğu için plazma gazı olarak tercih sebebidir.

Plazma oluşumunda kullanılacak elektriksel etkileşim için DC veya RF güç kaynağı kullanılmaktadır. Metalik hedef malzemeler için DC, yalıtkan hedef malzemeler için RF güç kaynağı gerekir. RF güç kaynağı ile yalıtkan hedef malzeme bağlantı kapasitörü (*İng.* coupling capacitor) gibi davranır. RF güç kaynağının gücü ve empedansı hedef malzemenin kalınlığı, tipi vb. kondisyonlara göre ayarlanabilir. Bu yüzden araştırma amaçlı çoğu sıçratma işleminde RF güç kaynağı tercih edilir. Bu çalışmada metal hedef malzeme olarak Ti kullanıldığı için DC güç kaynağı ile sıçratma uygulanmıştır.

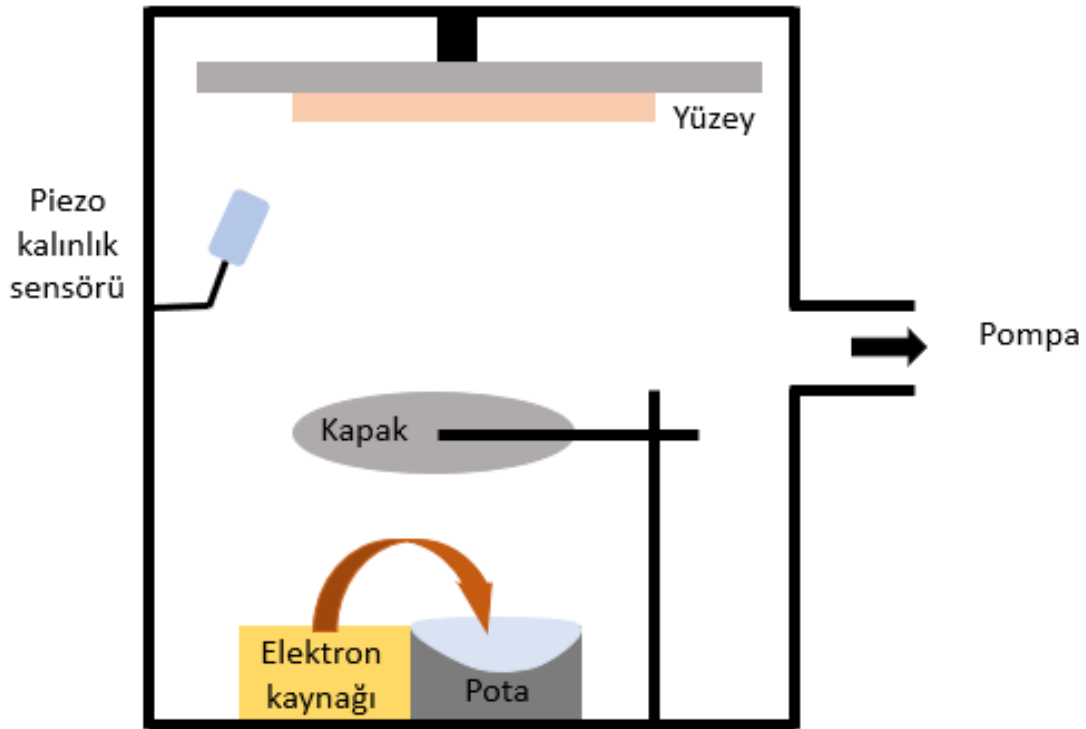
Sıçratma yöntemi diğer buhar çökertme işlemlerinden daha çok yönlüdür. Hedef malzeme şekli kare, üçgen, yuvarlak veya özel tasarım ile şekillendirilerek istenilen şekilde kaplamaya olanak sağlar. Ayrıca hem yukarı hem de aşağı doğru kaplama olanağı ile de çeşitli Ar-Ge projelerinde kullanımı şekillendirilebilir [24].

### **2.3.1.2. Elektron Işını ile Çökertme**

Elektron tabancasının kullanımının yaygınlaşmasıyla elektron ışını ile ince film kaplama yöntemleri denenmiştir. Elektron partiküllerinin potansiyel enerjisinden faydalanarak kaplanmak istenen malzemenin buharlaştırılması sağlanmıştır. Uygulanan potansiyel enerjinin etkisiyle 6000 °C sıcaklığa kadar ulaşabilmektedir [21]. Bu sıcaklık ile birçok metali buharlaştırmak mümkün olmuştur.

Öncelikle elektron tabancasından uyarılarak koparılan elektron parçacıkları kaplanmak istenen yüzey doğrultusunda uygulanan elektrik alan gerilimi ile potansiyel enerji yüklenirler. Bu potansiyel enerji kinetik enerjiye dönüşerek elektron parçacıklarını hızlandırır. Elektrik alanın elektronları kaplanacak malzemeye yönlendirmesiyle elektronlar kaplama malzemesine belirli kinetik enerji ile çarparlar. Bu çarpışma

sırasında elektronların kinetik enerjisi ısıya dönüşür ve kaplama malzemesini ısıtır. Kaplama malzemesi ısı nedeniyle erir ve malzemeyi bir arada tutmak için ısıya dayanıklı potalar kullanılır. Bazı sistemlerde potanın da aşırı ısınmasını önlemek için pota altında soğutucu bölme bulunur. Isı etkisiyle buharlaşan malzeme yukarıda bulunan kaplanacak yüzeye tutunur ve kaplama oluşur. Tüm bu elektron ve malzeme partiküllerinin herhangi bir şekilde hava vb. etkilerle kontamine olmaması için bütün sistem vakum bölgesi içerisinde olmalıdır.



Şekil 3: Elektron ışını çökeltme sistem şematiği [25]

Elektron ışını çökeltme sistemleri elektron tabancası, vakum bölgesi, yüzey tutacağı, pota, pota haznesi, kapak ve bazı sistemler için soğutucudan oluşmaktadır. Vakum bölgesi tüm bölümleri kapsar ve vakum oluşumu turbo pompa ile sağlanır. [25]'den esinlenerek çizilen Şekil 3'deki gibi elektron kaynağı veya elektron tabancası sistemin en alt tarafında bulunur. Farklı sistemlerde elektron kaynağının konumu potanın altında veya üstünde bulunabilir. Potanın üzerinde partikül akışının yüzeye temasını kontrol

eden kapak bulunur. Yüzey ile pota arasında çökertme kalınlığını ölçün piezo seramik yapısındaki sensör bulunur. Sistemin en tepesinde ise kaplanacak yüzeyin yerleştirileceği yüzey tutucu bulunmaktadır.

Elektron tabancası yüksek gerilime dayanıklı tel içerir ve telin yüksek gerilim ile uyarılması elektron saçılımını sağlar [26]. Kaplanacak yüzey tutacağına yerleştirilerek yüzeyin tepede sabit durması sağlanır. Pota kaplanacak malzemenin biriktiği ısıya dayanıklı haznedir ve birden fazla malzemeyi aynı vakumda kaplamak için pota haznelere yerleştirilir. Çökertme işlemini durdurmak için pota ile kaplanacak yüzey arasında uzaktan kontrollü kapak bulunur. Bu sayede çökertme işlemi için yeterli kalınlığa ulaşıldığında kapak pota ile yüzey arasına kaydırılarak işlem durdurulur. Kaplama kalınlığı yüzeyin bulunduğu yere yakın piezo sensör ile kontrol edilir.

Elektro tabancanın elektron saçılımı yapması için 10 keV gerilime ihtiyacı vardır. Bu gerilim seviyelerinde tabanca ısındığı için soğutucuya ihtiyaç vardır. Soğutucu su devir ederek tabancayı soğutur. Elektron tabancasından çıkan elektron ışınlarının kaynak malzemeye hedeflenmesi önemlidir. Elektron ışını büyük bir kinetik enerjiye sahip olduğu için yanlış hedeflendiği takdirde istenmeyen malzemelerin buharlaşmasına ve çökeltme işleminin bozulmasına neden olmaktadır [21]. Elektron ışını hedeflenmesi elektron tabancasının motor kontrolü ile yapılmaktadır. İki yönlü hareket sağlayan motor uzaktan kontrol edilebilir, elektron ışın hedeflenmesi vakum bölmenin gözlem camından yapılabilmektedir. Elektron ışını fazla gerilim ile yüklenirse kaynak malzemenin ısı direncinin aşılmasına neden olabilir. Böyle durumlarda kaynak çok hızlı buharlaşacağı için kontrollü çökeltme işlemi gerçekleştirilemez ve pota içerisinde yeterli kaynak malzeme bulunmadığı takdirde potanın da buharlaşması gerçekleşebilir.

Elektron ışını çökeltme yöntemi ile hem nano hem de mikro mertebelerde kaplama kalınlığı elde etmek mümkündür. Bu yöntem ile sıçratma tekniğine göre daha hızlı kaplama kalınlığı elde edilir. Ama kaynak malzeme tüketimi sıçratma tekniğine göre daha fazladır. Sıçratma tekniğinde kaynak malzemenin sadece yüzey parçacıkları kopartılırken elektron ışını çökeltmesinde bütün kaynak eritilip buharlaştırılır.

Sıçratma tekniğindeki momentum koparılan kaynak parçacıklarının düzensiz hareket etmesine neden olur. Elektron ışın çökeltme tekniğinde kaynak ile kaplama yüzeyi arasındaki elektrik alan kaynaktan kopan parçacıkların düz bir hat izlemesini sağlar. Bu düzgün yüzeylerin kaplamasında sorun oluşturmazken yüzeyi pürüzlü veya dibe doğru genişleyen çukur yapıların yüzeyinin tam kaplanmamasına neden olur.

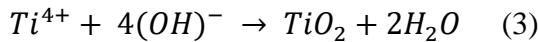
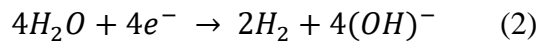
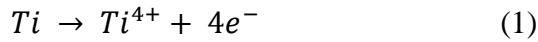
Elektron ışını çökeltmesi birçok ince film kaplamalarında kullanılmaktadır. Direkt kaynak malzemenin ısıtılmasıyla kaplama yapıldığı için yüksek erime noktasına sahip metallerin kaplaması bu yöntem ile tercih edilir. Bu çalışmada daha sıkı yapıda ve yüzeyi daha düzgün Ti kaplama yapılması hedeflendiği için sıçratma tekniği ile ince film Ti kaplanmıştır.

## 2.3.2. Elektro-kimyasal Kaplama

### 2.3.2.1. Anodik Oksidasyon

Bu teknikte okside olacak metal üzerinden karşıt elektrotta akım geçişi sağlanarak metal iyonlarının oluşması sağlanır. Metal iyonları oksijen anyonları ile birleşerek okside olur. Oluşan oksitlenme metal üzerinde bir katman oluşturur. Oksit tabakanın büyümesi içe doğru olabildiği gibi dışa doğru da olabilir. Bu açığa çıkan oksit anyonlarının metal yüzeyinde ne kadar baskın oldukları ile ilgilidir. İki elektrot arası oluşan yük farkının oluşturacağı oksit tabakasının kalınlığı Faraday kanuna göre işler.

Anodik oksidasyon genellikle galvanostatik durumlarda gerçekleşir. Anot ve katot elektroları arasında sabit akım altında potansiyel fark değişimi veya yük değişimi uygulanır. Uygulanan akım yoğunluğunu iki elektrot arası iletcek uygun ortam çözeltilisi okside edilecek metal özelliğine göre seçilir. Çoğu metali oksitleyebilecek kimyasal etkileşime sahip olan sülfürik asit türevlerinin kullanımını yaygındır [27].



Denklem 1, 2 ve 3'teki gibi anot elektrotunda uyarılan metalden kopan elektron yükleri ortamdaki su moleküllerinin OH<sup>-</sup> iyonlarını açığa çıkarıp kararsız yapıdaki metalin oksitlenmesine neden olmaktadır. Denklemlerde tipik TiO<sub>2</sub> oluşumu belirtilmiştir. Oksidasyon için kullanılan çözeltilinin OH<sup>-</sup> yoğunluğu ve uygulanan gerilim farkı Ti metalinin çeşitli oksit bileşikleri oluşturmasına neden olur. Bu çalışmada oksijen yoğunluğu önemsendiği için TiO<sub>x</sub> bileşiğinin yapısı değil oluşumu istenmiştir.

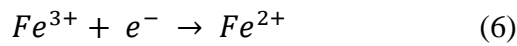
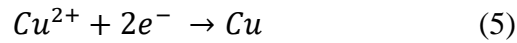
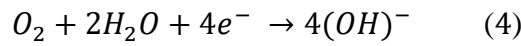


Oksit tabakasının kalınlığı oksidasyon hücresine uygulanan potansiyel gerilim arttıkça artar. Ayrıca hücrede kullanılan solüsyon ve kullanılan elektrot yapıları ile oksit tabakasının yüzey morfolojisini etkilemek mümkündür. Gerilim değerini sürekli arttırmak anot ve katot arasındaki elektrik alanın kırılmasına da yol açabilir. Bu durumda oksit tabakasının büyüme kontrolü kaybedilir ve metal yüzeyde kontrolsüz kristalleşme oluşumu görülebilir [28].

### 2.3.2.2. Katodik İndirgenme

Katodik indirgenme tepkimeleri bulunan ortama bağlı olarak katot bölgesinde gerçekleşen iyonların indirgenmesidir. Eğer ortamda hidrojen iyonları veya hidroksit bileşenleri bulunuyorsa hidrojen iyonları indirgenerek hidrojen gaz formuna dönüşerek ortama yayılır. Bu sayede ortamın  $H^+$  iyon derişimi düştüğü için asidik özelliği düşer, pH değeri artar. Eğer katot elektrotuna bir metal bağlı ise indirgenme tepkimesi ile indirgenen  $H^+$  iyonlarının oluşturduğu  $OH^-$  iyonları metalin korozyona uğramasına neden olur. Bu yüzden katodik indirgenme tepkimelerine aynı zamanda korozyon tepkimeleri de denir.

İndirgenme tepkimesi tepkimenin gerçekleştiği ortama göre farklı kimyasal sonuçlar verebilir. Eğer tepkimenin gerçekleştiği ortam asidik ise indirgenen hidrojen iyonları ortamdaki oksijen ile bileşerek su oluşturur. Nötr ortamdaki oksijen ve suyun indirgenmesi  $OH^-$  iyonlarını ortaya çıkarır. Ortamda metal iyonları bulunuyorsa indirgenme sonucu ya metal çökeler ya da metal iyonları indirgenir [29]. Denklem 4, 5 ve 6'da örnek katodik indirgenme reaksiyonları görülmektedir.



### 3. DENEYSEL METOTLAR

#### 3.1. Ti Yüzeylerin Hazırlanması

##### 3.1.1. Folyo

Oksidasyon uygulanacak yüzey seçimi için öncelikle ticari olarak kolay bulunabilen ince Ti folyo film tercih edilmiştir. Satın alınan folyo halindeki Ti 2x2 cm boyutlarında kesilerek oksidasyon banyo çözeltisine daldırılmak üzere hazırlanmıştır.

Folyo, kesim işleminin kolaylığı için 0.125 mm kalınlığında alınmıştır. Deney ortamında bir kontaminasyon oluşturmamak için yüksek saflık düzeyindeki 99.6% saflığa sahip folyo temin edilmiştir.

Ti folyonun istenilen boyuta makas yardımı ile kesilmesinden sonra FIB aşındırmasında olabildiğince düz yüzey oluşturulmak istenildiğinden Ti folyo yüzeyi sırasıyla 2000, 5000 ve 8000 partiküllü zımpara ile dairesel hareketler uygulanarak zımparalanmıştır. Yüzey gözle görülür şekilde pürüzsüz hale gelene kadar zımparalama işlemi devam etmiştir.

##### 3.1.2. Sıçratma ile Ti Yüzeyinin Hazırlanması

Ti folyo ile yaşanan yüzey pürüzlülüğünün FIB aşındırmasına etki etmesi sonucu okside edilecek yüzeyin olabildiğinde pürüzsüz olabilmesi için sıçratma yöntemi ile Ti kaplaması yapılmıştır. Kaplama işleminin düzgün olabilmesi için kaplanacak yüzeyin de düzgün olması gerekmektedir. Bu yüzden kaplama yüzeyi olarak cam lam kullanılmıştır.

Sıçratma işlemi sırasında kaplanacak malzemenin saflığı bozulmaması için kaplama uygulanacak yüzey organik ve inorganik kalıntılardan arındırılmalıdır. Bunun için sırasıyla aseton ve izopropil alkol banyolarında kaplama uygulanacak cam lam ultrasonik temizleyici ile titreştirilmiştir. En son olarak DI su ile durulanıp azot tabancası ile kurutulmuştur.

Hedef kaplama kalınlığı öncelikli olarak 100 nm belirlenmiştir. Ama 100 nm Ti, altındaki yalıtkan cam tabakanın FIB cihazı iyon ateşlemesi sonrası oluşan ikincil elektronları soğurmasına engel olamamıştır. Daha az ikincil elektron yayılımı da görüntülemedeki çözünürlüğü düşürerek FIB aşındırma işleminde nano boyutlarda

desenlemeyi bozmuştur. Karşılaşılan bu zorlukların üstesinden gelmek için kaplama kalınlığı 300 nm olarak arttırılmıştır.

Ti hedef ve cam lam sıçratma cihazının vakum bölmesine yerleştirildikten ortamın sonra başlangıç basınç seviyesine gelmesi beklenmiştir. Ti iletken bir malzeme olduğu için DC güç ile plazma oluşumu sağlanmıştır. Çizelge 1’de sıçratma işlemi parametreleri belirtilmiştir. 100 nm ve 300 nm kaplama için aynı parametreler kullanılıp sadece işlem süresi değiştirilmiştir.

*Çizelge 1: Ti sıçratma işlemi parametreleri*

<b>Parametreler</b>	<b>Değerler</b>
<b>Hedef basınç</b>	$6 \times 10^{-6}$ Torr
<b>Gaz basıncı</b>	$6 \times 10^{-3}$ Torr
<b>Güç</b>	100 W DC
<b>Süre</b>	8 dk (100 nm) / 23 dk (300 nm)

### **3.2. Ti/TiO<sub>x</sub> film yapılarının elde edilmesi**

#### **3.2.1. Anodik Oksidasyon ile TiO<sub>x</sub> oluşumu**

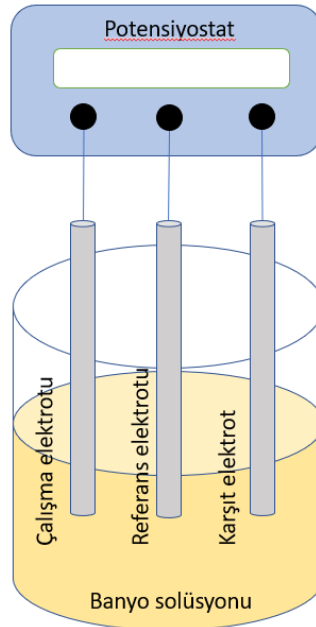
Bu çalışmada Ti anodik oksidasyonu için gerekli yük alışverişi döngüsel voltammetri ile sağlanmıştır. Döngüsel voltammetri belirli gerilim aralığında ve belirli tarama hızında potansiyel gerilimin artarak ve azalarak süpürme döngüsü oluşturmasıdır. Anot ve katot arasında kontrol edilen gerilim değeri ile elektrotlar arasında yük geçişi sağlanmış olur. Bu sayede katota bağlanan Ti oksitlenmiş olur.

Deneyel olarak döngüsel voltammetriyi gerçekleştirmek için 3 sondalı düzenek kurulmuştur. Bu düzenekte 3 sondayı çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrotu oluşturur. Bu 3 sonda birbirlerine temas etmeden banyo solüsyonuna daldırılmalıdır. Sondalar arası gerilim ve akım kontrolü potansiyostat ile sağlanır.

Çalışma elektrotu oksidasyonun gerçekleştiği sondadır ve okside edilecek metal buraya bağlanmalıdır. Akım ve yük transferi çalışma ile karşıt elektrotları arasında gerçekleşir.

Karşıt elektrotun kullanılan banyo solüsyonu ile kimyasal tepkimeye girmeyecek ve iletken bir malzeme seçilmesi önemlidir.

Çalışma ve karşıt elektrot arası gerilim uygulanırken banyo solüsyonu uygulanan gerilime direnç gösteremediği için potansiyostat akımı limitler ve iki elektrot arası akım geçişi neredeyse sıfıra iner. Bunu önlemek adına mutlak gerilimi bilinen doyum çözeltiler referans elektrotuna bağlanır ve çalışma elektrotunun gerilimini sabit tutar. Proses düzeneği Şekil 4'deki gibi hazırlanır. Her bir elektrot bağlantısı potansiyostata bağlanarak elektrotlar banyo solüsyonuna daldırılır.



Şekil 4: 3 elektrotlu döngüsel voltammetri düzeneği

Çalışma elektrotuna cam yüzeye sıçratma tekniği ile kaplanan Ti bağlanarak asidik banyo solüsyonuna ve oksidasyon koşullarına dayanıklı karşıt elektrot olarak kullanılan Pt ile anodik oksidasyon tepkimesi gerçekleştirilmiştir. Referans elektrotunda doyum KCl çözeltisinin sabit gerilimi kullanılmıştır. Banyo solüsyonu 100 mM metan sülfonik asit ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) ve 10 mM  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  karışımıdır.  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  kullanımındaki amaç solüsyona dağılan  $\text{Pb}^{2+}$  iyonlarının oksidasyon tepkimesini kontrollü hale getirerek anodik oksidasyon sırasında Ti üzerinde oluşan oksit tabakasını daha pürüzsüz hale getirmesidir [30]. Bu da FIB aşındırması sırasında istenilen yüzey düzgünlüğünü daha kolay elde etmeye olanak sağlamıştır.

Döngüsel voltammetri sırasındaki akım ve gerilim kontrolleri potansiyostat (Gamry 1010E) ile sağlanmıştır. Döngü 0 V gerilim ile başlayıp 100 mV/s tarama hızında 10 V gerilime kadar artıp aynı tarama hızında önce -0.5 V gerilime kadar düşüp sonra 0 V gerilime kadar artıp tamamlanmıştır. Ti üzerinde gerçekleşen katot çökeltme tepkimeleri  $TiO_x$  katmanlarını oluşturmaktadır. Memristör karakteristiğinin daha öne çıkabilmesi için  $TiO_x$  katmanındaki oksijen boşluğu yoğunlukları önemlidir. 10 V gerilime çıkarak bu  $TiO_x$  katmanının oksijen boşluğu yoğunluğu maksimize edilmek istenmiştir. Döngü sonunda yapılan -0.5 V – 0 V gerilim arası kısa indirgenme tepkimesi  $TiO_x$  yüzeyde kalabilecek  $Pb^{2+}$  iyonları ve türevlerini temizlemek amacıyla yapılmıştır. Bu deneyde 1 ve 3 döngülü anodik oksidasyon ile  $TiO_x$  oluşumu sağlanmıştır.

### **3.3. FIB ile Fabrikasyon**

#### **3.3.1. FIB ile Ti ve $TiO_x$ katmanlarının aşındırma oranlarının belirlenmesi**

Döngüsel voltammetri sonrası alınan SEM görüntülerine göre 300 nm toplam metal katman kalınlığı ve 90 – 100 nm arasında  $TiO_x$  katman kalınlığı bulunmaktadır. FIB ile Ti temaslar arası mesafenin minimuma indirilerek nano ölçekte memristör üretimi hedeflendiği için  $TiO_x$  katmanının tamamen aşındığından emin olunmalıdır. FIB ile aşındırma derinliği hedefi bu yüzden 100 nm'den fazla 300 nm'den az olmalıdır. FIB aşındırma işlemleri Tescan firmasının GAIA 3 model cihazı ile yapılmıştır.

FIB ile memristör tasarımları uygulanmadan önce iyon ışınının aşındırma oranının belirlenmesi gereklidir. Bunun için FIB cihazının sunduğu iki farklı ışın akımı ve farklı aşındırma sürelerinde denemeler yapılmıştır. İyon ışınının tarama hızının deneyi etkilememesi için bütün denemeler aynı  $TiO_x$  katman alanında yapılmıştır. Her aşındırma denemesi  $5 \times 5 \mu m^2$  alan taraması ile yapılmıştır.

FIB cihazının iyon ışını gücü 2612 pA ve 822 pA akım seçenekleri ile ayarlanabilmektedir. İlk olarak 2612 pA iyon ışını gücünde 60 ve 30 saniye süreler ile aşındırma yapılmıştır.

#### **3.3.2. Memristör Geometrileri**

FIB'in sağladığı uygulama kolaylığı ile çeşitli memristör geometrileri denenmiştir. Bu sayede nano ölçekte yapılan memristörün iki elektrotu arasındaki mesafe değişimlerinin

memristör karakteristiğine etkisinin gözlemlenmesi amaçlanmıştır. Normalde her bir geometrinin deneysel olarak uygulanması ayrı deney düzeneklerinin kurulmasını gerektirirken FIB'in sağladığı avantaj sayesinde tek Ti/TiO<sub>x</sub> katmanı üzerinde birden fazla geometri denenebilmiştir. Geometrilere asıl hedeflenen memristör karakterizasyonu için gerekli iki elektrot arasındaki mesafeyi olabildiğince minimuma indirmek olmuştur. Farklı geometrilerin sunduğu avantajlar ve dez-avantajlar görülmüştür.

### 3.3.2.1. Geometri 1

Transistör teknolojisinde yıllardır kullanılmakta olan ve özellikle CMOS aygıtların uygulama entegre devrelerinde öne çıkan kesit çubuk (crossbar) tasarımı ilk memristörlere de uygulanmıştır. Bu tasarımın amaçlarından biri kesit çubuk tasarımlarından oluşan matris halindeki aygıt diziliminin birçok programlama mimarisinin ihtiyaç duyduğu bölgesel programlanabilir kapı dizisi (FPGA) devre tasarımına kolay bir şekilde uyarlanabilir olmasıdır. Benzer hedeflerden dolayı ilk memristör tasarımları da kesit çubuk tasarımına uyarlanmıştır. CMOS aygıtlarda olduğu gibi memristörlerin de üst katmanı oksit tabaka olduğu için bu tasarım memristörler için de uygulanabilir olmuştur [31].

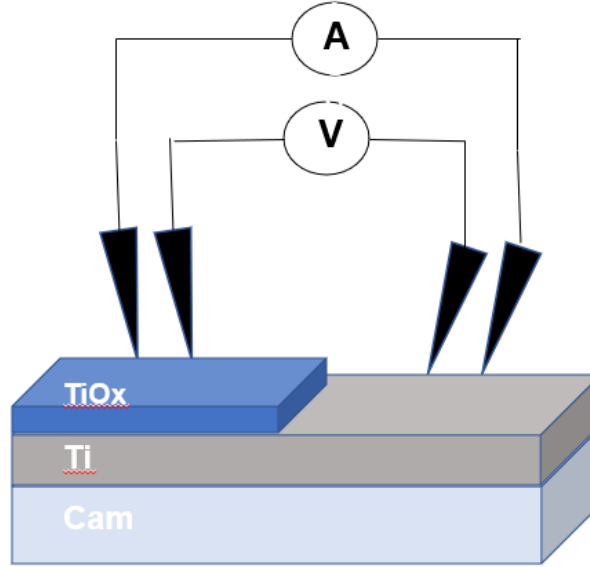
Kesit çubuk geometrisini oluşturmak için FIB'in aşındırma özelliği kullanılarak 20x20 µm alandaki TiO<sub>x</sub> katmanı aşındırılmıştır. Daha sonra bitişindeki 20x20 µm alan aşındırılmadan bırakılmıştır. Yapıdaki iterasyon bu şekilde devam ederek 20x20 µm aşınmış ve aşınmamış karelerin oluşturduğu 4x4 matris yapısı oluşturulmuştur.

İlk geometride aynı zamanda FIB ile geometrilerin uygulanabilirliği denenmiştir. Bu tasarım öncelikle KLayout programı kullanılarak FIB ara yüz kontrol programının okuyabileceği '.gds' formatında dijital ortamda çizilmiştir. Ara yüz programına tasarım yüklenilip tasarım uygulanmak istenildiğinde tasarımın uygulanması için gereken sürenin 7 saati aştığı görülmüştür. Bu sürede iyon aşındırması yapmak hem süreç kontrolü açısından hem de Ga<sup>+</sup> iyon kaynağı açısından uygun olmayacağı için tasarım direkt .gds formatı uygulanamamıştır. Bu yüzden 20x20 µm karelerin aşındırılması tek tek yapılmıştır. Bu da matris yapısında ufak hizalama hatalarına neden olmuştur.

Bu geometrinin uygulanmasında FIB cihazının etkili bir biçimde en fazla 20x20 µm alanı tek seferde aşındırabildiği görülmüştür. Bu alan sınırları aşıldığında FIB aşındırma

sırasında hizalamasını koruması için gerekli sensör geribildirimlerinin düzgün çalışmadığı ve hizalamanın kaydığı görülmüştür. FIB aşındırmasında süre uzadıkça ortamdaki iyon yoğunluğunun taramalı iyon görüntülemesini de etkilediği ve hizalama kaymasının ancak aşındırma durdurulup yapının SEM incelenmesi ile tespit edilebileceği görülmüştür. Bu da FIB'in sağladığı işlem sırasında görüntüleme yapma olanağını ortadan kaldırmıştır. Bu yüzden sonraki tasarımlarda aşındırma alanının daha aza indirgeyecek geometriler uygulanmıştır.

4 noktalı ölçüm alınırken ölçüm iğnelerinden 2 tanesi anot diğer iki tanesi ise katot kutuplarına yerleştirilerek memristör karakterizasyonu sağlanmıştır. Akım ve gerilim ölçen iğnelerin her ikisinin de bir kutuba teması sağlanarak 4 noktalı ölçüm için ortam oluşturulduğunda iki iğne ucu  $TiO_x$  tabaka üzerine, diğer iki iğne ucu da Ti yüzeyine temas etmiştir.  $TiO_x$  katman anot-katod kutbunda biri, Ti yüzey ise kutuplardan diğeri şeklinde işlev görmüştür.



Şekil 5: Geometri 1 yan kesit çizimi ve ölçüm iğneleri bağlantıları

Geometrinin Şekil 5'teki yan kesit çizimi incelendiğinde memristör yapısının karakterizasyonu alt katmandaki Ti katmanı ile üst katmandaki  $TiO_x$  katmanı arasında sağlanmaktadır. Burada aktif memristör özelliği gösteren bölgenin ölçüm iğnesi ile teması gerekmektedir. Elektriksel karakterizyon için gerilim akışının bir kutbu direkt Ti

üzerinden sağlanırken diğeri  $TiO_x$  üzerinden sağlanmıştır. Bu da  $TiO_x$  kristal yapısına zarar verebileceği için memristör yapısının etkin bir şekilde karakterize edilmesini önleyebilmektedir. Sonraki geometriler bu geri bildirimler çerçevesince geliştirilip uyarlanmıştır.

### 3.3.2.2. Geometri 2

Bu geometri ile memristör yapısında akım iletimi için elektronların iletimini sağlayan oksijen boşluğu köprü yapılarındaki alanın daraltılarak köprünün esnek hareketinin sonuçlarının memristör direnç aralığına etkisi gözlenmek istenmiştir. Oksijen boşluk yapılarının esneklikleri malzemeye ve geometriye göre değişiklik göstermektedir. İlk köprü oluşumu sonrası iki elektrot arası tam bağlantı oluşturmayan ama uygulanan gerilim ortadan kalktığına da varlığını sürdüren kalıcı oksijen boşluğu yapıları memristör çalışma prensibinde belirtilmiştir [32]. Buna göre oluşan kalıcı oksijen boşluklarını azaltmak için memristör yapısındaki iki elektrot arasındaki mesafenin minimuma indirgenmesi hedeflenmiştir. Kalıcı oksijen boşluk yapısının akım iletimindeki fazlalığı iletimi kolaylaştıracağı için memristörün direnç aralığını azaltmaktadır. Direnç aralığı memristörün kullanılacağı minimum ve maksimum direnç değerlerini etkilediği için memristörün verimini de etkiler. Daha yüksek verimli memristör yapıları için geometride elektron iletim hattının en dar indirgenmesi hedeflenmiştir.

Geometri uygulanırken öncelikle dikdörtgen biçiminde  $Ti/TiO_x$  yapı izole edilerek dört kenarından cam tabakaya kadar aşındırma uygulanmıştır. Daha sonra iki kenarda elektriksel ölçüm almak için kare  $Ti/TiO_x$  yapıları bırakılmıştır. Bu yapılar ölçüm iğneleri için uygun büyüklükte tasarlanmıştır. Daha sonra elektron iletim hattını daraltmak için izole edilen dikdörtgenin ortasının alt ve üst bölgelerinden FIB ile yine cam katmana kadar aşındırma uygulanmıştır. İki çizginin orta bölgesi olabildiği kadar daraltılmıştır.

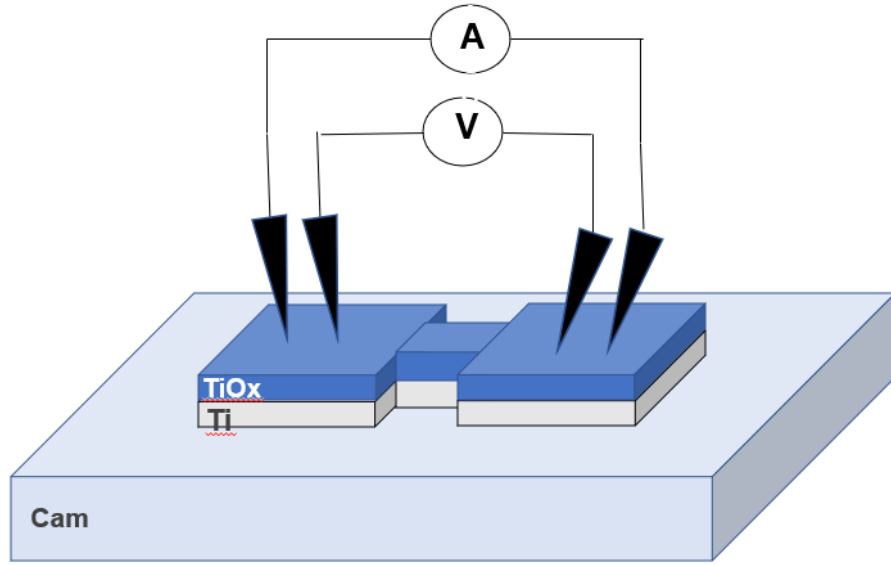
Aşındırma cam tabakaya kadar yapılıncaya ve cam yalıtkan bir malzeme olduğu için FIB'in görüntüleme için kullandığı iyon ve elektron mikroskobu detektörlerinin düzgün çalışmasını engellemiştir. Ayrıca iyon tabancasından çıkan  $Ga^+$  iyonlarının yalıtkan cam yüzeye yük oluşturmasından bu bölgelerin iyon ve elektron mikroskop görüntülerinin aşırı beyaz ve parlak kontrast içermesine neden olmuştur. Bu aşındırma sırasında geri



bildirim yapmayı güçleştirerek tasarımın FIB ile etkin bir şekilde uygulanmasını önlemiştir.

Geometri tasarımının yol açtığı olumsuzluğa rağmen 2.66  $\mu\text{m}$  kalınlığında iletim hattı elde edilmiştir. SEM ile cam tabakanın yarattığı yük nedeniyle elektron geri bildirim olumsuz etkilendiğinden bu geometrinin SEM görüntüsü alınamamıştır. İki elektrot arası iletim hattı darlığı optik mikroskop ile ölçülmüştür.

Geometri 2 için ölçüm iğneleri şekil 3'deki gibi konumlandırıldığında anot ve katot kutupları  $\text{TiO}_x$  katman üzerinden sağlanmıştır. İki kutup arasındaki iletim  $\text{Ti}$  yüzeye uğramadan  $\text{TiO}_x$  yüzey üzerinden sağlanmıştır. Ölçüm alınırken yine her bir kutuba bir gerilim ölçülen iğne ve bir akım uygulayan iğne şeklinde ölçüm iğneleri konumlandırılmıştır.



Şekil 6: Geometri 2 yan kesit çizimi ve ölçüm iğneleri bağlantıları

Şekil 6'daki yan kesit çizimi incelendiğinde geometri 1'deki gibi elektriksel ölçüm iğnelerinin  $\text{TiO}_x$  katmanına teması ile ölçümün mümkün olduğu görülmüştür. Sağ ve sol bölgedeki iğneler elektriksel bağlantı için elektrot görevi görmüştür. Geometri 1'den farklı olarak ikinci ölçüm iğnesi de  $\text{TiO}_x$  katman üzerine gelmiştir. Bu da ölçüm sırasında oksit tabakanın zarar görme riskini arttırmıştır.

### 3.3.2.3. Geometri 3

Geometri 3 tasarımı geometri 2 ile aynıdır. Ancak bu kez iletim hattı daha dar bir yapıda elde edilebilmiştir. Bu sayede memristör direnç aralığı artırılarak daha verimli memristör yapısının oluşturulması hedeflenmiştir. Yan kesit görünümü geometri 2 ile benzer olup aynı dezavantajları taşımaktadır.

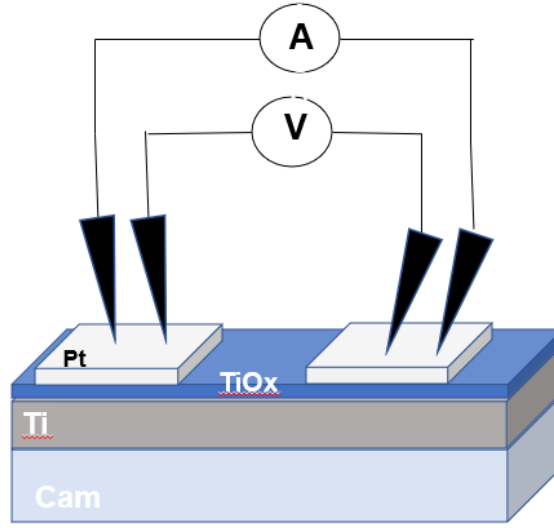
Geometri 3'ün yan kesiti ve ölçüm iğnelerinin konumlandırılması şekil 3 ile aynıdır. Bu geometri yapısında da anot ve katot bağlantısı  $TiO_x$  katman üzerinden Ti yüzeye uğramayacak şekilde alınmıştır.

### 3.3.2.4. Geometri 4

Geometri 4 ile FIB'in çökeltme fonksiyonu kullanılarak temas oluşturulması hedeflenmiştir. Bunun için ligand haldeki Pt aşındırma öncesi vakumlu ortama salınmıştır. Daha sonra  $Ga^+$  iyonlarının yüzeye uygulanmasıyla ligand Pt parçacıklarının yüzeye tutunması sağlanmıştır.

Pt direkt  $TiO_x$  tabakasının üzerine çökeltilmiştir.  $20 \times 100 \mu m^2$  bir alana yaklaşık 10 nm kalınlığında kaplanmıştır. Kaplanan Pt daha sonra ortadan FIB ile aşındırılmıştır. Bu aşındırma doğrusal yapılarak temaslar arası minimum mesafe elde edilmek istenmektedir.

Pt kaynağının sınırlı kullanılabilmesi nedeniyle FIB için Pt aşındırma oranları belirlenememiştir. İki temas arası çizgisel aşındırmada Pt metalinin tamamen aşınması sadece SEM ile incelenebilmiştir. Oksit tabaka ile Pt arasındaki kontrast farkı aşındırmayı gözlemlene olanağı sunmuştur.



Şekil 7: Geometri 4 yan kesit çizimi ve ölçüm iğneleri bağlantıları

Geometri 4'ün anot ve katot bağlantısı Şekil 7'deki yan kesitteki gibi Pt üzerinden alınmıştır. Sağ ve sol taraftaki Pt kaplanan yüzeyler anot ve katodu oluşturmaktadır. Pt kaplanan yüzeyin iletkenliğinden yararlanıp alttaki  $TiO_x$  tabaka üzerinden iletim hattının oluşturulması hedeflenmiştir.

Bu geometrinin yan kesit çiziminde görüleceği gibi ölçüm iğnelerinin teması Pt metali üzerinden alınmıştır. Elde edilen minimum temas aralığı ile oksit tabakasındaki memristör yapısının oluşturduğu oksijen boşluğu yapısal hareketinin elektriksel karakterizasyona etkisinin maksimum şekilde görülmesi hedeflenmiştir.

### 3.3.2.5. Geometri 5

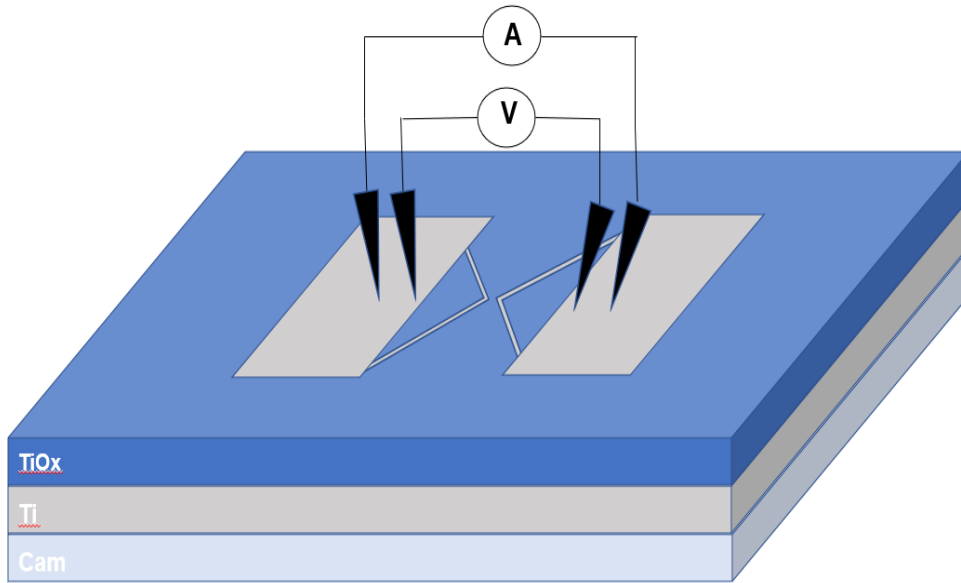
Geometri 2-3'de elektriksel ölçüm esnasında ölçüm iğnelerinin oksit tabakaya zarar verme ihtimaline karşılık geometri 5 ve sonrasındaki geometriler için FIB ile aşındırma öncesi temas oluşturma adımı eklenmiştir. Bu sayede ölçüm iğneleri için gerekli olan alan aşındırılması FIB ile aşındırılmak yerine anodik oksidasyon öncesi temas bölgesinin maskelenmesi ile oluşturulmuştur. Bu maskeleyme işlemi önce izole bir bant

yardımıyla sonra ise lazer yardımlı aşındırma ile oluşturulmuştur. Geometri 5 ve 6'da temas oluşumu izole bant maskelemesi ile yapılmıştır.

Anodik oksidasyon ile oluşturulan metal oksit tabakası hücre solüsyonunun değdiği bütün alan boyunca büyür. Oluşacak oksit tabakanın belirli bir alanı kaplaması veya belirli bir şekilde olması metal ile hücre solüsyonu etkileşim yüzeyini kontrol etmekle mümkündür. Oksitlenecek metale yüzey solüsyona daldırılmadan önce daldırıldığı solüsyona dayanıklı ve anodik oksidasyon sırasında uygulanacak elektrik akımından etkilenmemesi için yalıtkan bir malzeme ile maskeleme uygulayarak oksit tabakaya desen verilmesi hedeflenmiştir.

Maskeleme için uygulanacak malzeme oksidasyon için kullanılacak metal ve solüsyon düşünülerek seçilmelidir. Asidik bir solüsyon kullanılacak ise kullanılacak maskeleme malzemesinin aside dayanıklı olması önemlidir. Eğer asit içerisinde çözünen bir malzeme kullanılırsa oksidasyon tepkimesini de etkileyebileceği için yapılacak deney sonuçlarına ciddi belirsizlik katabilir.

Maskeleme uygulanacak yüzeye tam oturması için esnek yapıda olan ve yüzeye yapışabilen bant malzemeler kullanılabilir. Bandın kullanımında sağladığı boyut ve yön esneklikleri maskelemede istenilen bölgenin solüsyon temasını engeller.



Şekil 8: Geometri 5 yan kesit çizimi ve ölçüm iğneleri bağlantıları

Maskeleme işlemi anot ve katot bağlantıları için sağ ve sol iki bölge belirlenerek polimid bant kullanılarak uygulanmıştır. Şekil 8'deki gibi oksidasyon sonrası üzeri oksitlenmeyen iki bölge ayrımı yapılması hedeflenerek bu bölgelerden ölçüm iğnelerinin teması için Ti yüzey üzerinde yer açılmıştır.

Yan kesit çizimi incelendiğinde bu kez ölçüm iğneleri direkt Ti metali üzerinden temas ettiği için alt katmandaki Ti tabakası temas olarak kullanılmıştır. Sağ ve sol bölgedeki iki büyük Ti açıklığı elektriksel bağlantıdaki elektrotları oluşturmaktadır. Temasların alt ve üst bölgelerinde yapılan aşındırmalar akım iletim hattını sivrilterek iki kontağın en sivri noktalarından akım iletilerek nano boyutta memristör yapısının oluşması hedeflenmiştir.

### **3.3.2.6. Geometri 6**

Geometri 6'da geometri 5'teki gibi öncelikle elektriksel ölçüm için gerekli temalar izole bant ile maskelenip daha sonra FIB ile oksit tabaka çizgisel aşındırılıp temaların birbirine olabildiğince yaklaşması sağlanmıştır.

Anot ve kator bağlantıları şekil 8'deki konumlarından farkı olmadan temas teması alınmıştır. Her bir Ti temas açıklığına bir gerilim ölçümü ve akım uygulaması için gereken 2 ölçüm iğnesi temas edilerek memristör iletim hattı sağlanmıştır.

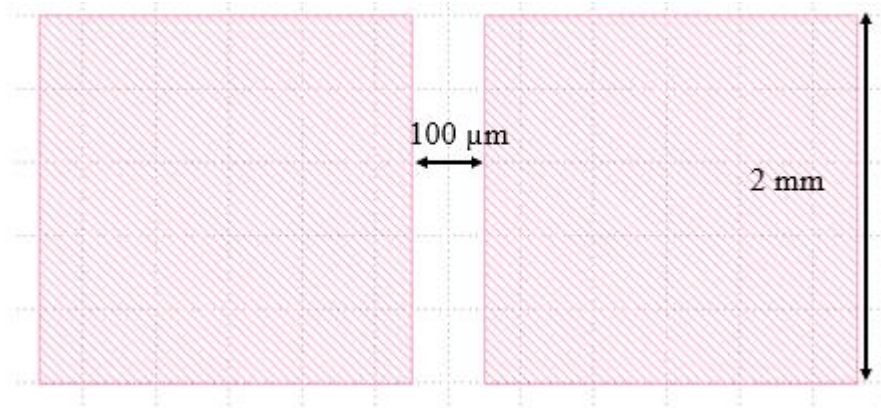
### **3.3.2.7. Geometri 7**

Geometri 5 ve 6'da izole bant ile oluşturulan temas Ti oksitlenmesini önleyip Ti metalinden ölçüm iğneleri için gerekli alanı sağlamış olsa da FIB'in etkin çalışma alanına bu yöntem ile ulaşılammıştır.

İki temas arasının maksimum  $200 \mu\text{m}^2$  olması bantların el ile hizalanması, izole bantın oksidasyon tepkimesini mikro ölçeklerde maskeleyememesi gibi nedenlerden ötürü gerçekleştirilemediğinden daha otomatik bir temas oluşturma yöntemine gidilmiştir. Lazer diyot ile oksit tabakasının aşındırılıp alt Ti tabakasının açığa çıkarılması ile temas oluşumu geometri 7 ve 8 için uygulanmıştır.

Lazer kaynakları artan güç kapasiteleriyle ve lazer ışınlarını odaklamak için kullanılan mercek sistemlerinin yardımıyla günümüzde metalleri aşındırabilecek hatta kesebilecek noktaya eriştiler. Oksidasyon işlemi sonrası üst katmanda bulunan oksit katmanını lazer kaynağı ile aşındırmak mümkündür. Ayrıca lazer kaynağına bağlanabilecek bilgisayar kontrollü step motor veya PWM motor çözümleri istenilen tasarımın metal oksit yüzeye uygulanmasını kolaylaştırır.

Yüksek yoğunluktaki lazer kaynağı aşındırılmak istenilen yüzey boyunca hareket ettirilerek istenilen geometride aşındırma sağlar. Aşındırılacak malzemenin sertliğine göre uygulanacak lazer gücü ve lazer kaynağının tarama hızı değişiklik gösterir. Lazer ışınının yüzey ile etkileşimi malzemenin sıcaklığını artırır ve buharlaşma başlar. Lazer uygulanan noktada buharlaşma devam ettiği için uygulama süresi arttıkça krater benzeri oluşumlar görülür. Sertliği yüksek malzemelere krater oluşumunu azaltmak için yüksek tarama hızında yüksek güçte lazer aşındırma uygulanmalıdır [33].



Şekil 9: Lazer temas aşındırma deseni KLayout çizimi

Şekil 9'daki gibi lazer diyot ile aşındırılacak  $TiO_x$  katman deseni için Klayout programında çizim yapılmıştır. Pembe renkli kısımlar aşındırılacak oksit tabakasını belirtmektedir. İki kare birbirinin eşleniği olup 2x2 mm boyuta sahiptir. Bu alan ölçüm sırasında ölçüm iğnelerinin hizalanma ve iğnelere temas almak için mm mertebesinde çizilmiştir. Aradaki boşluk memristör iletim hattını nanometre mertebesine indirmek için FIB cihazının etkin çalışma alanı kapsamında 100 µm genişliğinde çizilmiştir.

Lazer diyotun desenleme sırasındaki hareketi bilgisayar kontrollü servo motor aracılığıyla sağlanmıştır. Bu sistemin kontrolünü sağlayan ara yüz programı olarak

LaserGRBL programı kullanılmıştır. Bu programa .jpeg, .png formatlarında istenilen desen tasarım resmi yüklenerek lazer aşındırması yapılabilmektedir. Temaslar arası mesafenin FIB için 200 µm olması istendiği için bu çözünürlükte tasarım oluşturmak için Klayout çizim programı kullanılmıştır. Temas alanı için oluşturulan 2x2 mm<sup>2</sup> iki kare arasına 100 µm aralık bırakılarak tasarım oluşturulmuştur. Bu tasarım .png formatında kaydedilip LaserGRBL programına yüklenmiştir.

Tasarım programa yüklendikten sonra 1024 nm dalga boyundaki 20 W gücündeki lazer diyotun TiO<sub>x</sub> katmanını düzgün ve pürüzsüz aşındırması için LaserGRBL programının sunduğu uygulanacak desenin dönüştürme seçeneklerinden 1 bit Siyah-Beyaz titreme seçilmiştir. Bu sayede uygulanacak desenin lazer ile aktarımı desen resminin her bir bit biriminde uygulanmasını sağlamıştır. Diğer desen dönüştürme seçenekleri çizgisel veya vektörel aktarıma sahip olduğu için desenin en iyi çözünürlükte aktarımı 1 bit Siyah-Beyaz titreme seçeneği ile gerçekleştirilmiştir. Lazer diyotun titreme kalitesi sistemin sunduğu maksimum seçenek olan 20000 satır/mm seçilerek yine elde edilebilecek yüksek çözünürlükte desen aktarımı gerçekleştirilmiştir.

Lazer diyotun deseni malzemeye uygularken yaptığı tarama hızı gravür oluşturma hızı ile belirlenir. Gravür oluşturma hızı yüksek tutularak TiO<sub>x</sub> yüzeyin fazla ısınıp krater oluşturmaması minimize edilmek istenmiştir. Dakikada ilerleyeceği mm uzunluğuna göre belirlenen gravür oluşturma hızı programda 200-1000 mm/dk arasında belirlenmektedir. 800 mm/dk gravür oluşturma hızı ile tarama gerçekleştirilmiştir.

Lazer diyot uygulayacağı güç kontrolü PWM sinyali ile sağlanmaktadır. PWM sinyalinin genlik değeri ne kadar yüksek olursa lazer diyot o kadar güç üretmektedir. Yazılımda bu genlik değeri S-MAX seçeneği ile ayarlanmaktadır. Bu seçenek 255 – 1000 değerleri arasında PWM sinyal genliğini ölçekler. İlk aşındırma için genliğin maksimum olduğu 1000 değeri uygulanınca Ti/TiO<sub>x</sub> katmanının tamamen aşındığı ve cam tabakaya ulaşıldığı görülmüştür. Bunun üzerine S-MAX değeri kademeli olarak düşürülmüştür. 700 S-MAX değerinde optimal aşındırma sağlanmıştır.

Temaslar lazer aşındırması ile oluşturulduktan sonra FIB aşındırması için yine geometri 5 ve 6'daki geometri kullanılmıştır. Bu sefer temas aralığı 100 µm'ye yaklaştığı için FIB ile uygulama diğer geometrilere göre daha kolay olmuştur. FIB aşındırma süresini uzatmamak ve Ga<sup>+</sup> iyon kaynağını daha verimli kullanmak için yine çizgisel aşındırma tercih edilmiştir. Tek taramada iki temas arası mesafe FIB ile görüntülenebildiği için aşındırmalar tek karede uygulanabilmiştir. Bu da iki kontağı birbirine aşındırma ile

yakınlaştırırken hizalamanın daha kolay olmasını ve aşındırma çizgilerinin tek aşındırmada yapılabilmesini sağlamıştır. Lazer diyot ile temas oluşumu daha düzgün memristör geometrilerini uygulamada avantaj sağlamıştır.

Geometri 5 ve 6'da yaşanan hizalama sorunlarının aşılmasıyla daha simetrik ve düzgün bir geometri FIB aşındırmasıyla gerçekleştirilerek geometri 7'nin temaslar arası mesafe diğer geometrileri göre düşürülmesi hedeflenmiştir. İki temastan gelen çizgisel hatların köşe üçgenleri tam orta noktada bulunduğu için memristör yapısının oksijen boşlukları ile oluşturduğu akım iletim hattının tam iki temas arası oluşması beklenmektedir.

Bu geometrinin yan kesit çizimi geometri 5 ve 6 ile aynıdır. Geometri 5 ve 6'nın daha iyi uyarlanarak daha verimli memristör elde edilmesi geometri 7 ve 8 için hedeflenmiştir. Geometri 5 ve 6'da olduğu gibi ölçüm iğnelerinin teması Ti metali üzerinden sağlanmıştır. Anot ve katot kutuplarını Ti metali üzerinden ölçüm iğneleri ile alınan temaslar oluşturmaktadır.

### **3.3.2.8. Geometri 8**

Geometri 8'in uygulaması geometri 7 ile aynı metotlar içermektedir. Geometri 7'deki gibi temas oluşturma için lazer diyot aşındırma ile oksit tabaka kaldırılarak Ti metali ortaya çıkarılmıştır. FIB ile de aynı şekilde geometri 7'den etkili sonuçlar alınacağı hedeflenerek çizgisel aşındırma kullanılarak temaslar birbirine olabildiğince yakınlaştırılmıştır.

Lazer diyot ile aşındırılan  $TiO_x$  katman alttaki Ti yüzeyi açığa çıkararak direkt Ti üzerinden temas alımını sağlamıştır. Şekil 8'deki yan kesit çizimindeki geometri 5 ölçüm iğne konumlandırması ve anot-katot oluşumu geometri 7 memristör yapısında da aynıdır. Geometri 5 ve sonrasındaki memristör tasarımlarında olduğu gibi aşındırılarak ortaya çıkan Ti metali FIB aşındırmasına kadar akım iletimini sağlamıştır.

## **3.4. Ölçüm Metotları**

### **3.4.1. 4 Noktalı I-V Ölçümü**

Elektriksel ölçümler Keithley 2608B kaynak ölçer ile 4 noktalı akım-gerilim ölçümü gerçekleştirilmiştir. 4 noktalı akım-gerilim ölçümü 2 noktadan akım sürülerek diğer 2



noktadan gerilim değerinin ölçülmesi ile yapılır. Sürülen akım dolaşımı sondalar arası ile sınırlı kaldığı için kullanılan ölçüm cihazının iç direnci ve ölçüm kablo direnci sonuçları etkilemez. Memristördeki yüksek direnç durumu (HRS) ile düşük direnç durumu (LRS) arasındaki geçişin daha iyi gözlemlenebilmesi için 4 noktalı akım-gerilim ölçüm yöntemi ile karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Ölçümün 4 noktadan alınabilmesi için 0.5 µm çapında tungsten mikro iğneler kullanılmıştır. İğnelerin ölçüm alınan örnek üzerindeki konumu ve Z aksındaki yüksekliği Cascade MPS150 ölçüm istasyonu ile sağlanmıştır. Ayrıca ölçüm iğneleri, iğnelerinde 3 aksta bağımsız şekilde hareketini sağlayan Cascade DCM250 pozisyonerlere ayrı ayrı bağlanmıştır. Bu sayede oluşturulan mikro ve nano yapıdaki memristörlerin elektriksel karakterizasyonu sağlanmıştır.

Kaynak ölçer ile memristör bağlantısı -2 ve +2 V gerilim değerlerinde taranarak hem pozitif hem de negatif bölgelerdeki anahtarlama mekanizması yakalanmaya çalışılmıştır. DC gerilim kaynağı kullanılarak sinyal frekansından bağımsız ölçümler alınmıştır.

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Yüzeylerin Karakterizasyonu

#### 4.1.1. Folyo

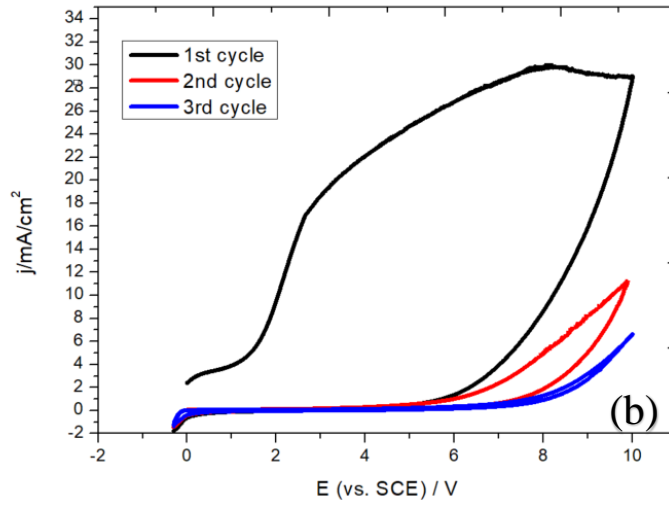
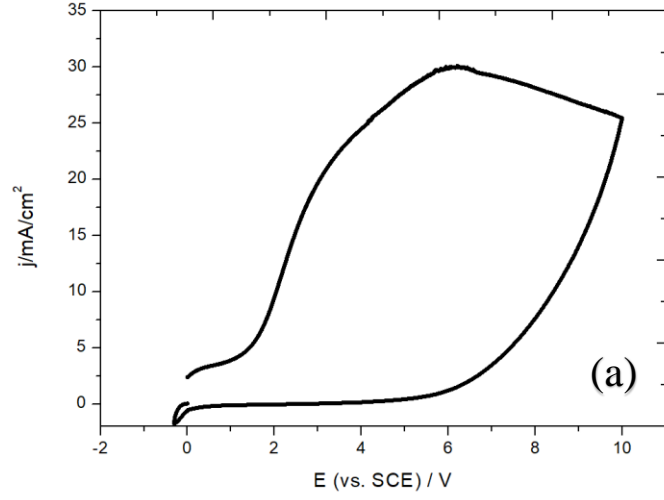
Zımparalama işlemi el ile yapıldığından ve zımparalama sonrası yüzey pürüzlülüğü nano boyutta kontrol edilemediğinden dolayı Ti folyo ile okside edilen örneklerin FIB uygulaması başarılı bir şekilde gerçekleştirilememiştir. FIB cihazına yüklenen örneklerin nano ve mikro boyutlarda çok fazla pürüzlülük içerdiği görüldü. Bu ortam pürüzlülüğü aşındırma için uygulanan iyon ışınının geri sekmesini ve iyonların aşındırma açısını olumsuz etkilediği için aşındırma desenlerinde gerekli olan eş zamanlı hizalama yapılamamıştır. Uygulanmak istenilen desenlerin kaymasına ve istenmeyen desenlerin oluşmasına neden olmuştur.

#### 4.1.2. Döngüsel voltamogram ve oluşturulan TiO<sub>x</sub> katman kalınlığı

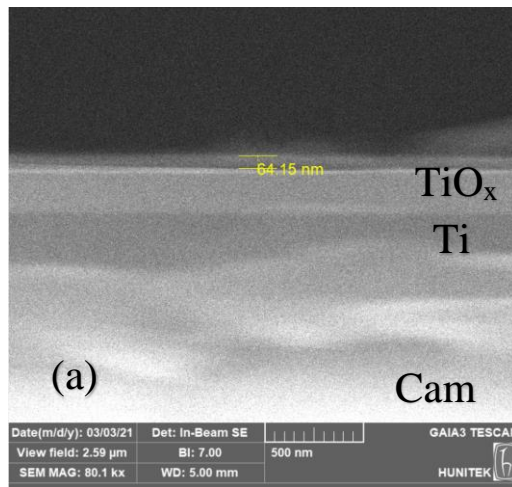
Döngüsel voltamogram (CV) grafiklerine bakıldığında oksidasyon tepkimelerinin 6 - 7 V gerilim aralığında maksimuma eriştiği görülmektedir. Devamında oksidasyonun bitmediği artış seviyesinin düşerek devam ettiği görülmektedir. Şekil 10'daki 1 ve 3 döngülü CV grafiklerinin yük yoğunlukları benzer seviyede çıkması aynı banyo çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerin tekrarlanabildiğini ortaya koymuştur. İkinci ve üçüncü döngülerde oksidasyon ilk döngüdeki seviyeye ulaşamamıştır ama oksidasyon tepkimelerinin devam etmesi TiO<sub>x</sub> katman kalınlığının arttığının göstergesidir. Yapılan SEM görüntülemesinde de Şekil 11'deki 3 döngü CV oksitlenen örneğin TiO<sub>x</sub> katmanının daha kalın olduğu görülmüştür. Daha kalın TiO<sub>x</sub> katmanının yaratacağı oksijen boşluk seviyesinin memristör karakteristiğine daha olumlu sonuç vermesi düşünüldüğü için çalışmaya 3 döngülü oksitleme ile devam edilmiştir.

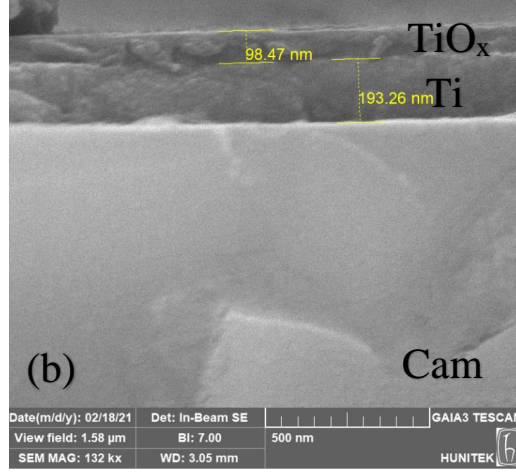
Oksidasyon çözeltisine eklenen Pb<sup>2+</sup> iyonları metansülfonik asit çözeltisi ile tepkimeye girerek Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bileşiğini oluşturmuştur. Bu bileşik Ti oksidasyonunu arttırmıştır. Çalışma [30]'de bahsedildiği üzere Pb<sup>2+</sup> eklenmeden yapılan anodik oksidasyon işlemlerinin hem CV grafiklerinde daha az yoğun oksidasyon hem de daha ince Ti oksit katmanları eklemiştir. Bu çalışmada da bu veriler göz önüne alınarak oksidasyon çözeltisine 10 mM Pb<sup>2+</sup> eklenmiştir.

Döngüsel voltametri ile elde edilen CV grafikleri incelendiğinde 4 – 6 V potansiyel fark gerilimlerinde oksidasyonun maksimum seviyelere ulaştığı görülmüştür. 10 V gerilime kadar oksidasyon artışı düşse de Ti oksitlenmeye devam etmektedir. İlk döngü çözelti içerisindeki oksit yoğunluğunun çoğunu okside ederek Ti ile etkileşmiştir. İkinci ve üçüncü döngüler daha çok yüzeysel etki yaratmıştır. Ama çözeltideki oksijen yoğunluğu tamamen bitmediği için Ti oksit yüzeyini kaplamaya devam etmiştir. Tek döngülü oksidasyon 64 nm kalınlığında oksit tabakası oluştururken üç döngülü oksidasyon 98 nm oksit tabakası oluşturmuştur. İki tepkimenin döngü sayısına bağlı oksit tabaka kalınlığının lineer bir orantı vermemesinin nedeni ikinci ve üçüncü döngülerdeki oksidasyon seviyesinin ilk döngüye göre oldukça düşmesidir.



Şekil 10: Döngüsel voltamogram (CV) grafikleri a) 1 döngülü b) 3 döngülü

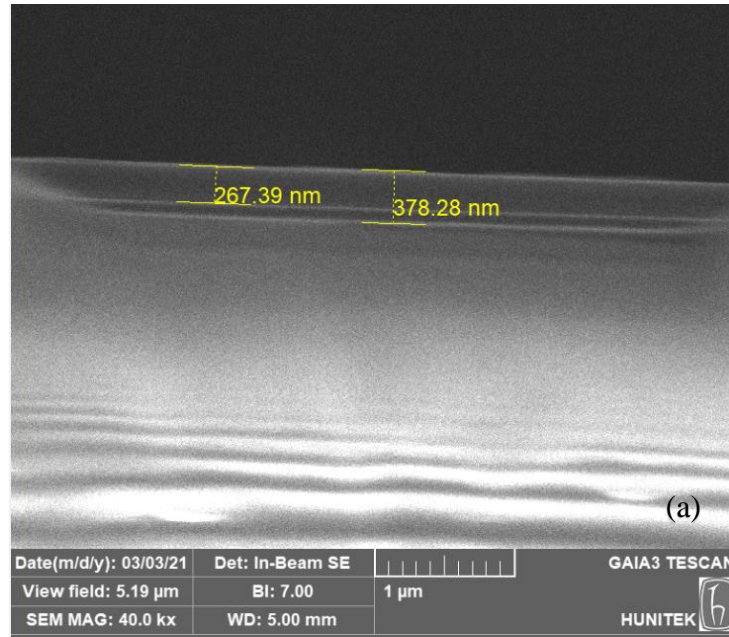


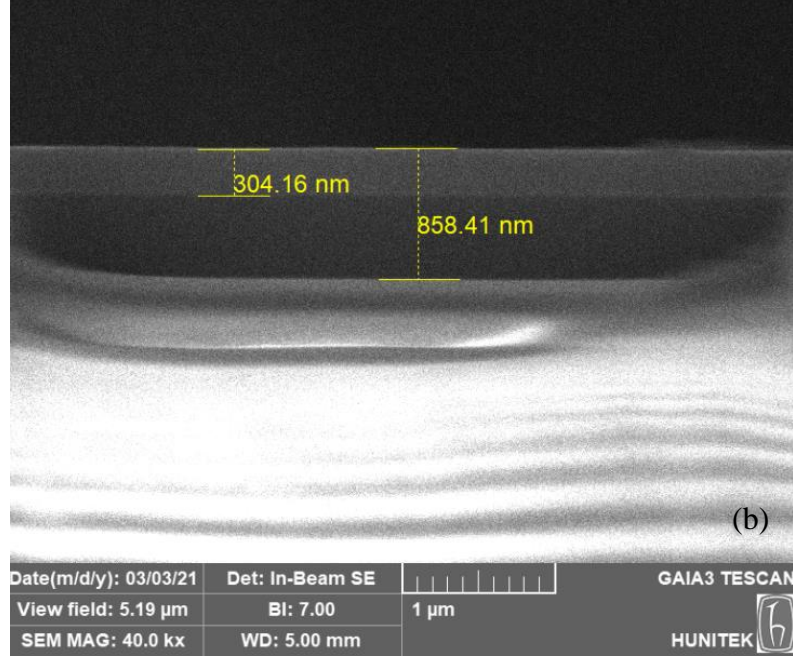


Şekil 11:  $TiO_x$  katman yan kesit SEM görüntüleri a) 1 döngülü b) 3 döngülü

#### 4.1.3. FIB ile Ti ve $TiO_x$ aşındırma katmanlarının belirlenmesi

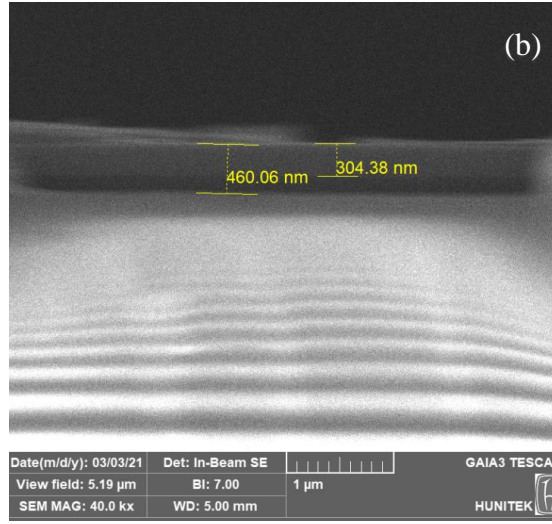
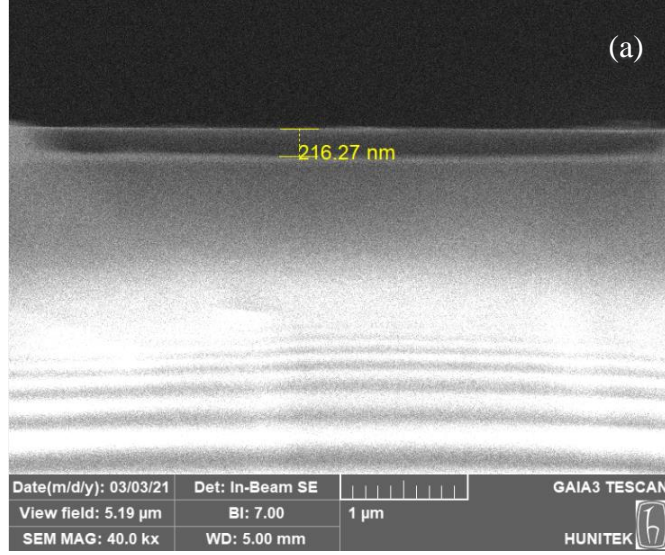
Aşındırma sonrası SEM ile yapılan yan kesit görüntüleri incelendiğinde 60 saniye aşındırma sonrası 858 nm, 30 saniye aşındırma sonrası 378 nm derinliğe ulaşılmıştır. Bu iki aşındırma işleminin beklenen 100 – 300 nm arasında olması gereken derinliğin çok üstündedir.  $TiO_x$  ve Ti metal katmanları tamamen aşındırılarak cam katmana inilmiştir. Cam katman ile Ti katman arası kontrast farkından belli olmaktadır. Bu yüzden iyon ışın gücü düşürülerek deneye devam edilmiştir.





Şekil 12: 2612 pA iyon ışını ile aşındırma derinliği a) 30 sn, b) 60 sn

Aşındırmalar 822 pA iyon ışını ile yapılmaya devam edilince öncelikle 30 sn süreyle aşındırma yapılmıştır. Ama bu iyon ışını gücünde ve bu sürede  $TiO_x$  aşındırması için yeterli iyon enerjisi sağlanamamıştır. SEM ile yapılan yan kesit görüntülemeye derinliği algılayacak kontrast farkı gözlemlenememiştir. Aşındırma süresi 120 saniyeye çıkarıldığında 460 nm toplam aşındırma derinliği elde edilmiştir. Bu 300 nm kalınlıktan fazla olduğu için aşındırma sonrası cam katmana ulaşılmıştır. Aşındırma işlemini Ti katmanda durdurmak için süre 60 sn olarak ayarlandığında 216 nm aşındırma derinliği elde edilmiştir. Elde edilen bu aşındırma derinliği ile Ti temas elde etmek mümkün olduğu için memristör tasarımları bu iyon ışını gücünde ve birim alana uygulanacak aşındırma süresi  $5 \mu m^2$  alan aşındırma süresine orantılanarak uygulanmıştır.



Şekil 13: 822 pA iyon ışını ile aşındırma derinliği a) 60 sn, b) 120 sn

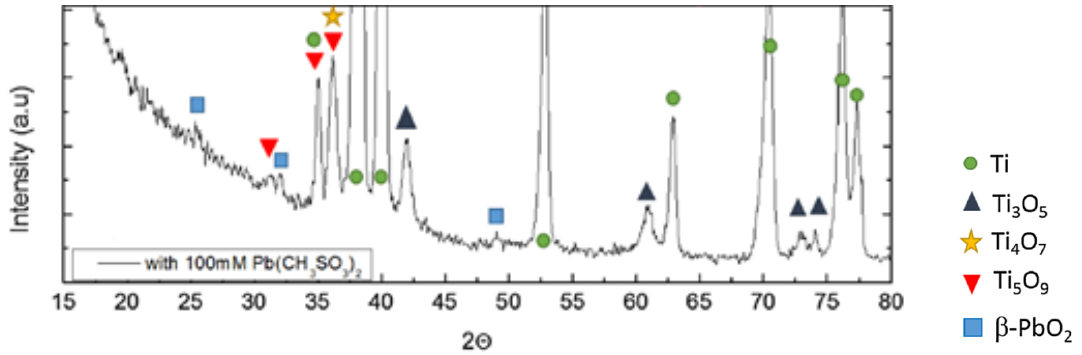
Çizelge 2: Akım ve zamana bağlı Ti/TiO<sub>x</sub> katmanı aşınma derinliği değerleri

Akım değeri (pA)	Aşınma zamanı (sn)	Aşınma Derinliği (nm)
822	60	216
	120	460
2612	30	378
	60	858

#### 4.1.4. Ti/TiO<sub>x</sub> Yüzeylerin Karakterizasyonu

Bu çalışmada TiO<sub>x</sub> yüzey oluşumu [30] çalışmasındaki anodik oksidasyon parametreleri ile sağlanmıştır. Oradaki gibi amorf Ti oksit yapısının oluşumu sağlanmıştır ve oluşan yapıdaki yüzeyin XRD karakterizasyon sonuçları Şekil 14'tedir. XRD spektrumu incelendiğinde yüzeyde Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> ve Ti<sub>5</sub>O<sub>9</sub> oksit yapılarının oluştuğu görülmektedir.

XRD analizi düşük açı değerlerinde başlayınca herhangi bir Ti oksit yapısı tespit edilememiştir. Oksit yapısı SEM bulgularından da görüleceği üzere derinlerde oluşmuştur. İlk TiO<sub>x</sub> yapısı 30.41° (2θ) açısında tespit edilmiştir. Ti yapısı 35.03°, 38.32°, 40.15°, 52.90°, 62.95°, 76.18°, 77.33° açılarında; Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> yapısı 41.90°, 60.92°, 72.90°, 74.25° açılarında; Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> yapısı 36.19° açısında; Ti<sub>5</sub>O<sub>9</sub> yapısı 30.41°, 35.03°, 36.19° açılarında tespit edilmiştir [30]. Oksit tabakaların magneli fazında birbirine yakın katmanlar şeklinde oluşması tüm oksit yapının oksijen boşluğu yapısını oldukça yoğun kılmaktadır. Bu sayede memristör karakteristiği için beklenen oksijen köprüsü yapılarının oluşumunun daha verimli olması beklenmektedir.



Şekil 14: Okside olmuş Ti yüzey XRD spekturumu [30]

Bunun haricinde FIB aşındırması ile Ti ve TiO<sub>x</sub> yüzeyi ayırt etmek için FIB-SEM kullanılmıştır. Oluşturulan Cam/Ti/TiO<sub>x</sub> örnekleri kırılarak yan kesit SEM görüntüleri incelenmiştir. Oksit tabaka ile Ti tabaka geçişleri iki katmanın dikey yönelim farkından gözlemlenmiştir.

Ti oksidasyon tepkimesine girerken bulunduğu banyo çözeltisini indirger ve ortama OH<sup>-</sup> iyonları salınır. Döngüsel voltammetride uygulanan gerilim farkı ve yük miktarına göre Ti oksitlenme tepkimesi yüzeyde başlayarak metal katmanının derinlerine iner. Tepkime

derin katmanlara indikçe OH<sup>-</sup> iyonları yüzeye çıkarken okside olmuş tabakada boşluklu yapılar oluşturur. Bu boşluklu yapılar eğer oksidasyon tepkimesi yeterince şiddetli ise yüzeye doğru birbirine paralel nano tüp yapıları oluşturur [34].

Bu çalışmadaki oksidasyon tepkimesi nano tüp yapısı oluşturacak kadar güçlü değildir. OH<sup>-</sup> iyon salınımı yüzeyde çatlaklara neden olmuştur. Yüzeye çıkan OH<sup>-</sup> iyonları tüp olmasa da çizgisel kesitler oluşturmuştur ve oluşturulan yapının yan kesit SEM görüntüleri incelendiğinde oksit tabakasının birbirine paralel çizgisel yönelimlerinin olduğu görülmektedir.

Çizgisel yönelimi gözlemek için FIB-SEM'in geri saçılım elektron görüntüleme fonksiyonu kullanılmıştır. Geri saçılım elektron görüntülemesiyle daha yüksek çözünürlükte görüntüler elde etmek mümkündür. Geri saçılım elektronları elektron tabancasından çıkan elektronların görüntülenecek malzemenin çekirdeğinden geri yansmasıyla elde edilir. Metallerin veya daha ağır malzemelerin atom çekirdekleri daha fazla elektron çektikleri için daha fazla elektron yansıtırlar [35]. Ti metali ve TiO<sub>x</sub> yapının görüntülenmesi geri saçılım elektron mikroskopisiyle daha iyi sonuç vermiştir. 13 kV gücünde elektron ışını ivmelendirmesiyle görüntüler alınmıştır.

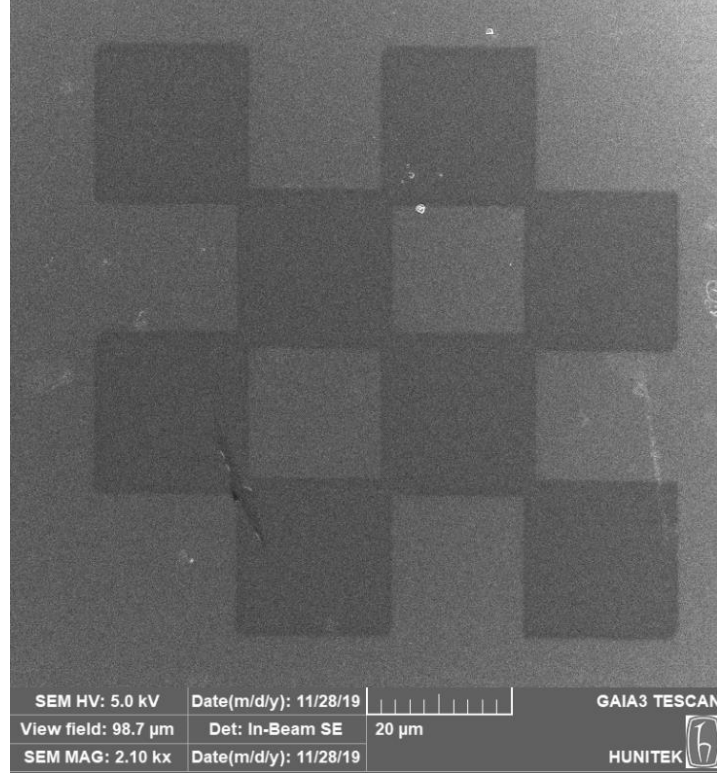
## **4.2. Memristörlerin Elektriksel Karakterizasyonu**

### **4.2.1. Geometri 1**

Memristörlerin karakterizasyonu elektriksel I-V grafiği elde edilerek sağlanmıştır. Memristör karakteristiğini gösteren papyon tipi I-V grafiği ve bu grafikten elde edilen LRS, HRS durumlarının direnç değerleri karşılaştırılmıştır. LRS memristörün minimum direnç, HRS ise maksimum direnç değerlerini gösterdiği için bu iki durum arasındaki direnç memristörün verimini belirlemektedir.

Geometri 1 ile hedeflenen kesit çubuk tasarımının aktarılmasıydı. Bu sayede sadece üst ölçüm iğne konumu değiştirilerek birden fazla ölçüm alınabilmesi hedeflenmekteydi. Bu hedef için ölçüm iğnelerinin temas bölgesi FIB ile aşındırılarak Ti metali açığa çıkarıldı. Üst temas ise direkt TiO<sub>x</sub> katmanının üzerinden alındı.





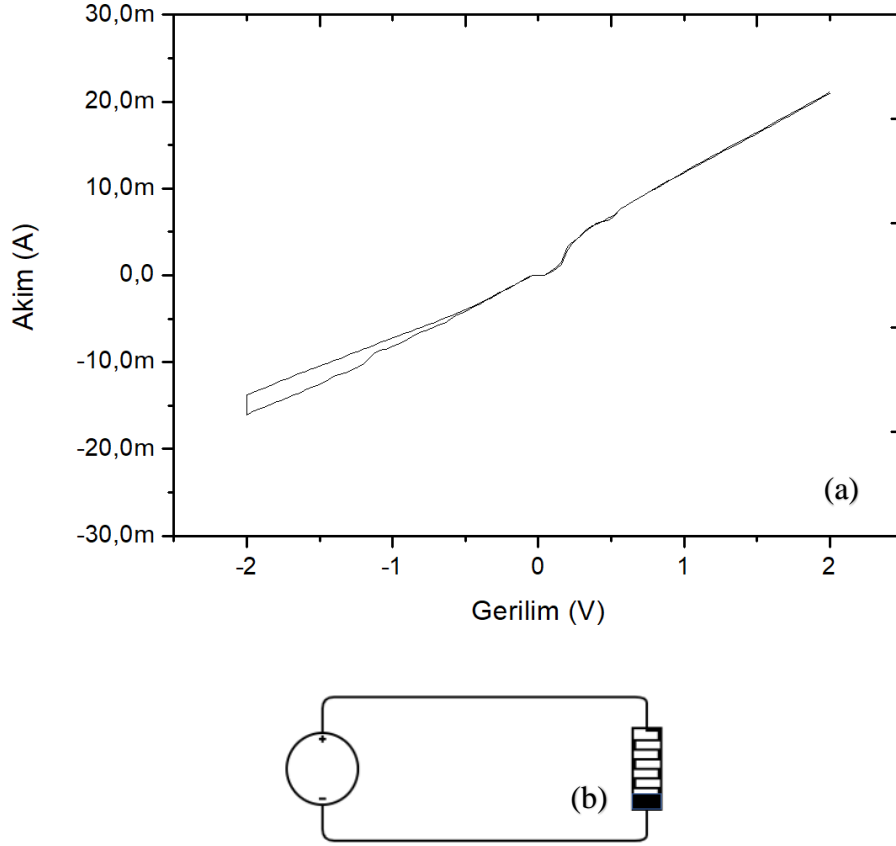
Şekil 15: Geometri 1 SEM görüntüsü

Üst kontağın direkt oksit tabaka üzerinden alınması ölçümü oldukça zorlaştırdı.  $0.5 \mu\text{m}$  çapındaki tungsten iğneler oksit tabakaya baskı uygulayınca oksit tabakanın zarar gördüğü optik mikroskop ile görüldü. Bu halde ölçüm alınca sonuçların direnç benzeri karakterde çıktığı görüldü. Ölçüm iğnelerinin bağlandığı pozisyonların Z aks ayarı ile iğneler yukarı kaldırılıp oksit tabaka üzerindeki basınç azaltılmıştır. Bu durumda da tam temas alınmadığı için memristör yapısından beklenen sonuç alınamamıştır.

FIB ile aşındırılan  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  lik temas alanı ölçüm iğnelerinin teması için yeterli gelmemiştir. Ölçüm iğnelerinin temasından sonra gerekli olan iğnelerin esnemesi  $20 \mu\text{m}$ 'den fazla pay vermiştir. Bu da  $4 \times 4$  matris tasarımında her bir aşınmayan oksit tabaka karesinin memristör yapısının etkili bir biçimde ölçülememesine neden olmuştur. İğneler temas sırasında eserken birden fazla memristör yapısı iğne temasına maruz kalarak hem memristör yapısı bozulmuş hem de beklenen gibi her bir memristör yapısı ayrı ayrı ölçülememiştir.

Ölçüm sırasında yaşanan bu sıkıntılar ve sorunlar nedeniyle kesit çubuk geometrisinden sonraki geometri denemeleri için vazgeçilmiştir. Literatürde bu geometrinin sıkça uygulandığı görülse de sadece FIB kullanılarak bu tasarımın ölçümünün etkili bir

şekilde gerçekleştirilmesi pek mümkün olmamıştır. Ölçüm için gerekli temas yapısının FIB ile oluşturulmasının hem mali açıdan hem de FIB'in etkili kullanımı açısından yararlı olmadığı görülmüştür.  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  alan bile FIB için oldukça fazla ve cihazın limitlerini zorlayan bir yapı iken bu alanın bile ölçüm kontağı için gerekli olan ihtiyacı karşılamadığı görülmüştür.



Şekil 16: Geometri 1 a. IV grafiği, b. akım yolu memristör yapısı

Ölçümde yaşanan sıkıntıları rağmen tam memristör karakteristiği sergilemese de orijine yakın bölgede kesişim sağlayan IV grafiği elde edilmiştir. Pozitif bölgede neredeyse direnç karakteristiği taşısa da negatif bölgede düşük menzilli bir memristör yapısı ölçülmüştür.

Geometri 1'in yan kesitine bakıldığında ölçüm temaslarının oksit tabakanın altında ve üstünde olduğu görülmektedir. Teorik olarak incelendiğinde geometrinin ölçüm alındığından tek bir memristör yapısına DC kaynak bağlandığı görülmektedir. Yani teoride izole bir memristör yapısı elde edildiği düşünülebilir. Ancak ölçümde yaşanan sıkıntılar bu izole yapının etkili bir şekilde ölçülmesini engellemiştir.

IV grafiği incelendiğinde memristörde olması gereken orijine yakın bölgede LRS ve HRS direnç değerlerinin uygulanan gerilime göre kesişim yaptığı görölmektedir. Bu kesişim daha çok grafiğin negatif bölgesinde gözlemlenen LRS-HRS anahtarlama geçişinin bulunduğu yerden seçilmektedir. Dolayısıyla bu yapıya memristör demek mümkündür. Oluşan grafik simetrik olmadığı için ideale yakın memristör değildir.

Pozitif tarafta hemen hemen direnç karakteri sergilenmiştir. 0.5 V gerilimden sonra IV eğrisi lineerdir. Bu taraf için memristör koşulları sağlanamamıştır. Negatif taraftaki anahtarlama incelendiğinde LRS durumundaki direnç değeri 119  $\Omega$ , HRS durumundaki direnç değeri 142  $\Omega$  değerindedir. Tek taraflı gerilim altında anahtarlama yapan memristörler tek kutuplu, iki taraflı gerilim altında anahtarlama yapabilen memristörler ise çift kutuplu memristörler olarak anılır [36]. Geometri 1 memristör yapısı tek kutuplu memristör özelliği taşımaktadır. Pozitif gerilim altında oluşan köprü yapısı esneklik göstermeyerek direnç değişimi sergilememiştir. Memristörün minimum ve maksimum direnç değerleri olan bu değerler menzilin düşük olduğunu belirtmiştir. Pozitif tarafta da herhangi bir direnç değişimi ve anahtarlama sergilemediği için bu geometrideki memristör yapısını uygulanabilir kılmak pek mümkün değildir.

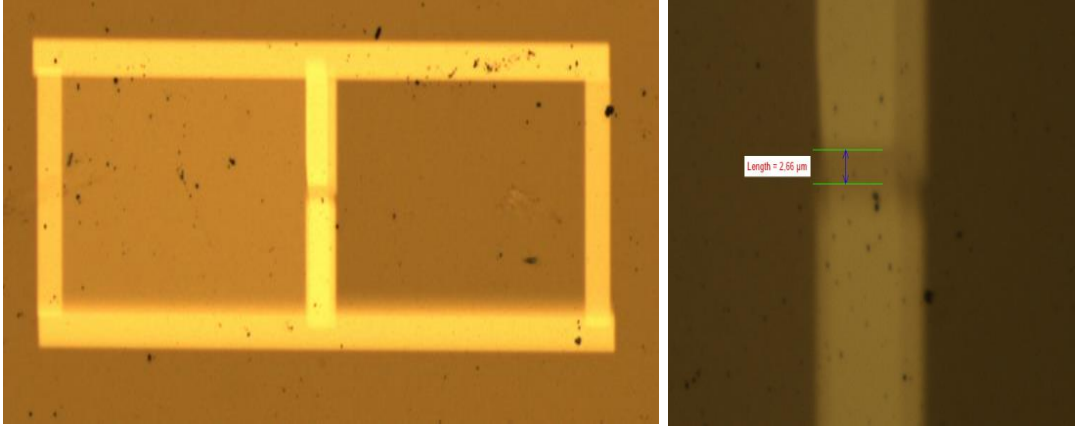
Teorik olarak daha etkili ve verimli çalışması beklenen bu geometrinin ölçümü alınırken yaşanan sıkıntılardan ve ölçüm iğnelerine göre temas alanının dar olması nedeniyle oksit tabakanın zarar görmesi bu geometride etkin ve verimli bir memristör yapısı sunmamıştır.

#### **4.2.2. Geometri 2**

Geometri 1, 2 ve 3 aynı örnek üzerinde aynı FIB vakum seansında uygulanmıştır. Bu 3 geometrinin üretimi tamamlandıktan sonra ölçüme geçilmiştir. Geometri 1'de yaşanan oksit tabaka üzerinden ölçüm iğnesi teması sırasında oksit tabakanın zarar görmesi geometri 2 ve 3'de de yaşanmıştır. Bu sorunun çözümü için sonraki geometri yapıları tasarlanmıştır.

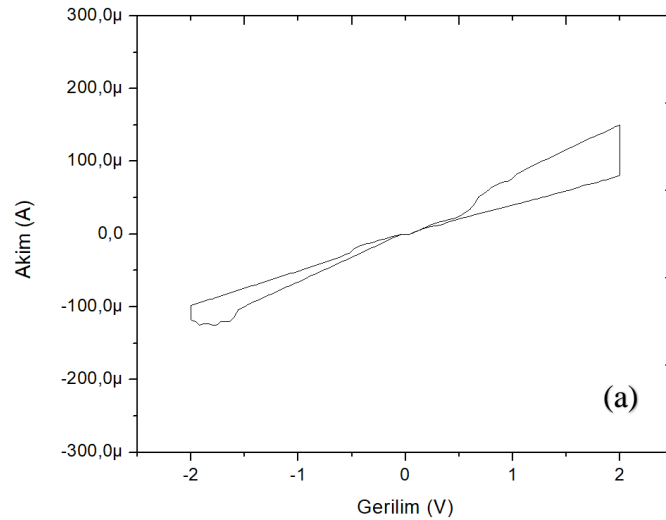
Direkt oksit tabakasından alınan ölçüm iğne teması bu geometrinin de ölçümünü zorlaştırmıştır. Bu geometri için akım geçişinin sağlandığı iki temas teması da oksit tabaka üzerinden sağlanmıştır. Bu da iğneleri yüzeye temas ettirirken pozisyonerlerin Z aksı ile hassas ayarlamalar yapmayı gerektirmiştir.

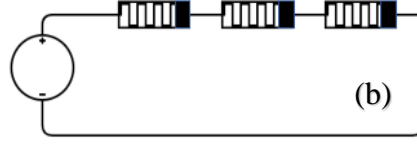
Geometri 1'den farklı olarak bu geometride temas alanı genişletilmiştir. Yaklaşık her bir temas Şekil 17'deki optik mikroskop görüntülerindeki gibi  $1 \times 1 \text{ mm}^2$  alana erişmiştir. Bu ölçüm iğnelerini konumlandırırken oldukça avantaj sağlamıştır. Ölçüm iğnelerinin oksit tabakaya direkt teması yine yapıya zarar verse de temas alanının genişliği sayesinde alternatif temas noktaları bulunabilmiştir.



Şekil 17: Geometri 2 optik mikroskop görüntüsü a. tüm tasarım, b. iletim köprüsü yakınlaştırılmış hali

Bu ölçümde hedeflenen FIB ile en dar şekilde izole edilen memristör yapısından etkili bir şekilde sonuç alınması hedeflenmiştir. Memristör yapısı daraltılarak esnek oksijen boşluğu hareketinin memristör verimine etkisinin gözlenmesi hedeflenmiştir. Bunun için ölçüm iğneleri iki temas arasındaki dar yola mümkün olan en yakın şekilde konumlandırılmıştır. Oksit tabakaya verilen zarardan ötürü bu durum etkili bir şekilde gerçekleşmemiştir.





Şekil 18: Geometri 2 a. IV grafiği, b. akım yolu memristör yapısı

Geometrinin oluşturduğu yapı ve ölçülen IV grafiği incelendiğinde izole bir memristör yapısının oluşmadığı görülmektedir. Geometri tasarımında iki temas arasındaki dar bağlantıdan ölçümün alınması hedeflense de çok verimli bir memristör karakteristiği sergilenmediği için her iğne temasında bir memristör yapısının oluştuğu görülmektedir. İki temas temas bölgesi ve aradaki dar bağlantı 3 adet seri memristör bağlantısı oluşturmuştur.

3 memristör yapısının seri bir şekilde bağlantı oluşturması izole memristör yapısına göre dezavantaj sağlamaktadır. Çünkü seri bağlanan memristörlerden birisi düşük menzile sahipse bu diğer memristörlerin menzil aralığının bütün bağlantıda azalmasına neden olmaktadır.

Bu memristörün şekil 18'deki IV grafiği incelendiğinde memristör bipolar davrandığı görülmektedir. Bu geometri ile elde edilen yapı hem negatif hem de pozitif gerilim altında esnek köprü yapısını oluşturarak anahtarlama sergilemiştir. Pozitif gerilim altındaki anahtarlamanın daha etkin, yani LRS – HRS arasındaki direnç değerlerinin daha fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca (0,0) noktasında akım geçirmediği için anahtarlama devrelerinde güvenli gerilim bölgelerinde kullanılması kaçak akım, negatif gerilim saptması gibi elektronik devrelerde sorun yaratacak durumları önlemiştir. Geometri 1'den sonra uygulanan yeni geometri daha uygulanması muhtemel bir memristör oluşturmuştur.

Memristörleri LRS ve HRS durumları arasında anahtarlama yapan operatörler olarak görürsek her memristör minimum ve maksimum değerleri arasında direnç sahibidir. Örnek olarak eldeki memristörün maksimum direnç değeri  $R_{maks} = 200 \Omega$ , minimum direnç değeri ise  $R_{min} = 10 \Omega$  olsun ve bu memristöre  $R_{maks} = 250 \Omega$ ,  $R_{min} = 100 \Omega$  menziline bir memristör seri bağlanırsa toplam devredeki menzil  $R_{maks} = 250 \Omega$ ,  $R_{min} = 200 \Omega$  aralığına düşer. Seri direnç bağlantılarında toplam direnç tüm dirençlerin

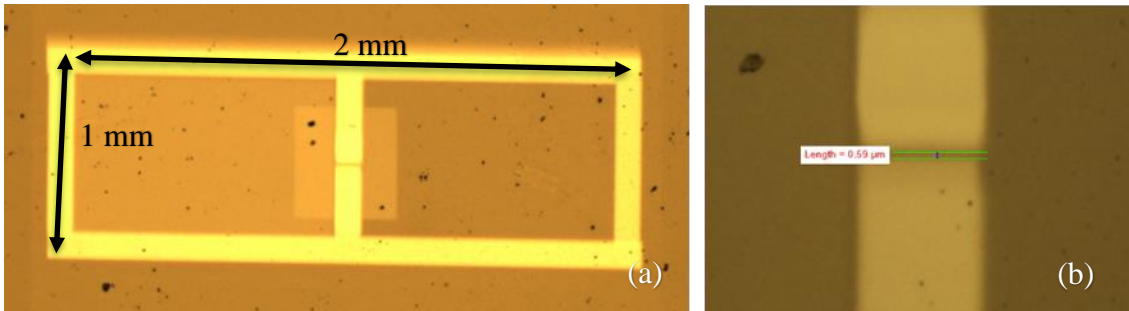
aritmetik toplamına eşit olduğu için aynı durum memristörde de geçerlidir. LRS durumunda seri bağlanan memristörlerin minimum dirençlerinden en yüksek olanı seri bağlantının minimum direncini belirlemektedir. Bu durumda da toplam bağlantı direnç menzili azalmaktadır. Birden fazla memristörü seri bağlamak toplam memristör menzilini ve verimini düşürmektedir [37].

Geometrinin IV grafiği incelendiği orijinde kesişim görülmektedir. Dolayısıyla ölçülen yapının memristör olduğunu söylemek mümkündür. Grafik simetrik olmasa da negatif ve pozitif bölgelerde LRS durumundan HRS durumuna geçiş, yani anahtarlama mekanizması gözlenmiştir.

IV grafiğinde oluşan eğriler ölçüm koşulları ve malzeme yapısı nedeniyle lineer çıkmamıştır. HRS ve LRS direnç değerleri ölçülürken iki eğri için de doğrusal uyumlama yapılmıştır. Bu hesaplamalar sonucu memristörün minimum direnç değeri 13.24 k $\Omega$ , maksimum direnç değeri ise 25.10 k $\Omega$  çıkmıştır. Memristör menzili anahtarlama işleminde ölçekleme yapabilecek seviyededir. Daha izole bir memristör yapısının oluşturulabilmesi seri bağlantıdan öte daha yüksek menzil ulaşımını sağlayabilecektir.

### 4.2.3. Geometri 3

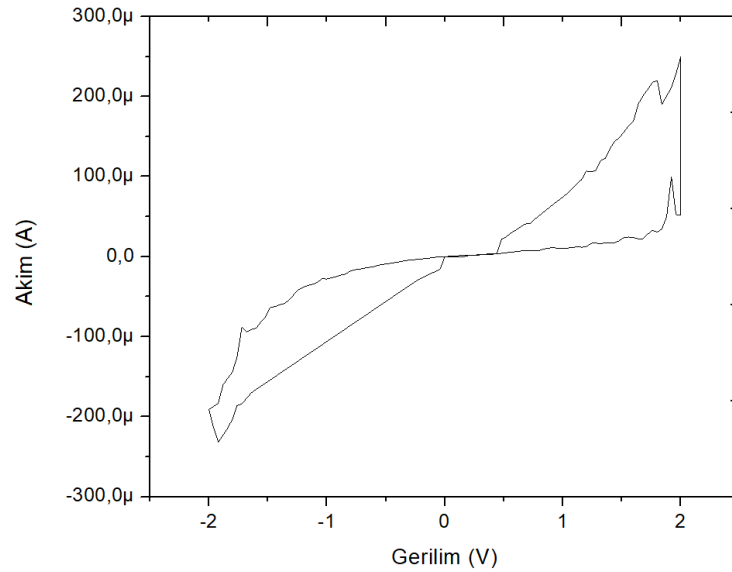
Geometri 3'ün tasarımı geometri 2 ile benzerdir. Sadece uygulamada geometri 2'ye göre temaslar arası daha dar bir bağlantı elde edilmiştir. Bu dar bağlantının oksijen köprü oluşumunda oksijen boşluklarının temasları birbirine bağlayacak kalıcı yapı oluştururken kalıcı yapı oluşumunu minimize etmesi hedeflenmiştir. Ancak geometri 2'de de belirtildiği gibi seri memristör bağlantısı olduğu için tam temaslar arası bağlantıdan izole bir memristör yapısı ölçülememiştir.



*Şekil 19: Geometri 3 optik mikroskop görüntüsü a. tüm tasarım, b. iletim köprüsü yakınlaştırılmış hali*

Cam yüzeyin FIB uygulanmasında oluşturduğu olumsuzluğa rağmen Şekil 19'da görülen 0.59  $\mu\text{m}$  inceliğinde iletim hattı oluşturulabilmiştir. Yine ölçüm iğnelerinin teması geometri 2'deki gibi oksit tabakası üzerinden sağlandığı için geometri 2'de yaşanan ölçüm sorunları bu geometride de yaşanmıştır.

Bu geometrinin akım yolu memristör yapısı geometri 2 ile aynıdır. 3 memristör yapısı seri bir şekilde bağlantı oluşturmuştur. Dolayısıyla bu geometriden elde edilen LRS – HRS arasındaki direnç değişim verimi düşüktür. Elde edilen iletim hattı nm seviyesi kadar dar olsa da seri bağlı 3 memristör direnci içinde en yüksek olanlarının toplam yapı anahtarlama sırasında etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu da LRS duruma geçen memristör bağlantısının potansiyelinden düşük seviyelere inememesine neden olmuştur.



*Şekil 20: Geometri 3 IV grafiği*

IV grafiği incelendiğinde orijin noktasındaki kesişim memristör karakteristiğini göstermektedir (Şekil 20). Grafik simetrik olmasa da pozitif ve negatif bölgelerde anahtarlama gözlenmiştir. Oluşan eğimlerden doğrusal uyumlama ile minimum, maksimum direnç değerleri hesaplandığında memristör menzilin 9.74 – 81.48  $\text{k}\Omega$  arasında olduğu görülmektedir.

LRS ve HRS direnç seviyeleri arasındaki fark geometri 3 memristörü için kademeli anahtarlama yapabilecek düzeydedir. Fakat tasarımın uygulanabilirliği konusunda geliştirmeye ihtiyacı vardır. Ölçüm,  $\mu\text{m}$  seviyesindeki iğne uçları ile bile alınırken oldukça zorluk yaşanmıştır.  $\text{TiO}_x$  yüzeyi herhangi bir lehim uygulamasına da elverişli olmadığı için direkt kontaklı  $\text{TiO}_x$  katman üzerinden almak etkili sonuç almada ve geometri 2 memristör üretiminin tekrarlanmasında engel oluşturmaktadır.

Memristör menzili geometri 2'ye göre artmıştır. Ancak oluşturulan yapı seri memristör bağlantısı içerdiğinden menzildeki artışın temaslar arası bağlantının darlaştırılmasından kaynaklandığı söylenemez. Malzeme olarak geometri 2'ye göre daha verimli memristör yapıları içerdiğinden de bu artış kaynaklanabilir. Geometrinin yol açtığı bu belirsizlik çalışmayı daha izole memristör tasarımlarına yöneltmiştir.

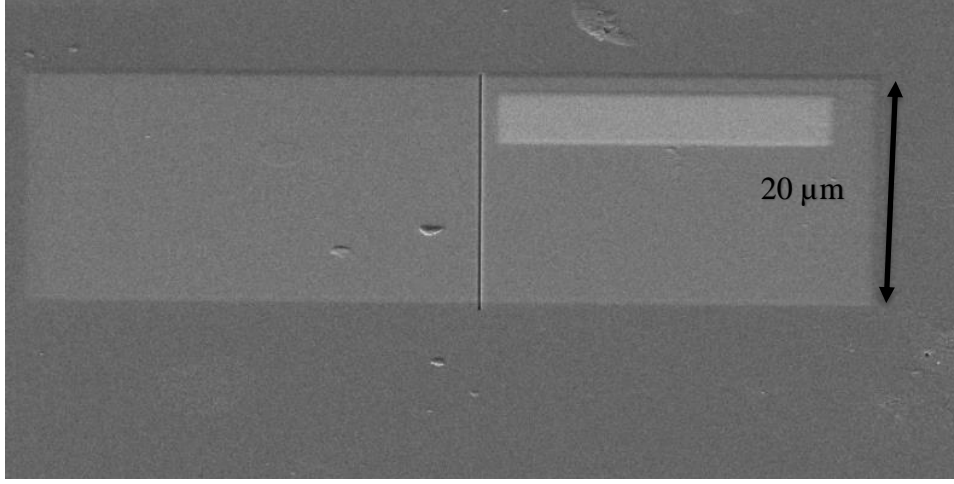
#### 4.2.4. Geometri 4

Önceki geometrilerde yaşanan ölçüm iğnelerinin direkt oksit tabakaya teması sonucu oksit tabakanın zarar görmesi ve ölçümü zorlaştırması nedeniyle geometri 4'te iğnelerin teması Pt temaslar ile sağlanmak istenmiştir.

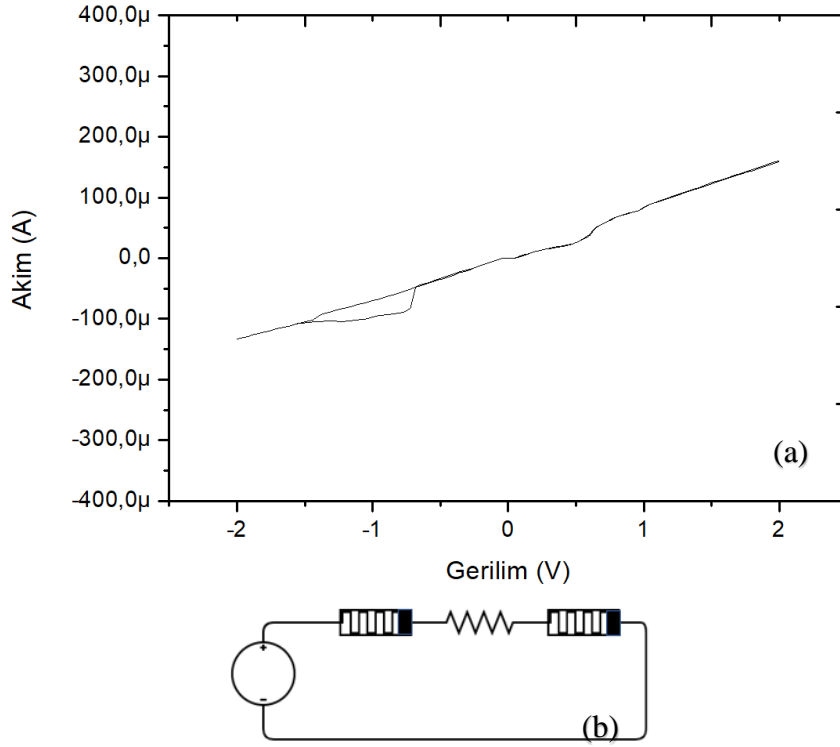
Pt temas FIB'in çökertme fonksiyonu kullanılarak kaplanmış ve iki temas arası memristör yapısı oluşturmak için Pt metal FIB ile desenin tam ortasından aşındırılmıştır. Oluşan iki temas üzeri ölçüm almak için kullanılmıştır. Bu sayede iki Pt kontaklı arasında izole bir memristör yapısı oluşturulmak istenmiştir.

Öncelikle  $20 \times 100 \mu\text{m}$  boyutlarında dikdörtgen Pt  $\text{TiO}_x$  katmanı üzerine kaplanmıştır. Pt temas daha büyük alana kaplanmak istese de FIB cihazının  $100 \mu\text{m}^2$  ve üstü alanlarda kaplama veriminin düştüğü görülmüştür. Şekil 21'de açık gri renkli dikdörtgen kaplanan Pt metalini belirtmektedir. Pt metalinin sağ üst bölgesindeki daha küçük ve açık renkli dikdörtgen kısım ise kaplama yapıldıktan sonra yapılan SEM incelemesi sonrası elektron parçacıklarının oluşturduğu izdir. Bu bölgede ekstra bir kaplama ve aşındırma uygulanmamıştır.





Şekil 21: Geometri 4 SEM görüntüsü



Şekil 22: Geometri 4 a. IV grafiği, b. akım yolu memristör yapısı

Geometri uygulanırken deney koşulları ve IV grafiği incelendiğinde yapının direnç karakteristiği taşıdığı görülmektedir. Bu da FIB ile Pt metali aşındırılırken aşındırma sırasında Pt parçacıklarının temas arasına sızdığını göstermektedir. Sızan parçacıklar temaslar arası sabit bir direnç yapısı oluşturmuştur. Akım yolu memristör yapısı

incelendiğinde ölçüm iğnelerinin teması ile iki ayrı memristör yapısı oluşsa da Pt parçacıkları iki memristörün arasında direnç yapısı sergilemiştir. Oluşan bu direnç tüm geometri yapısında baskın gelerek diğer memristörlerin karakter göstermesini engellemiştir.

Şekil 22'deki IV grafiğinde negatif gerilim altında çok verimli olmasa da bir LRS – HRS durum değişimi ve direnç anahtarlama görülmektedir. Dolayısıyla unipolar bir memristör oluşumundan bahsedilebilir. Fakat bu değişim (0,0) noktasından başlamamaktadır. -0.7 V gerilim değerinden sonra direnç değişimi görülmektedir. Burada ölçüm sırasında Pt parçacıklarının yaptığı bağlantının belirli bir gerilim sonrası kopması da bu akım değişikliğine neden olabilmektedir. Akım değişimi oksijen boşluğu köprüsünden kaynaklansa bile LRS-HRS durum değişimi orijini ıskaladığı için temaslar arasındaki anot ve katot bağlantısı arasında esnek bir köprü oluşumu gözlenmemektedir.

IV grafiği incelendiğinde orijine yakın bir bölgede kesişme görülmemektedir. Pozitif bölge direnç karakteristiğinde, negatif bölgede belirsiz bir anahtarlama görülmektedir. Fakat bu etkinin dağınık Pt parçacıklarının oluşturduğu parazitik etkiden kaynaklanması da mümkündür. Dolayısıyla bu geometri ile oluşturulan yapıdan memristör diye bahsetmek mümkün değildir.

#### **4.2.5. Geometri 5**

Geometri 5 ve sonrasında ölçüm iğnelerinin temasının direkt oksit tabakası üzerinden yapılmaması amacıyla temas oluşumu için ayrı bir adım eklenmiştir. Geometri 5 ve 6 için oksidasyon öncesi maskeleme yöntemi kullanılmıştır.

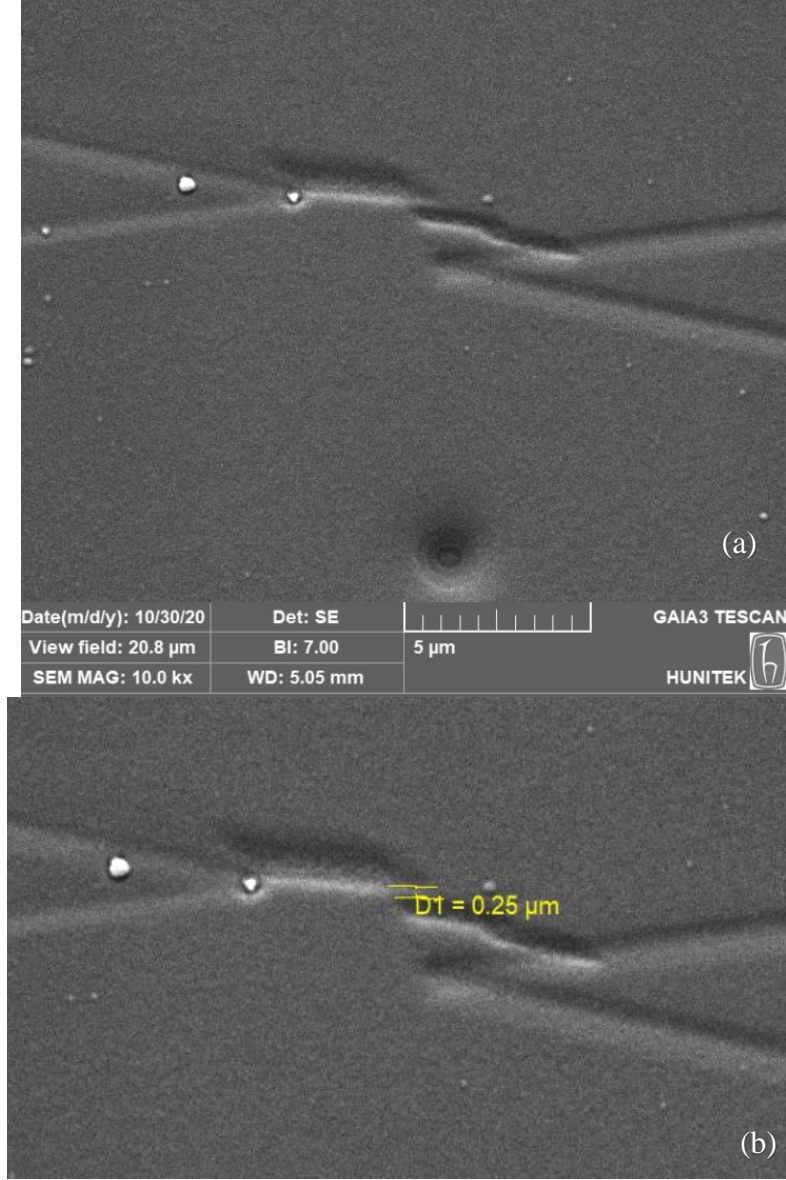
İzole bant kullanımı oksitlenme öncesi Ti üzerinde oksit tabaka oluşumunu engellemiştir. Ama geometri 1 uygulamasından edinilen bilgiye göre FIB'in etkin çalışma alan sınırı olan 200 µm mertebesinde temas aralığı elde edilememiştir. Bu hem izole bantın el ile hizalanmasından hem de anodik oksidasyon sırasında asit çözeltisinin bantın alt bölgelerine sızarak oksit tabakasını yaygınlaştırmasındandır. Bant sadece Ti yüzeyi izole ettiği için asidin Ti metalinin alt katmanları yaptığı oksidasyon önlenememiştir.

Temas aralığı istenilen düzeyde minimize edilemediği için FIB aşındırmasında aşındırılacak alan olabildiğince minimize edilmiştir. İki elektrot arası mesafe minimuma indirgenmek istendiği için oksitlenmeye Ti temas bölgeleri iki ince çizgi ile birbirine

yakınlaştırılmıştır. Çizgilerin inceliğini oksit tabakayı aşındırmak için kullanılan iyon tabancasının optimum aşındırma hızı ve gücü belirlemiştir. Oksit tabakayı aşındırmak için kullanılan parametrelerde en ince çizgisel aşındırma yapılmıştır.

Çizgisel aşındırma uygulanarak minimum aşındırma alanında en fazla mesafe kat edilmek istenmiştir. Temas aralığı FIB'in aşındırma ve görüntüle menziline (200 µm) fazla olduğu için çizgi aşındırmaları uç uca eklenerek birden fazla oturumda uygulanmıştır. Bu oturumlar arası çizginin doğrusal olması hedeflense de hizalama manuel yapıldığı için yanlış hizalamalar meydana gelmiştir. Bu yüzden bu yanlış hizalamaları önlemek için temas oluşumu geometri 7 ve 8'de lazer aşındırılması ile yapılarak temas aralığı daraltılmıştır.

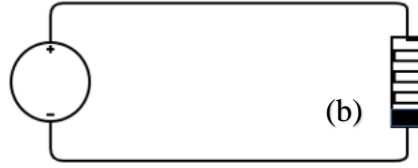
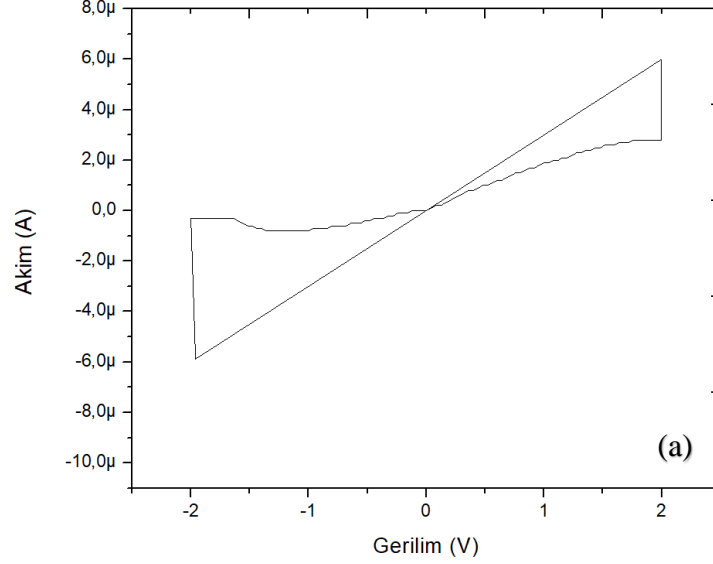
Geometri uygulanırken yaşanan yanlış hizalama sorunları SEM görüntülerinde belirli olmaktadır. Bu yanlış hizalama aynı zamanda temaslar arası mesafeyi de arttırdığından üçgen köşegen çizgi aşındırmalarına ek aşındırmalar yapılarak minimum temas aralığı elde edilmeye çalışılmıştır. Yanlış hizalama etkisini en aza indirmek için çizgi aşındırmaları üçgen köşesi gibi iki taraftan Şekil 23'deki SEM görüntülerindeki gibi uygulanmıştır. Bu sayede iletim hattının yapabileceği yanlış yönelmeler de engellenmek istenmiştir.



Şekil 23: Geometri 5 a. SEM görüntüsü, b. iki temas arası mesafe

İzole bant ile yapılan maskeleme altındaki Ti metalinin oksidasyona uğramasını engellemiştir ve Ti metali üzerinden ölçüm iğne teması sağlanabilmiştir. Daha sonra iki temas arası açılan mesafe daha izole bir memristör oluşumu için FIB ile daraltılmıştır. İzole bant ile elde edilen temas mesafesi FIB aktif görüntüleme alanından fazla olduğu için iki kontakın yaklaşması için yapılan aşındırmada hizalama kayması yaşanmıştır. Yaşanan kaymayı gidermek adına iki temastan gelen üçgen köşegeni biçimindeki çizgilere ek aşındırma uygulanmıştır. Bu aşındırma temaslar arasını kısaltsa da akım iletim hattını istenilen derecede izole edememiş olabilir. Teoride akımın temaslar arası

en yakın mesafeden iletilmesi beklenmektedir. Fakat iletim hattının üçgen köşegenlerinden de gerçekleşmiş olabilme olasılığı bulunmaktadır.



Şekil 24: Geometri 5 a. IV grafiği, b. akım yolu memristör yapısı

Bu geometri ile akım iletimi en yakın mesafeden veya köşegen uçlarından gerçekleşse de ölçüm iğnelerinin teması direkt Ti metalinden sağlandığı için her iki durumda da tek memristör yapısı olduğu söylenebilir. Önceki durumlarda seri memristör oluşumuna neden olan ölçüm iğnelerinin oksit tabaka ile teması bu geometri tasarımı sayesinde engellenmiştir.

IV grafiği incelendiğinde orijin noktasında belirgin bir kesişim görülmektedir (Şekil 24). Negatif ve pozitif bölgedeki LRS ve HRS arası geçişlerin oluşturduğu anahtarlama eğrileri de belirgindir. Grafik papyon tipi tanıma uygundur. Bu karakterinden dolayı kolaylıkla geometri 5 ile oluşturulan yapıya memristör demek mümkündür.

Memristörün direnç anahtarlama mekanizması negatif ve pozitif gerilim altında çalışmaktadır. Dolayısıyla geometri 5 memristör yapısı bipolar memristör özelliği taşımaktadır. Ayrıca grafiğin orijin noktasında akım geçirmediği için güvenli anahtarlama yaparak elektronik devre entegrasyonu kullanışlı bir memristör elde edilmiştir. Anot ve katot temasları Ti metali üzerinden alınabildiği için lehimle uygulamalarında kullanılabilirliği sağlanarak tel bağ gibi yöntemler ile elektronik paket entegrasyonu mümkün kılınmıştır.

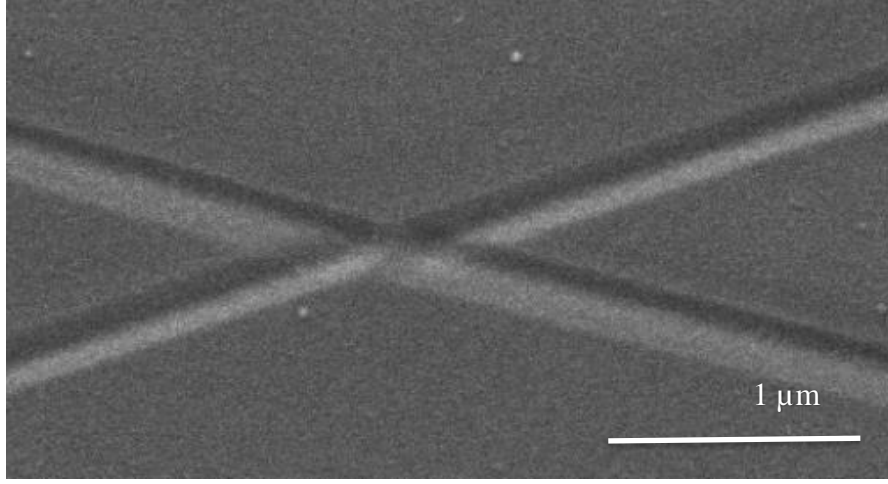
LRS ve HRS konumlarında geometrinin sergilediği direnç menzili şekil 20'deki IV grafiğinden doğrusal uyumlama ile hesaplandığında  $330 \text{ k}\Omega$  -  $571 \text{ k}\Omega$  arasında çıkmıştır. Elde edilen  $241 \text{ k}\Omega$  direnç menzili önceki memristör geometrilerine göre daha fazladır. Eğer temas aralığı yapılan ek aşındırmalar ile nano seviyelere indiyse bunun katkısı görülmüştür. Ama FIB aşındırmasında yaşanan sorundan dolayı iletim hattının başka bir yol izleme ihtimaline karşı bu durumdan kesin olarak bahsedilemez.

#### **4.2.6. Geometri 6**

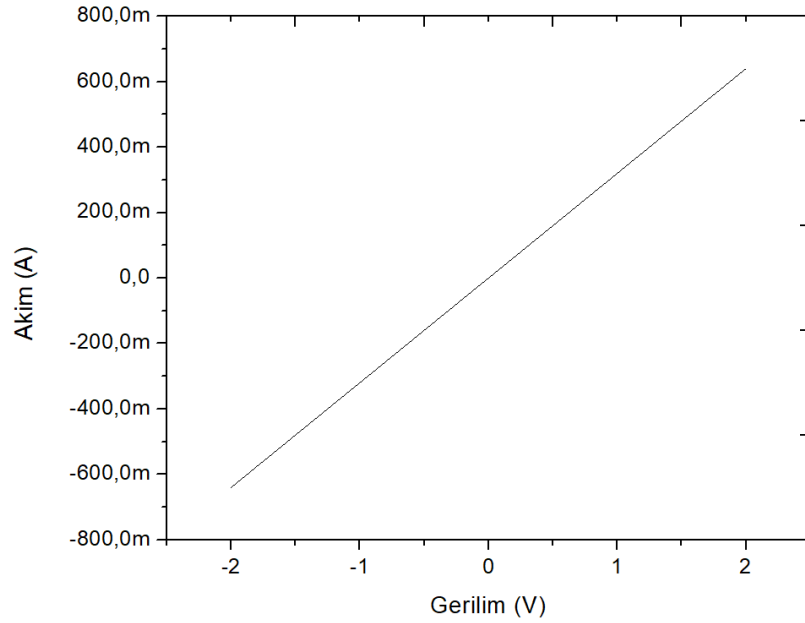
İzole bant ile temas maskelemenin oluşturduğu iki maskelenen temaslar arası mesafenin FIB'in aktif aşındırma ve görüntüleme alanından fazla olması sorunu geometri 6'da da yaşanmıştır ve yine bu sorunu gidermek için sıralı uç uca çizgisel aşındırma uygulanmıştır. Bu yine temasları birbirine yakınlaştırırken hizalamanın kaymasına neden olmuştur.

Bu kez hizalama kayması geometri 5'deki temasların birbirinden uzaklaşması yerine temasların iç içe geçmesine neden olmuştur. Yine de arada oluşabilecek bir memristör yapı oluşumundan şüphelenildiği için bu geometrinin de elektriksel karakterizasyonu yapılmıştır.

Geometri 6'da da FIB aşındırma öncesi izole bant kullanılarak maskeleme yapılmıştır. Geometri 5'de karşılaşılan sorun temasların yeterince yakın maskelenememesinden dolayı geometri 6'da da yaşanmıştır ve aşındırma sırasında hizalama kaymıştır. Geometri 5'de hizalama sorunu temaslar arası mesafenin minimuma ulaştırılmasından önce olduğu için temaslar arası mesafe istenilenden uzak kalmıştır. Geometri 6'da ise bu durum temasların yaklaşmasından sonra ortaya çıktığı için temaslar birbiri ile kesişmiştir.



Şekil 25: Geometri 6 SEM görüntüsü



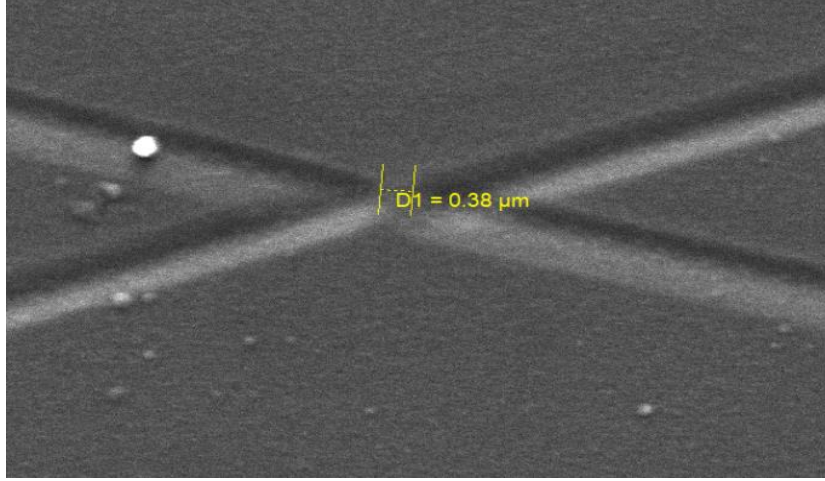
Şekil 26: Geometri 6 IV grafiği

Aşındırmadaki hizalama sorunu temasları birbirine bağladığı için yapılan ölçümde Ti metalinin sergilediği direnç görülmüştür. IV grafiğinde  $0.32 \Omega$  değerindeki doğrusal eğri memristör yapısının oluşmadığı göstermektedir (Şekil 26).

İzole bant ile yapılan temas maskeleyenin FIB aşındırması için verimli sonuçlar vermediği görülmüştür. Geometri 5 ile bir memristör yapısı elde edilse de yaşanan hizalama kayma sorunu geometri 6'da direnç karakterinde yapı elde edilmesine neden

olmuştur. Bu yüzden sonraki geometrielerde lazer aşındırma ile temas aşındırma kullanılarak sorun giderilmeye çalışılmıştır.

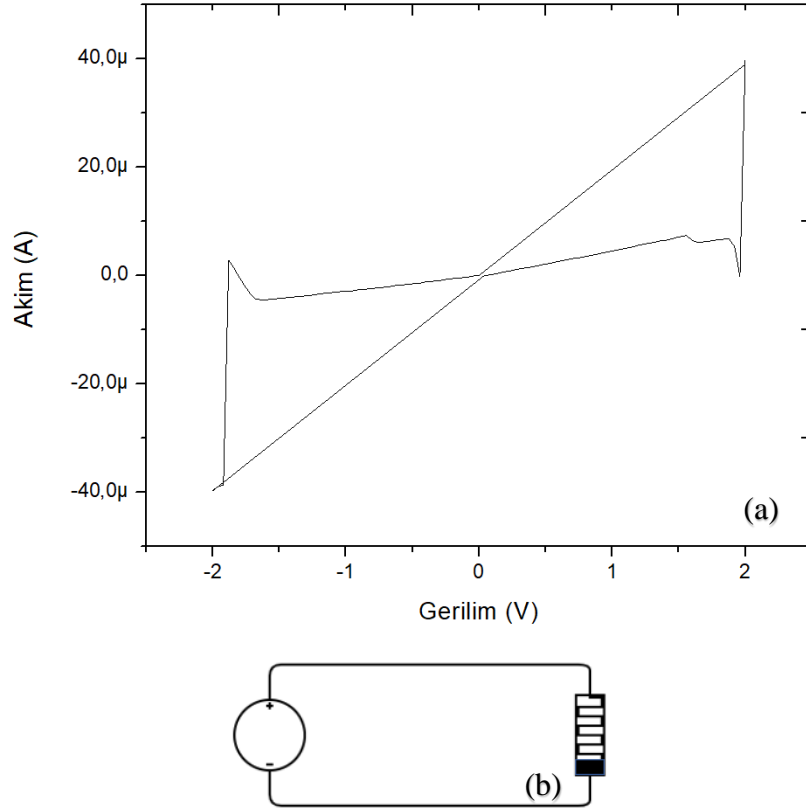
#### 4.2.7. Geometri 7



Şekil 27: Geometri 7 SEM görüntüsü

Geometri 7 ve 8’de uygulanan lazer temas aşındırması sayesinde temaslar arası mesafe yaklaşık  $100 \mu\text{m}$ ’ye indirilerek FIB’in aktif görüntüleme sınırları içerisinde aşındırma yapılabildiği. Bu daha önce yaşanan hizalama sorunu geometri 7 ve 8’de yaşanmamıştır. Şekil 27’deki SEM görüntüleri incelendiğinde iki temastan gelen üçgen köşegeni yapıların köşe noktaları ortalanmıştır ve elde edilebilecek en yakın mesafeye ulaşılmıştır. Bu durumda seri bağlantılardan oluşan veya başka karakterde bileşenler içeren hibrit bir devre mekanizmasından bahsetmek mümkün değildir. Nano boyutlardaki temas aralığı ile izole bir memristör yapısı oluşturulmuştur.





Şekil 28: Geometri 7 a. IV grafiği, b. akım yolu memristör yapısı

Şekil 28'deki IV grafiği orijinde kesişme göstererek ve negatif, pozitif bölgelerde simetri sağlayarak tipik papyon tipi grafiği oluşturmuştur. LRS durumundan HRS durumuna geçiş net bir şekilde gözlenmektedir. Yapının memristör karakteri taşıdığı elektriksel olarak gözlemlenmiştir.

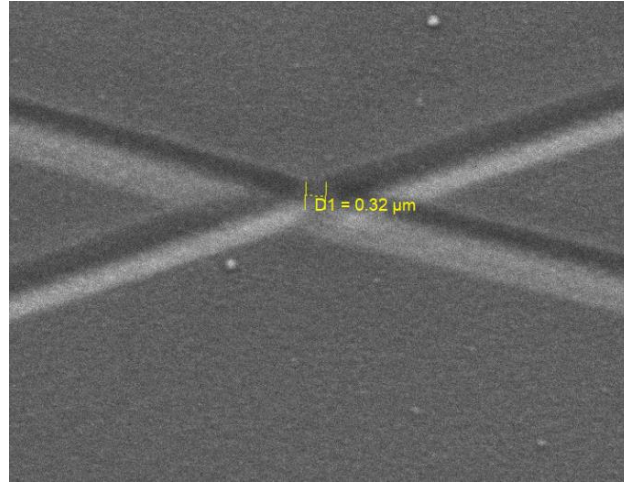
IV grafiğindeki anahtarlama hareketleri negatif ve pozitif bölgede etkin olduğundan geometri 7 ile oluşturulan memristör yapısının bipolar memristör olduğunu söylemek mümkündür. Ayrıca elde edilen grafik orijine göre oldukça simetrik haldedir. Dolayısıyla bu memristörün aynı zamanda düzgün (*İng.* uniform) memristör sınıfında olduğu da görülmektedir. Anot ve katot arası oluşan oksijen boşluğu köprü yapısının da simetrik oluştuğu anlaşılmaktadır. Gerilime bağlı olmayan elektronik devre uygulamalarında kullanılması direnç anahtarlama simetriden dolayı memristörü oldukça uygulanabilir kılmıştır.

Memristör yapısı elde edilirken anot ve katot arasındaki iletim hattını izole ettikçe daha verimli memristörlerin elde edildiği geometri 7'nin elektriksel karakterizasyon sonuçları

ile desteklenmiştir. Önceki geometrilerden daha izole ve daha yakın iletim hatt elde edilerek akım iletimi sırasında oluşan oksijen köprüsü yapısında sabit direnci arttıracak iletim yollarının oluşması engellenmiştir.

IV grafiğinden direnç menzili hesaplandığında  $51.2 \text{ k}\Omega$  -  $218 \text{ k}\Omega$  arasında çıkmıştır.  $166.8 \text{ k}\Omega$  direnç menzili elde edilmiştir. Önceki geometrilere farklı teknikler uygulanması ve o geometrilerde yaşanan sorunlardan dolayı memristör verimini karşılaştırmak ortaya eşit bir kıyas koymamaktadır. Ama elde edilen nano ölçekte bir memristör yapısından verimli ve kademeli anahtarlama, sinir ağları devrelerinde kullanılabilecek bir bileşen elde edilmiştir.

#### 4.2.8. Geometri 8

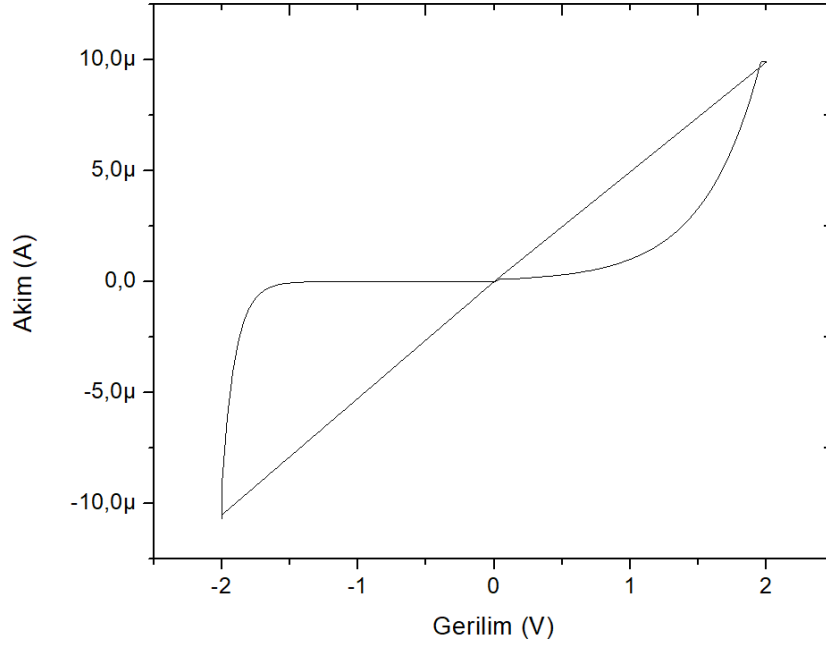


Şekil 29: Geometri 8 SEM görüntüsü

Geometri 8'in üretim teknikleri geometri 7 ile aynı olduğu için FIB aşındırmasının daha kolay hizalama yapabilme imkânı ile temas mesafesi geometri 7'den düşük elde edilmiştir. Tasarımın simetrik ve düzgün bir şekilde uygulanabilmesi izole memristör yapısı oluşumunu sağlamıştır. Akım yolu memristör yapısında tek memristör bağlantısı hariç bir bileşen olması ihtimali engellenmiştir. Dolayısıyla devre eşleniği geometri 7 ile aynı tek memristör bağlantısı içermektedir.

SEM görüntülerinden görüleceği üzere oksit aşındırması için kullanılan çizgisel hattın kalınlığı daha düşük mesafelere inilmesini önlemektedir. Eğer temaslar birbirine daha

çok yakınlaştırılırsa muhtemelen çizgiler iç içe geçerek temaslar arası kısa devre oluşumuna neden olacaktır. Bu da memristör yapısı oluşumunu engelleyecektir.



*Şekil 30: Geometri 8 IV grafiği*

Orijin bölgesindeki kesişim ve LRS, HRS durumlarındaki eğrinin net bir şekilde gözlenip papyon tipi grafiğin ortaya çıkması ölçülen yapının memristör olduğunu göstermektedir. Geometri 7'deki gibi simetrik bir grafik oluşmamıştır. Bu malzeme yapısı ve oksidasyonun amorf yapıda olması nedeniyle aynı örnek üzerinde bile farklı yapıda bölgelerin oluşmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 30'daki IV grafiğinden direnç menzili hesaplandığında 202 kΩ - 945 kΩ arasında, 743 kΩ direnç menziline ulaşılmıştır. En yüksek direnç menziline bu geometri ile ulaşılmıştır.

Grafik orijin simetrisi oluşturmasa da geometri 8 ile üretilen memristör yapısı bipolar memristör özelliği taşımaktadır. Negatif ve pozitif bölge direnç değişimi göstererek anahtarlama imkânı sağlayabilen bir yapı üretilmiştir. LRS durumundaki direnç seviyesi negatif gerilimden +0.7 V gerilime kadar doğrusallığı korumuştur. Yani LRS durumundaki oksijen boşluğu yapıları negatif bölgedeki yapısını pozitif bölgede de korumuştur.

Geometri 7 ile 8 aynı üretim teknikleri ile oluşturulduğundan ve üretim, ölçüm sırasında sorun yaşanmadığından dolayı ikisini karşılaştırmak mümkündür. İki geometrinin tek farkı geometri 8'in temas aralığı 600 nm daha düşük elde edilmiştir. Sonuçlara bakıldığında geometri 8'in 5 kat daha fazla direnç menzilin olduğu görülmektedir. 600 nm yaklaşma kalıcı oksijen boşluğu yapılarını azaltarak memristörün daha yüksek menzilde anahtarlama yapması teorisini ölçüm sonuçları ile desteklemektedir.

## 5. YORUM

Bu çalışmada farklı memristör geometrilerinin memristör verimine etkisi, yani en düşük ve en yüksek direnç değerleri farkının artması gözlenmiştir. Memristif özellikteki malzeme olarak amorf yapıda  $TiO_x$  katmanı kullanılmıştır. Bu literatürde üretilen ilk memristör yapısının  $TiO_2$  olmasından esinlenerek uygulanmıştır.  $TiO_x$  katmanı üretmek için elektro kimyasal yöntem olan anodik oksidasyon kullanılmıştır. Bu yöntem ile oksit tabakaya bol miktarda oksijen boşluğu hapsedildiği için oluşturulan yapının memristör karakterinde olması beklenmiştir.

Geometri şekillendirmeleri için FIB ile çalışılacağından oluşturulan yüzeyin mümkün olduğunca pürüzsüz elde edilmesi gerekmektedir. İlk önce ticari Ti folyo oksitlenerek FIB aşındırma işlemleri denendiğinde folyo yüzeyinin yeterince pürüzsüz olmaması nedeniyle FIB aşındırmasından etkin sonuç alınamamıştır. Bu yüzden cam lam üzeri sıçratma yöntemiyle Ti ince film kaplanıp daha pürüzsüz ve düzgün bir yüzey elde edilmiştir. Sıçratma ile kaplanan Ti anodik oksidasyon işlemi uygulanarak Ti/ $TiO_x$  yapısı elde edilmiştir.

Ti/ $TiO_x$  yapısından FIB aşındırma tekniğiyle çeşitli geometriler elde edilmiştir. Geometrilerin üretiminin uygulanmasında ve ölçülmesinde çeşitli sorunlar ortaya çıkmıştır. Bu sorunların ilk nedeni oluşturulan memristör yapısının karakterize edilmesi için iki adet temas yapısına ihtiyaç duymasıdır. Ölçümün direkt oksit tabaka üzerinden alınması oksit tabakaya zarar verdiği için elde edilen sonuçlar kötü etkilenmiştir. Bu sorunu aşmak için 2 farklı temas oluşturma yöntemi geliştirilip uygulanmıştır. Bu sayede oksit tabakaya verilen zarar önlenerek oluşturulan memristör yapısından etkin bir şekilde sonuç alınmıştır.

İkinci sorun ise FIB cihazının aktif görüntüleme alanının  $200 \mu m^2$ , etkin aşındırma alanının  $20 \mu m^2$  olması ve bu alan seviyelerinin ölçüm için gerekli temas alanı genişliğinin yetmemesidir. Bu yüzden temas alanı direkt FIB aşındırması ile oluşturulamamıştır. Temas oluşumu için ilk önce izole bant maskeleme yöntemi denenmiş fakat bu yöntem FIB'in aktif görüntüleme alanını aşan alanlarda çalışmayı gerektirmiştir. Bu da FIB'in etkin kullanımını engellemiştir. Lazer temas aşındırmasıyla bu sorun giderilmiş ve FIB'in etkin olarak çalışabileceği alan düzeylerine inilmiştir.

Elde edilen Ti/ $TiO_x$  yapıların etkin bir şekilde ölçüldüğünde memristör karakteri gösterdiği elektriksel ölçüm sonuçlarında gösterilmiştir. Oluşturulan yapının memristör

özelliklerinin anodik oksidasyon çalışmasının iterasyonlarında da korunması deney parametrelerinin oturmuş olduğunu göstermiştir.

Uygulanan her memristör geometrisinde yaşanan sorunlar ve alınan ölçümler değerlendirilerek süreç geliştirilmiştir. Her geometrinin ölçüm sonuçları ile ölçülen yapının eşlenik devresi düşünülerek her yeni geometride daha izole bir memristör bağlantısı elde edilmeye çalışılarak çalışma sonunda en izole yapı elde edilmiştir.

Nano boyutlarda temas mesafesi elde edilmiştir. Temas mesafesi yaklaştıkça direnç menzili yüksek yani daha verimli memristörler elde edilmiştir.

FIB cihazının kullanımıyla aynı üretim tekniği kullanılan ve aynı yapıya sahip memristörlerin veriminin arttırılabildiği gösterilmiştir.

FIB kullanımıyla makro boyutlarda üretilen Ti/TiO<sub>x</sub> yapısından nano boyutlarda memristör elde edilebileceği gösterilmiştir. Bu da aynı örnek üzerinde çoklu sayıda memristör üretimine olanak sağlayarak daha ekonomik üretime yol açmıştır. FIB kullanımının memristör üretiminde yaygınlaşması ile sadece anodik oksidasyon ile üretim gerekmeden diğer üretim teknikleri de kullanılarak memristör geometrileri çeşitlendirilebilir. Bu çalışmanın da gösterdiği gibi farklı geometrilerin yarattığı olumlu değişimler memristör verimini arttırmıştır. FIB kullanılarak memristör konusuna eğilim arttırılarak memristör konseptinin ileriye taşınması sağlanabilir.

Elektriksel karakterizasyon için gerekli makro boyutlardaki temas yapısı FIB aşındırmasından bağımsız olarak maskeleme ve lazer aşındırması ile gerçekleştirilip FIB'in etkin çalışabileceği nano alanlar oluşturulmuştur. FIB kullanılarak makro yapılarda nano bağlantılar elde edilebileceği gösterilmiştir.

Çalışmada karşılaşılan sorunlara geliştirilen çözümler her bir geometri tasarım sürecinde etkili olmuştur. Memristör yapılarının sadece malzemedeki fiziksel değişimler ile değil tasarımsal değişimlerle farklı karakterler ve özellikler sergilediği görülmüştür.

İleriye dönük olarak FIB memristör seri üretiminde kullanılması maliyet açısından çok elverişli olmasa da en yüksek verim alınabilecek memristör geometrisinin ilk örneklerinin üretilmesinde önemli rol oynayabileceği bu çalışma ile gösterilmiştir. İlk örneğin geometrisi FIB ile belirlendikten sonra optik litografi gibi toplu üretime daha uygun yöntemler ile memristör yapılarının seri üretimi gerçekleştirilebilir.

## KAYNAKÇA

- [1] L. Chua, "Memristor: The missing circuit element," *Circuit Theory, IEEE Circuit Theory, IEEE*, p. 18(5):507–519, 1971.
- [2] D. Strukov, G. Snider, D. Stewart and R. S. Williams, "The missing memristor found," *Nature*, vol. 453(7191), p. 80–83, 2008.
- [3] X. L. Shao, L. W. Zhou, K. J. Yoon, H. Jiang, J. S. Zhao, K. L. Zhang, S. Yoo and C. S. Hwang, "Electronic resistance switching in the Al/TiO<sub>x</sub>/Al structure for forming-free and area-scalable memory," *Nanoscale*, vol. 7, no. 25, pp. 11063 - 11074, 2015.
- [4] L. Chua, "If It's Pinched It's a Memristor," *Handbook of Memristor Networks. Springer*, 2019.
- [5] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov and K. Szot, "Redox-Based Resistive Switching Memories –Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges," *Advanced Materials*, vol. 21, pp. 2632-2663, 2009.
- [6] J. H. Krieger and S. M. Spitzer, "Non-traditional, non-volatile memory based on switching and retention phenomena in polymeric thin films," in *IEEE Computational Systems Bioinformatics Conference*, 2004.
- [7] A. Chanthbouala, V. Garcia, R. O. Cherifi, K. Bouzehouane, S. Fusil, X. Moya, S. Xavier, H. Yamada, C. Deranlot, N. D. Mathur, M. Bibes, A. Barthelemy and J. Grollier, "A ferroelectric memristor," *Nature Materials*, vol. 11, pp. 860-864, 2012.
- [8] C. Xu, X. Dong, N. P. Jouppi and Y. Xie, "Design implications of memristor-based rram cross-point structures," *IEEE*, p. 734–739, 2011.
- [9] S. H. Jo, T. Chang, I. Ebong, B. B. Bhadviya, P. Mazumder and W. Lu, "Nanoscale Memristor Device as Synapse in Neuromorphic Systems," *Nano Letters*, vol. 10, no. 3, p. 1297–1301, 2010.

- [10] J. Cong and B. Xiao, "mrFPGA: A novel fpga architecture with," *IEEE Computer Society*, pp. 1-8, 2011.
- [11] Y. V. Pershin and M. D. Ventra, "Neuromorphic, digital, and quantum computation with memory circuit elements," *IEEE*, vol. 100, no. 6, pp. 2071 - 2080, 2012.
- [12] J. Gierak, "Focused Ion Beam nano-patterning from traditional applications to single ion implantation perspectives," *Nanofabrication*, vol. 1, pp. 35-52, 2014.
- [13] J. Valente, "Controlling light with plasmonic metasurfaces," 2016.
- [14] N. S. Rajput and X. Luo, "Focused Ion Beam," in *FIB Micro-Nano fabrication*, Elsevier Inc., 2015, pp. 62-79.
- [15] P. Li, S. Chen, H. Dai, Z. Yang, Y. Wang, Y. Chen, W. Peng, W. Shan and H. Duan, "Recent advances in focused ion beam nanofabrication for nanostructures and devices: fundamentals and applications," *Nanoscale*, vol. 13, pp. 1529-1565, 2021.
- [16] S. Reyntjens and R. Puers, "A review of focused ion beam applications in microsystem technology," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 11, p. 287, 2001.
- [17] N. S. Raiput and X. Luo, "Chapter 3 - FIB Micro-/Nano-fabrication," *Micromanufacturing Engineering and Technology (Second Edition)*, pp. 61-80, 2015.
- [18] M. Y. Ali, W. Hung and F. Yongqi, "A review of focused ion beam sputtering," *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, vol. 11, pp. 157-170, 2010.
- [19] R. M. Langford, "Focused Ion Beam Systems: Application to Micro- and Nanofabrication," in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*, Elsevier Inc., 2010, pp. 1-13.



- [20] J. Melngailis, "Focused Ion Beam Microfabrication," *Proc. SPIE*, vol. 0923, 1988.
- [21] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition Processing*, 1998.
- [22] S.-I. Park, Y.-J. Quan, S.-H. Kim, H. Kim, S. Kim, D.-M. Chun, C. S. Lee, M. Taya, W.-S. Chu and S.-H. Ahn, "A review on fabrication processes for electrochromic devices," *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, vol. 3, pp. 397-421, 2016.
- [23] A. J. Melmed, "Influence of Absorbed Gas on Surface Diffusion and Nucleation," *Journal of Applied Physics*, vol. 37, 1966.
- [24] A. Sarangan, *Fundamentals and Applications of Nanophotonics*, 2016.
- [25] "cdm-optics.com," CDM OPTICS, 25 November 2017. [Online]. Available: <http://cdm-optics.com/e-beam-evaporation-explained/>.
- [26] Z. Wang and Z. Zang, "Electron Beam Evaporation Deposition," in *Advanced Nano Deposition Methods, First Edition*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016, pp. 33-58.
- [27] M. V. Diamanti, B. Del Curto and M. Pedeffferri, "Anodic oxidation of titanium: From technical aspects to biomedical application," *Appl. Biomater. Biomech.*, vol. 9, pp. 55-69, 2011.
- [28] J. F. Vanhumbecq and J. Proost, "Current understanding of Ti anodisation: Functional, Morphological, Chemical and Mechanical Aspects," *Corrosion Reviews*, vol. 27, pp. 117-204, 2009.
- [29] P. Roberge, *Corrosion Basics: An Introduction*, vol. 12, NACE International, 2006, pp. 771-772.
- [30] D. Gökcen, O. Şentürk, E. Karaca, N. Özçiçek Pekmez and K. Pekmez, "Memristive behaviour of TiO<sub>x</sub> obtained via Pb(II)-assisted anodic oxidation process," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, pp. 5733-

- 5743, 2019.
- [31] Y. Kim, W. H. Jeong, S. B. Tran, H. C. Woo, J. Kim, C. S. Hwang, K.-S. Min and B. J. Choi, "Memristor crossbar array for binarized neural networks," *AIP Advances*, vol. 9, 2019.
- [32] H. An, K. Bai and Y. Yi, "Memristor as synapse," in *The Roadmap to Realizing Memristive Three-dimensional Neuromorphic Computing System*, InTech Open, 2018.
- [33] S. Kasman, "Impact of parameters on the process response: A Taguchi orthogonal analysis for laser engraving," *Measurement*, vol. 04, no. 22, pp. 2577 - 2584, 2013.
- [34] M. Mansoorianfar, R. Rahigi, A. Hojjati-Najafabadi, C. Mei and D. Li, "Amorphous/crystalline phase control of nanotubular TiO<sub>2</sub> membranes via pressure-engineered anodizing," *Materials Design*, vol. 198, no. 109314, 2021.
- [35] E. Luyk, "Backscattering Electrons in SEM Imaging," *ThermoFischer Scientific*, 2019.
- [36] M. J. Yoon, S. B. Lee, H. K. Yoo, S. Sinn and B. S. Kang, "Dielectric-breakdown-like forming process in the unipolar resistance switching of Ta<sub>2</sub>O<sub>5-x</sub> thin films," *Current Applied Physics*, vol. 3, no. 12, pp. 846-848, 2012.
- [37] L. Luo, X. Hu, S. Duan, Z. Dong and L. Wang, "Multiple memristor series-parallel connections with use in synaptic circuit design," *IET Circuits, Devices & Systems*, vol. 11, no. 2, pp. 123 - 134, 2016.
- [38] A. Sarangan, *Fundamentals and Applications of Nanophotonics*, 2016.
- [39] P. J. Vahumbeeck JF, "Current understanding of Ti anodisation: functional, morphological, chemical and mechanical aspects," *Corros Rev*, vol. 27, pp. 117-204, 2009.
- [40] Ş. Kasman, "Impact of parameters on the process response: A Taguchi orthogonal analysis for laser engraving," *Measurement*, vol. 04, no. 22, pp. 2577-2584, 2013.

- [41] M. V. Diamanti, B. Del Curto and M. Pedeffferri, "Anodic oxidation of titanium: from technical aspects to biomedical application," *Appl Biomater Biomech*, vol. 9, no. 1, pp. 55-69, 2011.