

**Cu KATKILI TiO₂ İNCE FİLMLEİN
MEMRİSTİV DAVRANIŞI VE
KARAKTERİZASYONU**

Banafsheh ALIZADEH ARASHLOO

Doktora Tezi
Nanobilim ve Nanomühendislik Ana Bilim Dalı
Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU
2021
(Her hakkı saklıdır)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK ANA BİLİM DALI

**Cu KATKILI TiO₂ İNCE FİLMLEİN MEMRİSTİV DAVRANIŞI VE
KARAKTERİZASYONU**

(Cu-Doped TiO₂ Thin Film Based Memristors and Characterization)

DOKTORA TEZİ

Banafsheh ALIZADEH ARASHLOO

Danışman: Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU

Erzurum
Ocak, 2021

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU danışmanlığında, Banafsheh Alizadeh ARASHLOO tarafından hazırlanan “**Cu Katkılı TiO₂ İnce Filmlerin Memristiv Davranışı ve Karakterizasyonu**” başlıklı çalışması 21/01/2021 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Nanobilim-Nanomühendislik Ana Bilim Dalı, Nanobilim-Nanomühendislik Bilim Dalında Doktora tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Prof. Dr. Ümit DEMİR
Gebze Teknik Üniversitesi

Danışman: Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU
Atatürk Üniversitesi

Jüri Üyesi: Prof. Dr. Lütfi ÖZYÜZER
İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü

Jüri Üyesi: Prof. Dr. Tevhit KARACALI
Atatürk Üniversitesi

Jüri Üyesi: Doç. Dr. Fatih GÜL
Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi

Enstitü Yönetim
Kurulunun .../.../....
tarih ve sayılı
kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Tübitak 1001 projesi kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 117F405

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Doktora Tezi olarak Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU danışmanlığında sunulan “**Cu Katkılı TiO₂ İnce Filmlerin Memristiv Davranışı ve Karakterizasyonu**” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	0	30
Kuramsal Temeller	0	30
Materyal ve Yöntem	0	35
Bulgular	0	20
Tartışma	1	20
Tezin Geneli	9	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Banafsheh ALİZADEH ARASHLOO	Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU
24.1.2021	16.2.2021
İmza:	İmza:

* Tez ile ilgili YÖKTEZ’de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun .../.../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

Enstitü Yönetim Kurulunun .../.../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Beni her zamam destekleyen ve güven veren, tecrübesi ve bilim kaynakları ile bilim dünyasının kapılarını bana kolaylaştıran, bir kalemde mkemel kişiliği ile ve adını her zaman duyarken onur verici, sayın Prof. Dr. Hasan Efeoğlu kıymetli hocama sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

mrm boyunca beni her zaman destekleyen ve maddi ve manevi yanımda olan aileme, şu an yanımda olmayan ve bu srede kayıp ettiğim canım anneme ve varlığı ile desteğini esirgemeyen sevgili babama ve eşime teşekkür ederim.

Canım biricik oğlum Yaşam'a, annesinin akademik hayat zorluklarına tahammül edip ve destek sağladığı için teşekkür ederim.

Bu çalışmayı destekleyen TÜBİTAK'a (117F405) ayrıca teőekkürlerimi sunarım.

Yapmış olduğum bu çalışmayı, tüm aileme ve hususen rahmetli annem Leylan Rezapoor're ithaf ediyorum.

Banafsheh ALİZADEH ARASHLOO

ÖZET

DOKTORA TEZİ

Cu KATKILI TiO₂ İNCE FİLMLEİN MEMRİSTİV DAVRANIŞI VE KARAKTERİZASYONU

Banafsheh ALİZADEH ARASHLOO

Danışman: Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU

Amaç: Bu çalışmada Cu katkıli TiO₂ ince filmlerin Cu/Pt/TiO₂:Cu ve TiO₂/SiO₂/p⁺⁺Si/Al yapılarında memristiv davranış ve karakterize edilerek incelemesi yapıldı.

Yöntem: Bu çalışma Plazma bazlı sıçratmaya ek bir teknik olarak Yüksek Güçlü Darbeli Manyetik Sıçratma (HiPIMS) tekniği ile ince filmlerin biriktirilmesi veya kaplanması ihtiva etmektedir. HiPIMS, yüksek deşarj gücüyle püskürtülen atomların yüksek iyonlaşma oranı ile üretildiği, magnetron hedefine düşük tekrarlama frekansı ile yüksek güçlü ve kısa darbeler gerilim uygulamaya dayanmaktadır. Yüksek gerilim uygulanan hedefin, Ar gibi bir inert gaz iyonları ile bombardıman edilir. Film büyümesi hedeften sökülen atomların iyonları ile oluşan yüksek yoğunluktaki plazma ile kontrol edilir. Bileşik malzemelerin biriktirilmesi için metal hedefler, CH₄, N₂, O₂, vb gibi gazların atmosferi altında R-HiPIMS veya benzeri tekniklerle manyetik sıçratma ile elde edilir ve oksit, nitrit ve karbide gibi bileşiklerin ince filmler büyütülür.

Bulgular: Oksijen akış hızı ile ilgili TiO₂ büyüme oranının sonuçları, 0.4sccm HiPIMS için değerlendirildi. (Cu/Pt/TiO₂: Cu veya TiO₂/SiO₂/p⁺⁺Si/Al) yapıları için cam altlık üzerinde 2 f_{Cu} ve f_{Cu} katkıli DC darbesi ile büyütülen TiO₂ optik soğurma ölçümlerinden bant aralıkları sırasıyla 3.78, 3.6 ve 3.7eV'dir. Katkısız ve 10, 15, 25% Cu katkıli TiO₂ olarak memristörün (I-V) karakterleri, TiO₂ için simetriktir ve doğrultucu özellik gözlenmezken, Cu katkıli cihazlarda asimetrik. AFM sonuçları, 30nm'lik yüzey morfolojisi üzerinde saf ve (10, 15, 20, 25% 30) Cu katkıli TiO₂ için sırasıyla 0.3, 0.41, 0.16 ,0.48, 0.52, 0.77 (Rms) nm pürüzlülük oluştuğu görüldü. Cu oranının 5% az (p⁺⁺Si/SiO₂/Au/Pt/TiO₂/Cu/Au) aygıt yapısından 250°C'deki ısıl işlemin daha iyi bir performans ile belirgin histerisiz alanı gözlendi.

Sonuç: Cu katkısı tüm yaptığımız cihazların ince filmler üzerinde; (i) ince filmin kristalleşme üzerinde bir ihmal edilecek etkisi var ve XRD sonuçlar bunu teyit etmektedir; (ii) katkı oranı artığında ince filmlerin band aralığını azalması optik ölçümlerinden anlaşıldı ve memristörün elektriksel karakterizasyonuna göre memristörün set gerilimi daha yüksek gerilime kaymaktadır. Ayrıca filament oluşumu yüksek gerilimde olduğundan, katkı oranı artışı daha çok akım geçişine sebep olmaktadır; (iii) Pt/TiO₂:Cu/p⁺⁺Si/Al aygıtı için üst kontakt değiştirilerek bakır kullanıldı ve asimetrik I-V ilişkisi gözlendi; (iv) 250°C'da tavlanan numune az Cu katkıli numunelerde (1.5 ile 3%Cu katkısı) memristive özelliğın belirginleştiyi gözlendi.

Anahtar Kelimeler: Cu katkıli TiO₂, HiPIMS, Memristör.

Ocak 2021, 114 sayfa

ABSTRACT

DOCTORAL DISSERTATION

(Cu-DOPED TiO₂ THIN FILM BASED MEMRISTORS AND CHARACTERIZATION)

Banafsheh Alizadeh Arashloo

Supervisor: Prof. Dr. Hasan Efeoğlu

Purpose: This study aimed to investigate memristive behavior of Cu-Doped TiO₂ thin film based on Cu/Pt/TiO₂:Cu or TiO₂/SiO₂/p⁺⁺Si/Al structures carried out.

Method: The High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS) as an additional technique to plasma-based sputtering, is applied to depositing or coating of thin films. HiPIMS is based on applying a high power and low duty cycle unipolar pulses to the magnetron target by a low repetition rate, which a highly ionized part of sputtered atoms is produced by high discharge power. The high voltage applied target is bombarded with ions of an inert gas such as Ar. Film growth is controlled by the acceleration of the sputtered material through the high density plasma. For the deposition of composite materials, metal targets are sputtered under an atmosphere of gases such as CH₄, N₂, O₂, etc. Thin films compounds such as oxide, nitride, carbide, .. are grown by R-HiPIMS or similar techniques.

Finding: The results of TiO₂ growth rate, related to oxygen flow rate, were selected 0.4 sccm for HiPIMS. Surface band energy from TiO₂ optical absorption measurements for (Cu/Pt/TiO₂:Cu or TiO₂/SiO₂/p⁺⁺Si/Al) structures on glass alike, respectively 3.78, 3.6 and 3.7 eV in DC pulse equal to 2f_{Cu} and f_{Cu} doped Cu DC pulse. The characters of the memristor (I-V) for undoped TiO₂ and 10, 15, 25% Cu doped are symmetrical and asymmetrical respectively, while doped samples is observed rectifier property. The AFM results showed a roughness of 0.3, 0.41, 0.16, 0.48, 0.52, 0.77 (Rms) nm for pure and (10, 15, 20, 25 30%) Cu doped TiO₂, respectively, on the surface morphology of 30 nm. 5% less than Cu ratio (p⁺⁺Si/SiO₂/Au/Pt/TiO₂/Cu/Au) device structure is observed better performance after heat treatment at 250 °C.

Results: Findings for Cu doping on thin films of all our devices were; (i) the thin film has a negligible effect on crystallization and XRD results confirm this; (ii) the decrease in the band gap of thin films when the doping ratio increases is derived from the optical measurements and according to the electrical characterization of the memristor, the set voltage of the memristor shifts to a higher voltage, furthermore, because the filament formation is at higher voltage, the increase in the doping ratio causes more current flow; (iii) For the Pt/TiO₂:Cu/p⁺⁺Si/Al device, the top contact Pt changing by Cu and an asymmetric I-V relationship was observed; (iv) The device annealed at 250 °C shown the better memristive properties between 1.5 and 3% Cu doped devices.

Keywords: Cu doped TiO₂, HiPIMS, Memristor.

January 2021, 114 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGELER ve KISATMALAR DİZİNİ	xv
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	3
Memristör Devre Teorisi.....	3
Memristör: Devre-Teorik Özellikleri.....	4
İlk Memristör ve HP Modeli	5
Bilgi İşlem İçin Memristif Cihazlar	7
TiO ₂ Yarıiletken.....	16
TiO ₂ tabanlı Yarıiletken Memristör ve Direnç Anahtarlama Çalışmaları	19
(Ag/TiO ₂ :Ag/Pt) Yapısının Memristiv Davranışı.....	19
Nöromorfik Bilgi İşlem İçin Eşdeğer Sinaptik İyon Dinamiği İle Kendi Kendine	
Katkılanmış Memristörler (Ag/Ag:Ta ₂ O ₅ /Pt)	23
Al-Katkılı HfO ₂ İnce Filme Dayalı Çok Seviyeli Memristör	28
Cu-Katkılanmış TiO ₂ : Görünür Işık Destekli Fotokatalitik Antimikrobiyal Aktivite	35
MATERYAL ve YÖNTEM	37
Sıçratma Sistemleri ve İnce Film Kaplama.....	37
Sıçratma.....	38
Manyetik Sıçratma	40
Reaktif Manyetik Sıçratma	41
Darbeli Reaktif Manyetik Sıçratma	45
Yüksek Güç "Impulse Magnetron Sputtering" (HiPIMS)	47
<i>B. Kendinden sıçratma ve gaz geri dönüşümü</i>	48
Reaktif Yüksek Güç Darbeli Manyetik Sıçratma Yöntemi (R-HiPIMS).....	52
Memristör Aygıtların Fabrikasyonu.....	56
Altlık temizlik işlemleri	56

Kuru Oksidasyon	57
Termal Buharlaşma ile Al Metalizasyonu (arka kontak).....	58
Omik kontak oluşumu için tavlama işlemleri	58
Lithografi ve Lift-Off Işlemleri.....	59
HiPIMS tekniği ile aktif tabaka ve st kontak kaplaması	60
ARAşTIRMA BULGULARI	61
Giriş.....	61
HiPIMS Tekniği Altında TiO ₂ Büyümesinin RF Teknikleriyle Karşılaştırılması ve Avantajları.....	63
HiPIMS Yöntemi İle İki Cihaz Oluşturmak ve Farklı Katkılama Frekansını İçin Alt Modülasyonlu Darbe Uygulamak	63
Sonuçlar ve Tartışma.....	66
XRD zellikleri	66
Optik karakterizasyon	67
I-V-t ölçümü ve memristif zellikleri	68
Memristör Performansı zerindeki Elektrot Etkisi.....	70
Memristör zellikleri (I-V) ve (R-t)	73
Cu Katkılı Memristörün zellikleri (I-V ve R-t).....	75
XRD Karakterizasyonu R-HiPIMS Tarafından Silisyum Altlık zerindeki TiO ₂ ve Cu Katkılı TiO ₂	77
Optik Karakterizasyon	78
AFM lm sonucu.....	79
%5 den Az Cu Katkılı TiO ₂ :Cu Memristör Yapıları.....	81
Ti ve TiO ₂ İçin Frekans Değişiminin Göre Büyüme Hızının Değişimi.....	81
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	88
Sonuçlar.....	88
neriler	90
KAYNAKLAR.....	91
ZGEMİş.....	95

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1. HiPIMS metodu ile yapılan çalışmalar.....	55
Tablo 2. Ti ve Cu altlıklara uygulanan DC parametrelerin ayrıntıları.....	65
Tablo 3. Al/p ⁺⁺ Si/(TiO ₂) veya (TiO ₂ +Cu)/Cu yapılarında ince filme büyütme şartları. Puls süreleri 10 ms olarak seçilmiştir.....	73
Tablo 4. p ⁺⁺ Si/SiO ₂ /Au/Pt/TiO ₂ /Cu/Au) aygıt yapısı için kullanılan parametreler	82

ŞEKİLLER DİZİNİ

- Şekil 1.** Dört temel iki-terminal devre elemanı: direnç, kapasitör, indüktör ve memristör.
Dirençler ve memristör, daha genel bir dinamik aygıt sınıfı olan memristiv sistemlerin alt kümeleridir. R, C, L ve M'nin tanımlayıcı denklemlerde bağımsız değişkenin işlevleri olabileceğini ve doğrusal olmayan elemanlar elde edebilir. Örneğin, şarj kontrollü bir memristör, tek değerli bir fonksiyon $M(q)$ ile tanımlanır.(Strukov, Snider et al. 2008) 3
- Şekil 2.** Fiziksel ilk HP model memristör. 6
- Şekil 3.** Oksit esaslı anahtarlarda yaygın olarak gözlenen dört ana anahtarlama : (a) Bipolar doğrusal olmayan, (b) Bipolar doğrusal, (c) Kutupsal olmayan bistable ve (d) Kutupsal olmayan eşik seviyede değişim. (Yang, Strukov et al. 2013)..... 10
- Şekil 4.** Atom hareketini veya yeniden düzenlemeyi etkilemek için bağımsız olarak veya birlikte çalışan dört ana itici güç vardır: (a) Elektron kinetik enerjisi (alan), (b) Elektriksel potansiyel gradyanı,(c) Türlerin konsantrasyon gradyanı ve (d) Sıcaklık gradyanı(Yang, Strukov et al. 2013). 12
- Şekil 5.** Mevcut elektron iletim mekanizmaları tarafından belirlendiği, I-V karakteristiği, n-tipi malzemeler için (Chen, Yu et al. 2012, Yang, Strukov et al. 2013). E_F , Fermi enerji seviyesi; E_v , Valans bant kenarı; E_c , iletkenlik bant kenarı; E_b , Schottky engel yüksekliği; E_t , tuzak bariyer yüksekliği. 13
- Şekil 6.** Geleneksel katyon esaslı bir cihazın (elektrokimyasal metalizasyon hafızası) Pt/H₂O/Ag hücre yığını ile değiştirilmesi. a: Cihazın yüksek direnç durumunu daha kısa ve daha küçük Ag dendritlerle gösteren Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü. b: aynı hücrenin, Ag elektrot tarafına pozitif voltaj uygulanarak elde edilen daha uzun ve daha büyük Ag dendritlerle düşük dirençli durumda SEM görüntüsü.(Guo, Schindler et al. 2007, Yang, Strukov et al. 2013) 15
- Şekil 7.** Bir anyon (TiO_{2-x}) cihazı için tipik anahtarlama dinamikleri, değişken darbe süresi ve genliğe sahip bir voltaj darbe gerilimi (a) ile karakterize edilir, cihaz başlangıçta KAPALI (AÇIK) duruma ayarlanır ve ardından sürekli AÇIK (KAPALI) duruma getirilir, (sabit genlikli ve üstel olarak artan süreli voltaj darbeleri ile) (Strukov and Williams 2009). Bu tür dinamikler, iyon taşınmasının (b) elektrik alanına ve/veya yerel sıcaklığa (c) üstel bir bağımlılığa atfedilebilir Doğrusal olmayan dinamikler için diğer mekanizmalar, katyon bazlı cihazlar için elektrot/katihal elektrolit arayüzünde (b) meydana gelen ve/veya aktivasyon enerjisini etkileyen faz geçişleri için üstel olarak

geliştirilmiş bir redoks reaksiyonundan (c) kaynaklanmaktadır. U_A , iyon sıçraması için aktivasyon enerjisidir, E elektrik alanıdır, q temel yüküdür ve k_B Boltzman sabitidir (Yang, Strukov et al. 2012, Yang, Strukov et al. 2013)..... 18

Şekil 8. (Ag/TiO₂: Ag/Pt) Memristörün davranışı. (a) Akson (sinaps öncesi) ve dendrit (sinaps sonrası) arasındaki sinaptik esneklik modülasyonunun şematik gösterimi. (b) Biyolojik sinaps olarak iletimin açıkça yukarı ve aşağı evrimi, I-V eğrilerinin pozitif ve negatif kısımlarında gösterilmektedir. (c) Darbe katarı modu ile iletimin modülasyonu. Güçlendiren darbe genliği 0.5 V'tur. Bastırıcı darbe genliği -0.8 V'dir. Tüm darbe genişlikleri ve aralıkları 100 ns'de sabitlenmiştir. (d) İletkenlik modülasyonunun tekrarlanan özellikleri iletkenliğin artması ve azalması, pozitif ve negatif darbe dizilerini değiştirerek tekrar tekrar iyi bir şekilde elde edilebilir.(Yan, Zhao et al. 2018)..... 21

Şekil 9. Sırasıyla Ag/TiO₂:Ag/Pt ve Ag/(katkısız)-TiO₂/Pt cihazının iletim mekanizmalarının analizi. A) Ag/TiO₂:Ag/Pt cihazı ve b) Ag/(katkısız)-TiO₂/Pt cihazının karakteristik I-V ilişkisi. c) (a) 'daki kırmızının I-V eğrisi tünelleme mekanizması ile açıklanır. Sırasıyla düşük ve yüksek elektrik alan bölgesi için doğrudan tünelleme (DT) ve FN tünellemesine karşılık gelen iki bölüme ayrılabilir. d) İletim mekanizması, (b) 'deki mor kısımdaki I-V eğrilerinin fit sonuçlarına göre Ag/(katkısız)TiO₂/Pt cihazı için SCLC'ye karşılık gelir.(Yan, Zhao et al. 2018) 22

Şekil 10. (a) Ag/Ag:Ta₂O₅/Pt kendi kendine katkılı cihazının enine kesit görünümünü gösteren şematik diyagram. (b) Cihazın iki ölçüm probu ile optik görüntüsü. (c) Farklı CC'lerle voltaj taramaları sırasında cihazın I-V özellikleri. Her pozitif voltaj taramasını, aynı (c) de negatif bir tarama izlemektedir. (Wang, Zhang et al. 2019) 25

Şekil 11. (a) Farklı CC'lerle voltaj taramaları sırasında geleneksel Pt/Ta₂O₅/Ag cihazının I-V özellikleri. (b, c) Sırasıyla geleneksel Pt/Ta₂O₅/Ag cihaz yapısının ve Pt/Ta₂O₅/Ag:TaO_x/Ag yapay Ag-katkılı cihaz yapısının enine kesit görünümünü gösteren şematik diyagramlar. (g) Pt/Ta₂O₅/Ag:TaO_x/Ag yapay Ag-katkılanmış cihazın I-V özellikleri. Negatif voltaj taramasını, aynı CC'de (d, g) pozitif bir tarama izlemektedir. (Wang, Zhang et al. 2019) 26

Şekil 12. (h, i) Biyolojik sinapsı kendi kendine katkılanmış memristörleri ile karşılaştıran sırasıyla STP ve LTP sinaptik öykümlerinin şematik gösterimi (Wang, Zhang et al. 2019)..... 27

Şekil 13. Cihazların yapısı. (a) Memristörlerin 3 boyutlu modeli (b) Cihazların optik mikroskop görüntüsü (Wu, Liu et al. 2019) 29

Şekil 14. Cihazların I/V özellikleri. (a) Biçimlendirme süreci ve ilk döngü. (b) Tipik ayarlama/sıfırlama süreci.(Wu, Liu et al. 2019).....	30
Şekil 15. Log-Log skalada SET işleminin eğri uyumu(Wu, Liu et al. 2019)	31
Şekil 16. Cihazların güvenilirlik testleri. (a) Ayarlama/sıfırlama darbe işlemlerinden sonra veri tutma özellikleri. (b) Darbe işlemlerini ayarlama / sıfırlama için dayanıklılık şekillerin eğrileri.(Wu, Liu et al. 2019)	32
Şekil 17. 6 saat ve 550°C'de oluşan Cu-katkılı TiO ₂ (ağırlıkça %0.1, 0.5, 1, 5 ve %10) tozlarının bant kenarlarının elektrokimyasal potansiyelleri pH 7'de 6 saat.....	33
Şekil 18. (a) 0CDT ila 0.9CDT ve (b) 1CDT ila 10CDT tozlarının 6 saat boyunca 550°C'de oluşturulmuş ve Rutil TiO ₂ 'nin XRD modelleri; anataz TiO ₂ ; TiCu ₂ O ₃ ; CuO. (Ganesh, Kumar et al. 2014).....	34
Şekil 19. 400-800°C'de 6 saat süreyle oluşturulmuş 5CDT tozunun XRD desenleri. Rutil TiO ₂ ; anataz TiO ₂ ; brookiteTiO ₂ aşaması(Ganesh, Kumar et al. 2014).....	34
Şekil 20. Sıçratma işleminin şematik gösterimi: Bir çarpışma çağlayanı ile enerjik bir iyonun neden olduğu, bir veya daha fazla serbest hale gelmiş yüzey atomu elde edilir.(Anders 2017)	38
Şekil 21. Bir disk hedefi olan düzlemsel bir magnetronun şeması(Anders 2017)	41
Şekil 22. Artan (yeşil noktalar) ve azalan oksijen akışı (kırmızı noktalar) ile bir Ar/O ₂ gaz karışımında bir alüminyum hedefin DC magnetron püskürtülmesi. Üst Grafik: Toplam basınç ve Alt Grafik: Sabit akım koşullarında deşarj voltajı.	43
Şekil 23. Ark oluşum oranının frekansa ve ters polarite gerilim süresine bağlılığı. (Anders 2017).	46
Şekil 24. Darbeli sistemlerde plazma oluşumu ve darbeler arında plazmanın çöküşü (Anders 2017).....	47
Şekil 25. 6 inç bakır hedef kullanarak HiPIMS için akım ve voltaj eğrileri. Akımın pik değerine ulaştığında, yüksek pik gücü oluşur. Bu deşarj, yüksek tepe akımındaki voltaj yaklaşık 600 V, tipik bir magnetron değeri olduğu için bir ark değildir (Anders 2017).....	48
Şekil 26. 2 inçlik magnetrona uygulanan voltaj 535 V'a ulaştığında belirgin bir güç atlaması oluşmaktadır. (Anders 2017).	49
Şekil 27. Hedeften sökülen atomların iyonlaşması, iyonların hedefe dönüşünü sağlayan bir döngü oluşumu. Bakır gibi yüksek verimli hedefler için, kendi kendine sıçratma, kaçak süreçler alt katmana olan kayıp akışlarıyla dengelenene kadar kaçabilir: sistem kendiliğinden sıçramaya devam edebilir. (Anders 2017).....	50

Şekil 28. Kendiliğinden sıçratma, gazla sıçratma ve gaz atomlarının tekrarlanan kullanımı (“geri dönüşümü”) de dahil olmak üzere akıların çizimi. Bunun gibi rakamlar, doğrusal olmayan oran denklemlerinin bir sistemini gösterir. (Anders 2017).	51
Şekil 29. Argon gazı atomlarına ve Şekil 28'de gösterildiği gibi bir geri dönüşüm dönüsünde tutulan iyonlara dayanan yüksek bir akım seviyesine kaçış. Belirtilen voltaj hedefe uygulanır ve darbeler 200 µs'de sonlandırılır(Anders 2017).	51
Şekil 30. Deşarj akımının süreç içinde azalması. (Anders 2017).	52
Şekil 31. Ti-Ar/O ₂ R-HiPIMS sistemi için deşarj akımının zamanla değişimi. Frekansın artışı ile her bir sabit darbe süresi boyunca, akım değişerek daha zehirli bir duruma doğru sistem sürüklenir (Anders 2017).	53
Şekil 32. R-HiPIMS'deki yoğun ama sadeleştirilmiş bir akış şeması: her bir iyon türü hedefe ulaşabilir ve sıçratma ve ikincil elektron emisyonuna neden olabilir. Bunun verimi iyonun türüne ve yüzeyin kimyasına bağlıdır. Asal gaz atomları hedefe 1'e yakın bir verimle ve reaktif gaz atomları 1-δrg verimi ile geri döner. α olan iyonizasyon olasılığı ve β bir iyonun hedefe geri dönme olasılığıdır. Her bir türün kendi döngü çemberi olsa da, bu yollar bağımsız değildir: örneğin soy gazdan metal türüne doğru kesikli çizgi bir ilişkiyi, yani asal gazın metal çemberi başlatmak için oynadığı rolü gösterir(Anders 2017).	54
Şekil 33. Silisyum altlık üzerinde 1000°C'de 10 dakika oksidasyon ile silisyum oksit (SiO ₂) tabakası oluşturulmuş yapının kesiti.	57
Şekil 34. Büyütülen silisyum oksit tabakası üzerine koruma amacı ile ince fotorezist ile kaplanması	58
Şekil 35. Isıl işlem sıcaklığının zamanla değişimi	58
Şekil 36. (a, b, c, d, e, f, g, h) lift off adımları	59
Şekil 37. Oksijen akış oranına göre TiO ₂ büyüme oranı (a) RF, (b) DC darbe (HiPIMS) yöntemleri.	63
Şekil 38. (a) Sıçratma odası, (b) hedeflere (Ti ve Cu) uygulanan DC darbeleri	65
Şekil 39. (a) Referans cihaz olarak Cu/Pt/TiO ₂ /p ⁺⁺ Si/Al (b). Cu/Pt/TiO ₂ ile iki cihaz: Cu(300Å)/p ⁺⁺ Si/Al yapıları ve Cu hedefine uygulanan DC darbe frekansı ile belirlenen katkı miktarı.	66
Şekil 40. R-HiPIMS ile büyütülmüş filmlerin XRD sonuçları gösterilmektedir. R-HiPIMS tekniği ile altlık üzerinde büyütülen TiO ₂ filme ait XRD sonuçları. Şekilde gösterildiği gibi, XRD grafiklerinin pik değerleri (T) 2θ= 33.21 °'de Titanyum dioksit (III) veya Ti ₂ O ₃ ile ilişkiyken, diğer pikler Brookite TiO ₂ (B), Ti ₈ O ₁₅ (A, R) ile ilgilidir. ve (C) diğer pik, sırasıyla 2θ = 47.76, 54.64, 56.6, 47.76 ° 'de Ti, O	

- ve Cu ($\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}$ veya Cu_3TiO_4) bileşikleridir. Cu safsızlık büyüme oranı (f , $2f$) tarafından saf TiO_2 'den daha düşük yoğunluk miktarı ne olursa olsun, Cu katkısının XRD sonuçlarıyla desteklenen TiO_2 'nin kristalliti üzerinde ihmal edilebilir bir etkisi vardır. (XRD sonuçları MATCH! Programı ile analiz edilmiştir ve referans kart numaraları bileşiklerin karşısında gösterilmiştir).67
- Şekil 41.** Beş ayrı noktadan alınan verilerden hesaplanan ortalama bant aralığı (E_g) büyüklüğünün saf oksit filmler için 3.78eV ve darbe frekansları $2f$ ve f 'ye eşit olan Cu katkılı oksit için Tauc çizminden 3.59eV ve 3.70eV olarak hesaplanmıştır. 68
- Şekil 42.** Cu/Pt/ TiO_2 /p⁺⁺Si/Al cihazlarının I-V-t ölçümleri: (a) ± 0.8 V aralığında uygulanan voltaj ve 0.004 V/sn süpürme hızına sahip beş histerisiz döngüsü. (b) ± 4 V ve 4mA uyum akımına eşit uygulanan voltaj ile 0.004 V/sn süpürme hızında histerisiz döngüsü. (c) 100 saniye boyunca alınan direnç ölçümü. 5msn için ± 5 V'de periyodik gerilmeler uygulandı ve ardından direnç +50mV voltaj uygulanarak ölçüldü. (d) 5 histerisiz döngüsünden sonra 600 saniye boyunca alınan aynı direnç ölçümleri (şekilde gösterildiği gibi, LRS'de, HRS'den daha karardır). 69
- Şekil 43.** Cu/Pt/ TiO_2 :Cu/Al yapısal cihazlarının (I-V) özellikleri. (a) DC darbesinin $2f$ 'ye eşit olduğu Cu ile yüksek katkılı cihaz. (b) Düşük Cu katkılı, DC darbesi f 'ye eşittir. .69
- Şekil 44.** Cu/Pt/ TiO_2 'nin (I-V-t) özellikleri: Tarama hızları Cu/Al cihazı (a) 0.04V/s. (b) 0.004V/s'ye eşittir. (c) Pt elektrodunun ihmal ederek, IV karakteristiği simetrik durumun asimetric olarak değiştirilir. 71
- Şekil 45.** (a) p⁺⁺Si dilim üzerinde HiPIMS tekniği ile bir memristör yapısının temsili gösterimi. (b) Darbeli DC kaynağının çıkışı puls süreleri 10ms'ye eşit olan Ti ve Cu hedefler için sırasıyla 580V ve 650V olarak ayarlanmışken, Ti hedefine uygulanan voltajın darbe frekansı 5 Hz ve bu Cu için 290, 435, 580, 725, 870mHz dir..... 73
- Şekil 46.** (Al/p⁺⁺Si/ TiO_2 /Cu) cihazının (I-V) özellikleri. (a) 0.5 V/sn süpürme hızında şekillendirme veya *forming* işlemi. (b) 120sn lik ölçüm süresinde +2 V ve -1.5 V'da yapılan ölçümlerinin zamana bağlı olarak değişimi. Her iki durumda da direnç azalmaktadır..... 74
- Şekil 47.** Cu katkılı ve katkısız TiO_2 memristörlerin forming prosesinin sürecinde (a) set voltajlarının karşılaştırması.(b)Logaritmik skalada karşılaştırması. 75
- Şekil 48.** (a) katkısız TiO_2 , (b) %10Cu katkılı aygıt, (c) %15Cu katkılı aygıt ve (d) %25Cu katkılı cihaz memristörünün (I-V) özellikleri. Sonuçlar, Cu ekleyerek asimetric bir I-V karakterizasyon ilişkisini gösterdi. %25Cu katkılı aygıtlarda, pozitif döngü sırasında direnç artışı ve negatif döngü sırasında direnç azalma özelliği, görülmedi. 76

Şekil 49. (a) -4V ve (b) +2V sabit gerilimlerinde dirençlerin zamanla değişimi. Şekil 48(c)'de verilen verileri destekleyen I-V-t ilişkisidir.....	76
Şekil 50. %30 Cu katkılı memristörün I-V-t özellikleri. Pozitif döngü sırasında akım artışı ve her döngüden sonra negatif döngü sırasında akım düşüşü memristörün karakteristik özelliğidir.....	77
Şekil 51. Cu tarafından saf ve katkılı TiO ₂ 'nin XRD sonuçları	78
Şekil 52. Optik ölçümlerden hesaplanan TiO ₂ ince filmlerin bant aralığı üzerindeki Cu katkısının etkisi.....	79
Şekil 53. Saf ve Cu katkılı TiO ₂ ince filmlerin AFM verilerinden hesaplanan yükseklik dağılımları.....	79
Şekil 54. (a, b, c, d, e, f) Silikon altlık üzerindeki 30 nm kalınlığında TiO ₂ ve Cu katkılı filmlerin yüzey morfolojisini gösteren AFM görüntüleri.....	80
Şekil 55. Yeni p ⁺⁺ Si/SiO ₂ /Au/Pt/TiO ₂ /Cu/Au) aygıt yapısı.....	81
Şekil 56. Ti ve TiO ₂ için frekans değişimine göre büyüme hızının değişimi (a)Ti ve TiO ₂ için 680V, 25msn darbe aralığı ile uygulandı. (b) ve Ti ve TiO ₂ yığılma hızının frekansa göre değişimine araştırmak için, 680V, 5msn darbe aralığı ile uygulandı.	82
Şekil 57. HiPIMS metodu ile büyütülmüş ve tavlanmamış TiO ₂ esaslı memristörün I-V-t karakteristiği	83
Şekil 58. HiPIMS metodu ile büyütülmüş ve tavlanmış TiO ₂ esaslı memristörün I-V-t karakteristiği. Isıl işlemler (a) 250, (b)300 ve (c)400 °C'de ve 5dk. süre içinde ve Ar/%4H gaz akışı altında yapıldı.	84
Şekil 59. Şekil 58'de verilen ölçümün yarı-logaritmik skalada yeniden çizimi. (a) birinci döngü. Diyot idealite parametresi (tarama yönü: 0V → +3V) n=3.92. (b) İkinci döngüde idealite parametresi (tarama yönü: +3V → 0V) n=4.46.	85
Şekil 60. Tavlanmamış TiO ₂ : Cu (%1.5) katkılı memristörün I-V-t ölçümü.....	85
Şekil 61. Tavlanmış TiO ₂ :Cu(%1.5) katkılı memristörün I-V-t ölçümü. Numunelerin ısıtılma işlemi (a) 250, (b) 350 ve (c)400 °C'de ve 5dk. süre içinde ve Ar/%4H gaz akışı altında yapıldı.	86
Şekil 62. Tavlanmış TiO ₂ : Cu (%3) katkılı memristörün I-V-t ölçümü. Numuneler (a) tavlanmamış numune (b) 250, (c)300 ve (d) 400 °C'de ve 5dk. Ar/%4H gaz akışı altında tavlanmış numuneler.....	87

SİMGELER ve KISATMALAR DİZİNİ

Simgeler

$^{\circ}\text{C}$: Santigrad derece
%	: Yüzde
Π	: Çarpıcı
A	: Angstrom
Ag	: Gümüş
Al	: Alüminyum
Ar	: Argon gazı
Au	: Altın
B	: Manyetik Alan
Cu	: Bakır
E	: Kinetik Energy
E_i	: Gelen iyonların enerjisi
E_{SB}	: Yüzey bağlanma enerjisi
HfO_2	: Hafnium dioksit
$h\nu$: Photon enerjisi
I	: Akım
M	: Memduktans
m_e	: Elektron Kütlesi
mHz	: Mili Hertz
M_i	: Atomik Kütle Sayısı
nm	: Nanometre
Θ	: Kırınım açısı
\emptyset	: Manyetik Akı Yoğunluğu
O_2	: Oksijen
$p^{++}\text{Si}$: Aşırı katkılı Silisyum
Pt	: Platin
q	: Yük
r_{ge}	: Dolanım yarıçapı
R_{OFF}	: Yalıtkanlık direnci
R_{ON}	: İletkenlik direnci
Si	: Silisyum

SiO_2	: Silisyum dioksit
t	: zaman
Ta_2O_5	: Tantalum oksit
Ti	: Titanyum
TiO_2	: Titanium dioksit
$u_{e\perp}$: Elektron Manyetik Alanı
V	: Gerilim
α	: Soğurma Katsayısı
μm	: Mikro meter
$\mu\nu$: Mobility
ϕ	: Manyetik akı
Ω	: Ohm
e	: Elektronun yükü
ν	: Hız

Kısaltmalar

AACVD	: Ayrosol Active Chemical Vapor Deposition
AC	: Alternatif Akım
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
BE	: Arka Elektrot
CC	: Akım Sınırlaması (Compliance Current)
CDT	: Bakır Katkılı TiO_2
CMOS	: Complementary Metal Oksit Yarıiletken
CVD	: Kimyasal Buhar Fazında Yığılma (Chemical Vapor Deposition)
DC	: Doğru Akım
DFT	: Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Density Function Theory)
HiPIMS	: Yüksek Güç İmpulse Manyetik Sıçratma
HPPMS	: Yüksek Güç Puls Manyetik Sıçratma
HRS	: Yüksek Dirence Anahtarlama (High Resistance Switching)
LRS	: Düşük Dirence Anahtarlama (Low Resistance Switching)
LTM	: Uzun Süreli Hafıza (Long Term Memory)
LTP	: Uzun Süreli Potentiation
LTP	: Uzun Süreli Darbe
NDR	: Negatif Differential Direnç
NHE	: Normal Hydrojen Elektrotu

PL	: Photoluminesans
PPF	: Paylaşılmış Darbe Facilitation
RF	: Radyo Frekans
R-HiPIMS	: Reaktif Yüksek Güç İmpulse Manyetik Sıçratma
SCLC	: Uzay Yüğü ile Sınırlı Akım (Space Charge Limited Current)
STDP	: Spike Timming Dependency Plasticity
STM	: Kısa Süreli Hafız (Short Term Memory)
STP	: Kısa Süreli Darbe
TAS	: Tanzient Soğurma Spektroskopisi (Transient Absorption Spectroscopy)
TE	: Üst Elektrot
TMA	: Tri Metal Aluminium
XRD	: X Işını Difraksiyonu

GİRİŞ

Tez çalışmasına konu olan memristörler veya hafızalı dirençler, uygulanan gerilim ve akımın geçmişine bağlı olarak iç direnç durumunu koruyabilen aygıtlardır. Bu cihazlar kalıcı direncin büyüklüğü ile durumlarını muhafaza edebilir. İki terminalli özelliği ile yüksek yoğunlukta boyutlanabilir özellikleri ile geleneksel entegre devre teknolojisini bir adım ileriye götürebilecek özellikte üstün özellikli anahtarlama performansı sunar. Önemli bir bellek cihazı sınıfı, basit bir iletken/yalıtkan/iletken ince film istifinden oluşan ve iyonik harekete dayanan iki terminalli dirençdir. Bu cihazlar ilk olarak 1960'ların sonlarında tasarlandı ve son gelişmeler, 10 nm'den daha düşük bir seviyeye indirilebilen ve üç boyutta istiflenebilen hızlı, düşük enerji tüketimli, yüksek dayanımlı cihazların yapılabilirliğinin yolunu açmıştır. Bununla birlikte, teoride öngörülen memristör mekanizması deneysel açıdan belirsizliğini korumaktadır. Bu durum memristör aygıtının yaygın uygulamalar açısından önemli bir engel teşkil etmektedir.

Yeni bilgi işlem teknolojilerinin gelişmesi, artan bilgi işlem performansı için devam eden talebe dayanmaktadır. Ancak yeni bir teknolojinin kullanılması ölçeklenebilir ve yetenekli olması gerekir. Memristör veya memristör nanodevrelere bu gereklilikleri yerine getiriyor gibi gözükmemekte olup, 10 nm'den daha düşük bir seviyeye kadar ölçeklenebilir, hızlı, kalıcı, düşük enerjili elektriksel anahtarlama sunar. Memristörler, uygulanan gerilim ve akımın geçmişine göre iç direnç durumunu koruyan iki terminalli “bellek dirençleri” dir. Basit pasif devre elemanlarıdır, ancak işlevleri temel dirençler, kapasitörler ve indüktörlerden herhangi bir kombinasyonu ile kopyalanamaz. Ayrıca, mikroskopik olarak modifiye edilmiş iç durumları, harici iki-terminal direnci olarak kolayca ölçülür. Memristörler başlangıçta yük ve manyetik akıyı birbiri ile ilişkilendiren elektronikte dördüncü aygıt olarak tanımlanmıştır. Ancak daha çok frekansa bağlı olan sıkıştırılmış bir histerezis döngüsüne sahip cihazlar olarak tanımlanabilirler. Bu tür aygıtlar için doğal bilgi işlem uygulaması, dirençli rasgele erişim belleği (ReRAM) olmakla birlikte, dinamik olmayan doğrusal geçişleri, alternatif bilgisayar mantığı mimarileri geliştirmek için kullanılabileceklerini göstermektedir. Anahtarlama davranışı iki yüzyılda geriye doğru izlenebilir, ancak teorik başlangıcı sadece 40 yıldan fazla öncesine dayanmaktadır(Chua 1971) ve teori ile deney arasındaki bağlantı ise ancak 2008'de kuruldu(Strukov, Snider et al. 2008). 1960'larda, ince film teknolojisindeki ilerlemeler ile ince filmler içinde elektrik alanının çok yüksek olmasına izin verdi. Nanometre skalada ultra ince metal/metal-oksit/metal filmleri önemli bir kilometre taşıdır. Bununla birlikte, son on yıl içinde

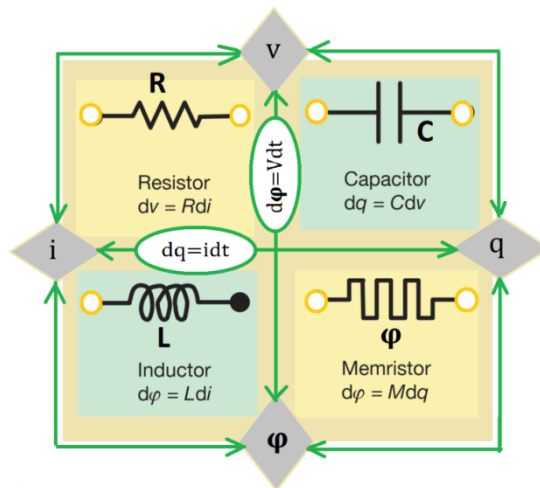
süren yoğun bir çalışmalara rağmen, silisyum entegre devre teknolojisinin yükselişine bağlı olarak şaşırtıcı olmayan, bu cihazlara yönelik araştırma çalışmaları azaldı. 1990'ların sonlarına kadar, silisyum teknolojilerinin ilerlemesindeki kademeli azalışa rağmen alternatif anahtarlama cihazlarına olan ilginin artmasına neden olduğu ilgi düşük kalmıştır. Herhangi bir uygulamanın başarılı bir şekilde ticarileştirilmesi, öngörülen aygıtların mekanizmalarının açık ve öngörülü bir şekilde anlaşılmasını gerektirir. Araştırmacı için, elektriksel anahtarlama mekanizmalarının anlaşılması, etkilerin kimyasal, stokastik ve yerelleştirilmiş yapısı ile sınırlandırılmıştır. Bununla birlikte, son on yılda, nano ölçekli malzemelerin büyütülmesi ve karakterizasyonunda kaydedilen ilerlemeler, mikroskobik hafıza değiştirme mekanizmasının anlaşılması ve optimizasyonunda önemli ilerlemeye yol açmıştır. Bu gelişmeler son zamanlarda arasında çeşitli derleme makaleleri ile ele alınmıştır (Yang, Strukov et al. 2012).

KURAMSAL TEMELLER

Memristör Devre Teorisi

Elektronik laboratuvarı dersine giren herkes temel pasif devre elemanlarının: direnç, kapasitör ve indüktör olduğunu ifade eder. Ancak, 1971'de Leon Chua [Chua,1971] simetriden giderek, memristör (bellek direncin kıyası) olarak adlandırdığı dördüncü temel unsurun olması gerektiğini teorik öngörüsü ile savundu. Böyle bir elemanın birçok ilginç ve değerli devre özelliğine sahip olduğunu göstermesine rağmen, şimdiye kadar hiç kimse kullanışlı bir fiziksel model ya da bir memristör örneği sunamadı. HP araştırmacılarının [Strukov, Snider et al. 2008]) modeli basit bir analitik örnek, memristörün, katihal elektronik ve iyonik taşınımın harici potansiyel farkı altında ve nano ölçekli sistemlerde doğal olarak ortaya çıktığını göstermektedir. Bu sonuçlar, yüklü atomik veya moleküler türlerin, özellikle de belirli titanyum dioksit çapraz nokta anahtarlarının hareketini içeren birçok nano ölçekli elektronik cihazda gözlenen çok çeşitli histeristik akım-voltaj davranışını anlamaya yardım etmektedir.

Daha spesifik olarak, Chua, dört temel devre değişken çiftlerini birbirine bağlayan altı farklı matematiksel ilişkinin olduğunu kaydetti: elektrik akımı i , gerilim v , yük q ve manyetik akı ϕ . Bu ilişkilerden biri (yük akımın zaman ile integralidir). Değişkenlerin ikisinin tanımlarından belirlenir ve bir diğeri (akı, elektromotor kuvvetin veya voltajın zamanla integralidir) Faraday'ın indüksiyon yasasından belirlenir. Bu nedenle, değişkenler arasındaki geri kalan ilişkilerle açıklanan dört temel devre elemanı olmalıdır (Şekil 1). 'Eksik' elemanı M 'ya Memristans yük ve akımın, bir fonksiyonel ilişkisidir. Yani $dq = Md\phi$ dir.(Strukov, Snider et al. 2008)



Şekil 1. Dört temel iki-terminal devre elemanı: direnç, kapasitör, indüktör ve memristör. Dirençler ve memristör, daha genel bir dinamik aygıt sınıfı olan memristiv sistemlerin alt kümeleridir. R, C, L ve M'nin tanımlayıcı denklemlerde bağımsız değişkenin işlevleri olabileceğini ve doğrusal olmayan elemanlar elde edebilir. Örneğin, şarj kontrollü bir memristör, tek değerli bir fonksiyon $M(q)$ ile tanımlanır.(Strukov, Snider et al. 2008)

Memristör: Devre-Teorik Özellikleri

Tanım olarak, bir memristör $f(q, \varphi)$ fonksiyonu ile karakterize edilir,

$$f(q, \varphi) = 0$$

ifadesi akı kontrollü (akı(φ) kontrollü) olduğunu ifade eder. Eğer bu ilişki tek bir değer ile şarjın fonksiyonu q (akı-bağlantı φ) olarak ifade edilebilirse. Şarj kontrollü bir memristör üzerindeki voltaj $v(t) = M(q(t))i(t)$, ki burada $M(q(t)) = \frac{d\varphi(t)}{dq}$ dir. Benzer şekilde, akı kontrollü bir memristörün akımı tarafından verilen $v(t) = M(q(t))i(t)$, ki $M(q(t)) = \frac{d\varphi(t)}{dq}$

$M(q)$ direnç birimine sahip olduğundan, bundan böyle artımlı Memristans olarak adlandırılacaktır. Bunun aksine, $W(q)$ fonksiyonu bundan böyle artımsal Memconductans olarak adlandırılır. Çünkü iletkenlik boyutuna sahiptir.(Chua 1971)

M 'nin bir sabit olduğu doğrusal elemanlar durumunda, Memductans(M) direnci ile aynıdır ve dolayısıyla özel bir ilgisi yoktur. Bununla birlikte, eğer M , q 'nin bir fonksiyonu ise, doğrusal olmayan bir devre elemanı vererek, o zaman durum daha ilginçtir. Sinüzoidal bir giriş için q ve φ arasındaki böyle bir doğrusal olmayan ilişkinin karakteristik özelliği, genellikle frekansa bağlı bir Lissajous eğrisidir ve doğrusal olmayan dirençli, kapasitif ve endüktif bileşenlerin hiçbir kombinasyonu, doğrusal olmayan bir tutucunun devre özelliklerini sergilemez (buna rağmen doğrusal olmayan aktif devre elemanları bu aygıtı simüle etmede kullanılabilir). Çoğu değerli devre fonksiyonu doğrusal olmayan cihaz özelliklerine atfedilebildiğinden, entegre devrelerle uyumlu memristörler, son derece yüksek iki terminalli cihaz yoğunluklarında elektronik direnç değiştirme gibi yeni devre fonksiyonları sağlayabilir. Ancak, 2008'e kadar bir memristörün deneysel olarak gerçekleştirilememiştir. Akım kontrollü bir memristörün devre analizi için en temel matematiksel tanımı diferansiyel formdur. Bunlar;

$$v = R(w)i \quad (1)$$

$$\frac{dw}{dt} = i \quad (2)$$

Burada w , cihazın durum değişkenidir ve R , cihazın iç durumuna bağlı olan genelleştirilmiş bir dirençtir. Bu durumda, durum değişkeni yalnızca bir yüküdür, ancak hiç kimse bu basit denklemleri karşılayan bir fiziksel model öneremedi. 1976'da Chua ve Kang(Chua 1971), memristör kavramını, matematiksel ifadeler ile tanımlanan ve memristif sistemler olarak adlandırdıkları daha geniş bir doğrusal olmayan dinamik sistem sınıfına yaydı. Bu denklemler aşağıdaki fonksiyonlar ile tanımlanır.(Strukov, Snider et al. 2008).

$$v = R(w, i)i \quad (3)$$

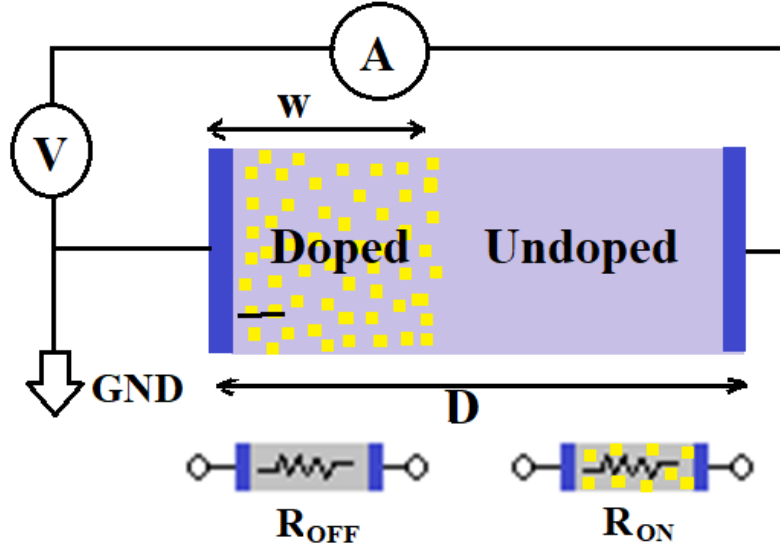
$$\frac{d_w}{d_t} = f(w, i) \quad (4)$$

Burada w bir durum değişkenleri toplamıdır ve R ve f genel olarak zamanın açık fonksiyonudur. Burada basitlik için tartışmayı mevcut kontrollü, zamanla değişmeyen tek portlu cihazlarla sınırlandırıyoruz. (Not: Bir memristörden farklı olarak, memristif sistemlerdeki akının artık yük tarafından benzersiz bir şekilde tanımlanmadığını unutmayın). Bununla birlikte, denklem (3)'e göre, üzerindeki voltajın sıfır olması durumunda, bellek sisteminden hiçbir akım geçmez. Chua ve Kang bazı cihaz ve sistemlerin, özellikle termistörlerin, Josephson kavşaklarının, neon ampüllerin ve hatta nöronun Hodgkin-Huxley modelinin bile karakteristik özelliklerinin memristif denklemleri kullanılarak modellenebileceğini göstermiştir.

Ayrıca, bir w durum değişkeninin belirli bir sınırlı aralığı için mükemmel bir memristör gibi davranan ve daha geniş (ama yine de sınırlı) w aralığı için bir değişimi algılayamayan sistem gibi davranan iki terminalli bir elektrikli cihazın fiziksel bir modeli sunulmaktadır. Bu sezgisel model, M 'nin içsel doğrusal olmayan ve w durum değişkenindeki sınır koşulları ile kontrol edilen belirgin histeristik davranış üretir. Sonuçlar, anahtarlama ve histeristik iletkenlik, çoklu iletkenlik durumları ve görünürde negatif diferansiyel direnç gibi raporlar için basitleştirilmiş bir açıklama sunar, özellikle literatürde iki uçlu nano boyutta ölçeklendirilmiş cihazlarda görünmektedir(Strukov, Snider et al. 2008).

İlk Memristör ve HP Modeli

İnce film cihazlarındaki elektrikli anahtarlama son zamanlarda yeniden araştırmacıların dikkatini çekmiştir, çünkü böyle bir teknoloji, tamamlayıcı metal-oksit-yarıiletkenlerin sınırlarının (daha küçük boyutlandırılarda karşılaşılan fiziksel limitler) çok iyi bir çözüm olarak adaydır. Bu tür cihazlarda direnç değiştirme ve yük taşıma mekanizmasının mikroskobik yapısı hala tartışılmaktadır. Ancak bir öneri, histeristik davranışın elektronik akımı modüle eden bir çeşit atomik yeniden düzenlemeyi gerektirmesidir. Bu önermeye dayanarak, Şekil 2(a)'da gösterildiği gibi iki metal bağlantı arasına sıkıştırılmış ince bir D kalınlığında yarıiletken filmi tasarlayabiliriz. Cihazın toplam direnci, seri olarak bağlanmış iki değişken dirençle belirlenir (Şekil 2), burada dirençler cihazın tam uzunluğu D için verilir. Spesifik olarak, yarıiletken film, düşük dirençli R_{ON} 'a sahip yüksek konsantrasyonda katkıya sahip (bu örnekte pozitif iyonlar olduğu varsayılır) bir bölgeye sahiptir ve geri kalan, düşük (temelde sıfır) katkı konsantrasyonuna ve çok daha yüksek dirençli bir R_{OFF} 'ye sahiptir.(Strukov, Snider et al. 2008)



Şekil 2. Fiziksel ilk HP model memristör.

Cihaz boyunca harici bir gerilim $V(t)$ uygulanması, yüklü iyonların sürüklenmesine neden olarak iki bölge arasındaki sınırı hareket ettirecektir. Ortalama iyon mobilitesi μ_v olan tek tip bir alanda en basit elektronik iletimi ve doğrusal iyonik sürüklenme durumu için, (Strukov, Snider et al. 2008)

$$v(t) = \left(R_{ON} \frac{W(t)}{D} + R_{OFF} \left(\frac{D - W(t)}{D} \right) \right) i(t) \quad (5)$$

$$\frac{dW(t)}{dt} = \mu_v \frac{R_{ON}}{D} i \quad (6)$$

$w(t)$ için aşağıdaki formülü verir:

$$w(t) = \mu_v \frac{R_{ON}}{D} q(t) \quad (7)$$

(5) ve (6) denklemlerden $R_{ON} \leq R_{OFF}$ 'un basitleştirdiği bu sistem için elde eden denklem;

$$M(q) = R_{OFF} \left(1 - \frac{\mu_v}{D^2} R_{ON} q(t) \right) \quad (8)$$

Bu denklemin sağ tarafındaki parantez içindeki q -bağımlı terim, memristanسه için çok önemli bir katkı sağlar ve yüksek katkı mobilitesinde ve daha küçük yarıiletken film kalınlıkları D için mutlak değerde daha büyük hale gelir. Herhangi bir malzeme için, bu terim, nanometre ölçeğinde $1/D^2$ faktörü nedeniyle, mikrometre ölçeğinden daha büyük bir değerde 1.000.000 kat daha büyüktür ve memristanسه buna göre daha önemlidir. Bu nedenle, kritik boyutlar için nanometre ölçeğine küçüldükçe, herhangi bir cihazın elektronik özelliklerini anlamak için daha önemli hale gelir. (Strukov, Snider et al. 2008)

Bilgi İşlem İçin Memristif Cihazlar

Memristörler hafızalı cihazlar gibi, uygulanan gerilim ve akımın geçmişine bağlı olarak iç direnç durumunu koruyabilen elektriksel direnç anahtarlarıdır. Bu cihazlar bilgileri saklayabilir ve işleyebilir ve geleneksel entegre devre teknolojisini aşan durumu saklama ve anahtar performans özelliği sunar. Önemli bir bellek cihazı sınıfı, basit bir iletken/yalıtkan/iletken ince film istifinden oluşan ve iyonik harekete dayanan iki terminalli dirençtir. Bu cihazlar ilk olarak 1960'ların sonlarında tasarlandı ve son gelişmeler, 10nm'den daha düşük bir seviyeye indirilebilen ve üç boyutta istiflenebilen hızlı, düşük enerjili, yüksek dayanımlı cihazlara yol açtı. Bununla birlikte, yük taşınım mekanizmaları belirsizliğini korumasından dolayı, teoremin öngördüğü yapının tam olarak gerçekleştirilememiş olmasından dolayı yaygın uygulamalarında önemli bir engeldir.(Yang, Strukov et al. 2012, Yang, Strukov et al. 2013)

Burada, memristif aygıtların kimyasal ve fiziksel mekanizmalarına odaklanıyoruz ve bu cihazların bilgisayar belleği ve mantık devreleri olarak ticarileşmesini engelleyen kilit meseleleri belirlemeye vurgu yapılmaktadır.

Bellek cihazları, anahtarlama mekanizması, anahtarlama olayları veya anahtarlama malzemelerine göre sınıflandırılabilir. Burada, mekanizmaları tartışmamızı kolaylaştırmak için tüm iyonik anahtarlama cihazlarını basitleştirilmiş iki kategoride (anyon cihazları ve katyon cihazları) şekilde gruplandırılmaktadır.(Yang, Strukov et al. 2012)

A. Anyon cihazları

Anyon bazlı cihazların anahtarlama malzemeleri arasında geçiş metali oksitleri, kompleks oksitler, geniş bant aralığı dielektrikleri gibi oksit izolatörleri ve nitritler ve kalkojenitler gibi bazı oksit olmayan izolatörler bulunur. Çoğu metal oksitde, örneğin, oksijen anyonunun (veya eşdeğerde pozitif yüklü oksijen boşluğu) mobil tür olduğu düşünülmektedir. Daha sonra anyon hareketi metal oksit malzemesinin direnç değişmesine neden olan metalin valans band değerlerinde (katyonlar) değişime neden olur. Bu nedenle, bu cihazlara **valans bandı değişen bellekler** de denir. Direnç değiştirme, yalıtkan malzemelerin belirli bir elektronik yapısından ziyade elektronik iletkenliği değiştiren ve çeşitli kusurlardan kaynaklanabilir ve sonuç olarak hemen hemen tüm yalıtkan oksitler direnç değiştirme davranışı sergiler. Prensip olarak, bu değişimin, halojenler, boritler, karbürler ve fosfitler gibi diğer yalıtkan bileşik malzemelerde gözlemlenmesi de mümkündür. Kontrol edilebilir anahtarlama elde etmenin anahtarı, fabrikasyon işlemleri veya elektriksel işlemler yoluyla malzemeye yapısal ve/veya kimyasal kusurları kontrol etmede mühendislik yapmak gibi görünmektedir. Direnç değiştirme

fenomeninin yaklaşık 50 yıl önceki oksitlerdeki ilk gösteriminin gösterilmesinden bu yana kullanılan oksitler MgO, TiO_x, ZrO_x, HfO_x, ... (Yang, Strukov et al. 2012)dir.

Anahtarlama modu iki kutuplu veya tek kutuplu olabilir (cihazlar her iki gerilim kutubuyla da çalıştırılabilir kutupsuz da denir). Bipolar anahtarlama, sırasıyla AÇIK (ayarlanmış) ve KAPALI (sıfırlama) için ters voltaj kutupları gerektirir, oysa ki bistable ve tek kutuplu anahtarlama böyle bir gereksinim duymaz. Memristif cihazların malzemeleri çoğu, esas olarak cihazın yapısına ve özellikle de cihaz üretimi veya elektriksel işlemler yoluyla elde edilen asimetriye bağlı olarak hem kutupsuz hem de iki kutuplu modlarda geçiş yapabilir (Yang, Strukov et al. 2012). Kesin anahtarlama malzemesi ve mekanizmasını tanımlarken dikkatli olunması gerekir. Yüksek elektrik alanı ve Joule ısıtması altındaki bir cihazın içinde birçok kimyasal etkileşimler mümkündür ve malzemenin tamamı dikkate alınmalıdır. Örneğin, elektrot veya hatta altlık materyali, gözlemlenen anahtarlama olaylarından sorumlu olabilir. Çoğu durumda, ilk elektro-biçimlendirme işlemleri sırasında yalıtım malzemesinde yeni bir malzeme fazı oluşur veya cihaz imalatı ve bu yeni faz, anahtarlamaı açıklar. Bu nedenle, gerçek anahtarlama malzemesini belirlemek, anahtarlama mekanizmasını anlamak için zor ama önemli bir ilk adımdır. (Yang, Strukov et al. 2012)

Yalıtkan oksitleri ayrıca oksijen eksikliği (n-tipi, örneğin, TiO_{2-x}) veya oksijen fazlalığından (p-tipi, örneğin Co_{1-x}O) kaynaklanan doğal katkılamaya sahip yarıiletkenler olarak da görülebilir. Bu doğal katkı maddelerinin termal ve/veya elektriksel olarak aktif hale getirilmiş hareketi, oksitlerdeki valans durumu değişikliği gibi kimyasal değişimlere neden olarak direnç değişimine neden olur. Oksijen boşluğunun veya katyon geçiş maddelerinin hareketliliği ve konsantrasyonu, söz konusu sıcaklık aralığında, özellikle geçiş metali oksitlerinde yeterince yüksektir. Bu nedenle, genel olarak bunların değişimden sorumlu mobil türler olduğuna inanılmaktadır ve bunun deneysel kanıtlarla desteklendiği görülmektedir. Bununla birlikte, temsili yer değiştirme oksitlerindeki hareketli türlerin kimliğini netleştirmek için daha fazla doğrudan kanıtlara ihtiyaç duyulacaktır. İzotop izleyicileri kullanan deneyler özellikle faydalı olmalıdır. Doğal katkılamaya ek olarak, hidrojen gibi diğer katkıların anahtarlama bir rol oynadığı öne sürülmüştür ve bu katyon cihazlarında olası görünmektedir. (Yang, Strukov et al. 2012)

Mikrometre büyüklüğündeki bir cihazdaki veya daha büyük bir anahtarlama bölgesi, tipik olarak, lokalize bir iletim kanalı onlarca veya yüzlerce nanometre çapındadır. Yanal bir anahtar (elektrot yüzeyine paralel olan) tek tip anahtarlama bölgesi tipik olarak daha kısa tutma ve daha düşük anahtarlama hızına sahiptir. Anahtarlama kanalı genellikle, bakire cihazın normalden daha yüksek bir voltaj veya akım uygulanarak değiştirilebilir bir duruma ön

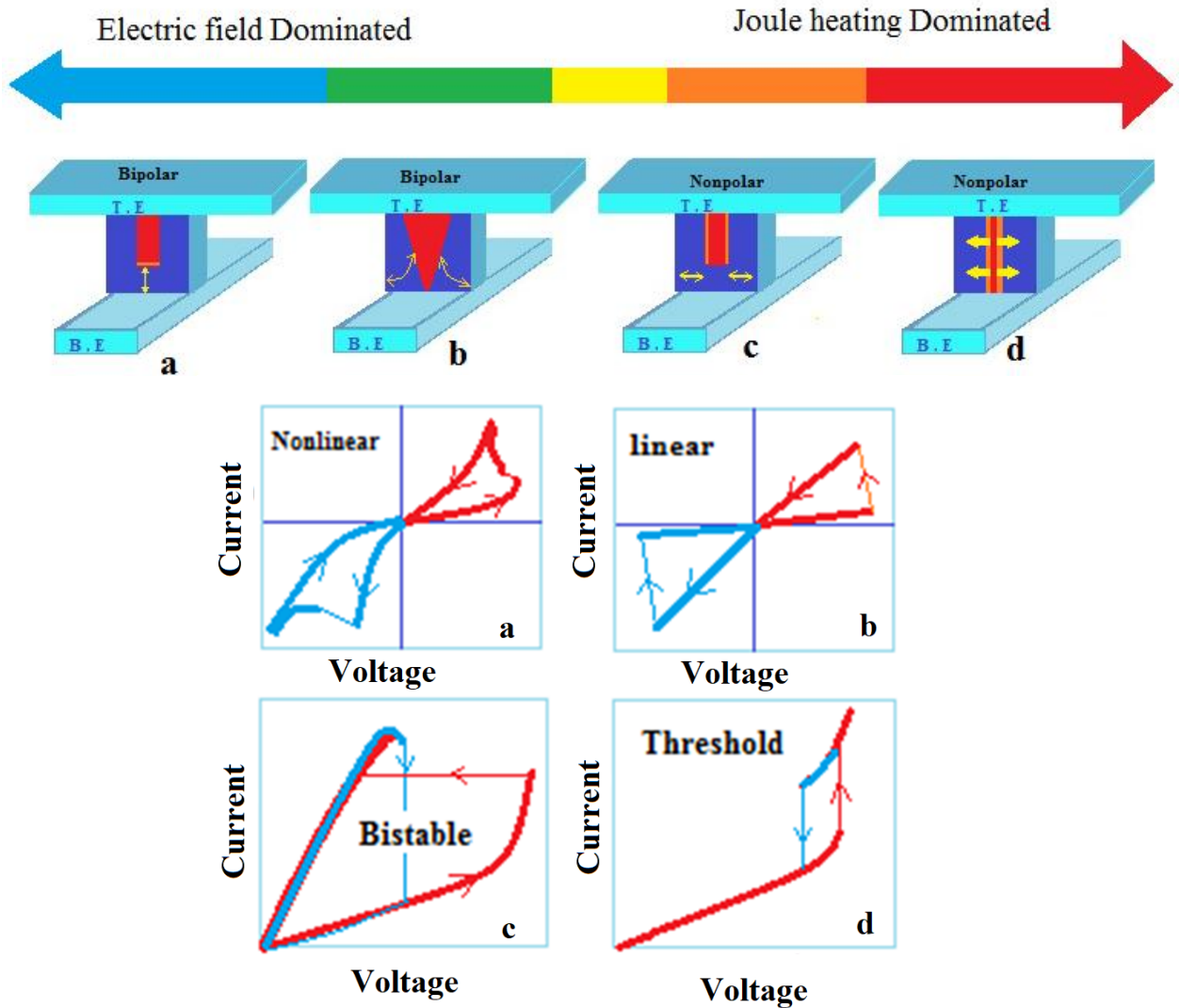
koşullandığı elektro-şekillendirme işleminde oluşturulur. Simetrik bipolar cihaz için, anahtar polaritesi genellikle bu elektro forming işleminin voltaj polaritesi ile belirlenir. Buna karşılık, asimetrik bipolar cihaz için, anahtar polaritesi genellikle elektroforming polaritesinden ziyade cihaz yığınının asimetrisi ile yönetilir. Arabirim anahtarlama bile (toplu anahtarlamanın aksine) arayüzün küçük bir alanında yerleştirilir. Arabirimin anahtarlamaadaki önemli rolü, yüksek direnç durumundaki (Açık durum) yaygın olarak gözlenen bir doğrultucu akım-gerilim (I-V) ilişkisine yansır. Çoğu durumda, bir bipolar cihazın bir arayüzü büyük ölçüde katkı yoğunluğu ile ohmiktir ve diğer arayüz daha az katkı miktarı ile daha dirençlidir. Bir voltaj bölücü olarak, uygulanan voltajın çoğu, anahtarlama zorlamak için direnci yüksek bölgenin sınırları arasında oluşur. Uygulanan voltajın sadece küçük bir kısmı, her zaman düşük dirençte kalan yüksek iletken ohmik benzeri ara-yüze düşer. I-V eğrilerinin doğrultma oryantasyonu, akımı bloke eden arayüzü tanımlamak için kullanılabilir ve bu arayüz genellikle anahtarlama arayüzüdür. İki arayüzün anahtarlama özelliklerini düzenleyerek, zengin anahtarlama davranışlarına sahip basit metal/oksit/metal yapılarda bir nanoaygıtlar ailesi gösterilmiştir. Kutupsuz cihazlar ya arayüz bölgesinde ya da anahtarlama filminin iç kısmında geçiş yapabilir (Yang, Strukov et al. 2012).

Elektrik önyargısı anahtarlama malzemesinde iki ana etki oluşturur:

- A) Elektrik alanı
- B) Joule ısıtma

Genel olarak anyon-esaslı olan yüksek akım yoğunlukları ($> 10^6$ A cm⁻² düzeyinde) memristörlerin geçiş yapması için dikkate alındığında **joule ısıtması** hem bipolar hem de polar olmayan cihazlarda anahtarlama için gerekliliği beklenir. **Elektrik alanı** ve **Joule ısıtması** genel olarak belirsiz tüm anahtarlamalarda bir arada bulunur, ancak önem derecesi cihaz yığına, malzemelere, elektriksel çalışma geçmişine ve benzeri etkenlere bağlı olarak değişmektedir. Bu, oksit esaslı anahtarlarda yaygın olarak gözlenen dört ana anahtarlama sınıfına yol açar: (i) Bipolar doğrusal olmayan, (ii) Bipolar doğrusal, (iii) Kutupsal olmayan kararsız ve (iv) Kutupsal olmayan eşik seviyede değişim. Dört sınıf şematik olarak Şekil 3(a-d)'de gösterilmektedir. Her durumda, atom hareketini veya yeniden düzenlemeyi etkilemek için bağımsız olarak veya birlikte çalışan dört ana itici güç vardır: elektriksel potansiyel gradyanı (alan), elektron kinetik enerjisi, türlerin konsantrasyon gradyanı ve sıcaklık gradyanı (Şekil 4(e-h)). Bu faktörlerin tam olarak belirli bir anahtarlama türünü harekete geçirmek için mobil türleri nasıl yönlendirdiğinin mikroskopik resmi hala tartışma konusudur. Bu nedenle, anahtarlama gerçek zamanlı olarak ve nano ölçekli çözünürlükte ve kimyasal ve/veya yapısal bilgilerle görselleştirebilecek deneyler, in-situ transmisyon elektron mikroskobu ve in-situ taramalı

transmisyon X-ışını mikroskopisi kullananlar için son derece değerli olacaktır (Yang, Strukov et al. 2012, Yang, Strukov et al. 2013).



Şekil 3. Oksit esaslı anahtarlarda yaygın olarak gözlenen dört ana anahtarlama : (a) Bipolar doğrusal olmayan, (b) Bipolar doğrusal, (c) Kutupsal olmayan bistable ve (d) Kutupsal olmayan eşik seviyede değişim (Yang, Strukov et al. 2013).

Genel olarak konuşursak, elektrik alanı önemli bir rol oynarsa anahtarlama iki kutuplu olma eğilimindedir, ısıl etkiler baskınsa kutupsal değildir. Şekil 3(a) şematik olarak bir elektrik alanı tarafından sürülen bir cihazı göstermektedir. İletim kanalının, arayüz bölgesindeki elektrik alanı (sürüklenme veya elektromigrasyon) altında dikey olarak büyümesi ve geri çekilmesi, tipik durumdaki anahtarlama döngüsüne (Şekil 3(a)'da eklenmiş) neden olur. Burada doğrultucu I-V eğrisi KAPALI durumdadır ve simetriktir. Açık durumdaki doğrusal olmayan I-V ilişkisi, sırasıyla KAPALI ve AÇIK durumlardaki bir Schottky benzeri engel ve artık tünel engelini yansıtır. Şekil 3(b), hem AÇIK hem de KAPALI durumlarında doğrusal bir I-V eğrisine sahip olan bir başka bipolar anahtarlama tipini göstermektedir. Bu anahtarlama sınıfında, anahtarlama döngüsünün tamamında her zaman üst ve alt elektrotları birbirine bağlayan bir iletim kanalı

vardır. Direnç değişikliği, elektrik alanı kaynaklı dikey sürüklenmenin ve ısı olarak arttırılmış yanal difüzyonun birleşik etkisinin bir sonucu olan, kanal içindeki bileşim, hacim veya geometrideki değişiklikten kaynaklanır.(Yang, Strukov et al. 2012)

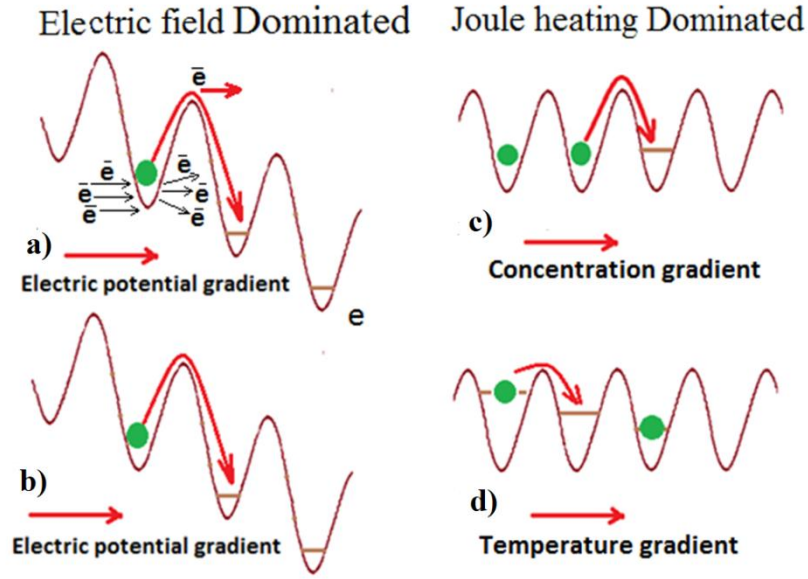
Termal etkinin artan rolü, aynı voltaj polaritesinin cihazı ayarlamak ve sıfırlamak için kullanılabileceği kutupsal olmayan anahtarlamaya, Şekil 3(c), yol açar. Polar olmayan anahtarlamının fiziği hala tartışmalıdır. Bir yandan, Şekil 4(h)'de gösterilen sıcaklık gradyanı, örneğin, cihazı AÇIK konuma getiren oksijen boşluğunu iletken kanal bölgesine çekebilir. Öte yandan, set değiştirme başlangıçta elektriksel alandaki dielektriklerin yumuşak dağılımına benzer. Muhtemelen, tamamen elektronik bir etkinin (bozulma) yüksek bir akıma yol açtığı ve ardından ısı destekli iyon hareketinin takip ettiği, iki aşamalı bir süreçtir. *Kutupsal olmayan cihazın sıfırlama anahtarlaması normalde*, muhtemelen aşağıdakilerin neden olduğu iletim kanalının bir termal kırılma olarak tanımlanmaktadır (Yang, Strukov et al. 2012, Yang, Strukov et al. 2013). Bunlar:

1. Konsantrasyon gradyanı tarafından tahrik edilen termal difüzyon
2. Filamentin serbest yüzey enerjisinin azaltılması
3. Isı ve/veya elektrik alanı tarafından indüklenen bir faz değiştirme işlemi.

Buna karşılık, Şekil 3(d)'de gösterilen anahtarlama, esasen bir histerisiz döngüsüne sahip bir geçici anahtarlama olan eşik seviyede oluşan anahtarlama değildir. Artan akımla, yalıtım cihazı aniden I-V grafiğindeki dik bir akım artışına eşlik eden belirli bir akım seviyesinde metalik hale gelir. Bununla birlikte, mevcut seviyeyi düşürdükten sonra, cihaz tekrar yalıtkan hale gelir. Elektrotu ince olduğunda NiO_x'ta eşik gerilimde değişim gözlenmiştir ve yetersiz ısı dağılımı nedeniyle yüksek sıcaklıkta filamentlerin kendiliğinden kopmasına bağlanmıştır (Chang, Chae et al. 2008, Chang, Lee et al. 2009). Eşik seviye değişimi, Negatif Diferansiyel Direnç (NDR) durumunun sıklıkla görüldüğü VO₂, NbO₂ ve Ti₂O₃ gibi metal yalıtkan geçiş materyallerinde (Pickett, Borghetti et al. 2011) daha yaygın olarak gözlenmiştir. Joule ısıtmasından lokalize bir yüksek sıcaklık, bir metal/yalıtkan/geçiş malzemesinin ısıtılmış bölgesini hala tartışma altındaki mekanizmalar yoluyla yalıtkanlıktan metalleşmeye dönüştürür ve ani akım artışına neden olur. Akımı düşürmek, yerel sıcaklığı metal/yalıtkan/geçiş sıcaklığının altına düşürerek yalıtım durumunu iyileştirir. Bu nedenle, bu tip bir anahtarlama (Şekil 4(d)) tamamen termal bir etki olarak görülmektedir.

Bu nedenle çoğu anahtarlama olayı, hem termal hem de elektrik alan etkilerinin bir sonucudur - aslında, tamamen elektriksel alan kaynaklı bir anahtarlama, anyon esaslı cihazlarda henüz açıkça gösterilmemiştir. Anahtarlama sırasında (ve bununla birlikte gerilim ve akım)

cihazın direnci değiştikçe, çift termal ve elektrik alan etkilerinin nispi katkıları bile dinamik olarak değişmektedir (Yang, Strukov et al. 2012, Yang, Strukov et al. 2013).



şekil 4. Atom hareketini veya yeniden dñzenlemeyi etkilemek için bağımsız olarak veya birlikte çalışan dñrt ana itici gñc vardır: (a) Elektron kinetik enerjisi (alan), (b) Elektriksel potansiyel gradyanı,(c) Tñrlerin konsantrasyon gradyanı ve (d) Sıcaklık gradyanı (Yang, Strukov et al. 2013).

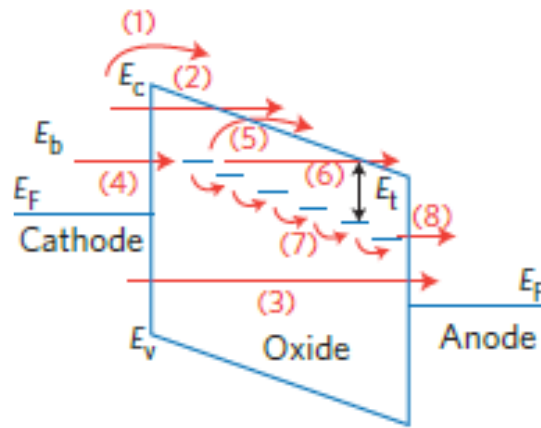
Yñksek bir elektrik alan gradyanı, şekil 4(b)'de gñsterildiđi gibi yñkklñ katkı atomlarını hareket ettirebilir. Yñksek elektrik alanının altındaki yñksek hızlı elektronlar, atomları momentum transferi veya bir Au nanowire'in direncini tersine çevirerek değiştirdiği kanıtlanan “elektron rñzgarı” (şekil 4(a) ilede hareket ettirebilir. Hem elektrik alanı hem de elektron kinetik enerjisi polariteye bağlıdır ve bipolar anahtarlamaya neden olabilir. Joule ısıtmanın rolñ daha karmaşık ve henñz tam olarak anlaşılmamıştır. Joule ısıtmasından gelen yñksek sıcaklıklar kaymayı (şekil 4(b) ve difñzyonu (şekil 4(c) önemli olñde arttırır. Ayrıca, yñksek sıcaklık, yanal olarak yñksek bir sıcaklık gradyanı ùreten iletken kanalın etrafında yerleşiktir. Bir elektrik potansiyel gradyanına veya bir element konsantrasyon gradyanına benzer şekilde, yñksek sıcaklık gradyanının kendisi de atomların net kñtle transferine neden olabilir (şekil 4(d). Sñrñklenme ve elektromigrasyon, katkı atomlarını iletim kanalı boyunca dikey olarak hareket ederken, sıcaklık gradyanı, katkı atomlarının yanal hareketine katkıda bulunabilir. Difñzyon iki şekilde de gerçekleşebilir. ñnkñ element konsantrasyon gradyanları hem dikey (kanal içinde) hem de lateral olarak (kanalın içine ve dışına) bulunur (Yang, Strukov et al. 2012).

Son olarak, belirli bir safsızlık, kusur veya katkı dñzenine sahip her mikroskopik cihaz durumu için, I-V karakteristiği, n-tipi malzemeler için şekil 2.5'de ۆzetlendiđi gibi mevcut elektron iletim mekanizmaları tarafından belirlenir. Bu I–V davranışı uygulamalar için temel

cihaz özelliğidir ve ayrıca anahtarlama mekanizmasının şifresini çözmek için önemli bilgiler sağlar. Cihazlarda olası elektron taşıma yollarının şematik gösterimi.(Chen, Yu et al. 2012)

1. Schottky emisyonu: Engel üzerinden iletim bandına enjekte edilen ve termal olarak aktif edilmiş elektronlar ile gerçekleşir.
2. Fowler–Nordheim tünellemesi: Katottan iletim bandına elektronun tünelleme ile geçişi; genellikle yüksek elektrik alanında ortaya çıkar.
3. Doğrudan tünelleme: Katottan direkt anoda elektronun tünelleme ile geçişi; sadece oksit yeterince ince olduğunda. İzolatör düzensizlik, stokiyometri veya safsızlıkların neden olduğu yerel durumlara (tuzaklar) sahip olduğunda, tuzak yardımcı taşıma, aşağıdaki adımları içeren ek iletme katkıda bulunur:
4. Katottan tuzaklara tünelleme;
5. Tuzaklardan iletim bandına emisyon (Poole-Frenkel emisyonu);
6. Tuzaktan iletim bandına tünelleme;
7. Mott'un yerelleştirilmiş bölgeler arasındaki sıçramasından genişletilmiş durumlar boyunca metalik iletme kadar uzanan, tuzağa kapanma ya da tünel açma;
8. Tuzaklardan anotlara tünelleme.

Şekil 5'de E_F , Fermi enerji seviyesini; E_v , Valans bantı; E_c , iletken bantı; E_b , Schottky engel yüksekliğini; E_t , tuzak bariyer yüksekliğini ifade etmektedir.



Şekil 5. Mevcut elektron iletim mekanizmaları tarafından belirlendiği, I-V karakteristiği, n-tipi malzemeler için (Chen, Yu et al. 2012, Yang, Strukov et al. 2013). E_F , Fermi enerji seviyesi; E_v , Valans bant kenarı; E_c , iletkenlik bant kenarı; E_b , Schottky engel yüksekliği; E_t , tuzak bariyer yüksekliği.

Genel olarak konuşursak, elektrik alanı önemli bir rol oynarsa anahtarlama iki kutuplu olma eğilimindedir, ısı etkiler baskınsa kutupsal değildir. Şekil 3(a) şematik olarak bir elektrik alanı tarafından sürülen bir cihazı göstermektedir. İletim kanalının, arayüz bölgesindeki elektrik alanı (sürüklenme veya elektromigrasyon) altında dikey olarak büyümesi ve geri çekilmesi,

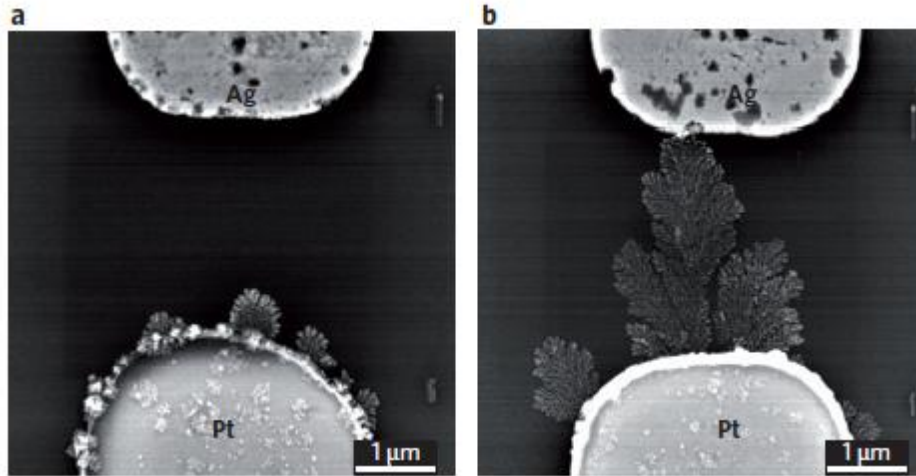
tipik d urumdaki anahtarlama döngüsüne (Şekil 3(a)'da eklenmiş) neden olur, burada doğrultucu I-V eğrisi KAPALI durumda ve simetriktir. Açık durumdaki doğrusal olmayan I-V eğrisi, sırasıyla KAPALI ve AÇIK durumlardaki bir Schottky benzeri engel ve artık tünel engelini yansıtır (Yang, Strukov et al. 2012).

B. Katyon Cihazları

Katyon cihazları Katyon esaslı aygıtlarda genellikle elektrokimyasal metalizasyon belleği, iletken köprüleme RAM, programlanabilir metalizasyon hücreleri veya atomik anahtarlar denir. İlk olarak 1970'lerde rapor edildiler ve 1990'ların sonlarından bu yana hafıza uygulamaları için daha da geliştirildiler. Çoğu durumda, mobil türlerin metalik katyon olduğuna inanılmaktadır. Fiziksel anlamda cihaz yığını, bir elektrot/yalıtkan/elektrot olmak üzere üç tabakalı olan anyon bazlı cihazlara benzerdir (Waser, Dittmann et al. 2009, Valov, Waser et al. 2011, Lu, Jeong et al. 2012).

Katyon esaslı cihazların bir imzası, Cu(Lu, Jeong et al. 2012) , Ag (Jo, Kim et al. 2009) gibi elektrokimyasal olarak aktif bir malzemedan veya bu metallerin bir alaşımından (CuTe) oluşan ve elektrokimyasal aktif özelliği olan (veya katkılı yalıtkan) bir elektrotun bulunmasıdır (Lu, Jeong et al. 2012). Bu cihazlar anyon tabanlı cihazlar olarak bilinir, ancak mobil türleri Ni_{1-x}O cihazları gibi katyon geçiş maddeleri olabilir. Karşıt elektrot genellikle W, Pt, Au, Mo, Co, Cr, Ru, Ir, katkılı poli-Si, TiW veya TaN(Valov, Waser et al. 2011) gibi elektrokimyasal olarak inert bir metalik malzemedir. İzolasyon malzemeleri geleneksel olarak sülfidler (Ag katkılı Ge_xS_x, As₂S₃, Cu₂S, Zn_xCd_{1-x}S), iyodürler (AgI, RbAg₄I₅), selenitler (Ag-katkılı Ge_xSe_y), tellürler (Ge_xTe_y), ternary chalcogenides (Ge-Sb-Te) ve H₂O. Metilsileskudiyoksan, katkılı organik yarıiletkenler, amorf Si, C ve hatta vakum boşlukları gibi bu amaç için başka malzemelerde incelenmiştir. Ta₂O₅, SiO₂, HfO₂, WO₃, MoO_x, ZrO₂, SrTiO₃, TiO₂, CuO_x, ZnO, Al₂O₃, GdO_x ve AlN dahil olmak üzere, daha fazla yalıtıcı oksit veya nitrid kullanılmıştır. Geleneksel elektrolitlerden oksit malzemelere geçmek, anahtarlama gerilimini 0,3 V'dan CMOS çalışma gerilimine yükseltir ve bunları büyük ölçekli kalıcı anahtarlar gibi bazı özel uygulamalar için uygun hale getirir. Tutma, genellikle ucuz ve CMOS uyumlu olan oksitler kullanılarak da geliştirilebilir(Yang, Strukov et al. 2012). Katyon değiştirme mekanizmaları, anyon bazlı cihazlarınkine oldukça benzerdir ve ayrıca Şekil 3.4'deki şemalar ile basitçe tarif edilebilir. Katyon esaslı cihazlarda elektroformasyon, elektrolitte yapısal değişikliklere neden olur ve klavuz olarak devam eden ve klavuz olarak görev yapan nano ölçekli kanalları oluşturur. Sonraki anahtarlama için elektrokimyasal olarak aktif metal atomlarına ev sahipliği yapar(Lu, Jeong et al. 2012). Katyon esaslı anahtarların çoğu, baskın etkinin elektrik alanı olduğunu düşündüren iki kutupludur (Şekil 3(a, b). Şekil 3(c)'de gösterilen tek kutuplu anahtarlama aynı

zamanda Joule ısıtmasının olası bir rolünü ortaya koyan katyon bazlı cihazlarda (Guan, Liu et al. 2008)da gösterilmiştir. Anahtarlama mekanizması, bir Ag/H₂O/Pt cihazı(Guo, Schindler et al. 2007) (Şekil 6) gibi bazı elektrolitler ile nispeten iyi anlaşılmıştır. Elektrot oluşturma veya anahtarlama sırasında, Ag elektrotu üzerindeki pozitif bir yüksek voltaj, elektrot atomlarını Ag⁺ya okside eder ve elektrolit içinde çözünen katyonlar ortaya çıkar. Bu katyonlar, elektrolit boyunca yüksek bir elektrik alanı altında inert elektroda (Pt, katot) sürüklenir; daha sonra elektrokimyasal olarak katoddaki Ag atomlarına indirgenir ve katod elektrodunun yüzeyinde biriktirilir, bu da Ag atomlarının anot (Ag elektrotu) olarak filament (ler) olarak büyümesini sağlar, Ag elektroduna ulaşır ve cihazın yapısını değiştirir, AÇIK durum oluşur. Bu adımlardan herhangi biri, malzeme sistemlerine, özellikle de yalıtım malzemelerine bağlı olarak, tüm anahtarlama olayı için hız sınırlama işlemi olabilir. Ardından sıfırlama anahtarlama için elektrokimyasal olarak inert Pt elektrotuna ters bir voltaj (pozitif) uygulanır, bu da Ag filamentini (şimdiki sanal anot) Ag elektrotu/Ag filamentinin arayüzünden başlayarak anodik olarak çözer ve cihazı KAPAtır. Bu resimde, elektrik alanı tek itici güçtür ve Joule ısıtması, genellikle bu cihazlarda bulunan küçük akım göz önüne alındığında ihmal edilebilir.



Şekil 6. Geleneksel katyon esaslı bir cihazın (elektrokimyasal metalizasyon hafızası) Pt/H₂O/Ag hücre yığını ile değiştirilmesi. a, Cihazın yüksek direnç durumunu daha kısa ve daha küçük Ag dendritlerle gösteren Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü. b, aynı hücrenin, Ag elektrot tarafına pozitif voltaj uygulanarak elde edilen daha uzun ve daha büyük Ag dendritlerle düşük dirençli durumda SEM görüntüsü.(Guo, Schindler et al. 2007, Yang, Strukov et al. 2013)

Örnek olarak, literatürde raporlandığı gibi; Cu katkılı anataz TiO₂ ince filmlerin geliştirilmiş fotokatalitik ve antibakteriyel yeteneği görülmektedir. Hem fotokatalitik hem de antibakteriyel aktivite gösterebilen çok işlevli ince filmler endüstriyel olarak büyük ilgi görmektedir. Aerosol destekli kimyasal buhar biriktirme (AACVD), yüksek oranda fotoaktif ince Cu katkılı anataz TiO₂ filmlerini cam yüzeyler üzerinde biriktirmek için kullanılır. Filmler,

saf anataza göre çok daha gelişmiş fotokatalitik aktivite sergiler ve mükemmel antibakteriyel yetenek gösterir. Geçici absorpsiyon spektroskopisi (TAS), fotoluminesans (PL) ölçümleri ve hibrit yoğunluk fonksiyonel teori hesaplamalarının bir kombinasyonunu kullanarak, Cu katkılı TiO₂ filmlerinin gelişmiş özelliklerine nanoskopik bakış açısı kazandırmak için kullanılır. Bu analiz, anataz kafesindeki ikameli ve arayer Cu arasındaki etkileşimlerin, katkılı numunelerde gözlemlenen uzatılmış eksiton ömürlerini ve gözlenen artmış UV fotoaktivitelerini açıklayabildiğini vurgulanmıştır. AACVD, yüksek oranda fotoaktif ve antimikrobiyal Cu katkılı TiO₂ ince filmlere kolay bir yol sağlar. Deneysel analizlerden, özellikle %5 TiO₂:Cu film, 365 nm ışınlama altında en büyük eksiton ömürlerini, fotokatalitik aktiviteyi (stearik asidin degradasyonunda) ve antibakteriyel aktiviteyi göstermektedir. Hibrit-DFT hesaplamaları kullanılarak bunun, anataz kafesi içindeki ara ve ikame Cu'dan sinerjistik bir etkiye bağlı olduğu gösterilmiştir ve optik iletim ve fotoluminesans deneyleri ile desteklenmektedir. Etkili katkı maddesi seçimi ve konsantrasyon kontrolü, fotokataliz ve antibakteriyel aktivite için gerekli reaksiyonların gerçekleşmesi için yüzeye göç için taşıyıcı ömürleri açısından maksimum verimliliği sağlamanın anahtarıdır (Alotaibi, Williamson et al. 2020).

Ayrıca Ag/Ag:Ta₂O₅/Pt kendinden katkılı memristörler, biyolojik sinapsların Ca²⁺ iyon dinamiklerini eşdeğer şekilde taklit etmek için geliştirilmiştir. Çift kaynaktan gelen iletken filamentlerle, bu memristörler voltaj taramaları altında benzersiz çift anahtarlama davranışı üretti ve darbe uyarıları altında birkaç temel sinaptik davranış sergilemektedir. Deneysel sonuçlar ve nanopartikül dinamik simülasyonlarının her ikisi de, çift kaynaklardan gelen Ag atomlarının, uyarılar altında sinaptik öncesi ve sonrası terminallerde Ca²⁺ dinamiklerini taklit edebileceğini gösterir. Pre- ve post-sinaptik terminallerde Ca²⁺ iyonlarının birikmesi ve ekstrüzyonu, sırasıyla biyolojik sinapslarda kısa ve uzun vadeli plastisitenin (STP ve LTP) başlamasında önemli rol oynar. Bu sinaptik davranışları elektronik cihazlarla taklit etmek, nöromorfik hesaplamaların gerçekleştirilmesine yönelik hayati bir adımı temsil etmektedir. Bununla birlikte, bildirilen sinaptik cihazların çoğu genellikle niteliksel olarak sinaptik davranışların öykünmesine odaklanır; STP ve LTP'deki sinaptik Ca²⁺ iyon dinamiklerinin fiziksel davranışını gerçekten taklit edebilen cihazlar nadiren rapor edilmektedir. (Wang, Zhang et al. 2019).

TiO₂ Yarıiletken

Titanyum dioksit (TiO₂) nanomalzemeleri ve ince filmleri, (foto) kataliz (Yamashita, Harada et al. 2001), ayırma, sensör cihazları (Karunagaran, Uthirakumar et al. 2007), boyalar ve boyaya duyarlı güneş hücreleri (Mane, Lee et al. 2005) gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır [1-4]. TiO₂ nanoparçacıklarının malzeme özellikleri, kristal yapının, nanoparçacık büyüklüğünün ve

morfolojinin bir fonksiyonudur ve bu nedenle, sentez yöntemine büyük ölçüde bağlıdır. TiO_2 üç farklı yapıda bulunur: anataz, brookite ve rutil. Külçe malzeme olarak rutil kararlı fazdır; bununla birlikte TiO_2 için çözeltili fazı hazırlama yöntemleri genellikle anataz yapısını desteklemektedir (Reyes-Coronado, Rodríguez-Gattorno et al. 2008). Bu gözlemler iki ana etkiye bağlanmaktadır: yüzey enerjisi ve öncü kimyası. Çok küçük partikül boyutlarında, yüzey enerjisi toplam enerjinin önemli bir parçasıdır ve anatazın yüzey enerjisinin rutil ve brookitlerden daha düşük olduğu bulunmuştur. Yüzey enerjisi hususları, anataz nanoparçacıklarının rutile dönüştüğü yaklaşık 30 nm'lik bir çaprazlama boyutunun gözlemini doğru bir şekilde tarif eder.

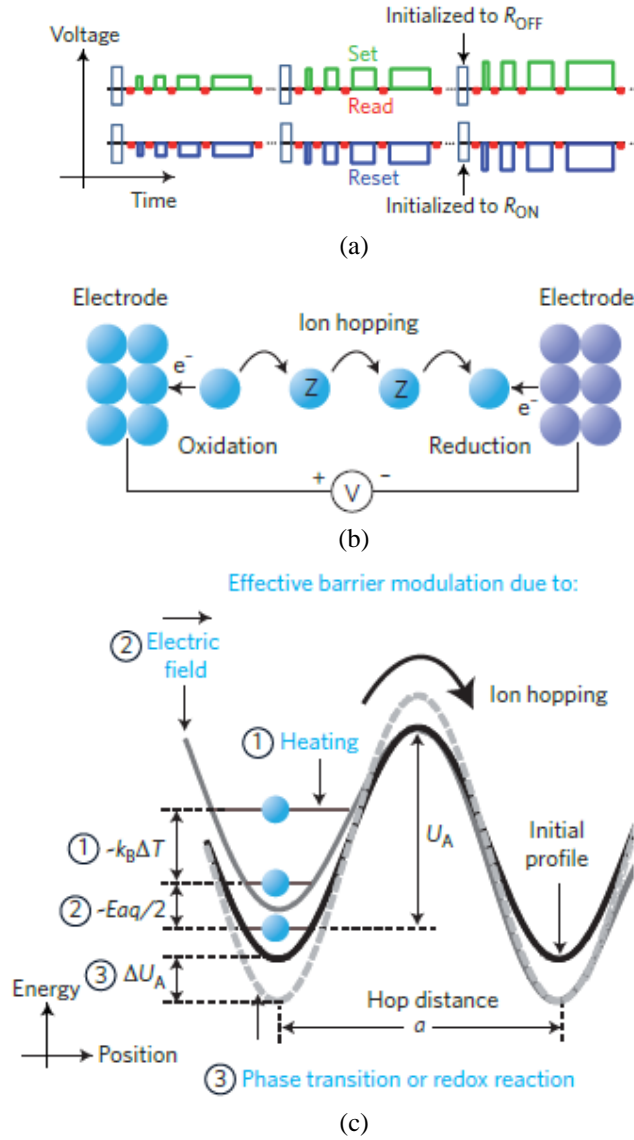
TiO_{2-x} cihazlarında Doğrusal Olmayan Anahtarlama Dinamiği

Anahtarlama dinamiği, direnç anahtarlamaının doğası hakkında çok şey gösterir ve bu nedenle ayrıntılı bir ilgiyi hak eder. Örneğin, Şekil 9(a), TiO_{2-x} cihazlarında (Alibart, Hoskins et al. 2012) dinamiklerin değişimi için tipik deneysel verileri göstermektedir. Özellikle, uzun süre boyunca bile olsa, uygulanan küçük ön gerilimler için memristör durumunda bir değişiklik olmaz. Öte yandan, sonraki artan bias voltaj durumunun daha da artmasıyla birlikte aniden (potansiyel olarak-süper exponensiyel) değişmektedir. Memristif aygıtlar için iyi tanımlanmış veya "ani" bir eşik geriliminde anahtarlama voltajı olmadığını biliyoruz.

Oksijen boşluğu konsantrasyon profilinin modülasyonuna dayanan TiO_{2-x} esaslı memristif cihazlar için, bu gibi anahtarlama dinamikleri doğrusal olmayan iyonik taşınım (Jo, Kim et al. 2009, Strukov and Williams 2009, Zhirnov, Meade et al. 2011) açıklanmaktadır (Şekil 7.b). Katılardaki boşluk hareketi, termal olarak aktive olan oksijen iyonlarının sekmesi yoluyla gerçekleştirilir ve kurucu iyonların net potansiyelinde sekme ile tahminen yaklaştırılabilir (Şekil (2.7)c). (Böyle bir model, iyonik katılar için en uygun olanıdır, ancak aynı zamanda, bazı düzeltmelerle karıştırılmış iyonik-kovalent ve tamamen kovalent katılara, örneğin elektron-elektron etkileşimlerine uygulanabilir). Sıçrama hızı ve dolayısıyla iyonik sapma hızı ve akımı, üstel olarak uygulanan elektrik alanına ve lokal sıcaklığa, normal şartlar altında, kafes potansiyel enerjisinin dış elektrik alanı $E < 10^6$ Vcm^{-1} ile deformasyona, tipik olarak iyon sekmesi U_A için aktivasyon enerjisinden çok daha azdır (pratik durumlar için $U_A > 1$ eV), böylece iyon sürüklenmesini tanımlamak için iyon hızı $v = \mu E$ (burada μ iyon mobilitesidir) için bilinen bir doğrusal yaklaşım kullanılır.

Hafızalı cihazlar farklı bir rejimde çalışır: çok daha büyük elektrik alanları $E = V/d \gg 10^6$ Vcm^{-1} nano ölçekli film kalınlıkları ile tutarlı d ve birkaç volt uygulanan bias V potansiyeli üstel olarak iyon sürüklenmesine neden olur. Bu durum $v = \mu E_0 \exp [E/E_0]$ ifade edilir, burada E_0 bir atomun karakteristik bir alanıdır (Strukov and Williams 2009). Joule ısıtma, iyonik sapmayı ve difüzyonu üstel olarak artırır ve uygulanan dinamiğe anahtarlama dinamiğinin yüksek dereceden üstel bağımlılığı, uygulanan voltajın kendisine (ve dolayısıyla harcanan güç ve sıcaklığın) aşırı lineer

olmayan bağımlılığından dolayı gerçekleştirilebilir (Pickett, Strukov et al. 2009, Menzel, Waters et al. 2011, Ielmini, Nardi et al. 2012).



Şekil 7. Bir anyon (TiO_{2-x}) cihazı için tipik anahtarlama dinamikleri, değişken darbe süresi ve genliğe sahip bir voltaj darbe gerilimi (a) ile karakterize edilir, cihaz başlangıçta KAPALI (AÇIK) duruma ayarlanır ve ardından sürekli AÇIK (KAPALI) duruma getirilir, (sabit genlikli ve üstel olarak artan süreli voltaj darbeleri ile) (Strukov and Williams 2009). Bu tür dinamikler, iyon taşınmasının (b) elektrik alanına ve/veya yerel sıcaklığa (c) üstel bir bağımlılığa atfedilebilir Doğrusal olmayan dinamikler için diğer mekanizmalar, katyon bazlı cihazlar için elektrot/katılal elektrolit arayüzünde (b) meydana gelen ve/veya aktivasyon enerjisini etkileyen faz geçişleri için üstel olarak geliştirilmiş bir redoks reaksiyonundan (c) kaynaklanmaktadır. U_A , iyon sıçraması için aktivasyon enerjisidir, E elektrik alanıdır, q temel yüküdür ve k_B Boltzmann sabitidir (Yang, Strukov et al. 2012, Yang, Strukov et al. 2013).

Benzerlik ihtiva eden ancak lineer olmayan anahtarlama dinamikleri, katyon bazlı hafıza cihazlarında gözlenir, ancak anahtarlama dinamiklerinin mekanizmalarının dinamikleri farklı olabilir. İyonların sıçramasına ek olarak, aktif elektrot iyonunun hareketi iki arayüzde iki redoks reaksiyonunu, yani elektron transferlerini içerir (Şekil 7(b)). Bu azalma, genellikle Butler-Volmer denklemi ile tarif edilen elektriksel alana (Şekil 7(c)) doğal bir expotansiyeye

bağımlılıkla birlikte, geleneksel elektrolitlerle oranı sınırlayan bir işlemdir. Amorf-Si gibi zayıf iyon iletkenlerine dayanan katyon cihazlarında yapılan son deneyler, bazı durumlarda toplu taşınımın aynı zamanda hız sınırlayıcı bir işlem olabileceğini düşündürmektedir (Yang, Strukov et al. 2012).

İyonik taşınmadaki doğrusal olmayanlık, aynı anda daha hızlı anahtarlama hızları ve memristif cihazlarda daha uzun süre durumu tutmayı gerçekleştirmek için çok önemlidir. Tutulma süresi, iyon difüzyonunun bir termodinamik denge iyonik profiline geri dönmesi ile belirlenir. Dahili devrelerde dahili elektrik alanları ve Joule ısıtması veya memristif devrelerde termal karışma nedeniyle yüksek sıcaklıklar göz önüne alındığında tutma süreleri daha kısa olabilir (Strukov and Williams 2009). Ek olarak, aktivasyon enerjisi iyon hareketini kimyasal reaksiyonla takip ettiğinde veya örneğin TiO_{2-x} (Şekil 7(c))'teki bir Magnéli faza geçirdiğinde, tutmayı iyileştirebilecek bir düzeltmeye ihtiyaç duyabilir. Bu analizin önemli bir gözlemi, hız ve tutmanın genellikle birbirlerine karşı işlem gören özelliklerin olmasıdır. İyon sıçraması veya redoks reaksiyonu için daha küçük bir aktivasyon enerjisine sahip cihazların tasarlanması, anahtarlama hızını artıracak ancak tutma süresini de azaltacaktır.

Yüksek stres koşulları (elektrik alanları ve/veya yüksek sıcaklıklar) doğrusal olmayan iyonik taşınma için çok önemli görünmektedir, ancak bunlar hafıza cihazların diğer performans özelliklerine zarar verebilir. Örneğin, elektrot eritme, yalıtım matrisine nüfuz etme ve cihazın kalıcı olarak kısa devre yapması, memristörlerin anahtarlama dayanıklılığını sınırlayan temel arıza mekanizmalarının bazıları olarak tanımlanmıştır. Açıkça, olumsuzluk oluşturan bu mekanizmaları ve diğerleri, örneğin, elektrotlarda elektromigrasyon ve elektron hapsi bazlı oksit parçalanması, yüksek stres koşullarında (exponentially) daha da etkinleşir. Ayrıca, iyon taşınımındaki güçlü doğrusal olmayan anahtarlama dinamiğinde daha büyük dağılımlara yol açabilir. Bu nedenle, bellek aygıtlarındaki dayanıklılığı ve varyasyonları etkilemeyen doğrusal olmayan iyon taşıma mekanizmalarının belirlenmesi ve mühendisliği bu nedenle önemli bir hedeftir.

TiO₂ tabanlı Yarıiletken Memristör ve Direnç Anahtarlama Çalışmaları

Bu bölümde, saf olmayan ve katkı oksit eklenmiş örnek memristör cihazlarını, makalelerde ve eserlerde anlatılanlara göre özellikleri incelenmektedir.

(Ag/TiO₂:Ag/Pt) Yapısının Memristif Davranışı

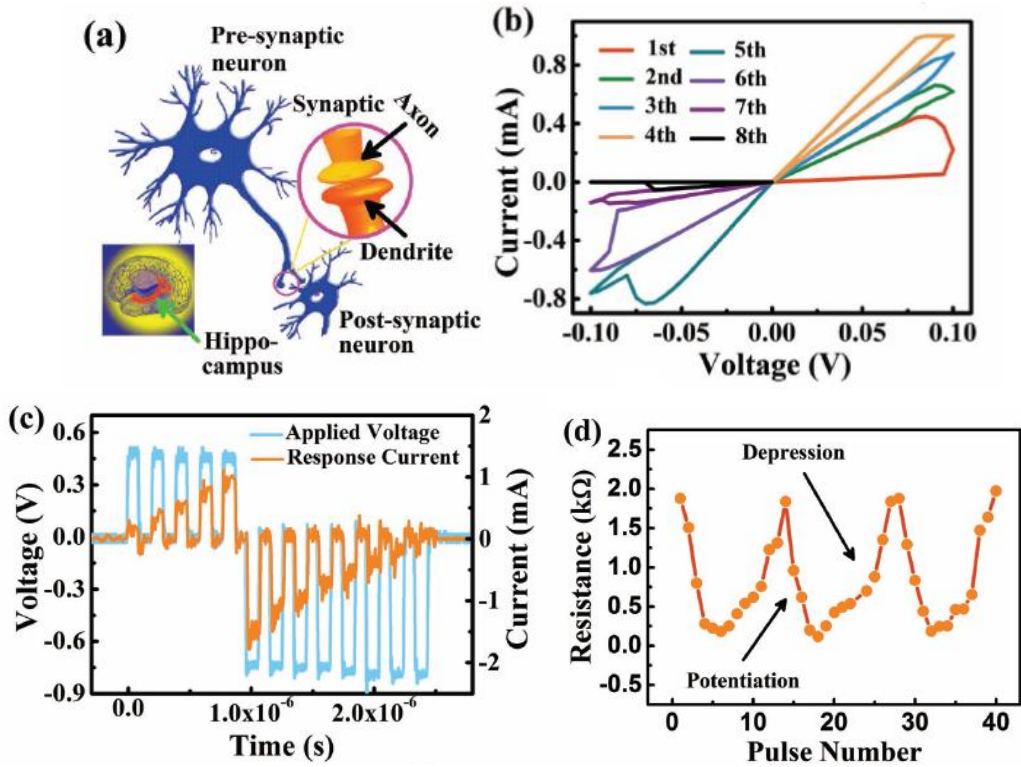
Geleneksel sayısal bilgisayarlar, hesaplamaadaki komutların getirilmesi, kodunun çözülmesi ve yürütülmesi gibi karmaşık süreçler nedeniyle von Neumann darboğazından muzdariptir. Bu zorluğun üstesinden gelmek için yeni bilgi işlem mimarileri oluşturmak çok önemlidir. Biyolojik

beyinler, içsel depolama ve hesaplama füzyonu sayesinde karmaşık görevlerin üstesinden etkili bir şekilde gelebilir. Sinaptik ağırlıkları uyarlayarak biyosinaps işlevini taklit etmek için kullanılan nöromorfik elektronik sinaps, yüksek verimli beyin kaynaklı hesaplama sistemi oluşturma potansiyeline sahiptir. Halihazırda, cihaz iletkenliğinin, içinden yük veya akıyı kontrol ederek kademeli olarak modüle edilebildiği iki terminalli memristör, depolama ve hesaplamayı gerçekleştirmek için yaygın olarak yapay bir sinaps olarak önerilmiştir. Orta malzemelerin veya elektrot yapılarının tasarımının bu hedefi gerçekleştirmenin etkili bir yolu olduğuna şüphe yoktur. Pt/SiO_xN_y ile difüzyon Ag'in oksit memristörleri: Ag/Pt yapısı, biyosinapsın Ca²⁺ veya Na⁺ dinamiklerini taklit edebilir. Dahası, çift yönlü analog RRAM, daha karmaşık derin sinir ağlarını çalıştırmak için uygundur. Cihaz çift yönlü analog anahtarlama davranışına sahip olduğundan, ilk iletkenlik dağılımının ne olduğu önemli değildir ve her ikisi de yakınsamayı başarır. Buna ek olarak, birçok memristör cihazda iletim, genişliği birkaç milisaniyeden birkaç yüz mikrosaniyeye değişen darbe katarları tarafından ani zamanlamaya bağlı plastiklik (STDP) öğrenme kuralları için modüle edilir, bunun da ötesinde ultra hızlı nöromorfik çipler geliştirmek için zararlıdır, von Neumann mimarisi. Bu nedenle, yeni memristör cihazının geliştirilmesi, öğrenme ve hesaplama hızını artırmak için son derece gereklidir.(Yan, Zhao et al. 2018)

Ag esaslı nano boyuttaki yığıntıları, fabrikasyon sürecinde birlikte sıçratma yoluyla TiO₂ filmlerinde (TiO₂:Ag kompozit filmler olarak adlandırılır) gradyan olarak birleştirilir. Bu kompozit filmleri kullanarak, Ag/TiO₂:Ag/Pt cihazı üretilerek ve iletimin sırasıyla hem pozitif hem de negatif darbe dizileri altında kademeli olarak ayarlanabileceği gösterilebilmektedir. Sonuçlar, biyosinaps fonksiyonları görev bilinciyle taklit etmek için güvenilir "analog" anahtarlama davranışlarını elde etmek için faydalıdır. Ayrıca, kısa süreli bellekten (STM) uzun süreli belleğe (LTM) geçiş, uzun süreli güçlendirme (LTP) ve depresyon (LTD), STDP ve eşleştirilmiş nabız kolaylaştırma gibi biyosinapsın öğrenme ve bellek işlevleri (PPF), bu tür bir memristör cihazda başarıyla gerçekleştirilmiştir. STDP öğrenme kuralları için uygulanan darbe genişliği, daha hızlı öğrenme ve hesaplamayı gerçekleştirmeyi kolaylaştıran birkaç yüz nanosaniyedir. Bu tür memristör, sinirsel özellikleri ile pikojoule enerji tüketimi seviyesinde çalıştırılabilir. İletim modülasyonu, biyosinapsdaki Ca²⁺ veya Na⁺ akış ve ekstrüzyon dinamiklerine benzer olan, Ag⁺ göçü ve TiO₂ ortamında yeniden bir araya getirilmesinin neden olduğu Ag nano yığıntı boşluğunun varyasyonu ile ilgilidir.(Yan, Zhao et al. 2018)

Şekil 8(a), akson (sinaps öncesi) ve dendrit (sinaps sonrası) arasındaki sinaptik plastisite modülasyonunun şematik bir resmini gösterir. İnsan beyninin hipokampusu (kırmızıyla vurgulanmıştır), hafıza ve öğrenmeden sorumlu olan Şekil 8(a)'nın ekinde gösterilmektedir. Bir biyolojik sinaps, Şekil 8(a)'nın büyütülmüş kısmında gösterilmiş olan pre- ve post-sinaptik

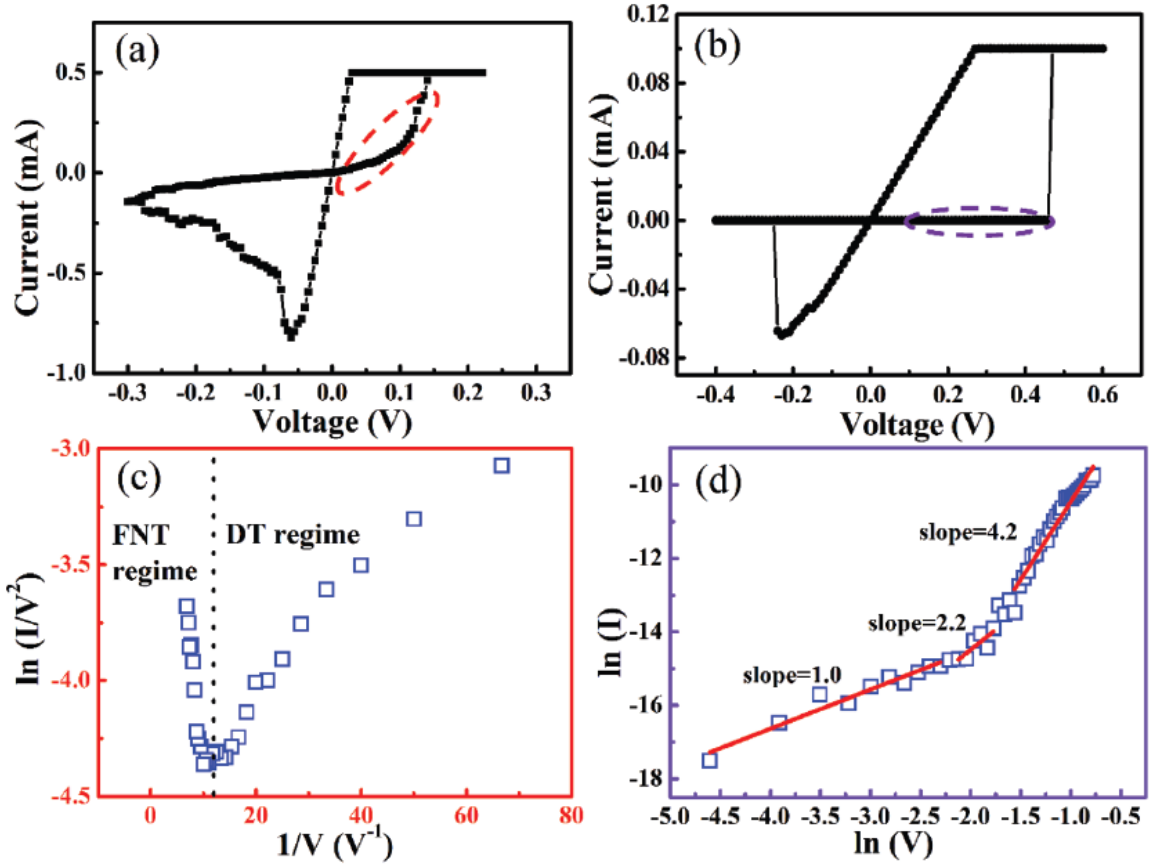
nöronları içerir. Biyolojik sinaps, giriş darbeleri alındığında preneuron tarafından Ca^{2+} veya Na^{2+} iyonlarını serbest bırakarak etkinliğini değiştirir. Burada, voltaj darbeleri altında Ag iyonlarının göçü yoluyla iletkenliği yapay olarak modüle etmek için, içinde Ag nanoküpleri katkılı metal oksit TiO_2 bulunan cihazı elektronik sinaps ortamı benzetilerek oluşturulmuştur. Şekil 8(b), I-V eğrilerinin pozitif 1.-4. ve negatif 5. – 8. döngülerde gösterildiği gibi, biyolojik sinaps olarak iletimin belirgin aşağı-yukarı ve yukarı-aşağı evrimini göstermektedir. Açıkça ki, pozitif (negatif) voltaj taramaları sırasında iletkenliğin sürekli arttığı (azaldığı), bu da hücrenin direncinin DC voltaj süpürme modu ile iyi bir şekilde modüle edilebilmesine neden olur. Ve hatırlamakta fayda var ki, her bir sonraki taramada I-V eğrisinin eğimi, memristör cihazı için tipik bir özellik olan önceki taramanın kaldığı yerden devam etmektedir (Yan, Zhao et al. 2018).



Şekil 8. (Ag/TiO₂: Ag/Pt) Memristörün davranışı. (a) Akson (sinaps öncesi) ve dendrit (sinaps sonrası) arasındaki sinaptik esneklik modülasyonunun şematik gösterimi. (b) Biyolojik sinaps olarak iletimin açıkça yukarı ve aşağı evrimi, I-V eğrilerinin pozitif ve negatif kısımlarında gösterilmektedir. (c) Darbe katarı modu ile iletimin modülasyonu. Güçlendiren darbe genliği 0.5 V'tur. Bastırıcı darbe genliği -0.8 V'dir. Tüm darbe genişlikleri ve aralıkları 100 ns'de sabitlenmiştir. (d) İletkenlik modülasyonunun tekrarlanan özellikleri. İletkenliğin artması ve azalması, pozitif ve negatif darbe dizilerini değiştirerek tekrar tekrar iyi bir şekilde elde edilebilir (Yan, Zhao et al. 2018).

Cihazdaki başarılı iletim modülasyonunu daha da doğrulamak için, Şekil 8(c)'de gösterildiği gibi iletimi ayarlamak için darbe modu kullanılmıştır. Darbe katarlarının uygulanan voltajı ve karşılık gelen akım yanıtı, sırasıyla Şekil 8(c)'de mavi ve turuncu çizgilerle gösterilmiştir. Güçlendirici darbe genliği 0.5 V ve bastırıcı darbe genliği -0.8 V'dur. Tüm darbe genişlikleri ve aralıkları, 100 ns'lik nanosaniye zaman ölçeğinde sabitlenmiştir. Açıkça ki,

cihazın iletimi, pozitif veya negatif voltajdan bağımsız olarak iyi bir şekilde ayarlanabilir, bu da sinaptik ağırlık modülasyonunun, kuvvetlendirici veya baskılayıcı bir uyarıcıya yanıt olduğunu gösterir. Ayrıca memristör hücrenin iletimi, diğer birçok elektronik sinapstan daha hızlı olan nanosaniye zaman ölçeğine sahip darbe genliği kullanılarak ayarlanabilir. Aynı pozitif ve negatif voltaj darbelerinin dizileriyle, cihazımızın iletkenliği, Şekil 8(d)'de gösterildiği gibi tekrar tekrar ayarlanabilir (Yan, Zhao et al. 2018).



Şekil 9. Sırasıyla Ag/TiO₂:Ag/Pt ve Ag/(katkısız)-TiO₂/Pt cihazının iletim mekanizmalarının analizi. a) Ag/TiO₂:Ag/Pt cihazı ve b) Ag/(katkısız)-TiO₂/Pt cihazının karakteristik I–V ilişkisi. c) (a) 'daki kırmızının I–V eğrisi tünelleme mekanizması ile açıklanır. Sırasıyla düşük ve yüksek elektrik alan bölgesi için doğrudan tünelleme (DT) ve FN tünellemesine karşılık gelen iki bölüme ayrılabilir. d) İletim mekanizması, (b) 'deki mor kısımdaki I–V eğrilerinin fit sonuçlarına göre Ag/(katkısız)TiO₂/Pt cihazı için SCLC'ye karşılık gelir (Yan, Zhao et al. 2018).

İletim mekanizmaları, I–V özelliklerine uydurularak fiziksel mekanizmaları anlamak için her zaman dikkate alınmıştır. İletim mekanizmasını net bir şekilde açıklamak için Ag/(katkısız)TiO₂/Pt yapıları da üretildi. Açık ki, Şekil 3b'de gösterildiği gibi saf TiO₂ tabanlı cihazda net anlık akım mevcuttur. Ag/(katkısız)TiO₂/Pt'nin fit sonuçları, yük taşıma davranışının, üç bölümden oluşan klasik tuzak kontrollü uzay yükü ile sınırlı iletim (SCLC) ile tutarlı olduğunu göstermektedir: Ohmik bölge (I/V), (*Child's law region*) bölgesi (I/V²) ve basamak formunda akım artış bölgesi Şekil 3d'de gösterildiği gibi. Bununla birlikte, Şekil 9(a)'da gösterildiği gibi Ag/TiO₂:Ag/Pt cihazlarının I–V ilişkisi, Şekil (9)'te gösterildiği gibi

HRS'deki I-V bölge verilerinin $1/V$ 'sine karşı $\ln(I/V^2)$ olarak tanımlandı(c). Fit sonuçları doğrusal davranışları gösterir ve grafiklerde iki bölgeye ayrılabilir, yani iletim davranışları F-N tünelleme iletim modeli ve doğrudan tünelleme ile iyi tanımlanmıştır. Bu nedenle, iki örneğin iletim mekanizması tamamen farklıdır. Ancak, iyonik akımın neden olduğu daha yüksek beslem aralığında biraz kayar (Yan, Zhao et al. 2018).

Nöromorfik Bilgi İşlem İçin Eşdeğer Sinaptik İyon Dinamiği İle Kendi Kendine Katkılanmış Memristörler (Ag/Ag:Ta₂O₅/Pt)

Daha önce bahsedildiği gibi, beyindeki sinir sistemlerinin çalışma prensiplerinden esinlenen nöromorfik hesaplama, şu anda gelişmekte olan bir hesaplama paradigması olarak kabul edilmektedir. Veri konumlarında hesaplamının gerçekleştirilmesine izin veren ve böylece von Neumann bloğunun üstesinden gelen temel bir von Neumann dışı şemadır. Nöromorfik hesaplama sistemlerinin başarısı, yapay sinapsların geliştirilmesini gerektirir. Nöromorfik mühendislikte, tamamlayıcı metal oksit yarıiletken (CMOS) devrelerine dayanan yapay sinapslar karmaşıktır ve genellikle yüksek güç tüketimi gerektirir. Memristör tabanlı sinapslar, faz değişim sinapsları, ferroelektrik sinapslar, 2D malzeme sinapsları ve diğer yapay sinapslar dahil olmak üzere önceki çalışmalarda birçok yeni cihazın sinaps işlevlerini gösterdiği bildirilmiştir. Bu cihazlar arasında, iki terminalli memristörler, üç boyutlu ölçeklenebilirlik, nispeten düşük güç tüketimi ve geleneksel CMOS devre uygulamaları ile uyumluluk avantajlarını sunar; bu nedenle bu sinaps cihazları arasında en çekici adaydır. Ayrıca memristörler, yüksek yoğunluklu sinir ağları oluşturmak için memristör sinaps cihazlarıyla bir araya gelebilen yapay nöron cihazları olarak da görev yapabilir. Bununla birlikte, sinaptik davranışların memristörler tarafından taklit edilmesi şu anda kalitatif gösterim seviyesinde (elektrik tepkisi) yoğunlaşmıştır ve Ca²⁺ iyon dinamikleri gibi sinapsların önemli hücre altı özelliklerinin yakalanmasına izin vermez. Bu niteliksel öykünme basit ve tekrarlanabilir olmasına rağmen, fiziksel davranışı gerçek sinapslarınkinden önemli ölçüde farklıdır ve bu nedenle istenen sinaptik fonksiyonların sadakatini ve çeşitliliğini sınırlar. Son zamanlarda, sinaptik Ca²⁺ iyon dinamiklerini taklit edebilen, sinaptik davranışların doğrudan bir öykünmesini gösterebilen aktif zihinsel yayılma dinamiklerine sahip memristörler geliştirildi. Ayrıca yapay nosiseptörler ve nöronlar gibi bazı çekici biyolojik sistemler de gösterildi (Wang, Zhang et al. 2019).

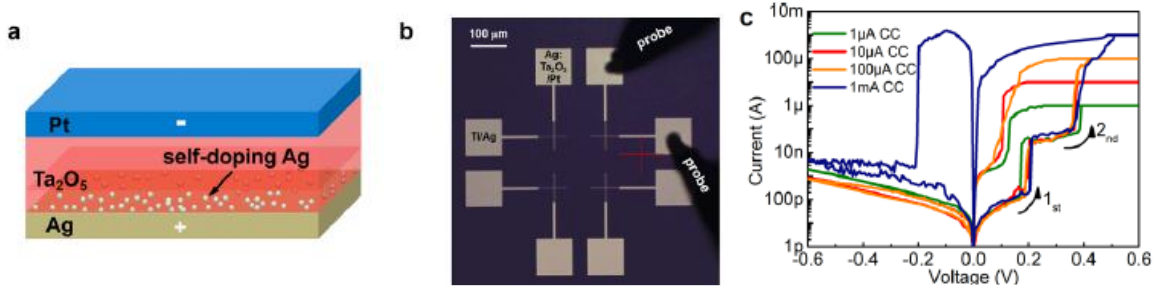
Nörobiyoloji çalışmaları, sinapslarda STP ve LTP oluşumunun, sırasıyla sinaptik öncesi ve sonrası terminallerdeki Ca²⁺ iyonlarının dinamikleri ile önemli ölçüde ilişkili olduğunu göstermektedir. Presinaptik terminallerdeki Ca²⁺ iyonlarının akışı, sinaptik bağlantının güçlenmesine neden olabilir ve bunların ekstrüzyonu, bağlantının kendiliğinden bozulmasına

yol açar. Bununla birlikte, sinaptik sonrası terminallerde Ca^{2+} iyonlarının akışı, sinaps bağlantılarının uzun vadeli değişiminin oluşumunda önemli bir rol oynar. Uçucu yayıcı cihazlar, düşük enerji tüketimiyle oldukça iyi bir eşik değiştirme özelliğine sahiptir; bununla birlikte, bu cihazlar esas olarak, STP ile ilgili olan sinaptik öncesi terminallerde Ca^{2+} iyonlarının emülasyonuna odaklanır. Dolayısıyla, kalıcı memristörler olmadan LTP'yi taklit etmek zordur. Tek bir Ca^{2+} iyon öykünücü kaynağı kullanan kalıcı olmayan ve kalıcı olan davranışlara sahip diğer cihazlar, biyolojik sinapstan farklı olan pre- ve post-sinaptik terminallerdeki Ca^{2+} iyonlarını ayırt edemezler. Alt hücresele Ca^{2+} iyon dinamiklerine eşdeğer olan benzer fiziksel davranışa sahip bir cihaz, sinaptik ağırlıkta kendi kendini güncelleme ve insan beyni gibi otonom hesaplama potansiyelinin yanı sıra bazı yeni sinaptik fonksiyonların öykünmesini ima eden sinaptik fonksiyonların gelişmiş öykünmesini sağlayabilir. İyonik dinamikler tarafından belirlenir ve gelecekte keşfedilmesi beklenmektedir. Bu nedenle nöromorfik hesaplamada geniş uygulamaları olacaktır (Wang, Zhang et al. 2019).

Çift anahtarlamalı katman yapısı, metalik filamentlerle birleştirilmiş faz dönüşümü, metalik filamentlerle birleştirilmiş iyonik ve çok aşamalı metal-yalıtkan geçiş gibi önceki çalışmalarda bildirilen çift anahtarlamalı memristör mekanizmalarının aksine, memristörlerimizdeki çift anahtarlama davranışı belirlenir. Ag/Ag:Ta₂O₅/Pt cihazı, yüksek biyo-uygunluk seviyelerine sahip sinapsların işlevlerini taklit etmek için kendi kendine katkılama yapan bir memristördür. Auger elektron spektroskopisi (AES) analizi, bazı Ag atomlarının, yalıtkan Ta₂O₅'e katkılanabileceğini göstermektedir. Fabrikasyon sırasında katman ve kendi kendine katkılama fenomeni olarak kabul edilebilir. Harici bir voltajın varlığında, bu Ag atomları ilk önce bir katıhal elektrokimyasal reaksiyonu ve ilk geçişe neden olan difüzyon süreci yoluyla zayıf iletken bir filaman oluşturur. Bu zayıf filament, harici voltajın yokluğunda kendiliğinden kopabilir, bu da iletkenlik bozulmasına yol açar ve STP'deki presinaptik Ca^{2+} iyon dinamiklerine benzer. Öte yandan, daha yüksek bir voltaj altında, Ag elektrodundan gelen Ag atomları, mevcut filamanı güçlendirebilir veya hatta ek filamentler oluşturarak ikinci anahtarlama neden olabilir. Bu güçlü filamentler, uzun süreler boyunca veya hatta kalıcı olarak korunabilir ve bu nedenle LTP'deki sinaptik sonrası Ca^{2+} iyon dinamiklerini taklit edebilir. Kendinden katkılı kaynaktan ve Ag elektrot kaynağından gelen Ag atomlarının bu dinamik özellikleri, biyolojik sinapslardaki ön ve son terminallerin Ca^{2+} iyon davranışlarına işlevsel olarak eşdeğer olabilir (Wang, Zhang et al. 2019).

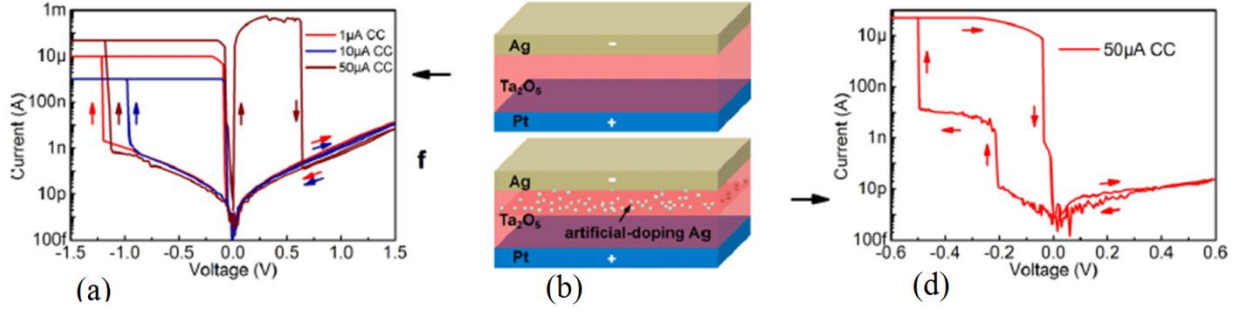
Uygun voltaj (uyarıcıları) altında, kendi kendine katkılı memristörümüz, STP ve LTP arasındaki geçişin sinaps işlevlerini, eşleştirilmiş nabız kolaylaştırma (PPF), post-tetanik potansiyalizasyon (PTP) ve (*SPIKE RATE*)veya anlık hızına bağlı plastisite (SRDP) taklit

edebilir. Nöromorfik bilgi işlem uygulamaları için, cihazımıza dayanan bir STP'den LTP'ye geçiş katmanı içeren bir sınır ağı tanıtıldı ve değerlendirildi.



Şekil 10. (a) Ag/Ag:Ta₂O₅/Pt kendi kendine katkılı cihazının enine kesit görünümünü gösteren şematik diyagram. (b) Cihazın iki ölçüm probu ile optik görüntüsü. (c) Farklı CC'lerle voltaj taramaları sırasında cihazın I–V özellikleri. Her pozitif voltaj taramasını, aynı (c) de negatif bir tarama izlemektedir (Wang, Zhang et al. 2019).

Ag/Ag:Ta₂O₅/Pt kendinden katkılı memristörün enine kesitini gösteren şematik bir diyagram Şekil (10). a'da gösterilmektedir. Cihazın optik mikroskop görüntüsü Şekil 10.b'de gösterilmektedir. Cihaz bağlantı alanı $4 \mu\text{m}^2$ 'dir. Cihazın I–V özellikleri, Ag alt elektroda voltaj taramaları uygulanarak ölçülürken, Pt üst elektrot topraklanmıştır. El değmemiş cihaz yüksek direnç durumundadır (HRS). Şekil (10). c'de gösterildiği gibi, 0'dan 0.6 V'a ve ardından tekrar 0 V'a bir pozitif voltaj taraması sırasında, cihaz, anahtarlama işlemi sırasında açıkça iki ani akım sıçraması göstermektedir. Cihazı kalıcı bir arızadan korumak için tarama sırasında kasıtlı olarak 1 mA'lık bir akım sınırlaması (CC) uygulanmıştır. Gerilim $\sim 0,2$ V'a ulaştığında, ilk anahtarlama olayı meydana gelir ve akım aniden $-0,1$ 'den -30 nA'ya sıçrar. Cihaz HRS'den orta direnç durumuna (MRS) geçer. Daha sonra akım, ikinci anahtarlama olayı 0.39 V'da meydana gelene kadar sorunsuz bir şekilde artar ve burada akım aniden $\sim 0,1$ 'den ~ 100 μA 'ya sıçramaktadır. Cihaz burada HRS'den düşük direnç durumuna (LRS) değişir. İkinci anahtarlama olayından sonra, gerilim arttıkça akım daha az keskin bir şekilde artar. Bu çift anahtarlama davranışı, SET işlemlerinde (cihazın HRS'den LRS'ye değiştiği süreç) yalnızca bir anahtarlama olayına sahip rapor edilen tipik Ag/metal oksit bazlı memristörlerden farklıdır. Kendi kendine doping yapan üyelerimizin bir şekillendirme süreci gerektirmediği de unutulmamalıdır. Pozitif taramadan sonra, 0 ila $-0,6$ V arasında bir negatif süpürme ve ardından tekrar 0 V'a uygulanmıştır. Akım, $\sim -0,2$ V'ta aniden ~ 2 nA'ya düşmüş olup, bu da cihazın LRS'den HRS'ye (RESET işlemi) geçtiğini göstermektedir.

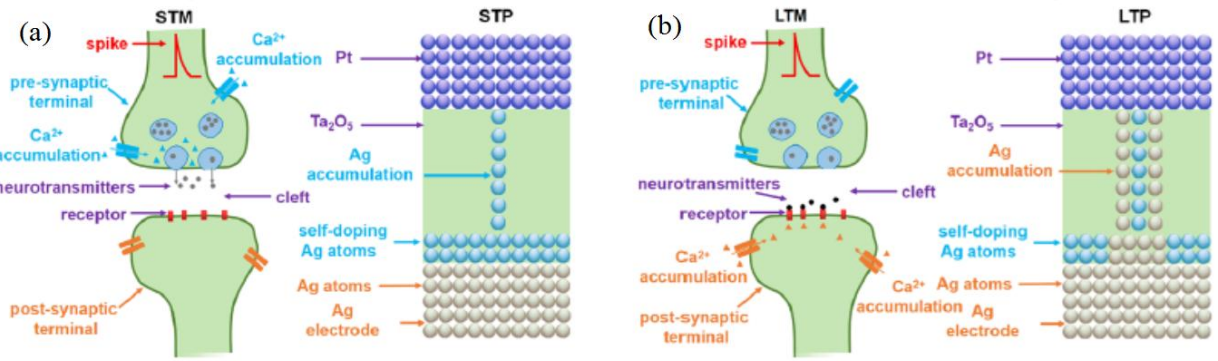


Şekil 11. (a) Farklı CC'lerle voltaj taramaları sırasında geleneksel Pt/Ta₂O₅/Ag cihazının I–V özellikleri. (b, c) Sırasıyla geleneksel Pt/Ta₂O₅/Ag cihaz yapısının ve Pt/Ta₂O₅/Ag:TaO_x/Ag yapay Ag-katkılı cihaz yapısının enine kesit görünümelerini gösteren şematik diyagramlar. (g) Pt/Ta₂O₅/Ag:TaO_x/Ag yapay Ag-katkılanmış cihazın I–V özellikleri. Negatif voltaj taramasını, aynı CC'de (d, g) pozitif bir tarama izlemektedir (Wang, Zhang et al. 2019).

Şekil 10(a)'da gösterildiği gibi, Pt/Ta₂O₅/Ag cihazının (Şekil 11(b)) I–V özellikleri ölçülmüştür, burada cihazın Ta₂O₅ katman biriktirme parametreleri Şekil 10'daki cihaz ile aynıdır. Ag'den kaçınmak için üretim sırasında kendi kendine katkılama için üst elektrot olarak Ag ve alt elektrot olarak Pt kullanılmıştır. Ölçümler sırasında, Pt alt elektroda voltaj taraması uygulanırken, Ag üst elektrodu topraklanmıştır. SET sürecinde, negatif voltaj taraması sırasında meydana gelen yalnızca bir anahtarlama olayı meydana gelir. Anahtarlamanın eşik voltajı -1,2 V'tur ve bu, kendi kendine katkılı memristörlerinkinden açıkça daha yüksektir ve cihazın kalıcı olmayan ve kalıcı olan davranışlar arasındaki eşik CC eşiği, kendi kendine katkılama yapan memristörlerinkinden daha düşüktür. CC değerleri 1 ve 10 μA olan negatif taramalarda, cihaz kendiliğinden HRS'ye dönebilir. Buna karşılık, 50 μA'lık CC ile, SET işleminde kalıcı hale gelir ve sonraki pozitif tarama sırasında ~0,7 V'de bir SIFIRLAMA işlemi gerçekleştiyi rapor edilmektedir. Bu özellikler, kendi kendine katkılama yapan yapılardan önemli ölçüde farklıdır. Bunun nedeni, Pt/Ta₂O₅/Ag cihazlarında kalın boş Ta₂O₅ tabakası üzerinde filaman oluşumunun Ag katkılanmış cihazlara göre daha zor olmasıdır; bu nedenle, eşik voltajı daha yüksektir (-1,2 V). Bu arada, bu kalın boş Ta₂O₅ katmanı aynı zamanda Pt/Ta₂O₅/Ag cihazının bir Ag-katkılama cihazından daha güçlü ve daha kararlı filamentler oluşturmasına neden olur ve bu da kalıcı ve kalıcı olmayan davranışlar arasında daha küçük bir eşik CC'ye yol açar. Pt/Ta₂O₅/Ag cihazındaki çift anahtarlama davranışını yeniden oluşturmak için, bir birlikte püskürtme yöntemiyle Ta₂O₅ katmanı ile Ag katmanı arasına yapay Ag katkılı bir TaO_x katmanı eklenmiştir. Cihaz yapısını kendinden katkılı memristörün yapısına daha benzer hale getirmek için, Ta₂O₅ katman kalınlığı azaltılmış. Şekil 11(c)'de gösterildiği gibi, 50 μA'lık CC altında negatif voltaj taraması sırasında bir çift anahtarlama olayı meydana geldi. İlk anahtarlama olayı -0.2 V'de meydana gelmekte olup, -0.5 V'de ikinci bir anahtarlama olayı meydana gelir, bu da kendi kendine katkılı memristörlerin davranışına benzemektedir.

Ardından, pozitif taraftaki müteakip voltaj taraması sırasında (negatif taramadan sonra ~10 ms aralık), cihaz HRS'de kalır ve bu, cihazın 10 ms içinde LRS'den HRS'ye gevşediğini gösterir.

Pt/Ta₂O₅/Ag cihazının anahtarlama olayları, Pt/Ta₂O₅/Ag:TaO_x/Ag yapay Ag-katkılanmış cihazın ikinci anahtarlama olayı ve kendi kendine katkılanmış cihazlarının tümü, Ag elektrot, anahtarlama özellikleri farklıdır. Yapay katkılanmış cihazın (-0,5 V) ve kendi kendine katkılanmış cihazın (0,4 V) ikinci anahtarlama olaylarının eşik voltajı, Pt/Ta₂O₅/Ag cihazınınkinden (-1,2 V) daha küçüktür. Ta₂O₅ katmanındaki katkılı Ag atomları ile, yapay katkılanmış cihazı ve kendi kendine katkılanmış cihaz ilk önce zayıf bir iletkenlik filamentini oluşturabilir ve bu da ilk anahtarlama olayını tetikler. Bu zayıf filament ile, Ag elektrodu, ikinci anahtarlama olayını Pt/Ta₂O₅/Ag cihazından daha kolay bir şekilde indükleyebilir, daha sonra filamentler öncekinden daha kalın bir boş Ta₂O₅ katmanında oluşturulmasını gerekir.



Şekil 12. (h, i) Biyolojik sinapsı kendi kendine katkılanmış memristörleri ile karşılaştıran sırasıyla STP ve LTP sinaptik öykümlerinin şematik gösterimi (Wang, Zhang et al. 2019).

Yukarıda açıklanan sonuçlardan, kendi kendini katkılayan örnek yapılarda anahtarlama mekanizmasının aşağıdaki gibi tanımlanabileceği sonucuna varılabilir. Elektrik alanı mevcudiyetinde, Ag kendi kendine katkılı atomlar başlangıçta Ag⁺ 'ya oksitlenebilir ve daha sonra elektrik alan kuvveti Ag nano partiküllerinin karşı elektroda geçişini sağlar. Daha sonra, bir indirgeme reaksiyonu meydana geldikten sonra Ta₂O₅ katmanında geçici bir Ag filamanı oluştururlar ve bu da ilk anahtarlama olayına yol açar. Bununla birlikte, oluşan filaman bu aşamada kararsızdır ve elektrik alanı kaldırıldığında, filaman kendiliğinden kopmaktadır. Bunun aksine, yüksek voltaj uygulaması altında, önemli sayıda Ag atomu Ag elektrodundan Ta₂O₅ katmanına yayılır ve bu da bir (veya birkaç) güçlü kararlı filament (ler) oluşumuna yol açar. Bu kararlı filament (ler) ile, cihaz daha sonra LRS içindedir ve cihaz iletkenliği yavaşça azalır, böylece uçucu olmayan kalıcı özelliğin elde edilmesine izin verir. Bu anahtarlama mekanizması, kısa süreli bellek (STM) ve uzun süreli bellek (LTM) için sinaptik Ca²⁺ iyonlarının dinamik sürecine önemli ölçüde benzer. Biyolojik sinapslarda, Ca²⁺ konsantrasyonunun dinamik dengesi sinaptik plastisitede önemli roller oynar. STM için sinaps

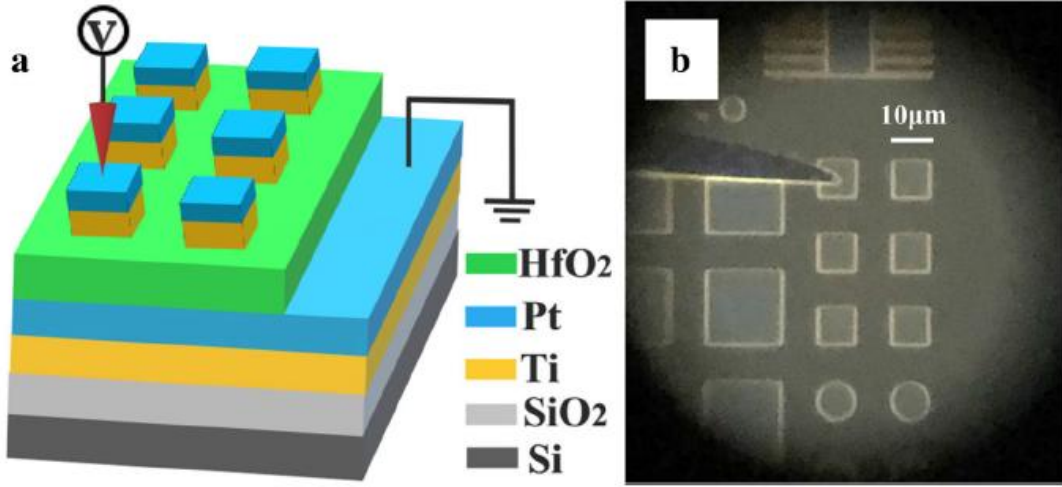
plastisitesi, ön sinapslarda Ca^{2+} ve nörotransmitterlerin dinamikleri tarafından indüklenir (Şekil 12(a)).

Kendinden katkılı memristörler için, kendi kendine katkılı Ag atomlarının dinamikleri ve birleştirilmiş iletken filamentler, sırasıyla sinaptik öncesi Ca^{2+} ve nörotransmitterlerinkine benzer. Zayıf bir dış uyarının uygulanması üzerine, elektrik alan, kendinden katkılı Ag atomlarını sinaptik öncesi Ca^{2+} akış sürecine benzer olan saf Ta_2O_5 katmanına yönlendirir. Ardından, biriken Ag atomları bir filaman oluşturur ve nörotransmitterlerin sinaptik öncesi aktivasyon fonksiyonuna benzer şekilde cihaz iletkenliğinin artmasına yol açar. Bu arada, bu iletkenlik artışı, sinaptik membran potansiyeli artışına benzer. Harici uyarıcı kaldırıldığında, biriken Ag atomları, presinaptik Ca^{2+} ekstrüzyon işlemine benzer şekilde arayüz enerjisi veya Gibbs–Thomson etkisi ile dağılır. Bu arada, Ag filamentleri kendiliğinden kopar ve bu, sinaptik yarıktan bir nörotransmitterin kendiliğinden iyileşme sürecine benzer. Cihaz iletkenliği, bazal seviye sinaptik membran potansiyeline karşılık gelen düşük bir duruma döner. LTM'ye gelince, sinaptik plastisite, postsinapslarda Ca^{2+} ve NMDA reseptörünün dinamikleri tarafından indüklenir (Şekil 12(b)). Post-sinaptik terminalin voltaj kapılı kalsiyum kanalları, harici uyarın tarafından aktive edildiğinde sinaptik terminal Ca^{2+} akışı meydana geldi. Bu Ca^{2+} yükselmesi daha fazla NMDA reseptörünü aktive eder, bu reseptörler daha sonra nörotransmitterlerle uzun süre bağlanabilir ve böylece LTM'yi indükler. Kendi kendine katkılama yapan memristörler için, Ag elektrodundan ve birleştirilmiş iletken filamentlerden gelen Ag atomlarının dinamikleri, sırasıyla sinaptik sonrası Ca^{2+} ve nörotransmitterlerinkine benzer. Güçlü bir harici uyarının uygulanması üzerine, elektrik alan Ag atomlarını Ag elektrodundan sinaptik sonrası Ca^{2+} akış sürecine benzer olan saf Ta_2O_5 katmanına yönlendirir. Bu Ag atomları, güçlü ve kararlı bir filaman oluşturmak için nihayet kendi kendine katkılı Ag tabakasından gelenlerle birleşir ve cihaz iletkenliğinin uzun süre artmasına neden olur; bu, nörotransmitterler ve NMDA reseptörleri arasındaki uzun vadeli bağın sinaptik sonrası aktivasyon fonksiyonuna benzer(Wang, Zhang et al. 2019).

Al-Katkılı HfO_2 İnce Filme Dayalı Çok Seviyeli Memristör

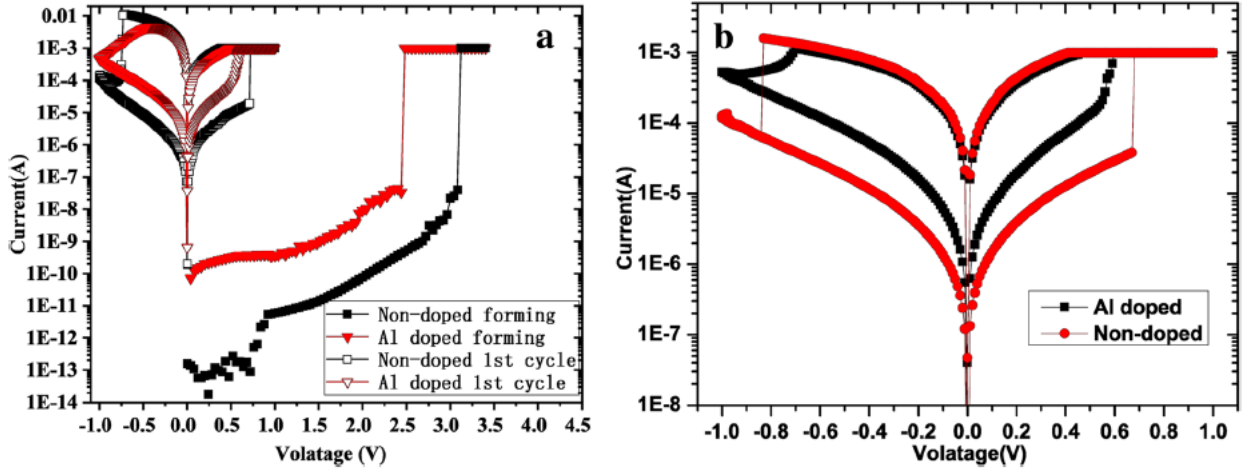
Kalıcı bellek (NVM), nesnelerin interneti de dahil olmak üzere yeni nesil sayısal teknolojilerde çok önemli bir rol oynayacaktır. Özellikle HfO_2 bazlı metal oksit memristörler, basit yapısı, yüksek entegrasyonu, hızlı çalışma hızı, düşük güç tüketimi ve gelişmiş (tamamlayıcı metal oksit silisyum) CMOS teknolojileri ile yüksek uyumluluğu nedeniyle birçok araştırmacı tarafından tercih edilmiştir. Bu çalışmada (Wu, Liu et al. 2019), 20 seviyeli bir kararlı direnç durumu Al katkılı HfO_2 bazlı memristörün durumu sunulmaktadır. Döngü

dayanıklılığı, veri saklama süresi ve direnç oranı sırasıyla 10^3 , $>10^4$ s ve $>10'$ 'dan büyüktür (Wu, Liu et al. 2019).



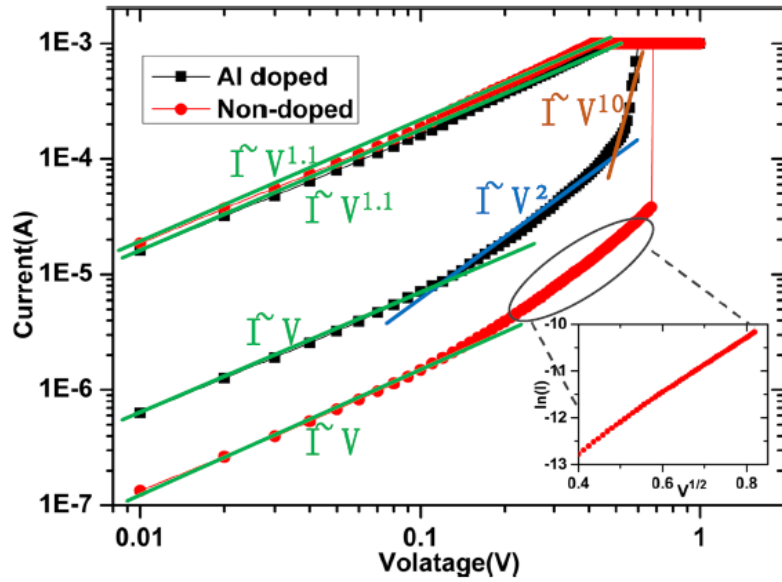
Şekil 13. Cihazların yapısı. (a) Memristörlerin 3 boyutlu modeli (b) Cihazların optik mikroskop görüntüsü (Wu, Liu et al. 2019).

Ti/Al: HfO₂/Pt cihazı Şekil 1a'da gösterildiği gibi imal edilmiştir. Aktif hücre alanı, kare şeklindeki Ti üst elektrotu (TE) ile tanımlandı. Bir silisyum altlık üzerine doğru akım (DC) püskürtme yoluyla 20 nm'lik bir Ti adhezyon katman biriktirilmiş, ardından bir alt elektrot (BE) olarak 100 nm'lik bir Pt film kaplanmış. 20 nm Al katkılı HfO₂ fonksiyonel katmanı, Hf öncüsü olarak MeCp₂HfMe (OMe) (HfD-04 olarak gösterilir) ve oksijen kaynağı olarak H₂O ile 300 °C'de atomik katman biriktirme (ALD) reaktöründe kaplanmıştır. [25]. Öncü maddeler, yüksek saflıkta N₂ (>%99.999) ile reaktör odasına taşınmış. Al-katkılı filmler, Al kaynağı olarak trimetilalüminyum (TMA) ve oksijen kaynağı olarak H₂O ile her 8 HfO₂ döngüsünde bir Al₂O₃ döngüsü biriktirilerek elde edilmiştir. %6,2'lik Al atomik konsantrasyonu, Thermo Fisher'dan bir Theta 300 XPS sistemi üzerinde X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile tespit edildiği rapor edilmektedir. TE olarak 50 nm Ti film ve kaplama katmanı olarak 100 nm Pt DC püskürtme ile biriktirilmiş. Cihazlar, TE'nin optik litografi ve *lift-off* işlemi ile modellenmesiyle elde edilir. Şekil 13(b), cihazların optik görüntüsüdür. 5μm×5μm ile 500μm×500μm arasında değişen farklı alanlara sahip cihazlar hazırlanmış (Wu, Liu et al. 2019).



Şekil 14. Cihazların I/V özellikleri. (a) Biçimlendirme süreci ve ilk döngü. (b) Tipik ayarlama/sıfırlama süreci (Wu, Liu et al. 2019).

Tüm elektriksel ölçümler için Ti TE, beslenmiş ve Pt BE toprak seviyesinde tutulmuştur. DC taramalar, bir kaynak/ölçüm birimine sahip bir B1500A parametre analizörü kullanılarak gerçekleştirilmiş ve ayrıca bir dalga formu üretici / hızlı ölçüm birimi ile darbe elektriksel ölçümlerinde kullanılmış. Tüm cihazlar, gerekli bir elektrik şekillendirme işleminden önce yüksek direnç durumunu (HRS) göstermektedir. Şekil 14(a), $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ alanlı Al katkılı ve katkısız cihazların şekillendirme özelliklerini göstermektedir. Katkısız cihazın başlangıç direnci ve şekillendirme voltajı daha büyüktür. Katkılı olmayan cihazın düşük voltaj bölgesindeki salınımlar, ampermetrenin ölçüm sınırında olmasındadır. Şekillendirme aşamasından sonraki sıfırlama işlemi, Şekil 14 (a)'da gösterildiği gibi bir negatif voltaj uygulanarak motive edilir ve ardından ilk ayar süreci motive edilir. Sıfırlamanın voltaj genliği arttıkça, her iki cihazın akımı, sınırlı şekillendirme akımından daha büyük bir maksimuma çıkar ve sonra azalır. Her iki cihazın HRS akımları, aynı voltajdaki başlangıç durumundan birkaç sıra daha büyüktür. Sıfırlamadan sonra hala tamamen eritilemeyen iletken bir filaman olduğunu öne sürülmektedir. Şekil 14 (b)'deki tipik ayar/sıfırlama I–V eğrileri, bu iki cihazın her iki topolojisinin de bipolar çalışma modu olduğunu göstermektedir. Al katkılanmış cihazının anahtarlama oranı ve ayar/sıfırlama voltajı, katkısız cihazdan daha küçüktür, ancak direnç durumu dönüştürme işlemi daha naziktir ve çok değerlikli bir depolama cihazı olarak uygundur (Wu, Liu et al. 2019).

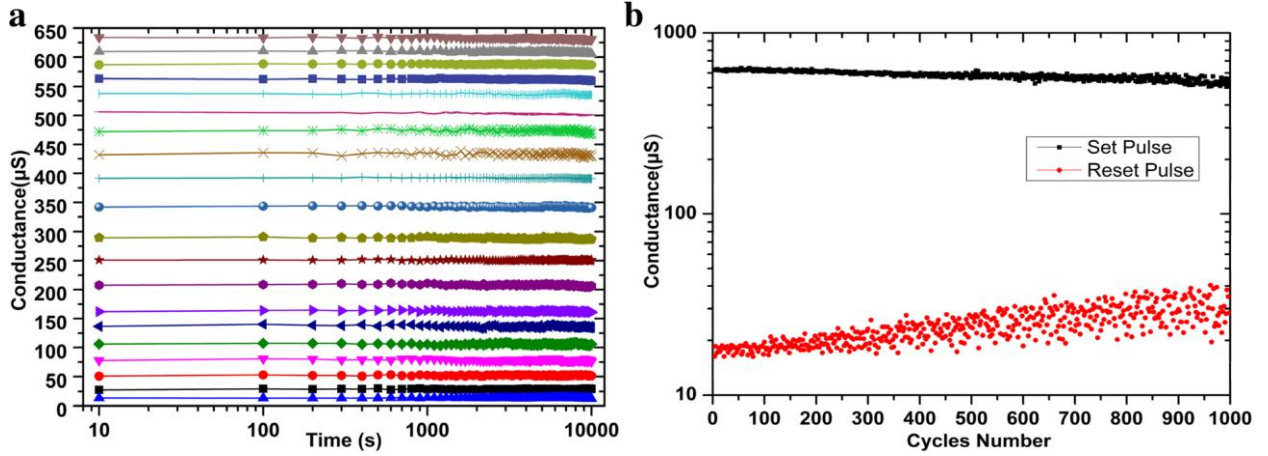


Şekil 15. Log-Log skalada SET işleminin eğri uyumu (Wu, Liu et al. 2019).

Cihazların anahtarlama mekanizmalarını açıklığa kavuşturmak için, I–V eğrileri Şekil 15'te çift logaritmik ölçekte yeniden çizilmiştir. Her iki tür cihaz için, düşük dirençli eğri, iletken filamentlerin oluşumunu gösteren doğrusal bir Ohmik davranış sergilemektedir. Bununla birlikte, bu iki tür cihaz arasında yüksek direnç eğrileri oldukça farklıdır. Katkılı cihaz, üç bölgeden oluşur: Omik bölge ($I \propto V$), *child's law* bölgesi ($I \propto V^2$) ve tuzağın tipik I–V karakteristiğine uygun olan dik akım artış bölgesi - kontrollü alan şarjı sınırlı akımı (SCLC). Katkılı olmayan cihazın yüksek direnç eğrisi iki bölgeden oluşur: düşük voltaj bölgesinde Ohmik iletim ($I \propto V$) ve yüksek voltaj bölgesinde $\ln I \propto V^{1/2}$ 'nin doğrusal uyumu (ek Şekil 15), Schottky emisyon mekanizmasını teyit etmektedir.

Yukarıdaki özelliklere göre memristörlerin mikroskobik mekanizmaları şu şekilde özetlenmiştir. Katkısız cihazlar için, titanyum elektroda uygulanan pozitif voltaj arttıkça, HfO_2 'de daha fazla oksijen iyonu üretilir ve titanyum elektroda doğru hareket ederek titanyum oksit üretir. Aynı zamanda, oksijen boşlukları platin elektrot ile HfO_2 arasındaki arayüzde birikerek kademeli olarak iletken filamentler oluşturur. Bu nedenle gerilim ile birlikte akım kademeli olarak artar. Oksijen boşluğu iletken filamentler TE ve BE'yi bağladığında cihazlar LRS durumunu alır. Titanyum elektrot negatif bir voltajla tatbik edilirken, oksijen iyonları HfO_2/Pt arayüzünde oksijen boşlukları ile birleşerek daha düşük oksijen boşluk konsantrasyonuna ve daha yüksek Schottky bariyerine yol açar. Sıfırlama voltajına ulaşıldığında, iletken filaman bozulur ve cihaz HRS'ye değiştirilir. Al-katkılı cihazlar için, Al atomları Hf-Al-O oluşturmak için HfO_2 yapısına bağlanır ve sonuçta daha zayıf ve daha kolay Hf-O bağları oluşur. Oksijen boşluğunun oluşum enerjisi azalır. Bu nedenle, katkılanmış

aygıtlar daha küçük bir dirence ve daha düşük bir geçiş voltajına sahiptir. Katkısız filmlerde, oksijen boşlukları tane sınırları boyunca birikme eğilimindedir. Sonuç olarak, iletken filamentler az ve kalındır. Cihazların direnci, iletken filamanların iletimi ve kırılmasıyla büyük ölçüde değişir. Katkılı filmlerde, katkılama atomlarının yakınında kolayca oksijen boşlukları oluşur. İnce filmdeki büyük miktardaki katkının homojen dağılımı, iletken filamentlerin oksijen boşlukları tarafından daha kontrol edilebilir hale getirilmesini sağlar. Bu nedenle birden fazla direnç değeri elde etmek daha kolaydır (Wu, Liu et al. 2019).



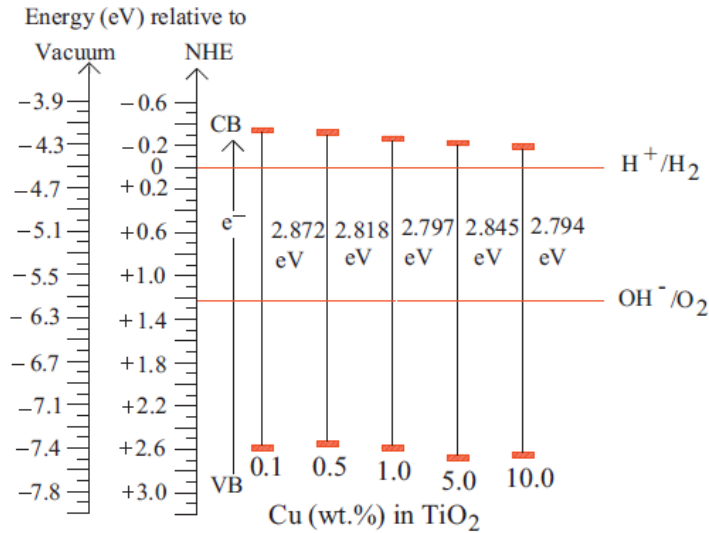
Şekil 16. Cihazların güvenilirlik testleri. (a) Ayarlama/sıfırlama darbe işlemlerinden sonra veri tutma özellikleri.(b) Darbe işlemlerini ayarlama / sıfırlama için dayanıklılık¹ şekillerin eğrileri (Wu, Liu et al. 2019).

Cihazların veri saklamasını test etmek için, 20 cihaz bir dizi farklı direnç değerine ayarlanır / sıfırlanır ve 85 °C'de bir ısıtma işlemine tabi tutulmuş. Direnç değerleri her 100 saniyede 0,1 V gerilim ile ölçülmüş. Şekil 16(a)'dan, cihazların direncinin 10⁴ saniye sonra sabit kaldığı görülebilir. Cihazın döngü güvenilirliğini test etmek için, 1.8 V/500 µs set darbesi ve -1.8 V/500 µs reset darbesi ile set ve reset işlemleri tekrarlanmıştır. 10³ döngüden sonra, cihazın anahtarlama oranı Şekil 8b'de hala 10'dan büyük olduğu görülmektedir (Wu, Liu et al. 2019).

Cu katkılı TiO₂ (Cu, ağırlıkça% 0-50) Tozları ve İnce Filmler, Sırasıyla Homojen Birlikte Çökeltme Yöntemi ve sol-jel Daldırma Kaplama Tekniği

Cu katkılı TiO₂ (Cu = ağırlıkça% 0-50) tozları ve ince filmler sırasıyla homojen bir birlikte çökeltme yöntemi ve sol-jel daldırma kaplama tekniği ile hazırlanmıştır ve 400-800°C'de işleminden geçirilmiştir. Daha sonra çeşitli karakterizasyon tekniklerini takip ederek derinlemesine incelenerek rapor edilmiştir. Karakterizasyon sonuçları, 550°C'de oluşan saf TiO₂ tozunun rutil fazda olduğunu, 550°C'de oluşan ağırlıkça % 0.1-10 Cu katkılı TiO₂ tozlarının

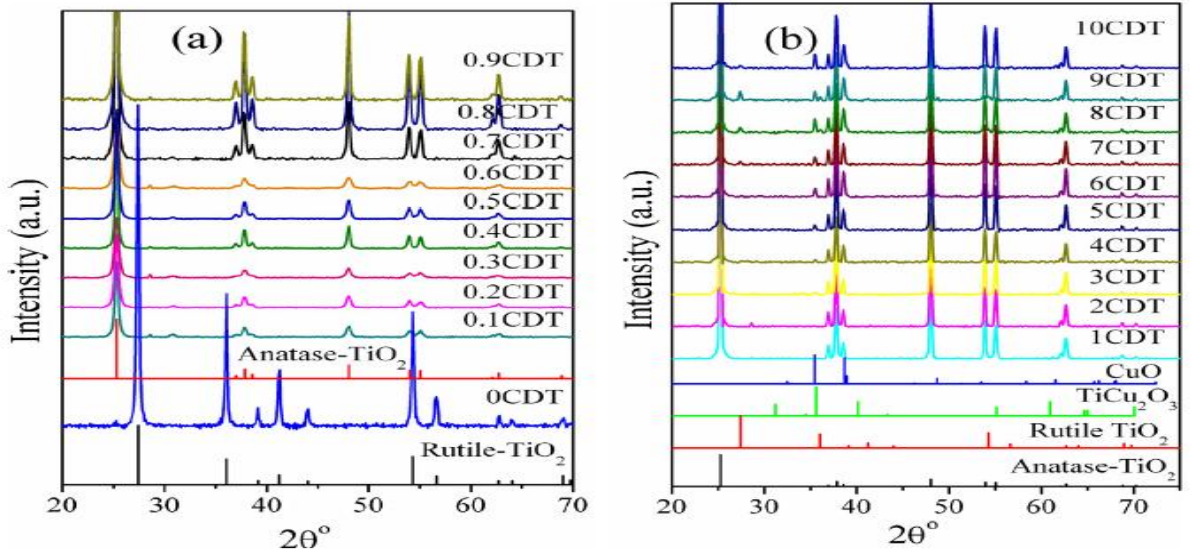
esas olarak anataz fazında olduğunu göstermektedir. Bu ikinci tozlar, düşük bant aralıklı enerjilere (3.247-3.265 eV) ve su oksidasyon reaksiyonuna yatkın düz bant potansiyellerine sahiptir. 550°C'de oluşturulan ağırlıkça %0.5 Cu katkılı TiO₂thin film, incelenen çeşitli tozlar arasında n-tipi yarıiletken davranış ve önemli ölçüde foto iletkenlik sergilemiştir (Ganesh, Kumar et al. 2014).



Şekil 17. 6 saat ve 550°C'de oluşan Cu-katkılı TiO₂ (ağırlıkça %0.1, 0.5, 1, 5 ve %10) tozlarının bant kenarlarının elektrokimyasal potansiyelleri pH 7'de 6 saat (Ganesh, Kumar et al. 2014).

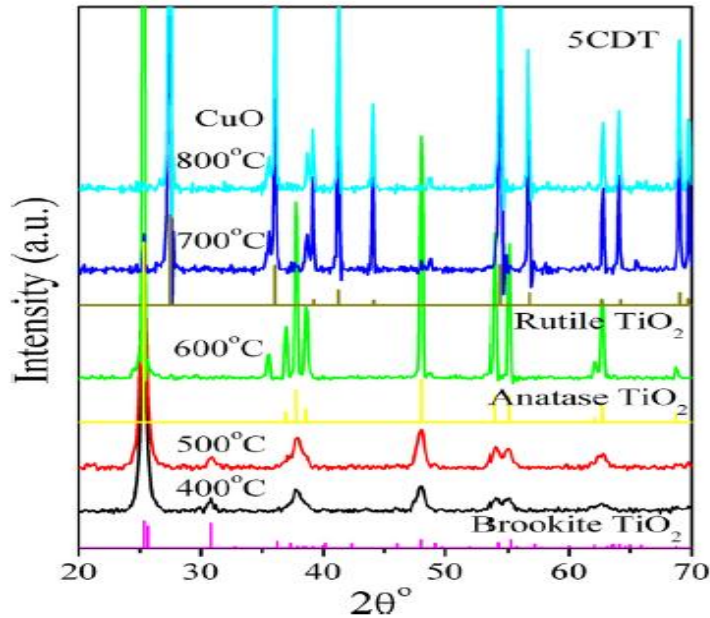
0.1CDT, 0.5CDT, 1CDT, 5CDT ve 10CDT tozları için sırasıyla 2.5553, 2.5248, 2.5569, 2.6462 ve 2.6247 V (NHE'ye karşı) potansiyel değerleri pH 7'de belirlenmiştir (Şekil 17). Bant potansiyeli ve bant aralığı enerji değerleri, hazırlanan bu CDT tozlarının PEC hücrelerinde su oksidasyon reaksiyonları gerçekleştirilebileceği varsayılmıştır.

Homojen çöktürme yöntemiyle oluşturulan ve 550°C'de 6 saat süreyle kalsine edilen farklı miktarlarda CDT tozlarının toz XRD modelleri Şekil 18'de sunulmuştur. TiCl₄'ten elde edilen 0CDT tozu saf rutil TiO₂ fazındadır (Şekil 18(a) TiO₂'de Cu katkılama konsantrasyonunun ağırlıkça %0'dan %0.1'e yükselmesiyle rutilden anataza bir faz dönüşümü görülmektedir. Katkılama konsantrasyonu ağırlıkça %0.1'den %2'ye yükselirken, anataz fazından dolayı çizgilerin yoğunluğunda kademeli bir artış olduğu görülmektedir. Anataz fazından dolayı çizgilerin yoğunluğundaki artışa ek olarak, CuO oluşumuna atfedilen d = 35.406, 38.735 ve 48.752 °'lerde küçük piklere sahip yeni bir fazın varlığı görülebilir (tenorit, syn) (Şekil 18(b)),



Şekil 18. (a) 0CDT ila 0.9CDT ve (b) 1CDT ila 10CDT tozlarının 6 saat boyunca 550°C'de oluşturulmuş ve Rutil TiO₂'nin XRD modelleri; anataz TiO₂; TiCu₂O₃; CuO (Ganesh, Kumar et al. 2014).

Cu katkı konsantrasyonunun ağırlıkça, %2'nin üzerine çıktığında bu durum gözükmemektedir. Bu sonraki konsantrasyon, anataz TiO₂ ve CuO fazlarından kaynaklanan hatlara ek olarak ağırlıkça %2'den %7'ye çıkarıldığında rutil TiO₂ fazından kaynaklanan yeni bir dizi hattın tezahürü görülür.



Şekil 19. 400-800°C'de 6 saat süreyle oluşturulmuş 5CDT tozunun XRD desenleri. Rutil TiO₂; anataz TiO₂; brookiteTiO₂ aşaması (Ganesh, Kumar et al. 2014).

Cu-katkılama konsantrasyonunun, anataz TiO₂, rutil TiO₂ ve CuO fazlarından kaynaklanan hatlara ek olarak ağırlıkça %7'den %10'a yükselmesi üzerine, $2\theta = 31.258, 35.688,$

40.146 ve 60.998'de küçük piklerle yeni fazın varlığı $TiCu_2O_3$ bileşiğinin oluşumuna atfedilir. Şekil 19'da 6 saat boyunca farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş 5CDT tozunun XRD ölçümlerini göstermektedir. Bu şekilden, 5CDT tozunun, hem 400 hem de 500°C'de kalsine edildiğinde, zayıf kristalli brookit TiO_2 fazında olduğu görülebilir. Kalsinasyon sıcaklığında 500 °C'den 600 °C'ye yükseldiğinde, brookite TiO_2 'den anataz TiO_2 'ye bir faz dönüşümü, CuO nedeniyle XRD hatlarının varlığıyla birlikte görülebilir. Kalsinasyon sıcaklığı 600'den 700 °C'ye ve yukarısına yükseltildiğinde, anataz TiO_2 'den rutile TiO_2 'ye başka bir faz dönüşümü ve CuO'ya bağlı olarak çizgilerin yoğunluğunda bir artış kaydedilmiştir. 400 ve 500'de kalsinasyondan sonra 5CDT tozunun ortalama kristalit boyutu C'nin sırasıyla 10,8 ve 12,94 nm olduğu tahmin edilmektedir. Bu sonuçlar, 5CDT tozundaki brookite TiO_2 fazının sadece 500 °C'lik bir kalsinasyon sıcaklığına kadar stabil olduğunu ve kireçlenme sıcaklığı 500 °C'nin üzerine çıktığında, bu brookite TiO_2 'nin anataz TiO_2 'ye dönüşüme uğradığını göstermektedir. Cu'nun (0.72°A) Ti (0.68°A) ile karşılaştırılabilir iyonik yarıçaplarının, Cu ile katkılama ve 500 °C'nin üzerinde kalsinasyondan sonra meta-kararlı brookit ve anataz TiO_2 fazlarını stabilize etmekten sorumlu olduğu bildirilmiştir (Ganesh, Kumar et al. 2014).

Cu-Katkılanmış TiO_2 : Görünür Işık Destekli Fotokatalitik Antimikrobiyal Aktivite

Mikrobik yüzey kontaminasyonu önemli bir halk sağlığı sorunudur. Nemli bir ortam, mikrop çoğalması için potansiyel kaynaklardan biridir. Titanya (TiO_2) gibi yarıiletkenler kullanan bina yüzeylerindeki akıllı fotokatalitik kaplamalar bu büyüyen tehdidi etkili bir şekilde engelleyebilir. Anataz fazındaki metal katkılı titanya, enerji ve çevre uygulamaları için umut verici bir aday olarak kanıtlanmıştır. Bu çalışmada, bakır (Cu) katkılı TiO_2 'nin ($Cu-TiO_2$) antimikrobiyal etkinliği, görünür ışık ışıması altında *Escherichia coli* (Gram negatif) ve *Staphylococcus aureus*'a (Gram-pozitif) karşı değerlendirilmiştir. TiO_2 içindeki bir dakikalık Cu fraksiyonunun (%0.5 mol) katkılanması sol-jel tekniği ile gerçekleştirilmiştir. $Cu-TiO_2$, TiO_2 anataz fazının termal kararlılığını değerlendirmek için çeşitli sıcaklıklarda (500-700 °C aralığında) ayrıca kalsine edilmiştir. Numunelerin fiziko-kimyasal özellikleri X-ışını kırınımı (XRD), Raman spektroskopisi, X-ışını foto-elektron spektroskopisi (XPS) ve UV-görünür spektroskopi teknikleriyle karakterize edilmiştir. XRD sonuçları, TiO_2 'nin anataz fazının Cu katkı maddesi tarafından 650 °C'ye kadar iyi korunduğunu ortaya çıkarmıştır. UV-Vis sonuçları, $Cu-TiO_2$ 'nin görünür ışık soğurma özelliğinin arttığını ve bant aralığının 2,8 eV'ye düşürüldüğünü göstermektedir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) çalışmaları, TiO_2 kafesindeki Ti^{4+} iyonlarını değiştirerek, oksijen boşlukları yaratarak Cu^+ ve Cu^{2+} iyonlarının girişini vurgulamaktadır. Bunlar, fotokatalitik verimliliği daha da artırmaktadır. $Cu-TiO_2$ ile 30

dakikalık görünür ışık ışınlamasında önemli ölçüde yüksek bir bakteriyel inaktivasyon (% 99.9999) elde edilmiştir.

MATERYAL ve YÖNTEM

Sıçratma Sistemleri ve İnce Film Kaplama

Sıçratma, yüksek enerjili iyon bombardımanı ile bir hedeften yüzey atomlarının sökülmesi işlemidir. Serbest bırakılan yüzey atomları, kaplanacak olan bir yüzeye yönelebilir ve burada yoğunlaşabilir, böylece katı (ince) bir film veya (kalın) bir kaplama oluşturmaya katkıda bulunur. Film çekirdeklenmesi ve büyümesi kendi başına bilimsel alanlardır. Sıçratma sistemlerinin gelişmiş bir yöntemi, *High Power Impulse Magnetron Sputtering* (HiPIMS), magnetron tabanlı sıçratma, darbeli güç kavramlarıyla birleştiren bir kaplama teknolojisidir. Bu yöntemde yüksek güç yoğunluğuna ve nispeten düşük çalışma döngüsüne sahip kısa süreli darbelerle güç uygulayarak, yüksek yoğunlukta oluşturulan plazma ile büyük miktarlarda hedeften sökülmüş atomlar bir altlık üzerine biriktirilmektedir. Geleneksel magnetron püskürtmenin aksine, HiPIMS, sıçratma verimi düşük metaller için de uygun bir tekniktir.

Büyümekte olan filmlerin mikro yapısını etkileyen faktör, filmin büyümesi sürecinde plazma yoğunluğu ve iyonların enerjisidir. Bir çok teknolojik açıdan, bir veya daha fazla metalden ve çoğu zaman oksijen veya azottan oluşan bir reaktif gaz atmosferi altında oluşturulan bileşik filmlerdir. Reaktif gaz eklendiğinde, sıçratma sistemlerinde önem kazanan hedef zehirlenmesidir. Hedef yüzeyinde oluşan oksit veya nitrür sıçratma veriminin azalması hedef zehirlenmesi olarak bilinmektedir. HiPIMS'de hedef durumu sadece reaktif gazın kısmi basıncına (gaz akışı ve pompalama ile dengelenmiş) değil, aynı zamanda darbe parametreleriyle kontrol edilebilen ve hedefe yönelen iyon akışına da bağlı olduğu vurgulanmaktadır. Bu durum reaktif HiPIMS (R-HiPIMS) için kritik teknolojik gelişmedir.

Plazma tabanlı kaplama teknolojisinde gelişme sürecinde kullanılan yöntemler:

- A) Sıçratma
- B) Manyetik sıçratma
- C) Reaktif manyetik sıçratma
- D) Darbeli reaktif manyetik sıçratma
- E) HiPIMS
- F) R-HiPIMS

ile verilmektedir.

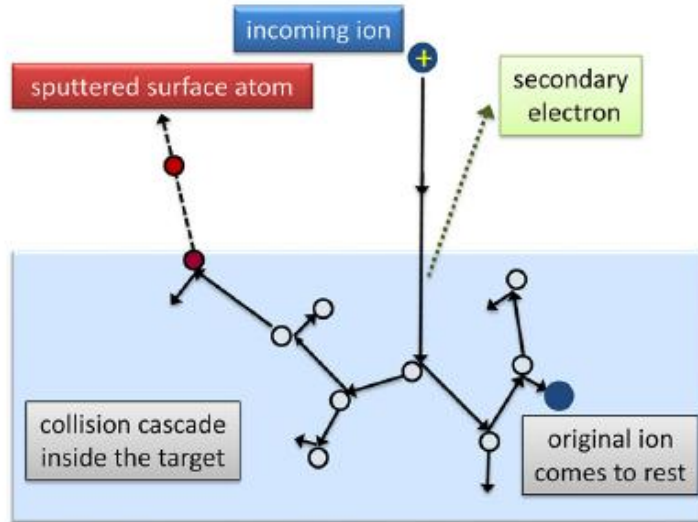
Sıçratma

En basit formunda sıçratma işleminde hedefe yönelen kinetik enerji kazandırılmış iyonlar vasıtası ile hedef malzemeden atomların sökülerek bir altlık üzerinde biriktirildiği tekniktir. Oluşan filmde çekirdeklenme ve filmin büyümesi kendi başına bilimsel alanlardır. Şekil 20, tipik olarak birkaç 100 eV'lık enerjileri olan enerjik iyonların, hedefe nüfuz ettiğini ve hedefte çarpışma kaskadlarına neden olduğunu göstermektedir (Anders 2017).

İyonların nüfuz etme derinliği, çarpışma kaskadının boyutu ve kaldırılan yüzey atomlarının sayısı, iyonların kütlelerine ve enerjisine ve hedefin bileşimi ve yapısına bağlıdır. Çarpışma kaskadları, elektronik ve nükleer durdurma güçlerinin teorilerine dayanarak iyi anlaşılmaktadır ve en çok evrensel Ziegler-Biersack-Littmark (ZBL) potansiyelini kullanarak Monte Carlo modellemesi ile tarif edilmiştir. Sıçratma ile film biriktirme açısından önemli bir parametre, hedef yüzeyden sökülmiş atomların sayısının (N_a), gelen iyonların sayısına (N_i) oranı olarak tanımlanan saçtırma verimi (Y) 'dir.

$$y = \frac{N_a}{N_i} \quad (9)$$

Herhangi bir atomun yüzeyden sökülmesi için, gelen iyonun minimum eşik enerjisine sahip olması gerekir, E_{th} . Eşik enerjisi, doğrudan doğruya yüzey bağlanma enerjisi, E_{SB} ve ayrıca, gelen iyon M_i 'nin kütlelerine ve hedef atomların kütlesi (M_a) ile ilişkilidir



Şekil 20. Sıçratma işleminin şematik gösterimi: Bir çarpışma çarçayanı ile enerjik bir iyonun neden olduğu, bir veya daha fazla serbest hale gelmiş yüzey atomu elde edilir (Anders 2017).

$$E_{th} = \frac{E_{SB} \left(1 + 5.7 \left(\frac{M_i}{M_a} \right) \right)}{\Lambda} \quad M_i \leq M_a \quad (10)$$

$$E_{th} = E_{SB} \left(\frac{6.7}{\Lambda} \right) \quad M_i \geq M_a, \quad \Lambda = \frac{4M_i M_a}{(M_i + M_a)^2}$$

Genel olarak, verim eğrileri maksimum 10 ile 100 keV arasındadır, ancak sıçratmada pratik olarak kullanılan iyon enerjileri bu miktardan çok daha düşüktür. Bunun için, ilgili enerji aralığında, 300 eV ve 3 keV arasında, verim fonksiyonları $Y(E_i)$ oldukça basit bir allometrik fonksiyon tarafından makul büyüklükte tahmin edilebilmektedir:

$$Y(E_i) = aE_i^b \quad (3,3) \quad (11)$$

a ve b , belirli bir iyon ve hedef materyal kombinasyonu için uygun parametrelerdir.

Hedefin aynı malzemeden iyonlarla sıçratılması, kendiliğinden sıçratma olarak adlandırılır. Kendiliğinden yayılma için, Λ ve b , aşağıdakiler tarafından yaklaştırılabilir:

$$b = 0.106M^{0.387} \quad (12)$$

burada M , kendinden-sıçratma elemanının atomik kütle sayısıdır ($M_i = M_a = M$). Hedef yüzeyden sökülen atomlar, çarpışma kaskadındaki balistik süreçler nedeniyle tipik olarak birkaç elektron-volt (eV) kinetik enerjiye sahiptir. Bu Thompson enerji dağılımı ile açıklanmaktadır.

$$f_{Thompson}(E) = AE \left(1 - \sqrt{\frac{E_{SB} + E}{\Lambda E_i}} \right) / (E + E_{SB})^3 \quad \text{if } 0 \leq E \leq \Lambda E_i \quad (13)$$

ve

$$f_{Thompson}(E) = 0 \quad E > \Lambda E_i \quad (14)$$

ile temsil edilir, A normalizasyon faktörüdür, E_i , gelen iyonların enerjisidir ve E_{SB} , birçok temel hedef atomların yüzey bağlanma enerjisidir. E sembolü burada enerji için kullanılır ve daha sonraki denklemlerde kullanılan elektriksel alan E ile karıştırılmamalıdır; ayırım genellikle içerikten kolaylıkla yapılır. Enerji dağılımı fonksiyonu, hedef malzemeye bağlıdır, çünkü esas olarak yüzey bağlayıcı enerji ile belirlenir.

$$f_{Thompson}(E) \propto \frac{E}{(E + E_{SB})^3} \quad (15)$$

Bu dağılım (15) $E_{SB}=2'$ de maksimumdur ve E_2 ile düşer. Düşük enerji atomları, yani, dağılımın zirvesine yakın olanlar bile, nispeten yüksek hıza yol açan birkaç eV kinetik enerjiye sahiptir.

$$v \approx \left(\frac{E_{SB}}{M_a}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

Örneğin, bir titanyum atomu için bu değer (izotop 48) $M_a = 48 \times 1.66 \times 10^{-27} \text{kg}$ ve $E_{SB}(T_i) = 3.3 \text{ev} = 5.3 \times 10^{-19} \text{j}$

Dağılımın zirvesine yakın değerlerde, yüzeyden sökülen atomlar yaklaşık 2600 m/s'lik bir hızla hedeften uzaklaşır. Sonuç olarak, böyle bir atom birkaç μs 'de hedefin yakınındaki plazmadan geçeceğinden iyonizasyon şansı küçük olacaktır. Sıçratmaya tabi tutulan malzemenin küçük bir kısmı, atomların kümelerinde, çarpışma kaskadındaki kollektif fenomenler tarafından anlaşılabilir de, sıçratılan türlerin çoğu nötr atomlardır. Sıçratılan bir atomun kinetik enerjisi ve momentumu, film birikimi için çok önemlidir, çünkü mikro-yapı, atomun arka plandaki gazla çarpışmalardan dolayı enerjisini kaybetmemesi şartıyla etkilenir. Kaplama işleminin düşük basınçta çalıştırılması arzu edilir, böylece atomun ortalama serbest yolu hedef-altlık mesafesine benzer veya daha büyüktür. Plazma elektronları etkin bir şekilde kullanıldığında, Sıçratmada primer iyonlarını üreten bir plazmanın çalışması düşük basınçta etkindir. Bu bizi magnetron'a, etkili elektron yakalama özelliğine sahip bir sıçratma cihazına götürür (Anders 2017).

Manyetik Sıçratma

Adından da anlaşılacağı gibi, magnetron, düşük basınçta iyonizasyon prosesleri için etkili elektronları etkin bir şekilde tuzaklamak ve kullanmak için bir mıknatıs (çoğunlukla, her zaman değil, kalıcı bir mıknatıs) kullanır. Magnetron deşarjı manyetik olarak geliştirilmiş bir tetikleme deşarjıdır. Manyetik alan elektronları “manyetize etmek” için kullanılır. Magnetin oluşturduğu alan çizgileri boyunca tuzaklanan elektron spiral hareketle daha uzun bir yol kat ederek daha fazla iyonlaşmaya sebep olması için kullanılan bir yöntemdir. Magnetron deşarjını geleneksel yöntemlerdeki vakum seviyesinden (tipik olarak 10 Pa veya daha yüksek) çok daha düşük bir basınçta (tipik olarak 1 Pa veya daha düşük) oluşturmamıza izin verir. Elektronların manyetik alanda tuzaklanması için manyetik alanın yeterince güçlü olmasını gerektirir. Manyetik alanda elektronun dolanım (jirasyon) yarıçapı (Anders 2017).

$$r_{ge} = \frac{m_e u_{e\perp}}{eB} \quad (17)$$

ile verilir. Bu çap değeri karakteristik bir cihaz boyutundan çok daha küçüktür; burada $u_{e\perp}$ elektronun manyetik alan vektörü B'ye dik ve hız bileşenidir, e, temel yüküdür ve m_e elektron kütesidir. Manyetik alan vektörünün hedef üzerinde, yani bütün pratik konumlar için yaklaşık 1 cm'lik eğrilik yarıçapına sahiptir (Şekil 21). Üretilen iyonlar hedefe doğru elektrik alan tarafından hızlandırılır ve istenen hedeften metal atomlarının sökülmesini sağlar. Manyetik alan

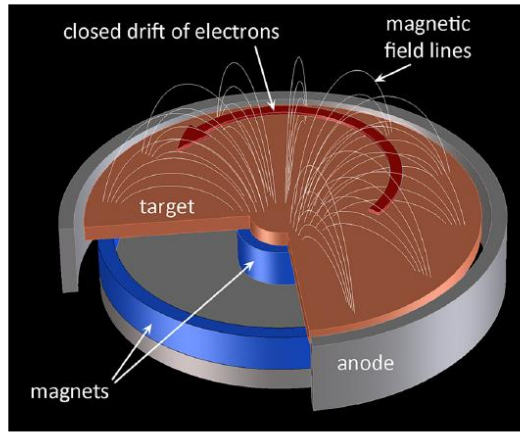
çizgileri, alan çizgileri boyunca elektronların yüksek hareketliliğine eşlik eden yaklaşık eş potansiyel çizgilerdir. Sonuç olarak, elektrik alan esas olarak manyetik alan çizgilerine diktir. Periyodik hareketi ve alan çizgileri boyunca elektronların salınım hareketi üzerinde ortalama alsaydık, $E \times B$ yönünde ortalama bir elektron sürüklenme hareketine varırız. Bu sürüklenme yolu üzerinde spiral dolanım ile karakterize edilir.

Bir magnetronun akıllı tasarımı, sürüklenme yolunu kapatarak sürüklenmeyi kullanır: elektronlar, Şekil 21'teki büyük kavisli ok ile gösterildiği gibi, geldikleri noktaya kadar geriye doğru sürüklenirler. Bu sürüklenme hızı (Anders 2017)

$$v_{E \times B} = \frac{E \times B}{B^2} \quad (18)$$

Mutlak değer, $v_{E \times B} = \frac{E}{B}$, tipik olarak 10^5 ile 10^6 (m/s) aralığındadır. (Window and Savvides 1986)

İşlem gaz atomları ile çarpışan enerjik elektronlar, onları iyonize ederek elektron ve iyonlardan oluşan bir plazma üretebilir. Çoğu (pozitif) iyon, (negatif) hedefe geri çekilir ve hedefin aşındırılmasından sorumludur, yüzeyden sökülen atomlar ise bir film oluşturmak için altlık malzemeye gidebilir. Bir filmin mikroyapısı, alt tabaka sıcaklığı ve atomların enerjisi ile ilgilidir.



Şekil 21. Bir disk hedefi olan düzlemsel bir magnetronun şeması (Anders 2017)

Reaktif Manyetik Sıçratma

Uygulamalar için gerekli olan filmlerin ve kaplamaların çoğunluğu bileşik filmlerdir ("film" ve "kaplama" terimleri burada birbirinin yerine kullanılmaktadır, konvansiyonel fark, filmlerin ince olmasıdır ($< 1 \mu\text{m}$) ve kaplamalar kalındır ($> 1 \mu\text{m}$)). Bileşik filmler, sadece metal filmlerden çok daha geniş bir aralıkta elektrik, optik, mekanik, kimyasal ve farklı özellikler sunar. Oluşturulabilecek bileşik formların özellikleri, çok katmanlı ve nanokompozitlerin

depolanmasıyla daha da genişletilebilir. Bu bölümde, plazma gazına reaktif bir gaz eklendiğindeki sonuçları ele alacağız (Anders 2017).

Yeni biriken atomlar ile altlık yüzeyinde reaksiyona girmenin yanı sıra reaktif gaz atomları da hedefin yüzey atomları ile reaksiyona girer, bu sayede sıçratma verimini ve ikincil elektronların verimini büyük ölçüde değiştirir. Buda pratik olarak tüm deşarj parametrelerini etkiler. Biri, hedef üzerinde bir bileşik tabakası oluştuğunda hedefi “zehirlemek” ten bahseder. Bileşik tabakanın oluşumu, hedef materyalin reaktivitesi ve hedef yüzeyine ulaşan partiküllerin farklı tipleri ve enerjileri ile ilişkili çeşitli mekanizmalar olabilir (Anders 2017).

Birincisi, reaktif gazın düşük enerjili moleküler veya atomik (nötr) türleri, yüzeye adsorbe edilir ve kimyasal olarak bağlanır (kimyasal bağlanma), bu da hedef yüzey üzerinde ince bir bileşik tabaka oluşumuna yol açar. Bu, alüminyumdan oksijene kadar reaktif gaza yüksek kimyasal yakınlığa sahip olan hedef materyaller için özellikle önemlidir.

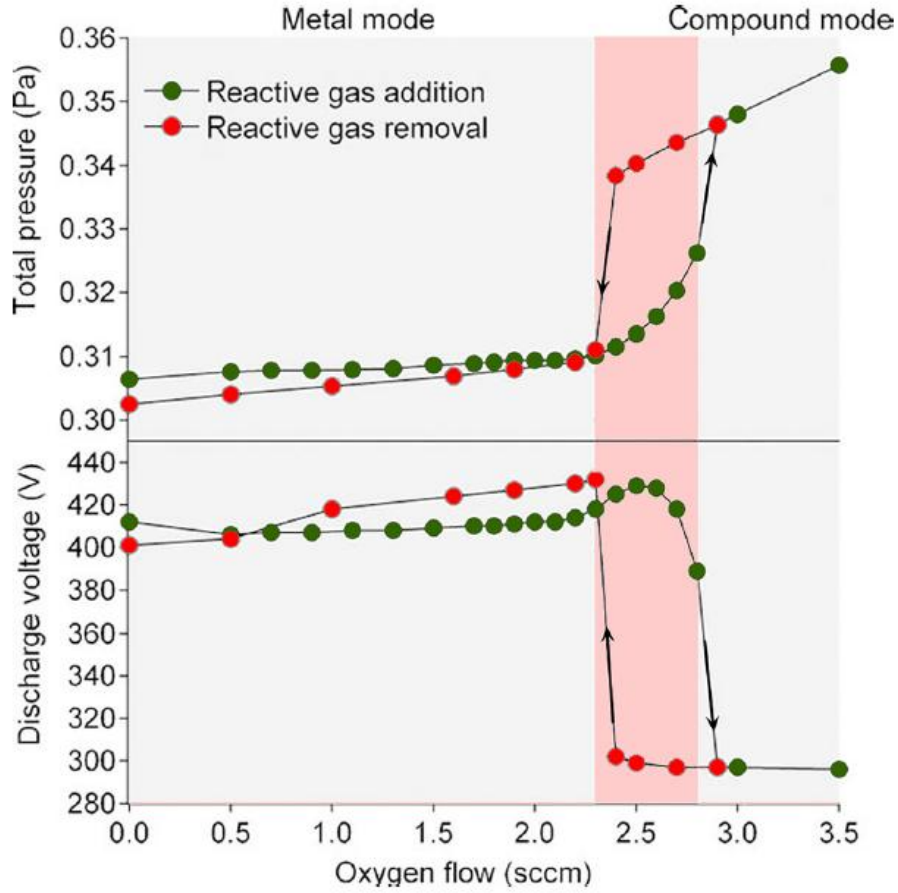
İkincisi, hedefe gelen iyonlar presheath ve kılıftaki hızlanma nedeniyle enerjiktir; Yüzeyde bağ yapmış atomların yeniden düzenlenmesine yol açabilirler. Gaz iyonlarının çoğu soy gazlardır, ancak bu mekanizma ile nispeten kalın bir bileşik tabakanın oluşmasına katkıda bulunabilirler. Sonra, reaktif gaz iyonları doğrudan implante edilebilir. Gerilimle orantılı yüksek kinetik enerjili iyonlar, hedefte yüzeyine ulaştığında hedef metal ile reaksiyona girebilir.

Son olarak, hedef yüzey sıcak olduğu için, reaktif gaz türlerinin daha büyük bir derinliğe yayılması, iyon nitrüleme bağlamında iyi çalışılan implantlı iyonların aralığından çok daha kalın ve yoğun bir bileşik tabakasının oluşumuna katkıda bulunabilir.

Bununla birlikte, bir bütün olarak hedef, genellikle su soğutmalı olup, difüzyonun, hedef için önemli olmasını önler.

N (d, a) C nükleer reaksiyonunu kullanarak gerçek zamanlı in-situ hedef analizi, titanyum-azot vakasında difüzyon için kanıt vermemiştir. Pratikte, her durumda reaktif gaz, daha kalın olan bir bileşik tabaka tek tabakadan daha zor oluşturur. Bileşik tabakanın kalınlığı, yığılma ve yüzeyden sökülen atomların oranlarının rekabetine bağlıdır. Bileşiklerin kimyasal bağ kuvvetleri genellikle metal atomlarının bağlarından çok daha kuvvetli olduğundan, zehirlenme meydana geldiğinde püskürtme verimi her zaman azalır. Daha düşük bir sıçratma verimi (bir oran, boyutsuz bir sayı) daha düşük bir çökelme hızına yol açar (genellikle nm/dakika cinsinden ifade edilir). Bu, biriktirme sürecinin ekonomisi açısından büyük bir endişe kaynağıdır çünkü verim ve oran düşüşleri çok önemli olabilir. Bu nedenle, altlık üzerinde bir bileşik film elde etmek için yeterli reaktif gazın eklenmesi, ancak ince bileşik tabakanın hedefe sıçraması ve böylece hedef üzerinde bir metal yüzeyin korunması tercih edilir. Sistem

geri bildirimleri nedeniyle zehirlenmemiş (metal) hedef modunda kalması çok zordur. Bu durum, toplam basınç-reaktif gaz akış ilişkisine (Şekil 22 üst) bakarak açıklanabilir.



Şekil 22. Artan (yeşil noktalar) ve azalan oksijen akışı (kırmızı noktalar) ile bir Ar/O₂ gaz karışımında bir alüminyum hedefin DC manyetik sıçratma daki davranışı. Üst Grafik: Toplam basınç ve Alt Grafik: Sabit akım koşullarında deşarj voltajı.

Reaktif gaz (örn. Oksijen) akışı hala çok düşük olduğunda, hedef yüzeyindeki atomları sıçratmayı gerçekleştiren iyonlar, oksijenle reaksiyona giren birkaç yüzey atomunu uzaklaştırır ve yüzey metalik kalır. Alt tabakaya gelen metal atomları reaksiyona girebilir, ancak işlem hala oksijen nedeniyle açıldığından film alt stokiyometrik olabilir. Böyle bir sistemin reaktif gaz için iki pompaya sahip olduğunu anlamak önemlidir: biri turbomoleküler pompa gibi vakum sisteminin fiziksel pompasıdır ve diğer “pompa” da büyüyen filmdir çünkü reaktif gazı hacimden temizler. Şimdi, reaktif gaz akışının artırılması, hedef üzerinde daha fazla bileşik oluşumuna yol açacaktır. Sonunda, bileşik materyalin hedeften uzaklaştırılması, formasyona ayak uyduramaz, bu da metalin hedeften akışının büyük ölçüde azalmasına neden olur, bu da ikinci “pompayı” tersine çevirir, bu da reaktif gazın büyüyen film tarafından alınmasını sağlar. Sonuç olarak, oksijen kısmı basıncı ve toplam basınç, akış ve pompalama tekrar dengeye gelene kadar aniden artar ve biri yine orantılı bir akış basıncı ilişkisini görür. Akış değişim yönünün tersine çevrilmesi, sadece metal moduna geri dönüyor, ancak sadece hedef üzerindeki bileşik

katman kaldırıldıktan sonra. Sonuç olarak, bir histerezis görülür (yani eğriler, değişim yönüne bağlıdır). Şekil 22'deki gibi histerezler üretildiğinde, belirli bir değişim oranı uygulanır veya sistemin çalışma noktasını bulması için belirli bir süre kullanılır. Bir oran uygulandığında, bir histerisizin özellikleri değişme hızına bağlı olacaktır.

Reaktif sıçratmada her tür histerisiz bulunabilir, örneğin birikme hızı-akış histerisizi veya voltaj-akış histerisizii çizilebilir (Şekil 22 alt). İkincisi, başka bir verim etkisi, ikincil elektronların verimi, Y_{SE} ile güçlü bir şekilde ilişkilidir. İkincil elektron emisyonu değiştiğinden, deşarjın sürücüsü veya sürükleyicisi değişir. Bu, akım-voltaj ilişkisini, plazma yoğunluğunu ve bileşimini, gaz seyrekleşmesini ve diğer parametreleri etkiler.

Genel olarak Şekil 24'te gösterilen "Berg Modeli" olarak bilinen, partikül akı tiplerini belirlemek, çeşitli histerezlerin oluşumunu tanımlamak ve bileşik stokiometrisini tahmin etmek için daha sonraki modelleme yaklaşımlarının temeli haline gelmiştir. Berg modeli ayrıca, Christie (Thornton 1978) tarafından reaktif olmayan HiPIMS'de ve R-HiPIMS'de Kozak ve Vlček'in (Thornton 1974) iyon ve atom akılarının modellenmesi için ilham kaynağı olmuştur (Anders 2017).

Yalıtkan bileşik filmlerin (Al_2O_3 gibi) birikmesi, ek bir zorluğu temsil eder. Biri sadece hedef zehirlenmeyle değil, aynı zamanda "kaybolan anot" problemiyle de uğraşmak zorundadır. Yani, biriktirme işlemi sırasında, anot bir yalıtkan filmle kaplanır: elektriksel olarak "kaybolur". Bu problemin ortak çözümü iki magnetron kullanarak çift magnetron püskürtme, ve anot ve katot olarak dönüşümlü olarak hedeflerini kullanmaktır (Window and Savvides 1986, Window and Savvides 1986). Bir hedef anot (pozitif polarite) olduğunda, çok ince bir yalıtım filmi ile kaplanacak, Bu hedef katot (negatif kutupluluk) olarak hizmet ettiğinde yayılır. Polarite değişimi genellikle sinüs dalgalı akım-voltaj şekilleri olan 10 kHz'lik bir aralıkta hızlıdır. Çift manyetik sıçratma için güç kaynakları ticari olarak temin edilebilir. Kaybolan anot problemine alternatif bir yaklaşım, gizli (korunmalı) anotların veya iki anottan daha fazlasının kullanılmasıdır, ki burada biri belirli bir zamanda gerçek anottur ve diğeri de sıçratma ile temizlenmek üzere negatif polaritedir. Bu, çift anotlu sıçratma olarak bilinir. Büyütme filminin anotlardan birini sıçratma ile kirlenme, tek biçimlendirilmiş filme teker teker attığından ve/veya bir tanesi hedefte aynı metali kullanabileceğinden ve akıllı yöntemler kullanabileceğinden anot sıçratma miktarının kontrol edilmesidir. Oksijen ve flor gibi bazı reaktif gazlar, kolaylıkla negatif iyonlar oluşturma eğilimindedir. Bu durum, pozitif iyonları hedefe doğru hızlandıran aynı elektrik alanı hedeften uzaklaştıkça negatif iyonları hızlandırdığı için endişe vericidir. Enerjik negatif iyonlar, büyüyen filmi bombardıman edebilir ve aşındırmaya ve iyon hasarına neden olabilir. İyon hasarı; şeffaf iletken oksitlerde beklenen yüksek görünür bir iletme ve

düşük elektrik direnci gibi özellikler üzerinde zararlı bir etkiye sahip olan kristalli yapıdır. En çok zarar verenler, tüm kılıf boyunca ilerledikleri ve bu nedenle de en çok enerji kazandığı için hedef yüzeyde oluşan negatif iyonlardır. Bu nedenle, zehirlenmiş hedef durumdan kaçınmak, büyüme filmlerinde iyon hasarından ve düzensizliklerden kaçınmak sadece filmin birikme hızı açısından önemlidir (Strijckmans and 2015).

Darbeli Reaktif Manyetik Sıçratma

Şimdiye kadar, hedefin zehirlenmesinin, filmin yüksek enerjili parçacıkları tarafından (istenmeyen) bombardımanını ve biriktirme hızını azalttığını tartıştık. Yine de, reaktif gaz mevcut olduğunda çok daha büyük sorun olan ark oluşumu problemi gelişmektedir. Ark oluşumu, magnetronun elektriksel deşarjının tamamen farklı bir moda geçtiği anlamına gelir, katodik ark deşarjı, ani bir akım artışı, hedef voltajda azalma (tipik birkaç 100V'den 40 V'dan daha az), hedefte küçük katot lekeleri ve damlacıklar veya makropartiküller olarak da bilinen mikroskobik hedef artıklarıdır. Bu artıklar film veya kaplamaya dahil olduğunda, kusurlar, nodül büyümesi nedeniyle orijinal makropartikülden bile daha büyük olabilir. Makropartikül çıkarılabilir (örneğin, parlatma yoluyla) ve yine de kalan kusur, geliştirilmiş korozyonun, ve diğer istenmeyen etkilere neden olabilir. Bu nedenle, neredeyse tüm durumlarda, makropartiküller zararlıdır ve bir tane ark oluşumundan kaçınmak isteriz (Wang, Stack et al. 2000, Panjan, Gselman et al. 2013, Gilewicz, Chmielewska et al. 2016, Anders 2017).

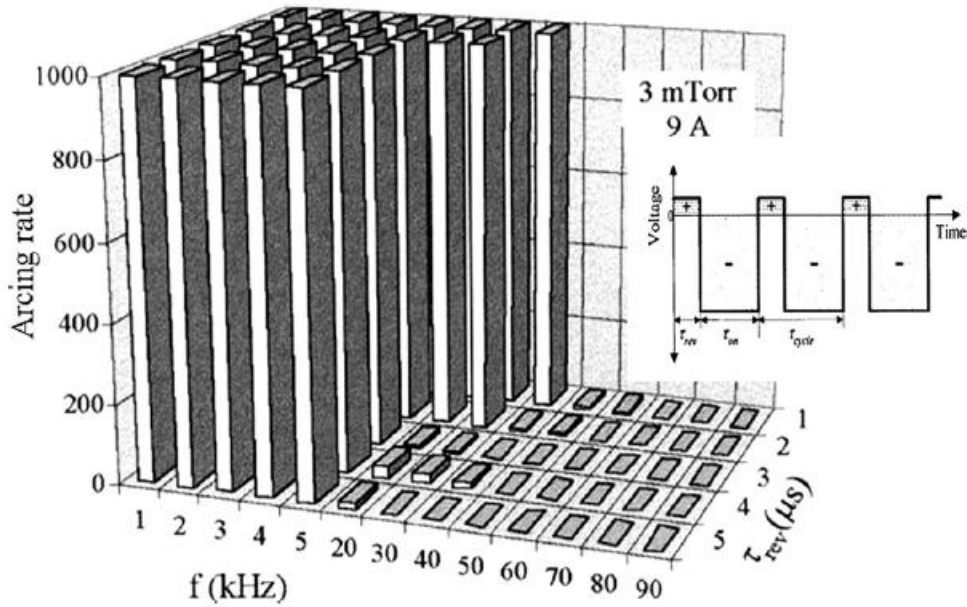
Arkın bastırılması için önlemler arasında iki versiyonda gelen darbeli modda magnetron çalıştırmaktır.

- 1) Birincisi çift magnetron modudur.
- 2) Diğeri 1990'ların başlarında tanıtıldı ve uygulanan darbenin 10–350 kHz aralığındaki bir orta frekansta açılıp kapatıldığı “darbeli dc” modudur(Schiller, Goedicke et al. 1993).

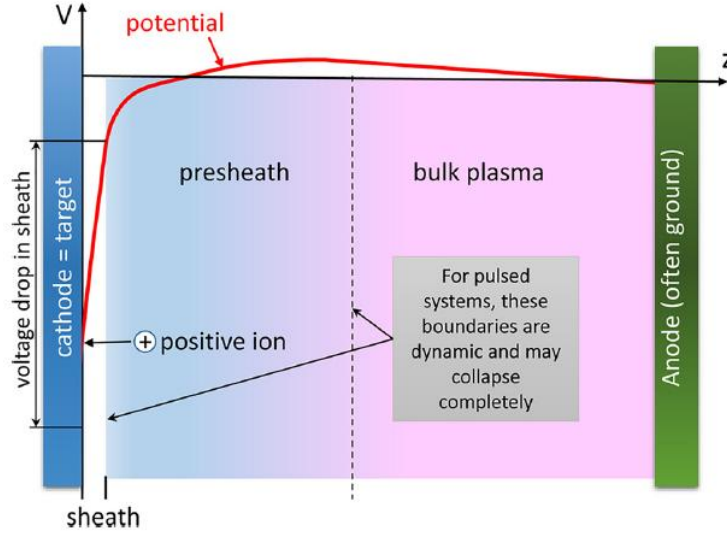
Darbeli sıçratma, başlangıcı olduğundan, yayılma süresinde arkı azaltmak için kullanılır. Voltajın uygulanmasına göre genellikle arkın ortaya çıkması geciktirilir. Yalıtımlı veya zayıf iletken filmlerde statik yük birikmesi, uygulanan voltaj kısa bir süre için kapatıldığında veya tersine çevrildiğinde karşıt yük tarafından telafi edildiği düşünülmektedir. Daha az şarj, daha düşük bir elektrik alanı anlamına gelirken, yüksek bir elektrik alanı, bir ark noktasının tutuşması için ön şarttır. Ark oluşum hızı Şekil 23 de darbe² tekraralama oranına (ve

dolayısıyla darbe uzunluğu $\tau_{on} = \frac{1}{f} - \tau_{rev}$) ve ters polarite süresinin τ_{rev} büyüklüğüne bağlılığı görülmektedir. Frekansın bir eşik seviyesinde³ yüksek olması durumunda, ark oluşumu büyük ölçüde azaldığı görülmektedir. Ar/O₂ karışımında Al'in yüzeyden sökülmesi örneğinde, eşik seviye yaklaşık 40 kHz'dir ve polarite geri dönüşü kullanıldığında 10 kHz'e indirilmiştir (Şekil 23). Gerilim, darbelerde uygulandığında, tüm parametreler dinamik hale gelir, yani zamanla değişir. Kılıfın çökmesine, plazmadaki elektronlar hedefe ulaşabilir ve orada bulunan herhangi bir pozitif yükü etkisiz hale getirebilir. Polarite geri dönüşü bu süreci desteklemektedir, ancak bunu gerçekleştirmek için gerekli değildir. *Sheath* ve *pre-sheath* bakıldığında, Şekil 24'te basitleştirilmiş bir şekilde gösterilen, darbenin açılma zamanında oluştukları ve kapanma zamanında çöktüklerinin farkına varılması gerekir (Anders 2017).

İki sistem pompası oluşur: fiziksel pompa ve reaktif gazı pompalayan kaplama (alıcılar / kemisorblar dahil). Darbeli sıçratma durumunda, ikinci (kaplama) pompa da darbelidir. Ek olarak, zehirlenme derecesi de periyodik değişiklikler sergileyebilir. Bununla birlikte, darbeli dc manyetik sıçratma işleminde kullanılan ve nispeten düşük güç yoğunlukta ve kısa darbeler, etkin değişikliğe neden olur. Darbe çok hızlıdır. Darbeler arasındaki duraklamaların çok daha uzun olduğu R-HiPIMS düşünüldüğünde bu nokta tekrar gözden geçirilmelidir (Anders 2017).



Şekil 23. Ark oluşum oranının frekansa ve ters polarite gerilim süresine bağlılığı (Anders 2017).



Şekil 24. Darbeli sistemlerde plazma oluşumu ve darbeler arında plazmanın çöküşü (Anders 2017).

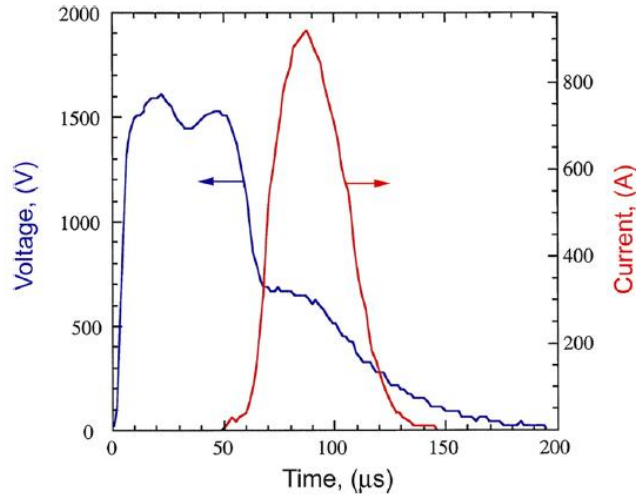
Yüksek Güç "Impulse Magnetron Sputtering" (HiPIMS)

A. Bir plazma kaynağı olarak magnetron

Uygun, kontrol edilebilir ve tekrarlanabilir bir arayüz ve mikroyapı ile iyi adhezyon ve doğru film özelliklerine sahip olmak tüm uygulamalar için önemlidir. Sıçratma için proses parametrelerinin sayısı sınırlıdır ve temel altlık sıcaklığı ve gaz basıncını içerir. Film büyümesi için iyon desteğinin mikro yapıyı ve ilgili film özelliklerini büyük ölçüde değiştirebileceği bilinse de, hedeften sökülen atomlar genellikle nötraldir (iyonize olmanın aksine) ve dolayısıyla elektrik ve manyetik alanlardan etkilenmezler. Film büyümesine yardımcı olması için magnetron plazmasını kullanmanın ilk adımı, daha önce bahsedildiği gibi magnetronun dengesini kaldırarak yapılıdır. Bu yaklaşımda iyonlar, plazma gazının iyonları, genellikle argon ve mevcut ise reaktif gazın iyonlarıdır. Ancak hedef malzemenin iyonları değildir. HiPIMS, aynı zamanda film oluşturucu hedef malzeme iyonları üretecek şekilde tasarlanmıştır. Film oluşturucu iyonlar mevcut olduğunda, altlık-film arayüzü ve film arayüzü mikro-yapısı altlık biyaslanmasından daha etkili bir şekilde etkilenebilir ve altlığa akıların daha iyi taşınması için manyetik alanlar kullanılabilir. Hedef atomların iyonlaştırılması, akımın ortalamasının çok üzerinde yükselmesine izin verecek şekilde darbeler halinde tatbik edilmesiyle gerçekleştirilir, mıknatıs üreticinin "DC Manyetik Sıçratma" (DCMS) çalışma modu için belirttiği değer yaklaşık 2 katı kadardır (Anders 2017).

HiPIMS'in bazı temel kavramları 1970'lere kadar dayanır (örneğin, kendi kendine sıçratma (Anders 2010)), ancak alan sadece Kouznetsov'un ve meslektaşlarının (Anders, Ni et al. 2014) bir yüksek dereceli iyonizasyonunu göstermek için geleneksel bir düzlemsel

magnetron kullanan bir çalışmadan sonra çıkarıldı. Hedef malzeme (bu durumda bakır) çok yüksek akım darbeleri sağlayarak (Şekil 25). Daha büyük sistemlerde 1MW'ye ulaşabilen ve aşabilen yüksek tepe gücü, darbenin görev döngüsünün hedefin soğuması için düşük olması gerektiğini gösterir. Çok yüksek ortalama güç, kalıcı mıknatısları ve/veya hedefin ve diğer bileşenlerin curi sıcaklığı üzerine ısınmasına, mıknatıslanmanın ortadan kalkmasına sebep olabilir. Çok yüksek frekandaki güce bazen anlık güçte denir. Bu nedenle yüksek anlık güç uygulanan magnetron sistemlerinde "**High Power Pulse Magnetron Sputtering**" (HPPMS) gibi diğer isimler altında da bilinir. Son yıllarda, alandaki çalışmaların çoğu HiPIMS dizisini kullanmaktadır. Yüksek güç fazında, plazmanın yoğunluğu, $10^{20}m^{-3}$ mertebesinde ve yerel olarak yüksek değerlere ulaşmaktadır. Böyle yoğun bir plazmanın içinden geçen atomlar, iyonizasyon için kısa bir ortalama serbest yola sahip olabilirler, bu da sıçratılacak atomların iyonlaşmasıyla sonuçlanır ve daha sonra hedef aşındırma işlemine katılır (kendiliğinden sıçratma yapan) (Anders 2017).

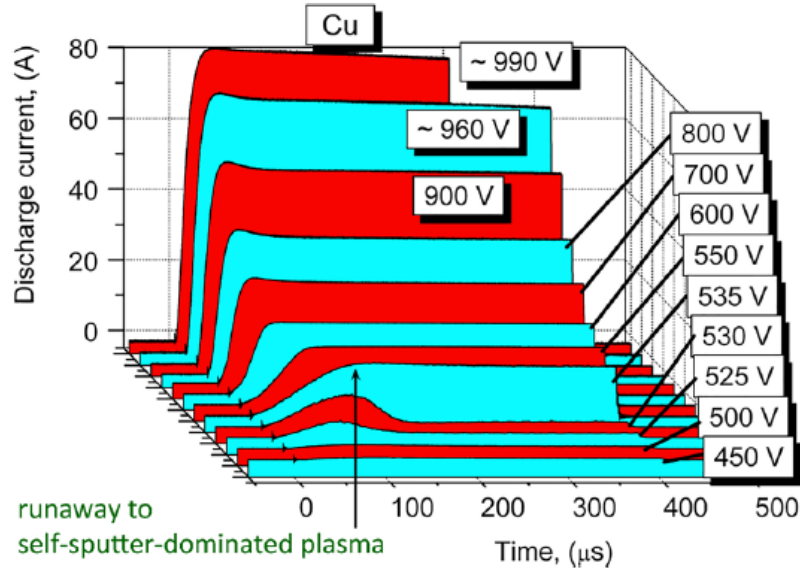


Şekil 25. 6 inç bakır hedef kullanarak HiPIMS için akım ve voltaj eğrileri. Akımın pik değerine ulaştığında, yüksek pik gücü oluşur. Bu deşarj, yüksek tepe akımındaki voltaj yaklaşık 600 V, tipik bir magnetron değeri olduğu için bir ark değildir (Anders 2017).

B. Kendinden sıçratma ve gaz geri dönüşümü.

Sabit voltaj modunda bir güç kaynağı kullanıldığında, iyonların geri dönüşü akımda bir artışa yol açar, bu da kaçak bir duruma yol açabilir. Bir an için bakır gibi yüksek verimli materyaller düşünüldüğünde, çok farklı bir sıçrama, yeni, çok daha yüksek bir akım ve güç seviyesine doğru bir akıntı bulmak mümkündür (Şekil 26). Görsel olarak deşarj renk değiştirir ve kendi kendine püskürtme devreye girdiğinde aniden çok daha parlak hale gelir. Sökülen atomların iyonize olma olasılığını α ile ve yeni oluşan iyonun hedefe geri dönme olasılığını β ile belirlersek, daha yüksek güce ulaşma mümkün olur;(Anders 2017);

$$\prod = \alpha\beta Y_{SS} > 1 \quad (19)$$



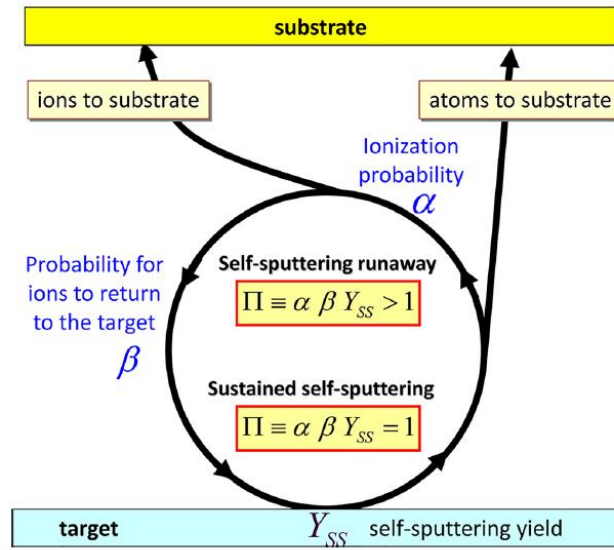
Şekil 26. 2 inçlik magnetrona uygulanan voltaj 535 V'a ulaştığında belirgin bir güç atlaması oluşmaktadır (Anders 2017).

Daha fazla atom sökülürken, iyonizasyon için daha fazla kullanılabilir atom açığa çıkar ve Şekil 26'da gösterildiği gibi daha fazla geri dönüş gerçekleşir ve daha fazla atom hedeften sökülür. Bu ve aşağıdaki rakamlar, dönüşüm modelini modellemek için gerekli bir dizi hız denklemleri için basitleştirilmiş şemalardır. Farklı parçacık türlerine ait akışkanlarda $\alpha < 1$ ve $\beta < 1$ olduğu için, Denk. (3.11) sadece $Y_{SS} > 1$ ise yerine getirilebilir, ki bu da Cu, Ag, Bi ve Zn gibi bazı yüksek verimli metaller için geçerlidir ve en az birkaç 100 eV'dur.

Bu bölümde göz önüne alındığında, reaktif olmayan HiPIMS için, çoğu durumda soy gazın argonlarını hesaba katmak gerekir. Birkaç 100 eV ile hedefe ulaşan argon iyonları yüzeyin altına nüfuz eder, burada kalmaya çalışır ancak bağ yapamaz (Şekil 20). İmplant iyonların akıbeti kimyasal niteliklerine bağlıdır: yoğunlaşabilir (film oluşturucu) iyonlar katı maddenin bir parçası haline gelirken, soy gaz atomları kümeler veya nano kabarcıklar oluşturmak için kümelenebilir ve nihai olarak hedef yüzeye yayılır (Anders 2017).

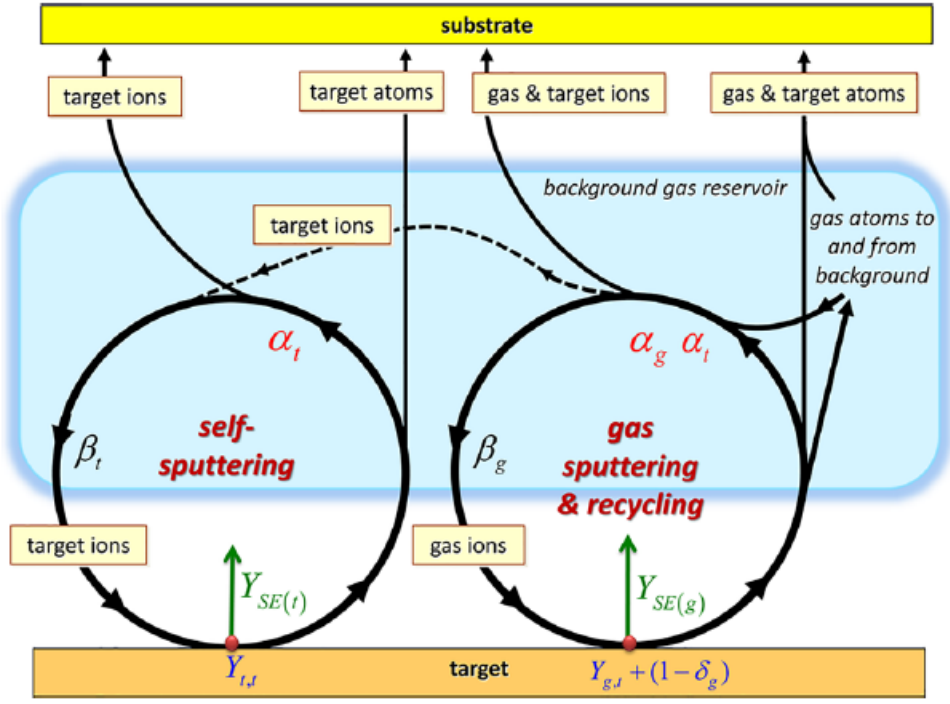
Onlar hedef yüzeyin sıcaklığına bağlı T_{surf} , karakteristik enerjili $E_{gas} = \frac{3kT_{surf}}{2}$ ile, dışarı çıkıyorlar. Bu nedenle, Şekil 28, gaz salgısını, iyonlaşmayı ve muhtemelen tekrarlanan gaz atomlarının kullanımını ihmal eden basitleştirilmiş bir yaklaşımı göstermektedir. Şekil 27, gaz akışları dahil daha eksiksiz bir davranışı göstermektedir. Bir grafit hedefi gibi, çok düşük sıçratma verimi gibi aşırı durumlarda bile, Şekil 29'de görüldüğü gibi, çok ani bir kaçış başlangıcı bulunabilir. Akım, kendiliğinden sıçratma ile açıklanamayan yüksek değerlere ulaşabilir ama bu arka plandaki gazdan

kaynaklanmaz. Argonun sadece kullanılmadığını ancak fiili olarak Şekil 27'in sağ tarafında gösterildiği gibi tekrarlanan bir döngüde tutulduğunu göstermektedir.

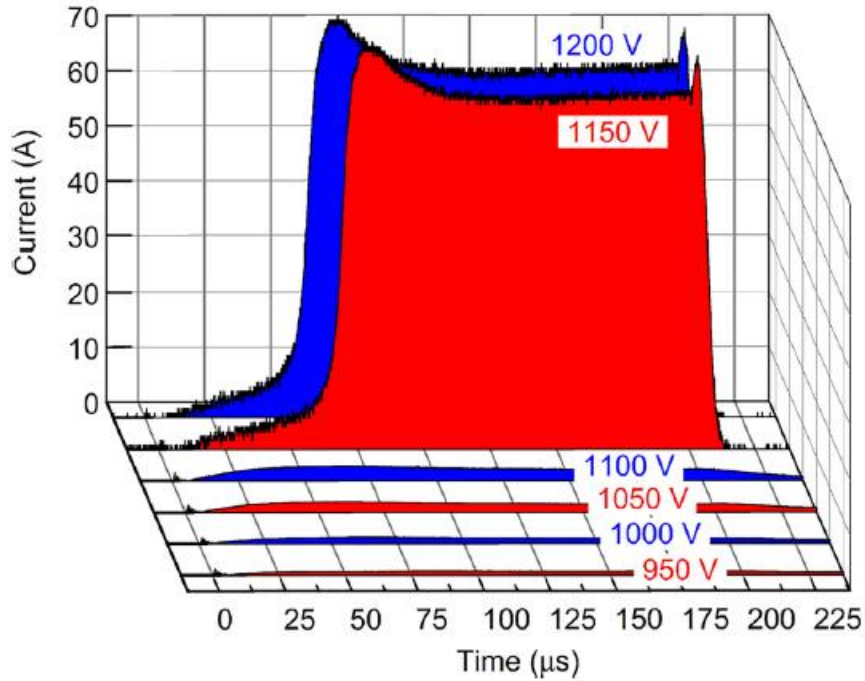


Şekil 27. Hedeften sökülen atomların iyonlaşması, iyonların hedefe dönüşünü sağlayan bir döngü oluşumu. Bakır gibi yüksek verimli hedefler için, kendi kendine püskürtme, kaçak süreçler alt katmana olan kayıp akışlarıyla dengelenene kadar kaçabilir: sistem kendiliğinden sıçramaya devam edebilir (Anders 2017).

Şekil. 27 ve 29, tüm hedeflerin, kendiliğinden sıçratma verimi ne olursa olsun, yüksek güce kaçabileceğini göstermektedir. Bu, HiPIMS'i geleneksel sıçratma yönteminde ayırmak için kullanılabilir. Geleneksel sıçratma işleminde, kendinden yayma ve geri dönüşümünün birleşik etkisi ihmal edilebilir. HiPIMS'de deşarj akımı kendiliğinden sıçratmanın olması ve gaz geri dönüşümünün kombine etkisi ile belirlenir. Kendiliğinden sıçratma ve gaz geri dönüşümü için hız denklemleri, Şekil 28'de gösterildiği gibi geri besleme halkaları ile gösterildiği gibi doğrusal olmadığından, geleneksel sıçratma işleminden HiPIMS'e geçiş, çoğunlukla hızlıdır ve akım, belirgin şekilde farklı seviyelerde olmaktadır. Boşaltma akımına karşı kendinden sıçratma ile gaz geri dönüşümü arasındaki bağıl katkının kuvvetli bir şekilde kendiliğinden akma verimine bağlıdır. Çoğu hedef için, kendi kendine sıçratma verimine sahip olmak, hem kendinden sıçratma hem de gaz geri dönüşümü için önemlidir (Anders 2017).

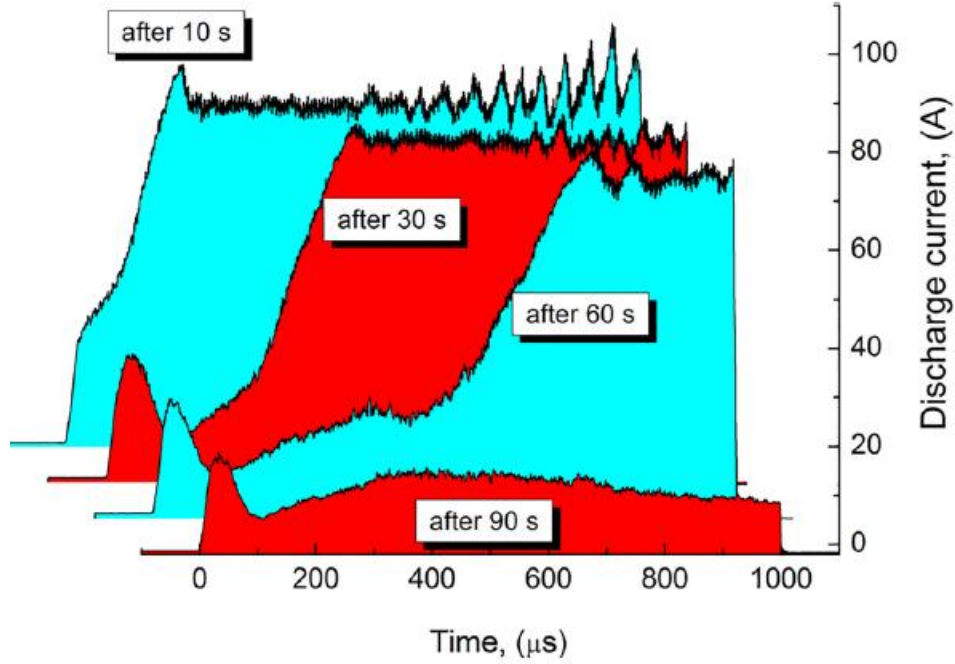


Şekil 28. Kendiliğinden sıçratma, gazla sıçratma ve gaz atomlarının tekrarlanan kullanımını (“geri dönüşümü”) de dahil olmak üzere akıların çizimi. Bunun gibi rakamlar, doğrusal olmayan oran denklemlerinin bir sistemini gösterir (Anders 2017).



Şekil 29. Argon gazı atomlarına ve Şekil 28’de gösterildiği gibi bir geri dönüşüm dönüsünde tutulan iyonlara dayanan yüksek bir akım seviyesine kaçış. Belirtilen voltaj hedefe uygulanır ve darbeler 200 µs’de sonlandırılır (Anders 2017).

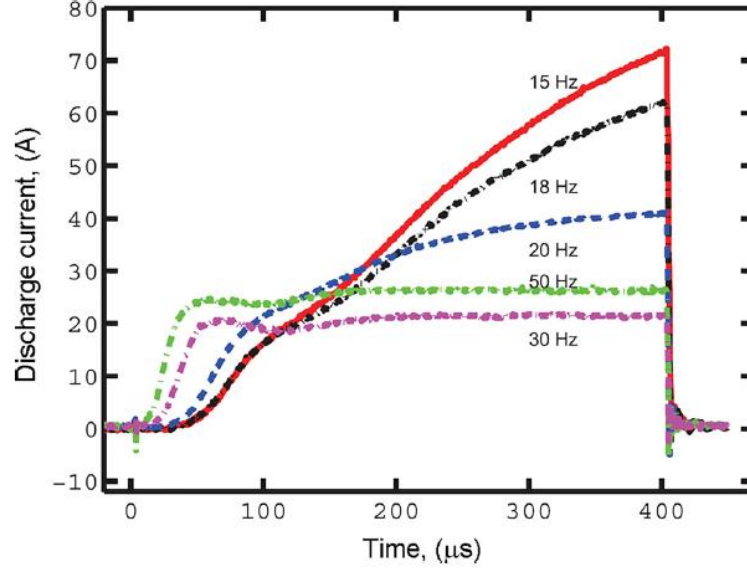
Konvansiyonel sıçratma işleminden HiPIMS'e geçiş zaman, gazın azınlık etkisinin etkisi dikkate alındığında düzensiz ve hatta yavaşça salınım yapmaktadır. Gazın azınlık oranının kaçak alana olan rolü, ılımlı sıçratma veriminin hedef maddesi olan Nb örneğinde de görülebilir. Bir HiPIMS deneyinin başlangıcında, hedef oda sıcaklığındadır ve gaz yoğunluğu önceden ayarlanmış basınç ile verilir. Saniyeden dakikalara kadar olan bir zaman ölçeğinde hedef yüzey ısınır ve hedef gaz yoğunluğu ideal gaz yasasına ($P = nKT$) göre azalır, kaçak koşulların geciktirilmesi veya hatta önlenmesidir (Anders 2017) (Şekil 30).



Şekil 30. Deşarj akımının süreç içinde azalması (Anders 2017).

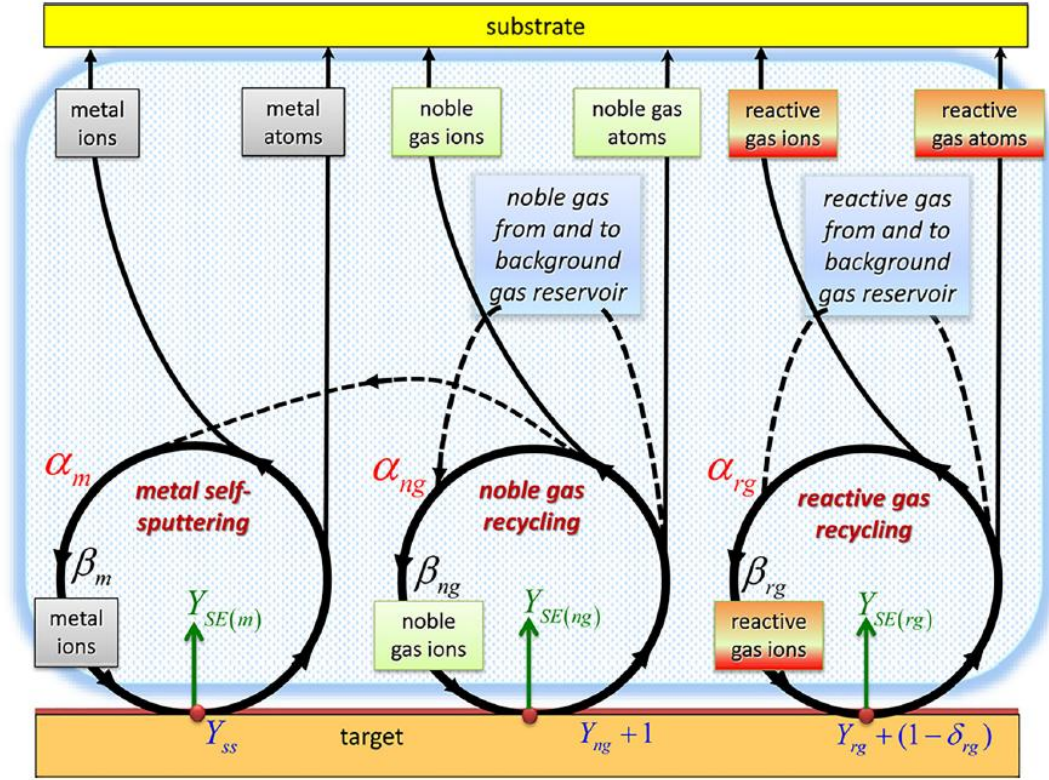
Reaktif Yüksek Güç Darbeli Manyetik Sıçratma Yöntemi (R-HiPIMS)

Daha önce, HiPIMS'in, kendiliğinden sıçratma ve gaz geri dönüşümünün nispi rolü ile tanımlanabileceğini düşünmekteydik. Bu durum büyük ölçüde sıçratma verimine bağlıdır ve yüzey bağlama enerjisi ile ilişkilidir. Reaktif gaz olarak ve hedef üzerinde bir bileşik film oluşturarak, sıçratma verimi her zaman azaltılır, çünkü bileşiklerin bağ mukavemeti, metallerin bağlanma mukavemetinden daha büyüktür. Bu nedenle, hedef zehirlenmesi kendiliğinden sıçramanın rolünü azalttığı ve gaz geri dönüşümünün rolünü artırdığı açıktır. Bu, R-HiPIMS'de HiPIMS'in akım-voltaj-zaman özelliklerinden belirgin şekilde farklı olan akım-gerilim-zaman özelliklerinde görülebilir. Hedef, azalan darbe tekrarlama oranlarında (ve sabit darbe süresinde) daha fazla zehirlendiğinden, akım eğrisi sabit kalmaz ve yükselmeye başlar (Anders 2017) (Şekil 31).



Şekil 31. Ti-Ar/O₂ R-HiPIMS sistemi için deşarj akımının zamanla değişimi. Frekansın artışı ile her bir sabit darbe süresi boyunca, akım değişerek daha zehirli bir duruma doğru sistem sürüklenir (Anders 2017).

İkincil elektron emisyonu, R-HiPIMS'de çeşitli nedenlerden dolayı MS'nin diğer formlarından çok daha dinamiktir, yani hem hedef yüzey bileşimi hem de iyonların akışı dinamiktir. Burada, sadece parçacık akılarının hassasiyetlerini değil, en önemlisi de, her bir darbe sırasında değişen iyon akısının bileşimine değiniriz. Reaktif gazın gelmesi, bileşik oluşumuna (zehirlenme) yol açar. R-HiPIMS'de, reaktif gazın bir kısmı iyonize edilir ve böylece hedefe yüksek enerjiyle ulaşır, bu da yüzey altı implantasyona yol açar. Soy gaz gazlarına zıt olarak, tüm implante edilmiş reaktif gaz atomları yüzeye geri yayılmayacak, ancak bir kısmı kimyasal olarak reaksiyona girecek ve böylece hedefin bir parçası haline gelecektir. Başka bir deyişle, hedefin “zehirlenmesi” yüzeyde ve altında gerçekleşir. Reaktif gazın yanı sıra asal gaz iyonları ve metal gaz iyonları da geliyor, hepsi yüzey altı implante ve hepsi de sıçramaya katkıda bulunur. Reaktif gaz atomlarının gelişi, tutulması ve çıkarılması, yarışan süreçlerdir. Elde edilen hedef yüzey bileşimi hem sıçratmanın verimini hem de ikincil elektronların verimini etkiler. Hedeften atomların ve elektronların akıları, hedefe yakın iyonizasyon hızını ve dolayısıyla, Şekil 28'de gösterildiği gibi, daha sonra sadece mikrosaniyeden sonra hedef bombardıman eden iyon akışlarını etkiler. Önceki tartışmadaki fark, Şekil 28 reaktif olmayan HiPIMS bölümünde, reaktif gazın yer aldığı, hedefi değiştirebilen ve kendi başına “geri dönüştürülebilir” bir gazdır. Bu nedenle, Şekil 32'de şematik olarak gösterildiği gibi, bir genelleştirme sıranalıdır (Anders 2017).



Şekil 32. R-HiPIMS'deki yoğun ama sadeleştirilmiş bir akış şeması: her bir iyon türü hedefe ulaşabilir ve sıçratma ve ikincil elektron emisyonuna neden olabilir. Bunun verimi iyonun türüne ve yüzeyin kimyasına bağlıdır. Asal gaz atomları hedefe 1'e yakın bir verimle ve reaktif gaz atomları $1 - \delta_{rg}$ verimi ile geri döner. α olan iyonizasyon olasılığı ve β bir iyonun hedefe geri dönme olasılığıdır. Her bir türün kendi döngü çemberi olsa da, bu yollar bağımsız değildir: örneğin soy gazdan metal türüne doğru kesikli çizgi bir ilişkiyi, yani asal gazın metal çemberi başlatmak için oynadığı rolü gösterir (Anders 2017).

R-HiPIMS dahil, tüm reaktif sıçratma sistemleri için geçerli olan “iki pompa” resmine geri dönersek, sabit voltaj koşullarında ve sabit reaktif gaz beslemesi altında sürekli olarak R-HiPIMS'de gözlemlenen yavaş salınımların eğitim durumunu düşünelim ve sürekli tekrarlama oranı. Reaktif gazın, sistemi geçiş bölgesine koyan kısmi bir basınçla sokulması, hedefin “zehirlenmesi”, ardından da akım ve güçte çok önemli bir artış olur. Bu daha sonra, daha düşük akım ve güç ile karakterize edilen, bileşik tabakasının çıkarılmasına ve hedefin metal haline geri dönmesine yol açabilir. Kişi, metal ve zehirli durum arasındaki saniyeler veya dakikaların zaman ölçeğinde tekrarlı geçişini gözlemleyebilir. Sistemi stabilize etmek için kısmi basıncın ve/veya pulse parametrelerinin kontrol edilmesi gerekir (Anders 2017).

İki pompa resmiyle ve hedef durumun güç bağımlılığıyla, hedef durumun titreşim parametreleri ile ayarlanmasının R-DCMS'ye kıyasla R-HiPIMS'in önemli bir fırsattır. Reaktif gazın kısmi basıncı, hedefin durumu için kritiktir; Bu, bir yandan gazın, yani, bir yandan reaktif gaz akış oranının ve diğer yandan, iki pompanın hareketinin, yani iki pompanın hareketine

geçirilmesiyle ayarlanabilir. Hedef durum ayrıca hedef yüzeye gelen iyonların akışlarına ve dolayısıyla güç yoğunluğuna da bağlıdır. R-HiPIMS, sadece gaz tedariki ve pompalamayı dengelemekle değil, aynı zamanda darbe uzunluğu, tekrarlama oranı ve plazma oluşum paternini içeren darbe parametrelerini kullanarak ve güç yoğunluğunu düzenleyerek hedef durumu ayarlamak mümkündür.

Şekil 32'te gösterilen ilişkiler, genel olarak magnezyum ve HiPIMS üzerindeki bölümlerde tartışılan manyetik alana da bağlıdır. Reaktif gaz mevcut olduğunda, reaktif gaz moleküllerinin ayrışmasını etkileyen, elektronların manyetizasyon ve kayması ile ilgili etkiler ortaya çıkar. Radikaller (eşlenmemiş değerlik elektronlarına sahip olan atomlar), yüksek ölçüde reaktiftirler. Daha güçlü bir manyetik alan, daha önce tartışıldığı gibi, altlığın daha büyük bir iyon akışına dönüştürülmeyecek olan daha fazla ayrışmayı ve iyonlaşma reaksiyonlarını teşvik eder. R-HiPIMS plazmasının taşınması, manyetik alan çizgilerinin, hedefe yakın plazma üretim bölgesini altlığını bulunduğu bölge ile birleştirilecek şekilde bir manyetik solenoid ile oluşturulan alan kullanılarak kolaylaştırılabilir. Böyle bir konfigürasyonda radyal bir elektrik alanın düzenlendiği göz önüne alındığında, bir plazma lensinden bahsedilmektedir (Anders 2017).

Tablo 1. HiPIMS metodu ile yapılan çalışmalar (Anders 2017).

SN	Rapor
1	Çalışma, artan pik akımı ile oksijen moleküllerinin iyonlaşma ve ayrışma oranlarının arttığını göstermektedir, yazarlar daha yüksek tepe akımın metalikten zehirlenmiş rejime geçişi tetiklediği sonucuna varmışlardır (Nouvellon, Michiels et al. 2012).
2	100 µm kalınlığında polietilen tereftalat (PET) üzerinde fotokatalitik olarak aktif TiO ₂ 'nin düşük sıcaklıkta biriktirilmesi; anataz faz oranına rutil R-HiPIMS parametreleri tarafından etkilenir (Kelly, Barker et al. 2012).
3	Cam ve paslanmaz çelik üzerindeki filmler anataz, topraklanmış paslanmaz çelik üzerinde rutil, oda sıcaklığında bile iyon ve elektron akılarının etkisini gösterir; R-HiPIMS, oda sıcaklığında yüksek refraktif indeks sağlar (Konstantinidis, Dauchot et al. 2006).
4	R-HiPIMS iyon enerjilerini kullanarak optik için rutil fazın (yüksek refraktif indeks) oluşumunu teşvik eder (Schönberger, Bartzsch et al. 2016).

Tablo 1. (devamı)

5	Tersine silindirik bir magnetron kullanarak, araştırmacılar, anatazin rutilden teyit edilmesinin, iyonize edilmiş türlerin büyüme için rolünü gösterdiği doğrulanır; yüksek çözünürlüklü TEM, amorf alanlardaki bir artışı gösterir; Film, amorf bir matrise gömülü rutil nano-kristalitlerden oluşan küresel bir yapıya sahiptir.(Lecoq, Guillot et al. 2014).
6	Düzlemsel iyon akışı probu ile plazma empedansı ve iyon akışının incelenmesi, neredeyse histerisiz geçiş gösterir, bu da reaktif proses kontrolü için bir prob sinyalinin kullanılabilceğini göstermektedir (Lundin, Čada et al. 2016).
7	R-HiPIMS'in DOMS sürümü: düşük güçte ana akım ile sonuçlanır (en yüksek akım), en yüksek akım 200 A'ya kadar yükseldikçe yavaş yavaş rutile geçer (Lin, Wang et al. 2013).
8	Filmler veya kaplamalar üzerinde yapılan bir çalışma değil, sürekli gaz akışı ve sabit çalışma döngüsü koşullarında metal ile zehirlenmiş mod arasında kendiliğinden, tekrarlı geçişin gözlemlenmesi, ancak hedef duruma bağlı olarak değişken güç.(Arashloo and Efeoglu), 2020).

Memristör Aygıtların Fabrikasyonu

Bu çalışmada memristör olarak Metal (Cu veya Pt)/Oksit ($TiO_2 :Cu,TiO_2$)/Metal (Al) yapıları tabakalı formda $p^{++}Si$ üzerinde fabrika edilmiştir. İlk aşamada silisyum dilimlere RCA1 ve RCA2 kodlu inorganik ve organik temizleme işlemleri uygulandı. İnce SiO_2 filmler genellikle 10 dakika süreyle kuru oksijen akışı altında $1000\text{ }^\circ C$ 'de büyütüldü. Omik kontak olarak silisyum dilimin arka yüzüne termal buharlaştırma ile kaplanmış alüminyumun Ar atmosferi altında $500^\circ C$ 'de tavllanması ile oluşturuldu. Ön yüzeyde SiO_2 'e pencerenin açılması için bir litografi işlemi yapıldı. Patern kenarlarında kaplamayı önlemek için Lift-Off işlemleri kullanıldı. Aygıt yapımında tkip edilen işlem basamakları:

- i.** Altlık Temizlik İşlemleri,
- ii.** Kuru Oksidasyon ($1000^\circ C$), SiO_2 tabakası oluşturma,
- iii.** Termal buharlaşma ile Al (arka kontakt) metalizasyon,
- iv.** Isıl işlem
- v.** Lithography ve Lift-Off,
- vi.** HiPIMS tekniği ile aktif tabaka ve üst kontak kaplaması

Altlık temizlik işlemleri

Si altlığı için her işlemden önce temizlik yapmamız gerekir. Bu işlem oksidasyondan önce metalik ve organik temizleme olarak tanımlanır. Aşağıdaki reçete RCA1 ve RCA2 temizlik basamaklarını ihtiva etmektedir.

1. Asetonda 10dk. ultrasonik uygulamasında bekletme,
2. Methanolda 10dk. ultrasonik uygulamasında bekletme,
3. Deiyonize su (DI) içinde durulama,
4. $H_2O:H_2O_2:NH_3(6:1:1)$ (Su+Hidrojen Peroksit+Amonyak)70⁰ C'de 10dk. bekletme,
5. DI ile durulama,
6. Seyreltik Hydrofluorik Asit içinde (%5HF), 1dk. bekletme,
7. DI durulama
8. Hidroklorik Asit (HCl): Hydrogen Peroksit (H_2O_2): Su (H_2O) (1:1:6) içinde ve 70°C'de 10dk. bekletm,
9. DI ile durulama,
10. Seyreltik Hydrofluorik Asit içinde (% 10HF),1dk bekletme,
11. DI ile durulama,
12. Azot (N_2) gaz ile kurulama.

Piranha temizlik işlemi cam ve lamel altlıkları için aşağıdaki işlem basamakları uygulaması ile yapıldı.

1. Piranha solüsyonu ($H_2SO_4+H_2O_2$)(4:1) ile yapılır. H_2O_2 üzerine H_2SO_4 yavaşça eklenir ve (sıcaklık 100 °C'e çıkabilir),
2. Karışımda 20dk. süreyle cam veya lamel bekletilir,
3. DI içinde 1dk. durulama,
4. N_2 ile kurutma.

Kuru Oksidasyon

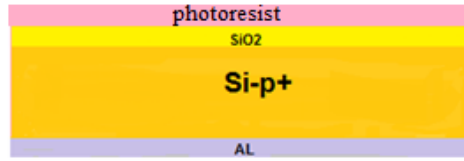
Temizlik işlemine tabi tutulmuş silisyum kristaller 1000 °C ve 10 dakika süreli ile oksidasyon işlemine tabi tutularak silisyum üzerinde SiO_2 yalıtım tabakası büyütüldü, Şekil 33. Bu çalışmada silisyum üzerinde oluşturulacak aygıtların izolasyonu için oluşturulan SiO_2 yeterli elektriksel yalıtımı sağlandığı için ayrıca oksit kalınlık ölçümüne ihtiyaç duyulmadı.



Şekil 33. Silisyum altlık üzerinde 1000 °C'de 10 dakika oksidasyon ile silisyum oksit (SiO_2) tabakası oluşturulmuş yapının kesiti.

Termal Buharlaşma ile Al Metalizasyonu (arka kontak)

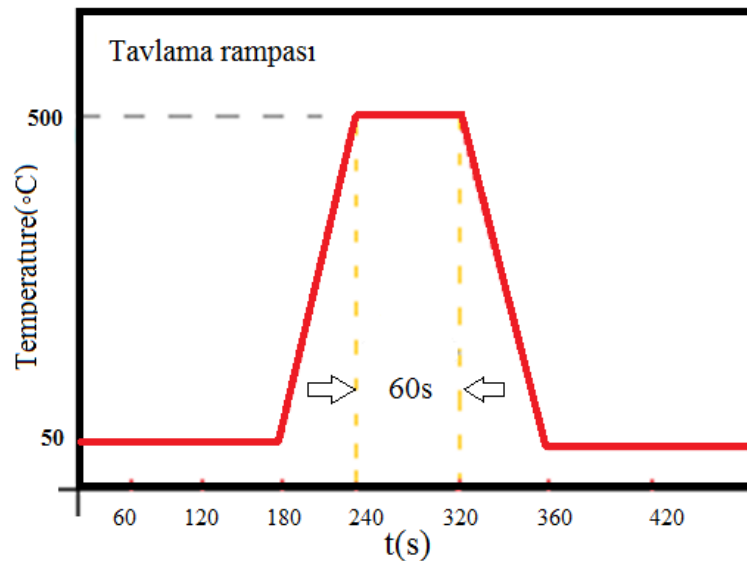
Bu işlem basamağında kimyasal işlemler de kullanılacağından n yzde bzytlen SiO₂ koruma amağlı fotorezist kaplama yapıldı. n yzne fotorezist serilmiş numune 5 dakika 50°C'de ve 10 dakika ve 120°C de 20sn bekletilerek fotorezist içindeki üzücü buharlaştırıldı. Al kaplanacak arka yzdeki SiO₂ %10HF zeltisinde 2dk süre ile muamele edilerek yzeyden uzaklaştırıldı. Termal buharlaştırma sisteminde arka yz Al kaplanan numuneler omik kontak için gerekli ısıl öncesi aseton ile fotorezist czld. DI durulama ve kurutma sonrası omik kontak oluşumu için ısıl işlem basamağına geçildi(şekil 34).



şekil 34. Bzytlen silisyum oksit tabakası üzerine koruma amağı ile ince fotorezist ile kaplanması.

Omik kontak oluşumu için tavlama işlemleri

Numuneler 500 C'de ve 60 saniye süresince 10 sccm Argon gaz altında ısıl işleme tabi tutuldu. Isıl işlem sürecine ısıl işlem ünitesinde sıcaklığın zamanla değişimi şekil 35'da görülmektedir. Isıl işlem sonunda Al kısmen silisyum içine diffüze olarak direnci düşük omik kontak oluşmaktadır. Isıl işlem ünitesinde ısıtma işlemi başlamadan önce 3 dk. süre ile argon gazı akışı altında tutulan ısıtıcı ünite de hedef sıcaklığa tanımlanan rampa ile 60 sn'de çıkılmakta, 60sn hedef sıcaklıkta bekletilmekte ve süre bitiminde numune doğal soğumaya bırakılmaktadır. Isıl işlem ünitesinin kütlesi küçük olduğun oda sıcaklığına kadar soğuma 30 dk. süre içinde gerçekleşmektedir.

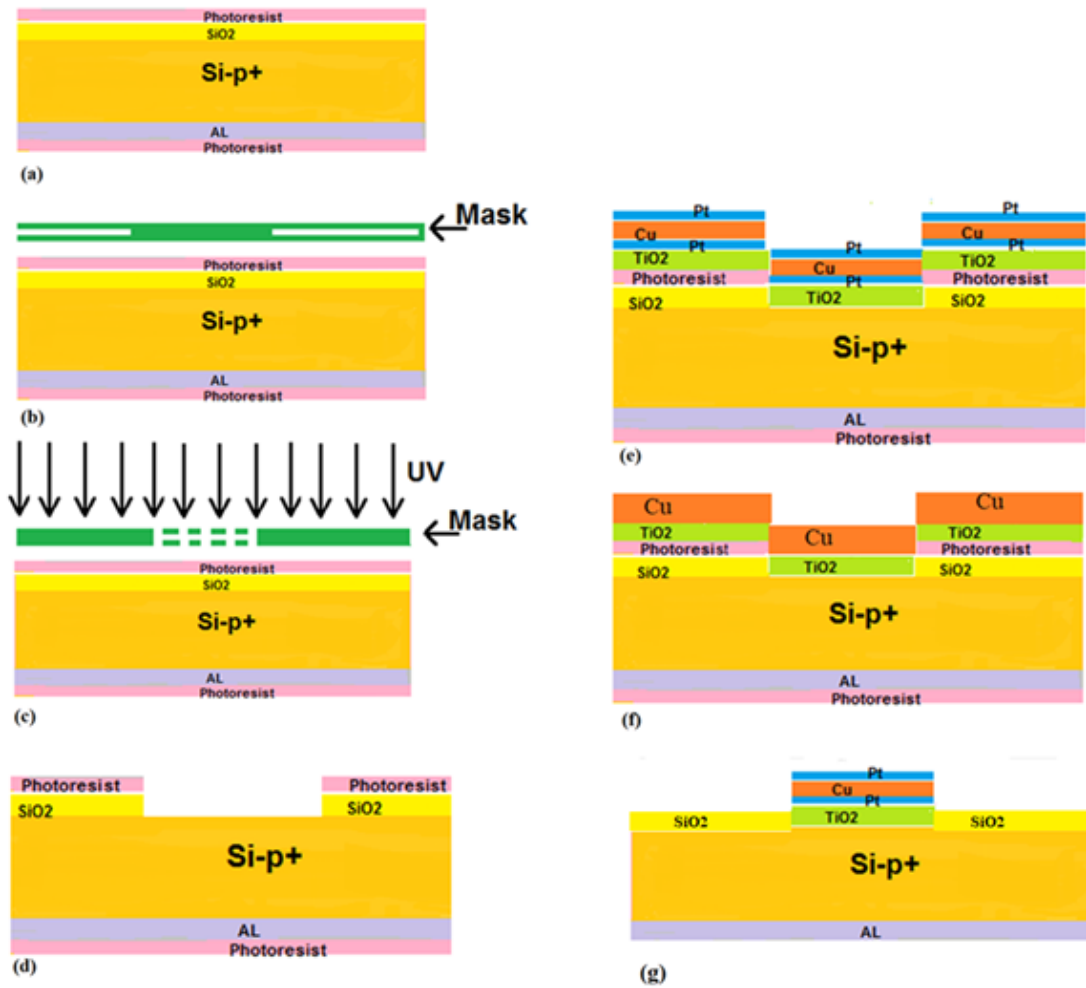


şekil 35. Isıl işlem sıcaklığının zamanla değişimi.

Lithografi ve Lift-Off İşlemleri

Litografi için SiO_2 yüzeyine öncelikle spin kaplama ünitesinde 2000rpm'de 10sn süre ile HMDS serilmekte. Fotorezist ise 3000rpm de 30sn. süre ile serilmektedir. Fotorezist kurutma işlemi 50°C 'de, 10 dakikada gerçekleştirilmektedir. Ancak son kurutma işlemi 90°C deki sıcak tabla üzerinde 20sn ile gerçekleştirilmektedir. Şekil 36 (a,b)

Numunenin üzerine fotorezist sermeden sonra, tasarımı önceden yapılmış maske ile patern maske hizalama cihazında 70 sn süreli UV pozlandırma ile gerçekleştirilmektedir. Lift-Off prosesi için klorobanzende 1dk. bekletilen numunenin yüzeyinde kısmi sertleşme gerçekleştirilmektedir. Kullanılan fotorezist pozitifdir ve UV ile aydınlanan kısımlar film geliştirici içinde 1dk içinde açığa çıkmaktadır. DI akışı altında durulanan numuneler kuru azot gazı ile kurutulurken film kaplama için hazır hale getiriliyor. 90°C 'de 5dk. süre ile son pişirmesi yapılan numuneler %10HF içinde 1dk tutularak açılan pencerelerin altında bulunan SiO_2 filmi çözülerek aygıt fabrikasyonunda kullanılacak alanlar açığa çıkarılmaktadır (Şekil 36(c)).



Şekil 36. (a, b, c, d, e, f, g, h) Lift-Off adımları.

HiPIMS tekniği ile aktif tabaka ve üst kontak kaplaması

SiO₂ tabaka içinde pencereler açıldıktan sonra HiPIMS tekniği ile 300A° (TiO₂ veya TiO₂/Cu) aktif tabaka ve üst metalizasyon olarak 500A° kalınlığında Cu metalizasyonu yapıldı, Şekil 36(e,f).

Kaplama işlemleri tamamlanan numuneler aseton içinde kısa süreli ultrasonik banyoda bekletilerek fotorezist ve üzerindeki kaplama numune yüzeyinden uzaklaştırılmaktadır. Durulama ve kurutma sonrası aygıt elektriksel ölçümler için üretim süreci tamamlanmış oluyor, Şekil 36(g).

ARAŞTIRMA BULGULARI

Giriş

Silisyum esaslı elektronik aygıtların fiziksel boyutlarının sınırlanmış olması, cihaz konseptini teknolojik gereklilikler dahilinde yeni yaklaşımların arayışı son yıllarda hız kazanmıştır. Moore yasasının (Cavin, Lugli et al. 2012) fiziksel limitlerden dolayı boyutu ölçeklendirmede karşılaşılan sorunları çözmek için, metal/metal oksit/metal yapıların kullanımı, gelecek nesil daimi bellek uygulamaları (Rocha, Kiazadeh et al. 2012), memristörler (Yang, Pickett et al. 2008, Strukov, Snider et al. 2009, Yang, Strukov et al. 2013), anahtarlar ve mantık kapıları (Borghetti, Snider et al. 2010) için yaygınlaşması öngörülmektedir. Yeni nesil aygıt yapılarında kaliteli oksitlere olan yüksek talep nedeniyle, ince film üretim yöntemleri ilerlemiştir. Nitrürler, oksitler, karbürler veya bunların kombinasyonları gibi bileşik filmler, bir reaktif gaz varlığında metalik hedef atomlarının sıçratılması ile oluşturulabilmektedir. Metalik, geçiş ve reaktif modları, reaktif gaz akışına bağlı olarak oluşmaktadır. Reaktif moda girildiğinde metal-oksit filmin yığılma hızı azalmaktadır. Hedef yüzeyde oksitlenmeye bağlı olarak, deşarj voltajı ve sıçratma verimi oluşan histerezis etkisiyle arttıkça azalır. Reaktif gazın türü ve hedef malzemeler birikme hızının azalmasında etkili parametrelerdir. Hedef yüzeyi yalıtkan film ile kaplanması sonucu sıçratma işleminin gerçekleşmediği hedefin yalıtkan yüzeyi statik yüklenmesi ile anot kaybolması meydana gelmektedir. Bu nedenle hedefin elektriksel iletkenliği hakkında önceden bilgi sahibi olunması reaktif gaz ile reaksiyon için önemlidir. Reaktif sıçratmada üç ana sınırlama şunlardır: (i) metalik moddan reaktif moda dönüşüm, (ii) ark oluşumu ve zehirlenme ve (iii) histerisiz etkisi. Yakın zamanda yeni bir tamamlayıcı teknik olarak (kırk yılı aşkın süredir), yüksek güçlü darbeleri magnetron püskürtme (HiPIMS) deşarjı, ince film biriktirme ve kaplama için etkili bir şekilde uygulanmıştır. Düşük tekrarlama frekansı ve düşük görev döngüsü yüksek güçlü tek kutuplu darbeler, magnetron hedefine bağlanır. Oluşturulan yüksek yoğunluklu plazma, yüksek deşarj gücüyle oluşturulur ve bu nedenle bu plazmanın yüksek oranda iyonizasyon ile yüksek yoğunlukta sıçratılmış atomlarının üretimine yol açar. Bu nedenle yüksek iyonize akı, negatif uygulanan voltaj ile altlık bombardımanı ile kontrol edilebilir. Moleküler gazların ayrışmasının arttırılması, HiPIMS'de yüksek elektron yoğunluğu oluşturmak için oksit, nitrür veya karbür bileşiklerinin birikmesi için önemli faydalara sahiptir. Böylece, daha yoğun filmler, diğer tekniklere göre daha düz yüzeylere ve daha yüksek kristallik derecelerine sahip olan HiPIMS tarafından büyütülebilmektedir (Anders 2017). Oksijen boşluklarının varlığından kaynaklanan ultra yüksek yoğunluklu elektronik

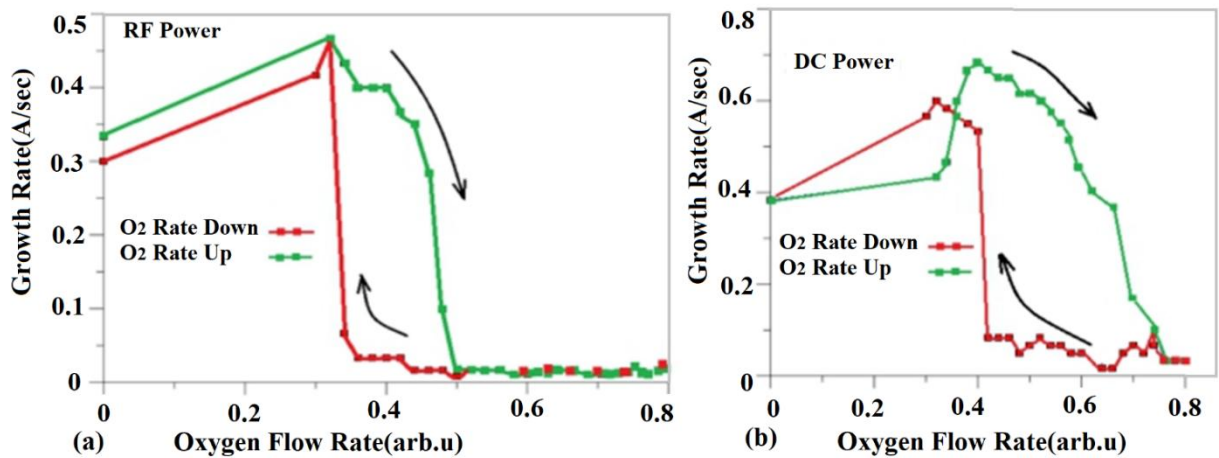
cihazlarda TiO_2 ve diğ er metal oksit ince filmlerin uygulanabilir potansiyeli, onları memristör cihaz konseptleri için tercih edilmektedir. $Pt/TiO_2/Pt$ hücresi üzerindeki oksijen boşluk göçü, Schottky bariyerini uygulanan voltaj ile kontrol ederek sağ lanabilir. Akım kontrollü memristör teorik olarak akım kontrollü memristörler olarak iş lev görebilen metal/ TiO_2 /metal yapılar tarafından tahmin edilmiştir, ancak kararlılık ve tekrarlanabilirliğin yanı sıra yüksek AÇIK/KAPALI oranı için direnç sorunları çözüm beklemektedir. Oksitin (TiO_2 , CO, ...) Cu katkılmasıyla filaman oluşumuna bağı lı olarak yüksek AÇIK/KAPALI oranı direnci elde edilebilmektedir. Filaman oluşumu, yeni nesil bellek cihazları için uygun seçenekler olan, yüksek dirençli anahtarlama (HRS) ve düşük dirençli anahtarlama (LRS) durumları arasında geçiş e yol açar (He, Zhuge et al. 2009, Zhuge, Hu et al. 2011, Li, Hou et al. 2014, Lee, Lee et al. 2015, Dongale, Patil et al. 2016). Bu çalışmada, Cu katkılı TiO_2 bazlı nano ölçekli memristörlerin imalatı, metal hedefler (Ti ve Cu) ve R-HiPIMS metodu ile ele alınmıştır. Katkılama oranı, Cu hedefine bağı lı DC gerilimin darbe süresi ve frekansı ayarlanırken TiO_2 yapısı üzerine darbeleri ile DC ile suputter iş lemi gerçekleştirilmektedir.

Son zamanlarda gelişmekte olan bir bilgi iş lem paradigması olan, beyindeki sinir sistemlerinin çalışma prensiplerine dayanan nöromorfik hesaplama, memristör yapılar hakkında en özel ilgiyi çekmiştir. Öte yandan, beyin belleğindeki öğrenme etkinlikleri, sinir ağ ları arasında dinamik kitle değı şiklikleri ve ani artışlarla iş lenir. Bu ilerleme, sinaptik esneklik olarak adlandırılır. Bununla birlikte, hangi ortak memristörlerin aş amalı olarak biyo sinaps fonksiyonu ve iletimi taklitini gerçekleştirdiğ i basit değı ldir, ancak literatürde bildirildiğ i gibi katkılı oksit bazlı memristör gerçekten de taklit edebilir (Jeong, Kim et al. 2016, Burr, Shelby et al. 2017, Jeong and Lu 2018, Li, Wang et al. 2018). Bir örnek olarak, TiO_2 filmlerdeki kendinden birleşt irilmiş Ag nanokümelere, memristör özelliğini artırmak için Ag katkı gradyanı kullanılır. Negatif ve pozitif gerilim dizileri altında memristör yapısında, sırasıyla yüksek ve düşük direnç anahtarlama ortaya çıkar ve bu, biyo sinapsın uyarıcı ve tıkanıklığı ile tamamen eş leşebilir (Yan, Zhao et al. 2018). Ayrıca, Ag/Ag: Ta_2O_5/Pt yapısındaki biyolojik sinapsların iyon dinamiklerini (Ca^{2+}) taklit etmek için kendi kendine katkılı memristörler tanıtıldı [28]. Baş ka bir çalışmada, Pt/SiO_xN_y : Ag/Pt cihazının oksidine nüfuz eden bir Ag'dir. Bu çalışmada Ag filament oluşumu/yakalanan biyo sinapsların Ca^{2+} durumunu taklit edebilir. Memristör tabanlı sinapslar, faz değı şim sinapsları, ferroelektrik sinapslar, 2D malzeme sinapsları ve metal oksit yarıiletken (CMOS) tabanlı yapay sinapslar gibi yeni ortaya çıkan cihazlarla sinaps fonksiyonları emülasyonu hakkında birçok çalışma bulunmaktadır. Nöromorfik mühendislikte CMOS tabanlı yapay sinaps devreleri, çok parçalı yapı ihtiyaçları nedeniyle yüksek güç tüketimine sahiptir. Bu yapılar arasında en çok ilgi çekici aday, tamamen aynı sinaps olan iki terminalli memristördür (Wang, Zhang et al. 2019). Düşük güç tüketimi ve ayrıca

memristörlerin üç boyutlu ölçeklenebilirliği, geleneksel CMOS teknolojisine göre avantajlara sahiptir (Yang, Strukov et al. 2013, Orji, Badaroglu et al. 2018). Sonuç olarak, memristörlerin elektriksel özellikleri üzerindeki katkılama etkisinin araştırılması, biosnaps simülasyon modellemesi için dikkat çeken önemli bir gündemdir. Burada, Cu katkılı TiO₂ bazlı memristöre odaklanılmıştır. (Al/p⁺⁺Si/Cu⁺TiO₂ veya TiO₂/Cu) yapı cihazlarının akım-gerilim karakteristiği Cu eklenerek dikkate alınmıştır. Bu memristörlerin elektriksel parametreleri üzerindeki Cu katkısının etkisi incelenmiştir.

HiPIMS Tekniği Altında TiO₂ Büyümesinin RF Teknikleriyle Karşılaştırılması ve Avantajları

HiPIMS tekniğinin avantajını desteklemek için ilk adım olarak, RF ve HiPIMS teknikleri altında TiO₂ büyümesi gerçekleştirildi. Her iki yöntemde de yeterli bir oksijen akış hızı ve film büyüme oranı üzerindeki karşılaştırma elde etmek için, her iki yöntemde sıçratma sisteminde oksijen akış hızı kontrol edildi ve TiO₂ büyüme oranı ölçüldü. Oksijen akış hızı ile ilgili TiO₂ büyüme hızının sonuçları, sırasıyla RF gücü ve DC darbe (HiPIMS) yöntemleri için Şekil 37(a, b)'de çizilmiştir. Şekillerde gösterildiği gibi, hedefe uygulanan DC darbesindeki TiO₂ büyüme oranı, RF güç tekniğinden daha yüksektir. Şekil 37b'de 0,4 sccm oksijen akış hızı için en yüksek büyüme oranı O₂ hızının artması sırasında gözlemlenir. Metalik halden zehirlenme durumuna geçiş, RF sıçratma için yaklaşık 0,4 sccm oksijen akışında keskindir. Bu durumda, dengesizlikler nedeniyle geçiş bölgesinde oksit büyümesi seçilirse, oksit büyümesinin sık sık durdurulması gerekir. Bununla birlikte, R-HiPIMS durumu için bu geçiş 0.7 sccm'nin üzerine uzanır ve herhangi bir kararsızlık oksit büyümesini etkilemez. Bu nedenle, R-HiPIMS tekniği ile biriktirme hızı RF yöntemine göre daha hızlıdır ve film diğerine göre daha kısa sürede büyütülür.

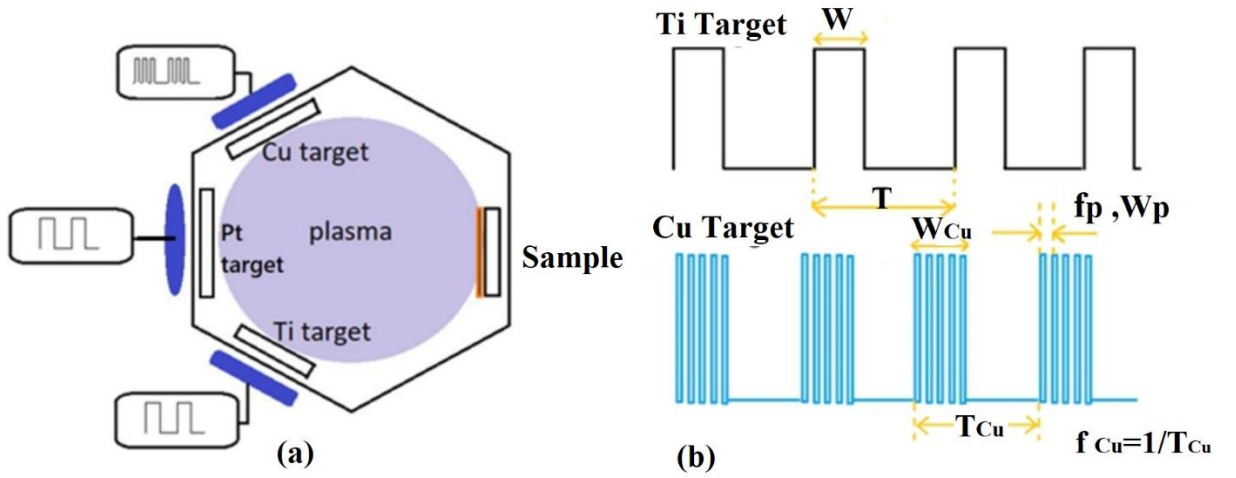


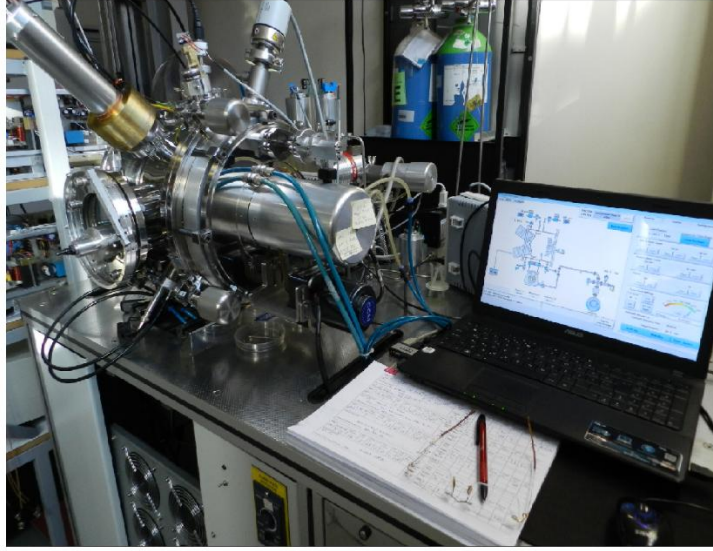
Şekil 37. Oksijen akış oranına göre TiO₂ büyüme oranı (a) RF, (b) DC darbe (HiPIMS) yöntemleri.

HiPIMS Yöntemi İle İki Cihaz Oluşturmak ve Farklı Katkılama Frekansı İçin Alt

Modülasyonlu Darbe Uygulamak

Memristör olarak Metal (Cu veya Pt)/Oksit (TiO₂)/Metal (Al) yapıları tabakalı formda p⁺⁺Si üzerinde işlenir. İlk aşamada silisyum dilimlere RCA1 ve RCA2 kodlu inorganik ve organik temizleme işlemleri uygulandı. İnce SiO₂ filmler genellikle 10 dakika süreyle kuru oksijen akışı altında 1000 °C'de büyütüldü. Omik kontak için Ar atmosferi altında 580 °C'de tavlama ile alüminyum silisyum içine kısmen düffüze edilir. Pencerenin açılması için oksit tabakasından bir litografi işlemi yapıldı. Patern kenarlarında kaplamayı önlemek için Lift-Off işlemleri kullanıldı. Cihaz boyutu 100x100µm² seçildi (Şekil 45(c)). Özel tasarım darbeleri DC kaynağının çıkışı Ti ve Cu hedefleri için sırasıyla 580 V ve 600 V olarak ayarlanmışken, darbe süresi ve tekrarlama oranları Tablo 2, ve Şekil 38'de gösterilmektedir. Sıçratma cihazı ve hedef ve numune dizisi Şekil 38' (a,c)de gösterilmektedir. Ar ve O₂ akış hızları 30 sccm ve 0.4 sccm olarak, sırasıyla ayarlandı. İşlem sırasındaki taban basıncı 5.11x10⁻³ Torr idi. Filmlerin büyütülmesi sırasında plazma emisyonu ve optik soğurma ölçümleri için fiber optik bağlantılı Ocean HR4000 spektrometresi kullanıldı. Oda sıcaklığında, bilgisayar kontrollü Keithley 2400 ve 6514 model cihazlar ile I-V-t ölçümleri gerçekleştirildi.





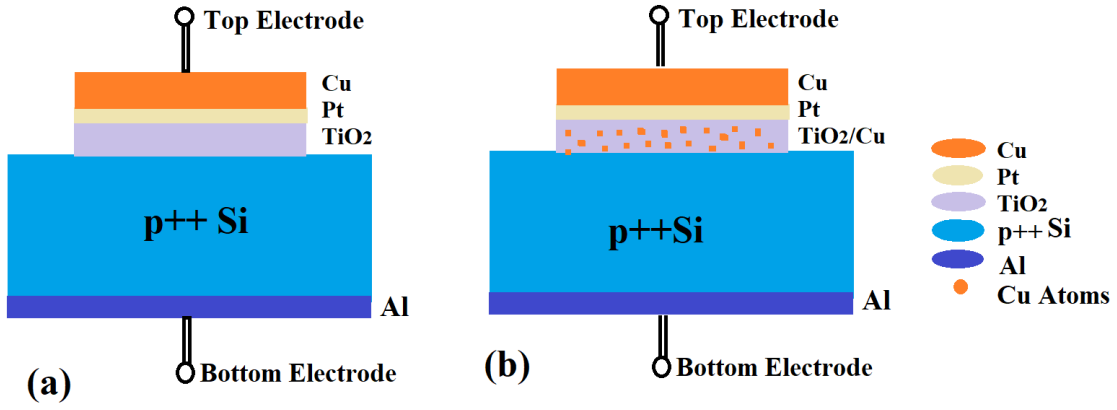
(c)sputter cihazı

Şekil 38. (a) Sıçratma sistemi, (b) Hedeflere (Ti ve Cu) uygulanan DC darbeleri.(c) Sıçratma cihazı.

Tablo 2. Ti ve Cu altlıklara uygulanan DC parametrelerin ayrıntıları.

Target	DC Darbe Genliği(V)	Darbe Süresi (ms)	Tekrar Oranı(Hz)
Ti	580	W: 50	$f_{Ti}=5$
Cu	680	$W_{Cu}: 100$	$f_{Cu}=0.274$
		$W_p: 10$	$f_p=50$ (Modülasyon)

Yukarıda bahsedilen deneysel kurulum yöntemine göre referans aygıt olarak Cu/Pt/TiO₂/p⁺⁺Si/Al ve Cu/Pt/TiO₂:Cu/p⁺⁺Si/Al yapılarından oluşan iki numune oluşturuldu. Cu, TiO₂ tabakası büyümesi sırasında katkılanmıştır. Ayrıca, Şekil 39 (a, b) 'de gösterildiği gibi, HiPIMS yöntemi ile sırasıyla f_{Cu} ve $2f_{Cu}$ 'ya eşit Cu katkılama darbe frekansı kullanılmıştır. DC darbe frekansı $2f_{Cu}$ 'ya eşit olan aygıtın Cu katkılama miktarı, DC darbe frekansı f_{Cu} (katkılama ($2f_{Cu}$) > katkılama (f_{Cu})) dan daha yüksektir. Aktif katman kalınlığı yaklaşık 300 Å'dur. Her yapı, XRD ve optik karakterizasyonlar için arıca p⁺⁺Si ve cam üzerinde de büyütüldü.

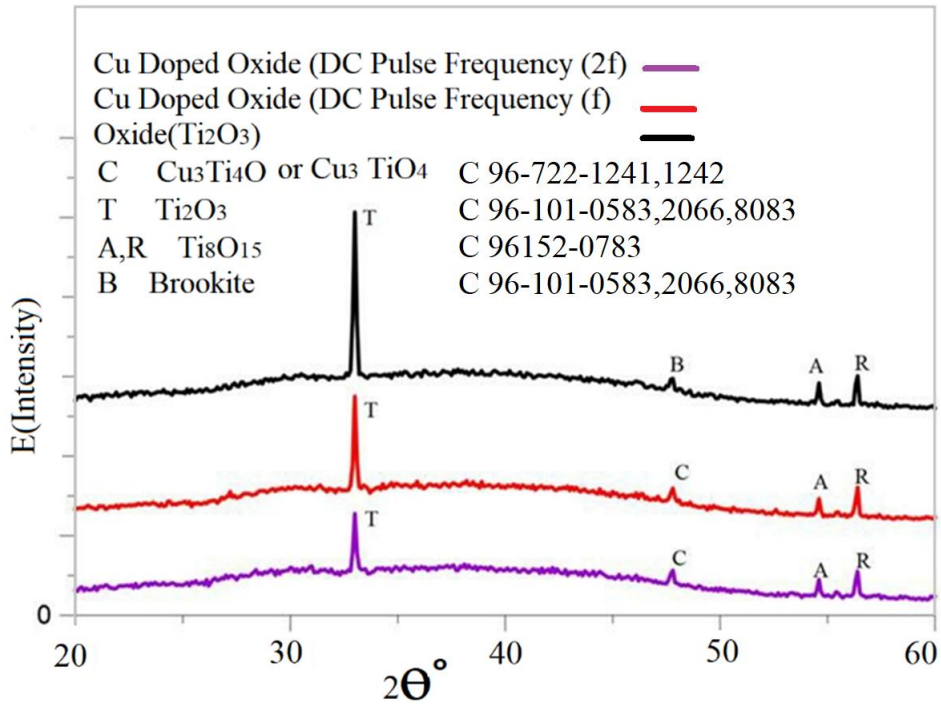


Şekil 39. (a) Referans cihaz olarak Cu/Pt/TiO₂/p⁺⁺Si/Al (b). Cu/Pt/TiO₂ ile iki cihaz: Cu(300Å)/p⁺⁺Si/Al yapıları ve Cu hedefine uygulanan DC darbe frekansı ile belirlenen katkı miktarı.

Sonuçlar ve Tartışma

XRD özellikleri

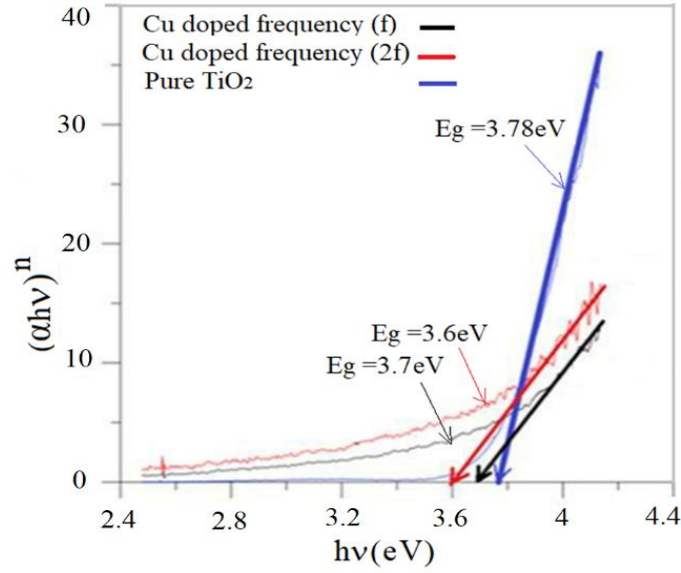
R-HiPIMS tekniği ile silisyum altlık üzerinde büyütülen TiO₂ ince filmlerin XRD sonuçları Şekil 40'te gösterilmektedir. Bu şekilde gösterildiği gibi, XRD ölçümlerinde görülen piklerden (T) $2\theta = 33.21^\circ$ 'de titanyum dioksit (III) veya Ti₂O₃ ile ilişkiliyken, diğer pikler Brookite TiO₂ (B), Ti₈O₁₅ (A, R) ile ilgilidir. ve (C) diğer pik, sırasıyla $2\theta = 47.76, 54.64, 56.6, 47.76^\circ$ 'deki Ti, O ve Cu (Cu₃Ti₄O veya Cu₃TiO₄) bileşikleridir. İki memistörün aktif katmanında farklı katkı dozu için Cu hedefine uygulanan safsızlık transfer darbe frekansı f , $2f$ 'ye eşittir ($f = f_{Cu}$, $W_{Cu} = 100ms$ ve $f_{Cu} = 0.274Hz$, Şekil 38'de gösterildiği gibi). TiO₂ (III) ile ilgili ilk pikin (T) yoğunluğu, katkı miktarı artırılarak azaltılır ve artan Cu atomları nedeniyle kristal yapıda belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Şekil 40'te görüldüğü gibi, diğer piklerin (B, A, R) yoğunluğu Brookite ile ilgilidir ve Ti₈O₁₅, Ti, O ve Cu (Cu₃Ti₄O veya Cu₃TiO₄) (pik C) ve değişkenliğin oluşturulmasıyla hafifçe azalır. Cu katkısının artmasıyla miktarlar Ti₂O₃ pikinin yoğunluğundan daha azdır. Ayrıca Ti, O ve Cu (Cu₃Ti₄O veya Cu₃TiO₄) bileşiği, $2\theta = 47.76^\circ$ 'de TiO₂ (B)'nin Brookite fazında değiştirilir. Önceleri, amorf bir yapının oluşmasına neden olan TiO₂ kristalliti üzerinde Cu katkılama sınırlı etkisi vardır. Literatürde bildirildiği gibi, ferromanyetik özellikler Cu katkılı TiO₂ nano çubuklarda (% 1.7-3.2) Cu (You, Kim et al. 2010) 'e eşit katkı oranıyla tanınır. Diğer bir deyişle, Cu safsızlık büyüme oranı (f , $2f$) tarafından saf TiO₂'ye göre daha az yoğunluk miktarı fark etmesine karşılık, Cu katkılması, Şekil 40'teki XRD sonuçlarıyla desteklenen TiO₂'nin kristalit değişimi üzerinde ihmal edilebilir bir etkiye sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 40. R-HiPIMS ile büyütülmüş filmlerin XRD sonuçları gösterilmektedir. R-HiPIMS tekniği ile altlık üzerinde büyütülen TiO_2 filme ait XRD sonuçları. Şekilde gösterildiği gibi, XRD grafiklerinin pik değerleri (T) $2\theta = 33.21^\circ$ 'de Titanyum dioksit (III) veya Ti_2O_3 ile ilişkililikten, diğer pikler Brookite TiO_2 (B), Ti_8O_{15} (A, R) ile ilgilidir. ve (C) diğer pik, sırasıyla $2\theta = 47.76, 54.64, 56.6, 47.76^\circ$ 'de Ti, O ve Cu ($\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}$ veya Cu_3TiO_4) bileşikleridir. Cu safsızlık büyüme oranı (f, 2f) tarafından saf TiO_2 'den daha düşük yoğunluk miktarı ne olursa olsun, Cu katkısının XRD sonuçlarıyla desteklenen TiO_2 'nin kristalliti üzerinde ihmal edilebilir bir etkisi vardır. (XRD sonuçları MATCH! Programı ile analiz edilmiştir ve referans kart numaraları bileşiklerin karşısında gösterilmiştir)

Optik karakterizasyon

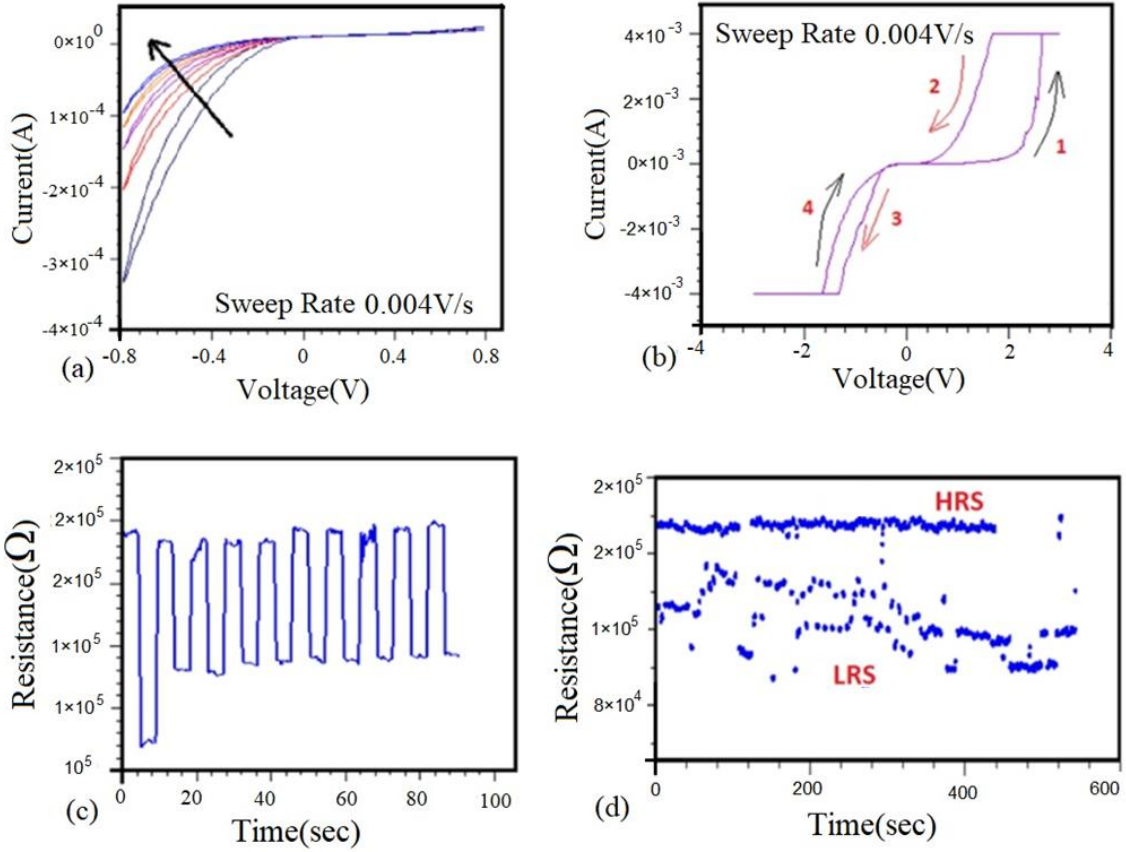
Büyütülen filmlerin yasak enerji aralığının değerlendirilmesi için optik soğurma ölçümlerini gerçekleştirmek üzere bir Fiber optik bağlı Ocean HR4000 spektrometresi kullanıldı. Tauc analizi, soğurma katsayısı α ölçülerek ve $(\alpha h\nu)^n = K(h\nu - E_g)$ fonksiyonu (Shi, Li et al. 2011) kullanılarak değerlendirme yapıldı, burada h, Planck sabiti, ν frekans, K sabit miktar ve E_g , yasak enerji aralığıdır. Cam altlık üzerinde büyütülen saf ve Cu katkılı TiO_2 için (2f ve f katkılı DC darbesi ile) absorpsiyon ölçümlerinde hesaplanan band aralıkları sırasıyla 3.78, 3.6, 3.7 eV, Şekil 41. Tauc grafiğinde gösterildiği gibi, Cu katkılama seviyesinin artması ile yasak enerji aralığının azaldığı görülmektedir.



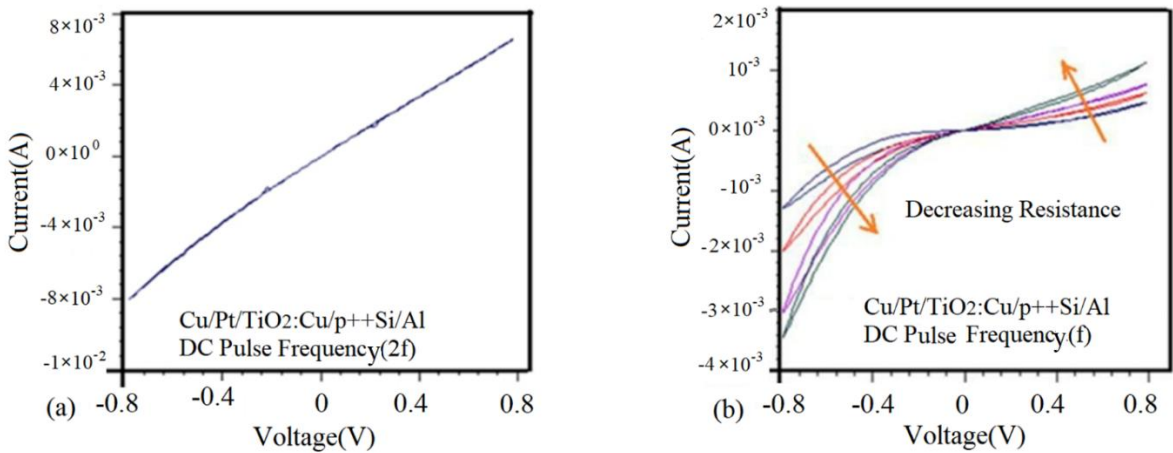
Şekil 41. Beş ayrı noktadan alınan verilerden hesaplanan ortalama bant aralığı (E_g) büyüklüğünün saf oksit filmler için 3.78eV ve darbe frekansları 2f ve f'ye eşit olan Cu katkılı oksit için Tauc çizminden 3.59eV ve 3.70eV olarak hesaplanmıştır.

I-V-t ölçümü ve memristif özellikleri

Cu /TiO₂/p⁺⁺ Si/Al cihazında 0,004V/sn süpürme hızında ±0,8 V gerilim aralığında 5 histerisiz döngüsü için akım-gerilim ölçümleri Şekil 42(a)'da gösterilmektedir. Bu ölçümlerde gösterildiği gibi, aygıtın direnci her döngüden sonra azalmaktadır. 0,004 V/sn tarama hızında bir histerisiz döngüsü ve 4mA akım sınırlaması için biçimlendirme işlemi Şekil 42(b)'de gösterilmektedir. Direnç ölçümü, 0.004 V/sn süpürme hızında 5 histerisiz döngüsünden sonra 50ms darbe süresi ile ±5V uygulama gerilimleri 50 ms darbe süresince uygulandı +50mV'da direnç ölçümü yapıldı. Direnç ölçüm sonucuna göre (Şekil 42 (c, d)) yüksek ve düşük miktar arasındaki direncin süpürmesi görünür. Öte yandan, düşük dirençli anahtarlama (LRS) veya AÇIK durum direnci, Şekil 42(d)'de gösterildiği gibi HRS (yüksek) direnç anahtarlamasından veya KAPALI durum direncinden daha kararlıdır.



Şekil 42. Cu/Pt/TiO₂/p⁺⁺Si/Al cihazlarının I-V-t ölçümleri: (a) ± 0.8 V aralığında uygulanan voltaj ve 0.004 V/sn süpürme hızına sahip beş histerisiz döngüsü. (b) ±4V ve 4mA uyum akımına eşit uygulanan voltaj ile 0.004 V/sn süpürme hızında histerisiz döngüsü. (c) 100 saniye boyunca alınan direnç ölçümü. 5msn için ±5V'de periyodik gerilmeler uygulandı ve ardından direnç +50mV voltaj uygulanarak ölçüldü. (d) 5 histerisiz döngüsünden sonra 600 saniye boyunca alınan aynı direnç ölçümleri (şekilde gösterildiği gibi, LRS'de, HRS'den daha kararlıdır).

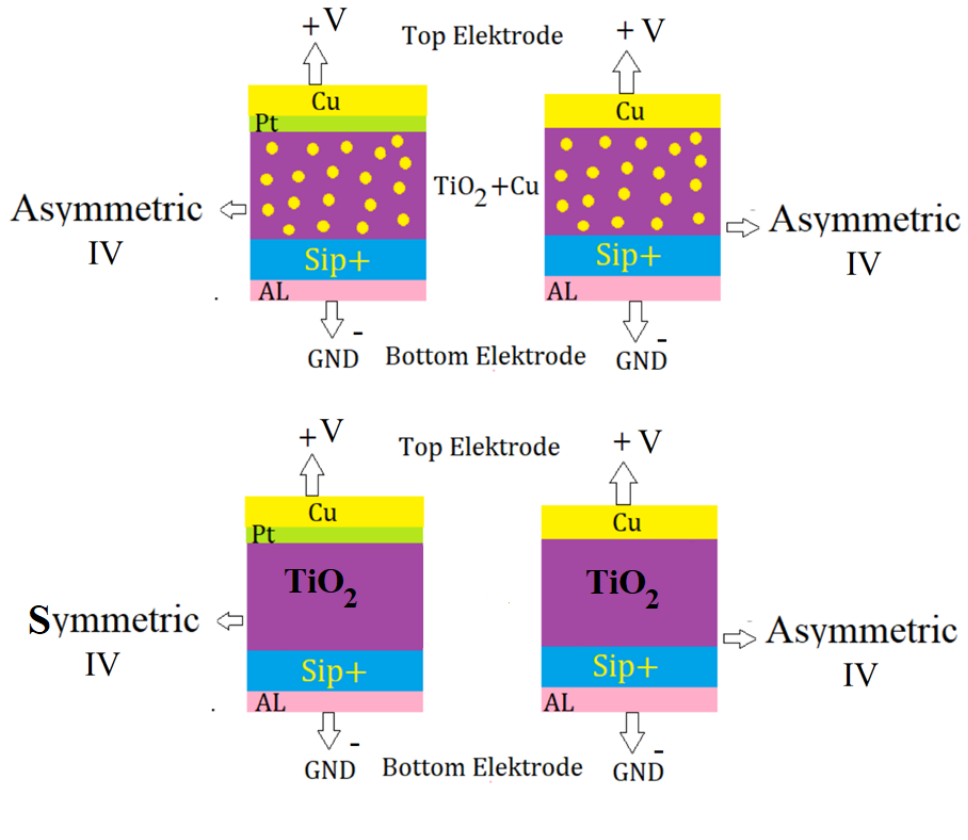
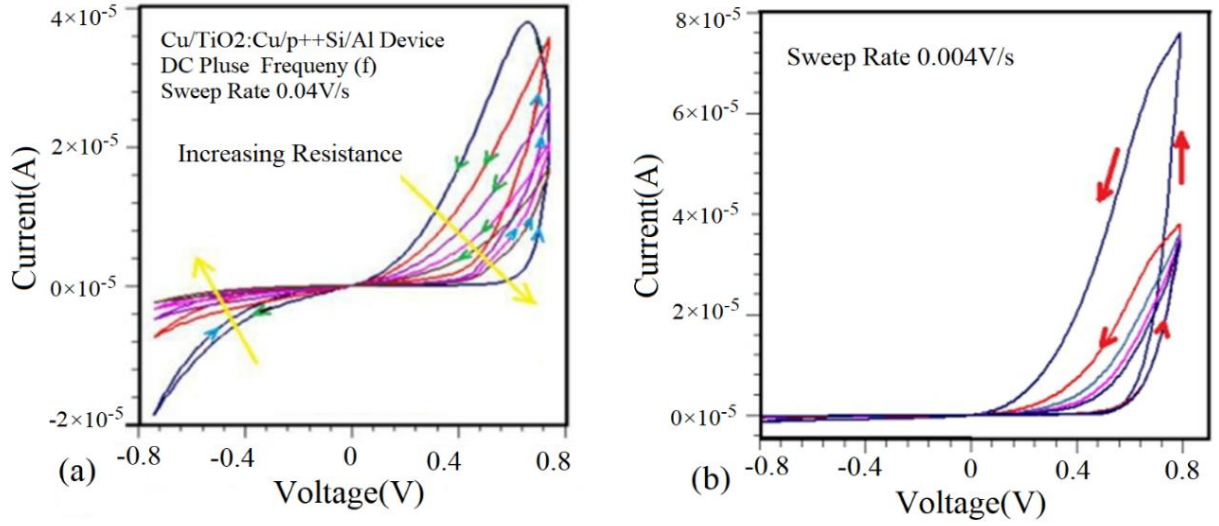


Şekil 43. Cu/Pt/TiO₂:Cu/Al yapısal cihazlarının (I-V) özellikleri. (a) DC darbesinin 2f'ye eşit olduğu Cu ile yüksek katkılı cihaz. (b) Düşük Cu katkılı, DC darbesi f'ye eşittir.

Memistör Performansı Üzerindeki Elektrot Etkisi

Memistör performansı üzerindeki elektrot etkisinin araştırılması için Cu elektrot, bir Pt elektrot ile değiştirildi. Cu/TiO₂:Cu/Al cihazının büyüme parametreleri, düşük Cu katkısı (DC puls f) ile elde edilen cihaz ile aynıdır. Bu cihazda sadece benzer (Cu/Pt/TiO₂:Cu/Al) bir cihazdan farklı olan Pt kontağı ihmal edilmiştir. Bu cihazın (I-V) özellikleri Şekil 44 (a, b) 'de gösterilmektedir. Tipik bir memristörün aşağıdakileri içeren üç ana özelliği vardır; (I = 0, V = 0) 'dan eğrinin geçişi, uygulanan gerilim frekansını yükselterek eğrinin doğrusallaştırıldığı histerisiz döngüsü ve frekans etkisini yaratır (De-Hua, Meng-Fei et al. 2012). Bu cihazın (I-V) karakteristiği yukarıda bahsedilen özelliklere sahiptir ve Şekil 43.(b)'de gösterilen benzer bir numuneye kıyasla asimetriktir. Bu cihazda histerisiz döngüsünün alanı, Şekil 44 (a, b) 'de gösterildiği gibi tarama hızı veya süpürme hızının frekansı ile doğrudan ilişkilidir. Başka bir deyişle, taramanın histerisiz döngü alanı, 0.04V/s'ye eşit olan tarama hızı (Şekil 44a), 0.004V/s süpürme hızından daha düşüktür (Şekil 44 (b)). Ölçümde histerisiz döngülerinin tekrarlanan ölçümleriyle, direnç artarken kapalı döngü alanı azalmaktadır. Farklı tarama hızlarının her iki durumunda da, AÇIK durumunun veya ayar işleminin direnci KAPALI durumundan veya sıfırlama işleminden daha düşüktür. 0,004V/s'ye eşit yüksek süpürme hızında bir tarama yapıldığında cihaz diyot gibi davranmaktadır ve cihazdaki şarj depolamasının artması nedeniyle cihazın çekilen akımı artar ve histerisiz döngüsü alanı yaygınlaşır, bu (Şekil 44(b)) 'de gösterilmiştir. Öte yandan, uygulanan darbe frekansı ile histerisiz döngü alanının değişim göstermesi memristör özelliklerinden biridir (tarama gerilimin frekansını artması halinde (IV) eğrisi doğrusal olma eğilimindedir (De-Hua, Meng-Fei et al. 2012)), dolayısıyla cihaz performansı bir memristörde olduğu gibi, AÇMA/KAPAMA oranı sorun olmaya devam ediyor.

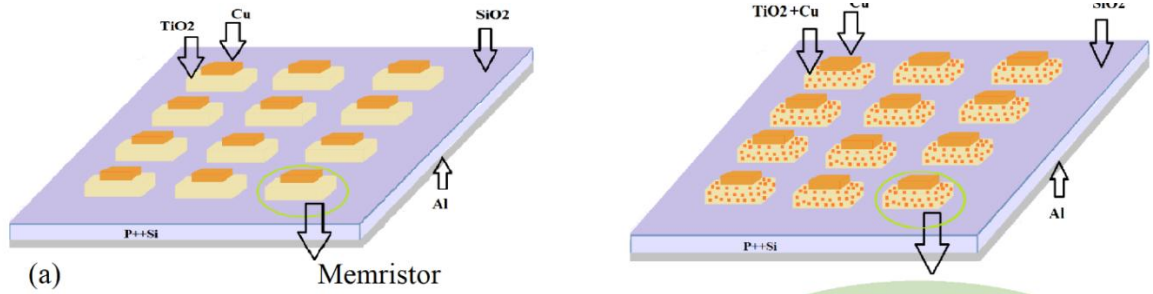
Zamana bağlı (I-V-t) ölçümler, bilgisayar kontrollü bir Keithley 2400 ve 6514 tarafından oda sıcaklığında Al/p⁺⁺Si/(TiO₂) veya (TiO₂+Cu)/Cu yapıları (Şekil 45(a, b)'de gösterildiği gibi), bir p⁺⁺Si yonga üzerinde HiPIMS tekniği ile bir memristör yapısı olarak işlendi. Daha önce açıklanan organik ve inorganik temizleme işlemlerinin yapıldığı numunelerde oksit tabakası oluşturulduktan sonra arka



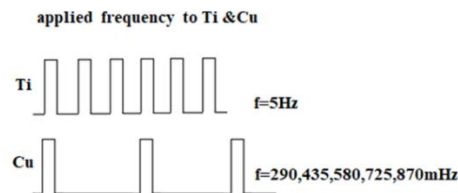
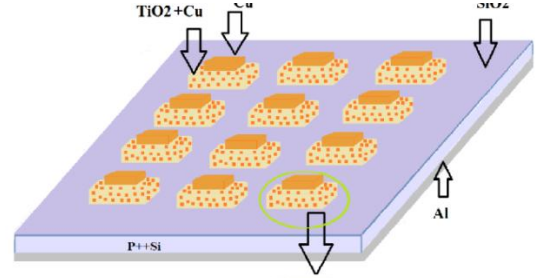
Şekil 44. Cu/Pt/TiO₂'nin (I-V-t) özellikleri: Tarama hızları Cu/Al cihazı (a) 0.04 V/s. (b) 0.004 V/s'ye eşittir. (c) Pt elektrodunun ihmal ederek, IV karakteristiği simetrik durumun asimetric olarak değiştirilir.

kontakt için Al metalizasyonu yapıldı. Al (1200Å) kaplanmış SiO₂/p⁺⁺Si/Al yapısı ve Argon gazı atmosferi altında ve 580 °C 'de 5 dk tavlama işlemine tabi tutuldu. Oksit tabakasından pencereleri açmak için, litografi ile gerçekleştirildi. Şekil 39. a, b'de gösterildiği gibi üst metalizasyon ve TiO₂ veya TiO₂+Cu büyümesi için kullanılan lift off işlemi kullanıldı. Cihaz boyutu 50x50 µm² idi. DC kaynaklarının çıkışı darbe süreleri 10 ms'ye eşit olan Ti ve Cu hedefler için sırasıyla 580 V ve 650 V olarak ayarlanmışken, Ti hedefine uygulanan voltajın darbe frekansı 5 Hz idi. Ar ve O₂ akış hızları

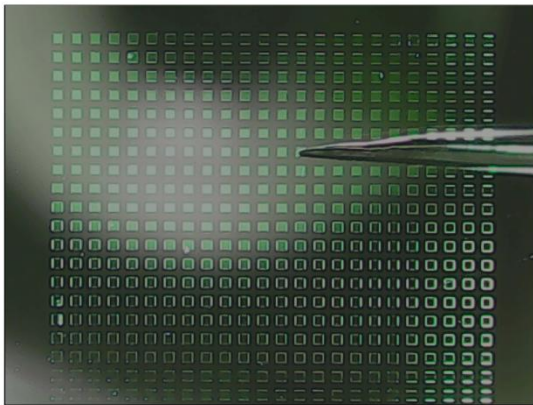
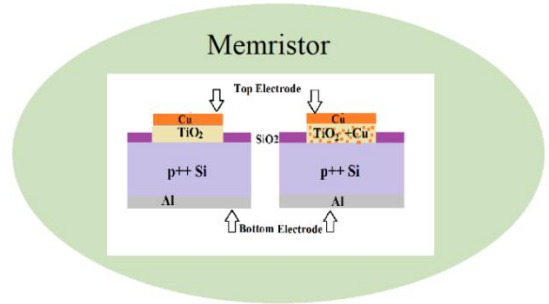
sırasıyla 30 sccm ve 0.4 sccm olarak ayarlanmıştır. İlk taban basıncı 10^{-5} Torr'un seviyesinde olana kadar vakumlama gerçekleştirildi. Filmlerin kaplanması sırasında Ar+O₂'nin varlığı ile taban basıncı 5.13×10^{-3} Torr seviyesinde sabit tutuldu. Film büyümesi sırasında plazma emisyonunun izlenmesi için kullanılan fiber optik bağlantılı Ocean HR4000 spektrometre ve daha sonra iletim ölçümleri için kullanıldı gibi gerçekleştirildi. SiO₂/p⁺⁺Si üzerinde büyütülen filmler, bir CuK α (λ : 1.5405Å) radyasyon kaynağı ($2\theta=20-60^\circ$ tarama aralığında) ile Rigaku DMax-2200XRD kullanılarak analiz edildi. Yüzey morfolojisi için AFM ölçümleri, AFM NanoMagnetics Instruments kullanılarak gerçekleştirildi. Al/p⁺⁺Si/(TiO₂) veya (TiO₂+Cu)/Cu yapılarında ince film büyütme şartları Tablo 3'de özetlenmiştir.



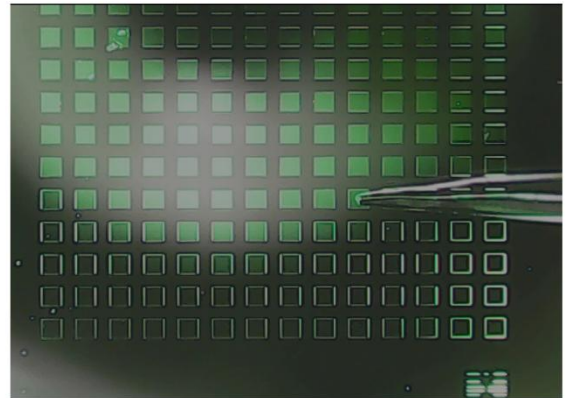
(a) Memristor



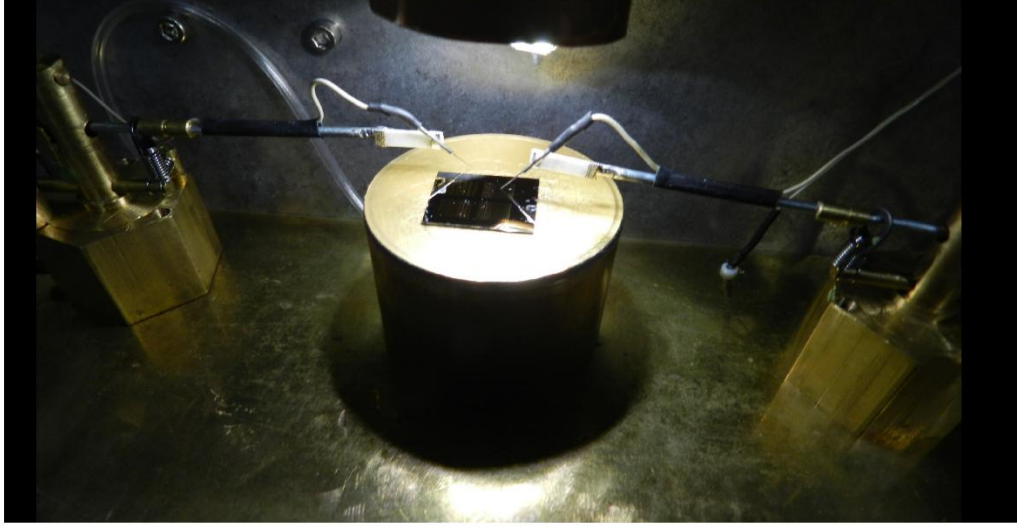
(b)



(c) 100×100 mikro meter kare



(d) 200×200 mikro meter kare



(e)Nokta probe ölçümü

Şekil 45. (a) $p^{++}Si$ dilim üzerinde HiPIMS tekniği ile bir memristör yapısının temsili gösterimi.(b) Darbeli DC kaynağının çıkışı puls süreleri 10 ms'ye eşit olan Ti ve Cu hedefler için sırasıyla 580V ve 650 V olarak ayarlanmışken, Ti hedefine uygulanan voltajın darbe frekansı 5 Hz ve bu Cu için 290, 435, 580, 725, 870mHz dir.(c) 100x100 mikrometre karede nokta probe ölçümü.(d)200x200 mikrometrekarede nokta probe ölçümü.(e)Nokta prob ölçümü yapılan aygıt konfigrasyonu.

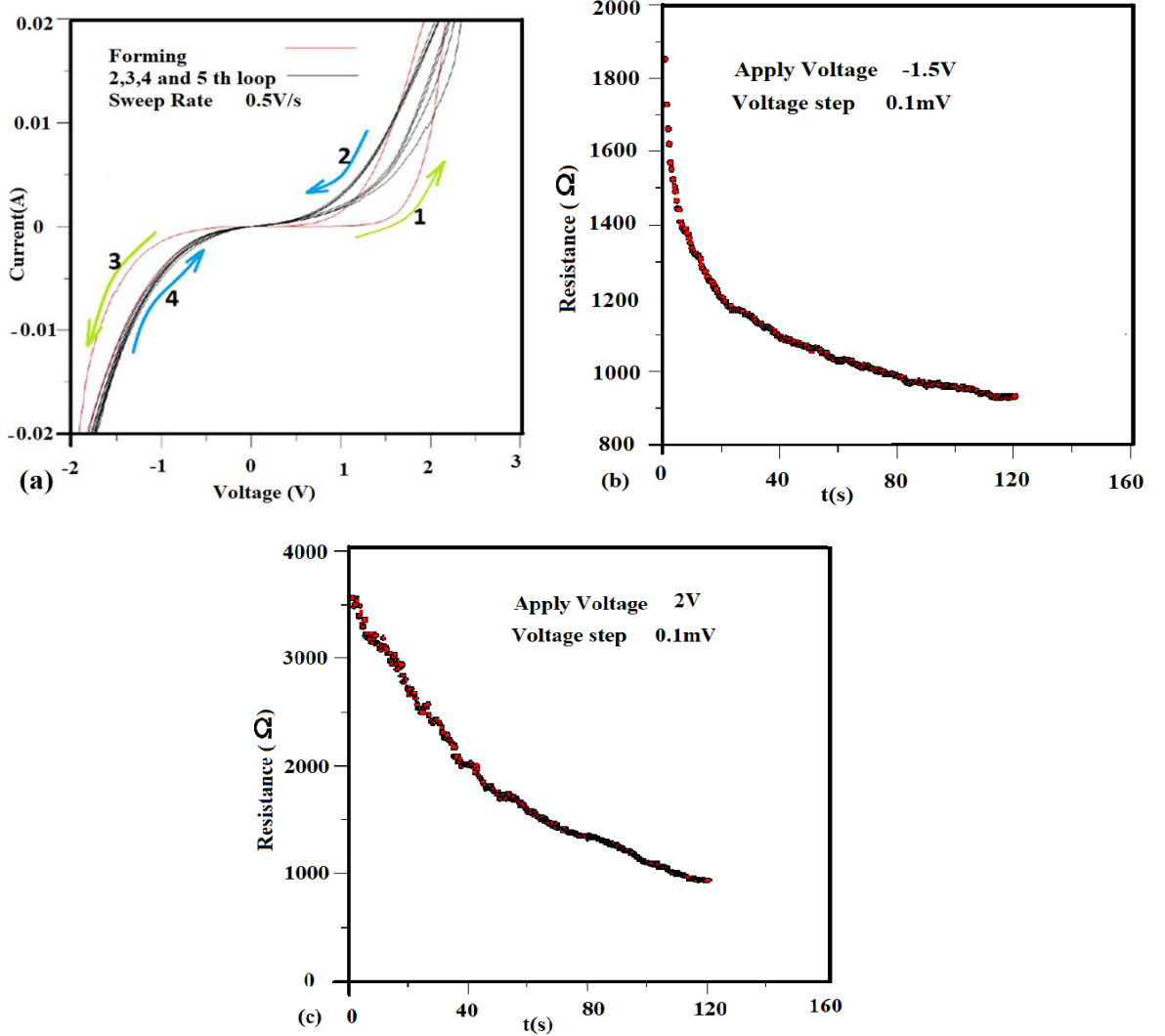
Tablo 3. Al/ $p^{++}Si/(TiO_2)$ veya $(TiO_2+Cu)/Cu$ yapılarında ince filme büyütme şartları. Puls süreleri 10 ms olarak seçilmiştir.

Numune Cu oranı%	Cu Darbe Frekansı(mHz)	Ti darbe Frekansı(Hz)	Ti Uygulanan Gerilim (V)	Cu Uygulanan Gerilim (V)	Basınç(Torr)
10	290	5	580	650	5.13×10^{-3}
15	435				
20	580				
25	725				
30	870				

Memristör Özellikleri (I-V) ve (R-t)

Al/ $p^{++}Si/TiO_2(500\text{Å})$ ve $(TiO_2+Cu)/Cu(500\text{Å})$ cihazlarının büyütülmüş yapıları Şekil 45a'da gösterilmektedir. Her bir I-V-t ölçümünde tarama hızı 0.5 V/sn'ye eşitti ve akım sınırlanması her döngü sırasında 20 mA idi. Şekillendirme veya *forming* prosesi Şekil 46(a)'da görülmektedir. Memristörün set yaptığı voltajı yaklaşık 1.5 V idi, ki bu miktar tekrarlanan döngü sayısı ile artıyor. Şekil 46(a)'daki ölçüm sonuçlarına göre, her döngüden sonra histerisiz döngü alanı küçülmektedir. Şekil 2a'da dirençli anahtarlama olarak bilinen memristörün

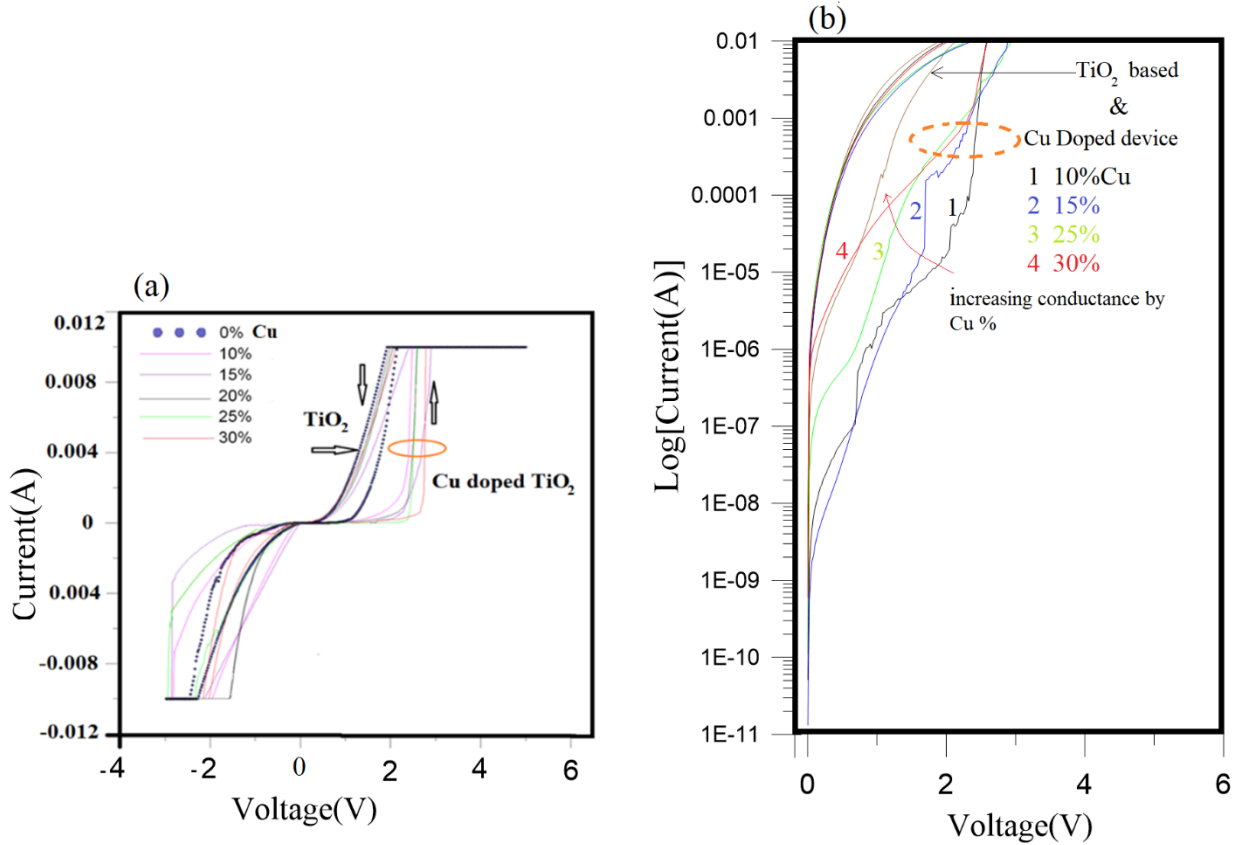
(*Set/Reset*) veya (ayarlanması / sıfırlanması), bu mekanizma oksijen iyonlarının veya boşluklar sürüklenmesi ile açıklanmaktadır. Memristör direnci her döngüden sonra azalışı Şekil 46(a, b, c)'de net olarak görülmektedir. R-t ölçümü +2V ve -1.5 V'de gerçekleştirildi. Ek olarak, simetrik (I-V) karakter katkısız TiO₂ cihazında görüldü.



Şekil 46. (Al/p⁺⁺Si/TiO₂/Cu) cihazının (I-V) özellikleri. (a) 0.5 V/sn süpürme hızında⁴ şekillendirme veya *forming* işlemi. (b) 120sn lik ölçüm süresinde +2 V ve -1.5 V'da yapılan ölçümlerinin zamana bağlı olarak değişimi. Her iki durumda da direnç azalmaktadır.

Şekil 47'de gösterildiği gibi, saf ve Cu katkılı TiO₂'ye işaret edilen *set* voltajı ayrı ayrı gerçekleştirilir ve ardından birlikte çizilir. Katkılı ve katkısız TiO₂ memristörünün *forming* sürecinde ayarlanan voltajların karşılaştırması Şekil 47.(a)'de gösterilmektedir. TiO₂ katmanına Cu ilavesi sonucu için, daha yüksek *set* voltajı gerekmektedir. *Set* gerilimlerindeki artış döngü ilerlerken yaklaşık olarak keskin bir filaman oluşumu ile tamamlanmaktadır. Tekrarlanan ölçümler, anahtarlama işlemi kararlılık göstermese de, *forming* işlemi, film büyümesi

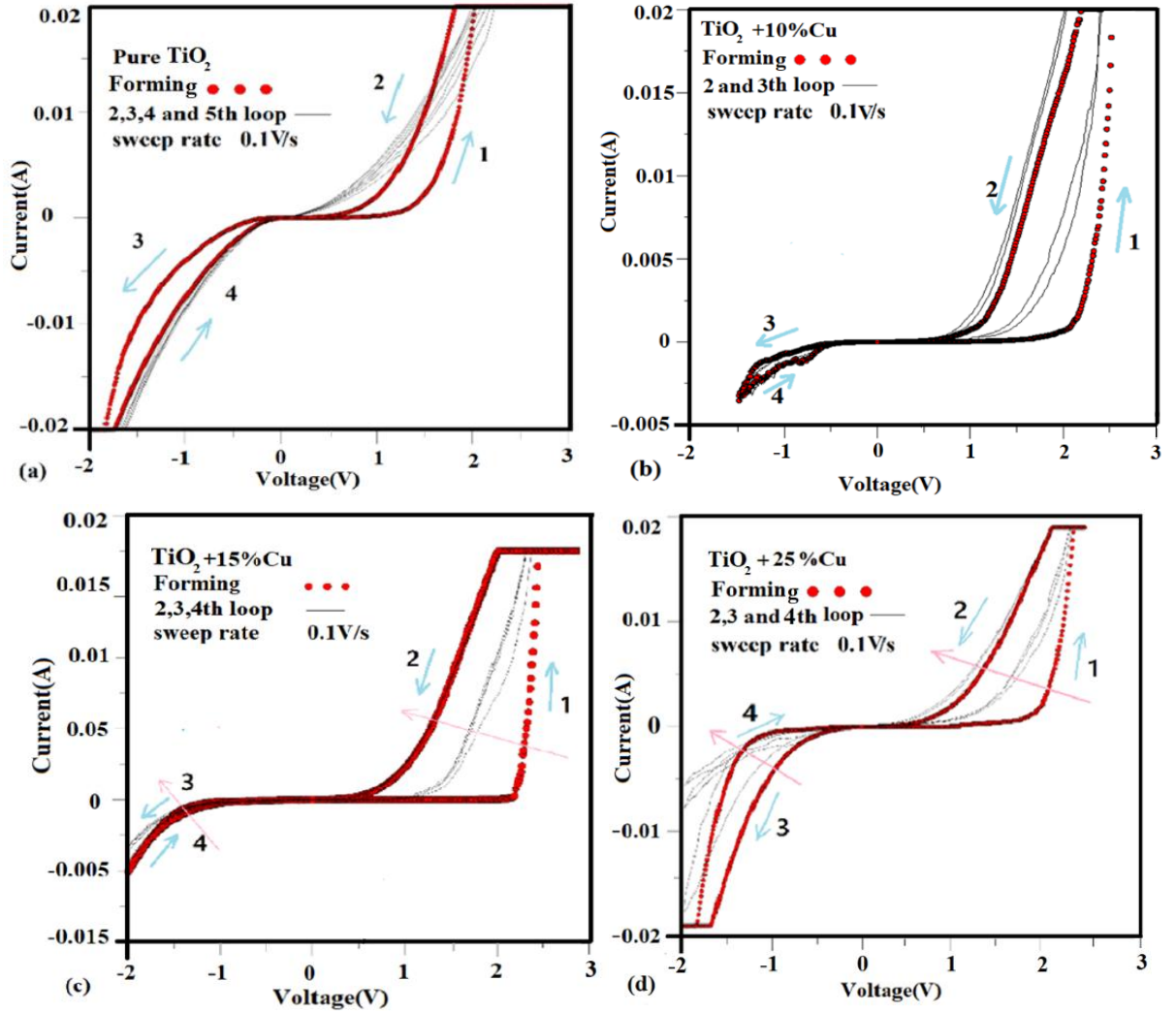
sırasında TiO_2 'ye katılan Cu birikiminin artışı, set geriliminin yüksek gerilime sürüklendiğini göstermektedir. Şekil 47. (b)'de, Cu katkılı ve katkısız TiO_2 memristörlerinin forming prosesinin sürecinde yarı logaritmik skalada karşılaştırması bulunmaktadır. Bu karşılaştırmada gördüğümüz gibi Cu katkılı cihazlar ilk aşamada daha çok akım geçiriyor ama set yapmak için daha çok zamana ihtiyaç vardır ve Cu katkılı numuneler daha etkindir. Cu oranı arttıkça akım ve iletkenlikte artış olmaktadır.



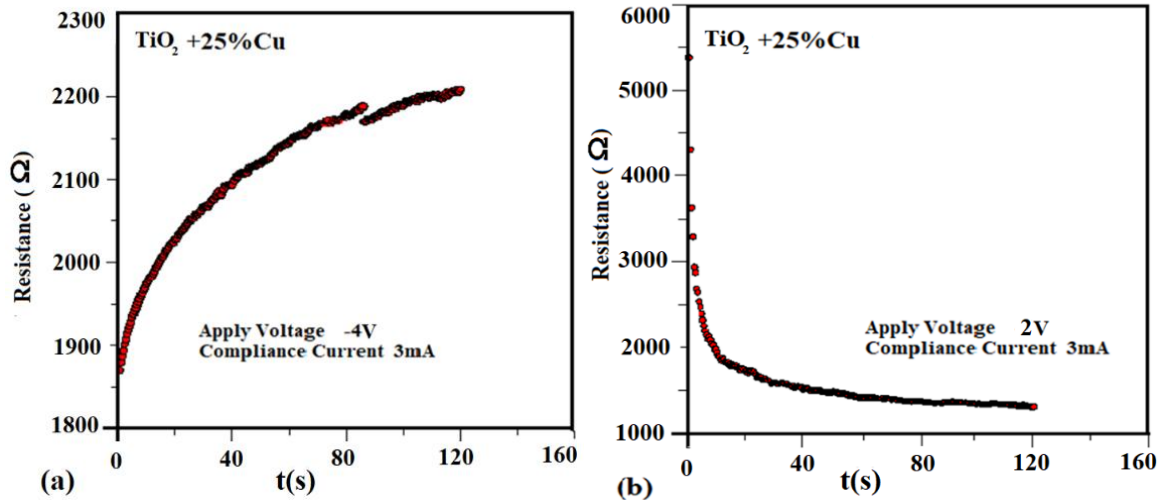
Şekil 47. Cu katkılı ve katkısız TiO_2 memristörlerin forming prosesinin sürecinde (a) set voltajlarının karşılaştırması. (b)Logaritmik skalada karşılaştırması.

Cu Katkılı Memristörün Özellikleri (I-V ve R-t)

Saf ve 10, 15, 25 %Cu katkılı TiO_2 bazlı memristörün (I-V) karakteristikleri Şekil 48(a, b, c, d)'de gösterilmektedir, burada tarama hızı 0.1V/s ve akım sınırlaması 20mA 'dır. Saf TiO_2 bazlı cihaza rağmen, TiO_2 'ye Cu katlandıktan sonra asimetric (I-V) ilişkisi görüldü, Şekil 48. Tekrarlanan döngüler, negatif döngüde direğin iyileştirilmesi ve pozitif histerisiz döngüsünde direncin azalması netlik kazanmaktadır. Diğer bir deyişle, Cu katkısının artışı ile cihaz bir invertöre dönüşmüştür. Memristörün direnç anahtarlama davranışının tekrarlanma performansını desteklemek için direnç ölçümü yapılır. Şekil 49(a)'da gösterildiği gibi, + 2V uygulanan gerilim altında bir direnç artışı ve -4V altında direnç azalması Şekil 48(c)'de verilen gözlemi ile desteklemektedir.

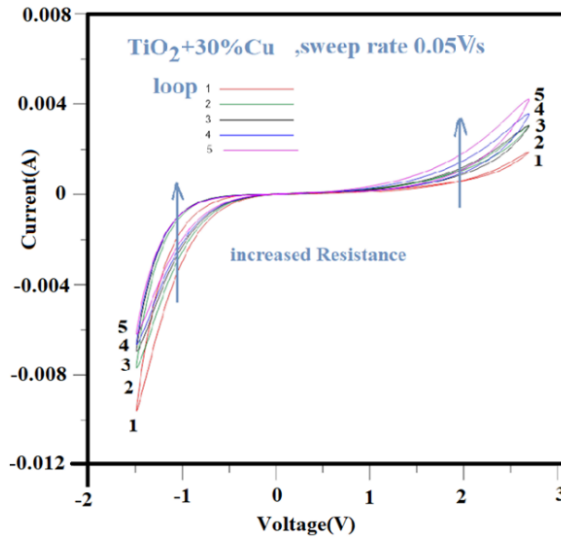


Şekil 48. (a) katkısız TiO_2 , (b) %10Cu katkılı aygıt, (c) %15Cu katkılı aygıt ve (d) %25Cu katkılı cihaz memristörünün (I-V) özellikleri. Sonuçlar, Cu ekleyerek asimetrik bir I-V karakterizasyon ilişkisini gösterdi. %25Cu katkılı aygıtlarda, pozitif döngü sırasında direnç azalması ve negatif döngü sırasında direnç artış özelliği görülmedi.



Şekil 49. (a) -4V ve (b) +2V sabit gerilimlerinde dirençlerin zamanla değişimi. Şekil 48(d)'de verilen verileri destekleyen I-V-t ilişkisidir.

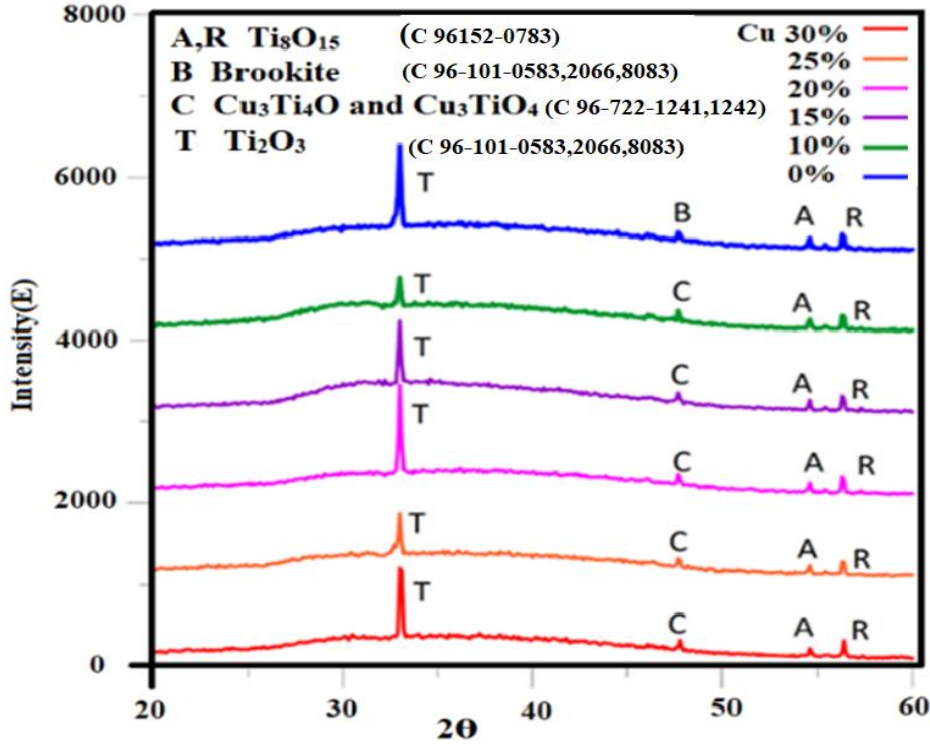
Daha önce belirtildiği gibi, memristör için *set* voltajı, Cu katkısı artırarak üst voltajlara gider. Ölçümler, Cu katkılı TiO₂'nin direncinin arttığını göstermektedir. Şekil 47'te belirtildiği gibi daha yüksek voltajlarda ani akım artışı filaman oluşumuyla ilgilidir. Uygulanan *set* voltajı veya filaman oluşumu için gereken voltajın altında bir gerilim uygulamasında, bir kapalı döngü elde edilebilir ve doyum meydana gelmeden ölçüm yapılabilmektedir. Bu durum, Cu katkılı numune serilerinde en yüksek katkı seviyede olduğu (30%Cu) Şekil 50'de verilmektedir. Her döngüden sonra döngülerin davranışı, Cu katkısının TiO₂ karakterizasyonunu hafıza etkisi sağladığını açıkça kanıtlamaktadır ve her ölçüm bir asimetrik IV sergilemektedir.



Şekil 50. %30 Cu katkılı memristörün I-V-t özellikleri. Pozitif döngü sırasında akım artışı ve her döngüden sonra negatif döngü sırasında akım düşüşü memristörün karakteristik özelliğidir.

XRD Karakterizasyonu R-HiPIMS Tarafından Silisyum Altlık Üzerindeki TiO₂ ve Cu Katkılı TiO₂

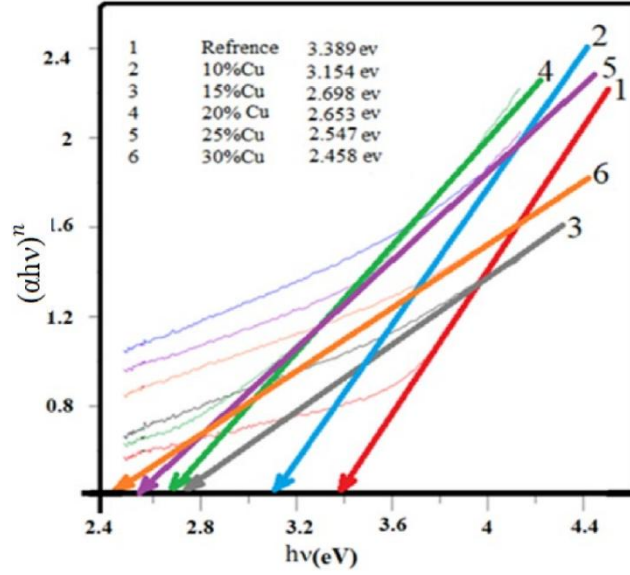
R-HiPIMS tarafından silisyum dilim üzerindeki TiO₂ ve Cu katkılı TiO₂ katmanlarının XRD sonuçları Şekil 51'de gösterilmektedir. Bu şekilde gösterildiği gibi, XRD grafiklerinde "T" olarak etiketlenen tepe $2\theta = 33.21^\circ$ 'de titanyum dioksit veya Ti₈O₁₅ ile ilişkilidir ve diğer pikler brookit TiO₂ (B), (A, R) Ti₈O₁₅ rutil ve anataz fazları. Titanyum, O ve Cu (Cu₃Ti₄O ve Cu₃TiO₄) bileşiği ile ilgili olacak şekilde "C" ile işaretlendirilmiştir. Bilindiği gibi, Cu katkılı (1.7-3.2 Cu%) TiO₂ nanorodları ferromanyetik özelliklere sahiptir. XPS analizleri, ferromanyetik özelliğin, Cu katkısı ile iyileştirilen oksijen boşluklarının varlığına odaklandığını göstermektedir. Aynı çalışmada, bildirildiği gibi, yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM) analizleri ile Cu katkılı nanorodlarda yüksek kristalin anataz fazı netleştirilmiştir (You, Kim et al. 2010). Bu nedenle, Şekil 6'da verilen XRD sonuçları, Cu katkısının TiO₂ kristallliği üzerinde ihmal edilebilir bir etkiye sahip olduğu literatür tarafından da desteklenmektedir.



Şekil 51. Cu tarafından saf ve katkılı TiO_2 'nin XRD sonuçları (XRD sonuçları MATCH! Programı ile analiz edilmiştir ve refranslar Match! programına göre şekilde note edilmiş).

Optik Karakterizasyon

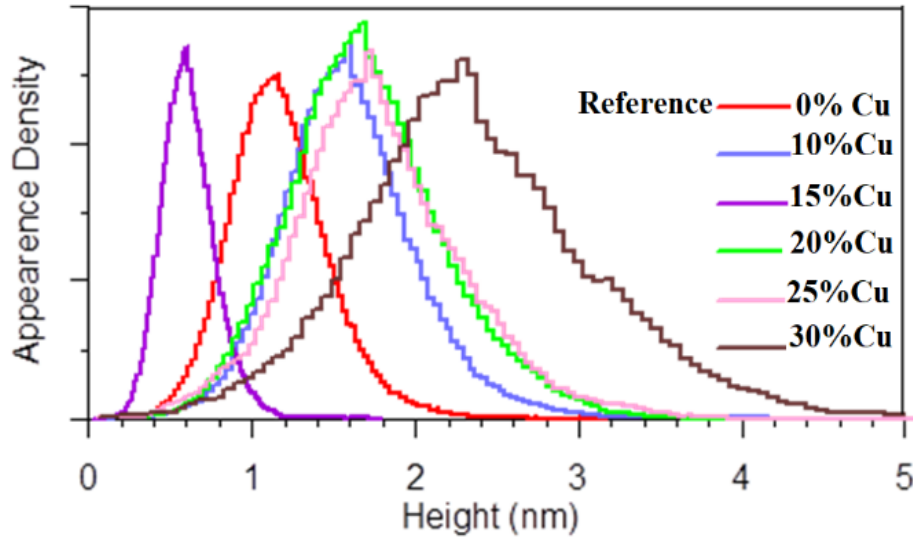
Optik Karakterizasyon Fiber optik bağlı Ocean HR4000 spektrometre, memristör aygıtları için büyütülmüş ince filmlerinin bant aralıklarını tahmin etmek için absorpsiyon ölçümlerini kullanıldı. Tauc grafiği, soğurma katsayısı α ölçülerek ve $(\alpha h\nu)^n = K (h\nu - E_g)$ fonksiyonu (Shi, Li et al. 2010) kullanılarak çizilir; burada, ν frekans, h Planck sabiti, K sabit miktar ve bant aralığı E_g 'dir. Sırasıyla Şekil 52'de gösterilen saf ve (10, 15, 20, 25, 30%) Cu katkılı TiO_2 için optik soğurma katsayısının birkaç ölçümden hesaplanan ortalama yasak enerji aralıkları sırası ile 3.389, 3.154, 2.698, 2.653, 2.547 ve 2.458 eV'dur. Tauc grafiğinde gösterildiği gibi, bant aralığı, Cu katkılama seviyesinin artmasıyla band aralığında küçülme söz konusudur.



Şekil 52. Optik ölçümlerden hesaplanan TiO₂ ince filmlerin bant aralığı üzerindeki Cu katkısının etkisi.

AFM ölçüm sonucu

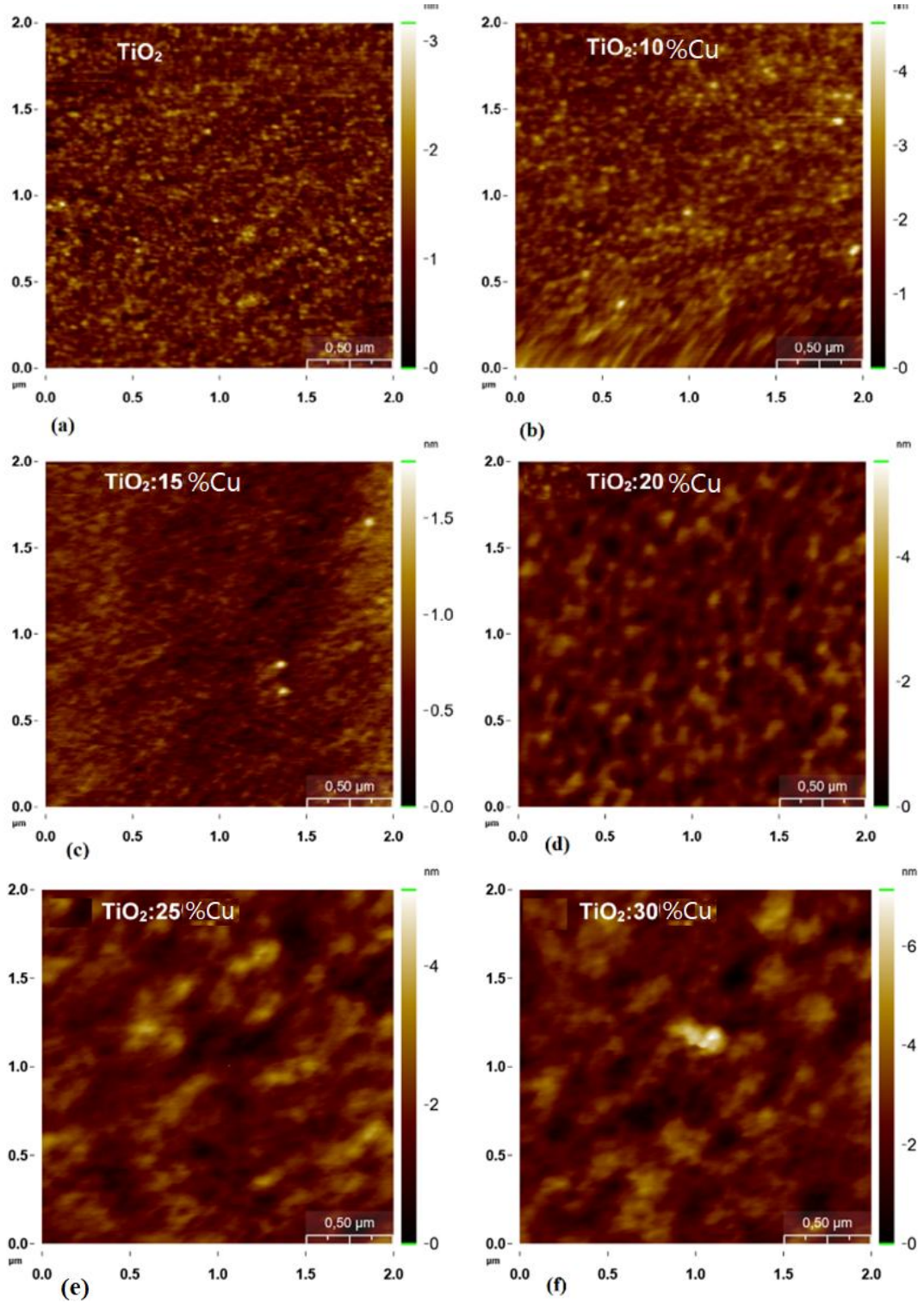
TiO₂ büyütme sürecinde, Cu hedefinin güç kaynağına uygulanan zaman süresi ve tetikleme sinyali frekansı ayarlanarak Cu konsantrasyonu değiştirildi. Filmlerdeki tam bakır içeriği ile ilgili ölçümler netleşmemekle birlikte, bakır ilavesinin yüzey pürüzlülüğüne etkisi



Şekil 53. Saf ve Cu katkılı TiO₂ ince filmlerin AFM verilerinden hesaplanan yükseklik dağılımları.

AFM ölçümleri ile araştırıldı. Karşılaştırma için tüm film kalınlığı 30 nm'de sabit tutuldu. 2x2µm² alan taraması için yükseklik dağılımları Şekil 53'de verilmiştir, en yüksek Cu içeriğinde tepe yüksekliğinin daha yüksek değere kaydırıldığını ve dağılım aralığının arttığını

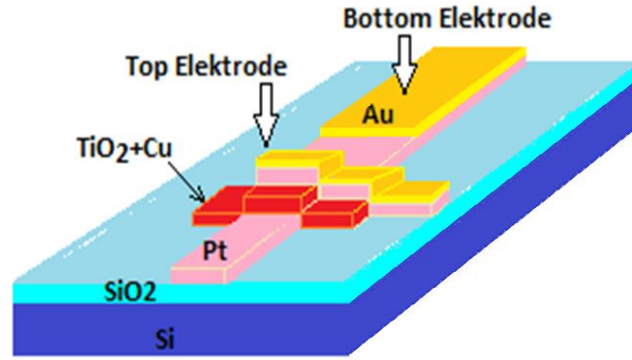
göstermektedir. Herhangi bir katkı maddesi içermeyen saf TiO_2 için yüzey pürüzlülüğü 0.30 nm'dir. Yüzey pürüzlülüğü, TiO_2 film yüzey morfolojisi üzerindeki Cu katkılama etkisinin bir ölçüsüdür. Analiz AFM ölçümleri Şekil 55'de verilmiştir. Pürüzlülük 0,41 nm'den 0,52 nm'ye yükseltilmiştir.



Şekil 54. (a, b, c, d, e, f) Silikon altlık üzerindeki 30 nm kalınlığında TiO_2 ve Cu katkılı filmlerin yüzey morfolojisini gösteren AFM görüntüleri.

%5 den Az Cu Katkılı TiO₂:Cu Memristör Yapıları

Titanyum dioksitte %5'ten az bakır miktarının etkisini araştırma ile ilgili yapılan çalışmada filament oluşumunun önüne geçilmeye çalışıldı. Önceki memristörlerde metal oksit yapı direk p⁺⁺Si üzerinde SiO₂ de açılan pencerler kullanılarak gerçekleştirilmişti. Bu kısımda da SiO₂ üzerinde direkt alt elektrot olarak metal kullanıldı. Ayrıca, titanyum dioksitin büyümesi sırasında XRD'nin sonuçlarına göre oksijenin titanyuma oranının ikiden az olduğu önceki örneklerdeki oksijen eksikliğinden dolayı oksijen ve titanyum miktarlarını ayarlamak için, sıçratma ile kaplama esnasında bu ikisinin miktarlarını değiştirme ihtiyacı hissettik. Hedef zehirlenmesi titanyum ve titanyum okside uygulanan frekansın farklı değerleri için oksijeni 0,4'te sabit tutarak ve oksijeni artırarak büyüme oranını inceledik. Bu yüzden sistemde oksijeni arttırmak için titanyum hedefe uygulanan gerilimi de arttırdık ve 5 Hz ve 10 milisaniye yerine 25 milisaniye darbe süresi ile 12Hz seçtik ve Şekil 56'da gösterilen yapı (Al/p⁺⁺Si/SiO₂/TiO₂/Cu) yerine p⁺⁺Si/SiO₂/ Au/Pt/TiO₂/Cu/Au) yi seçtik.



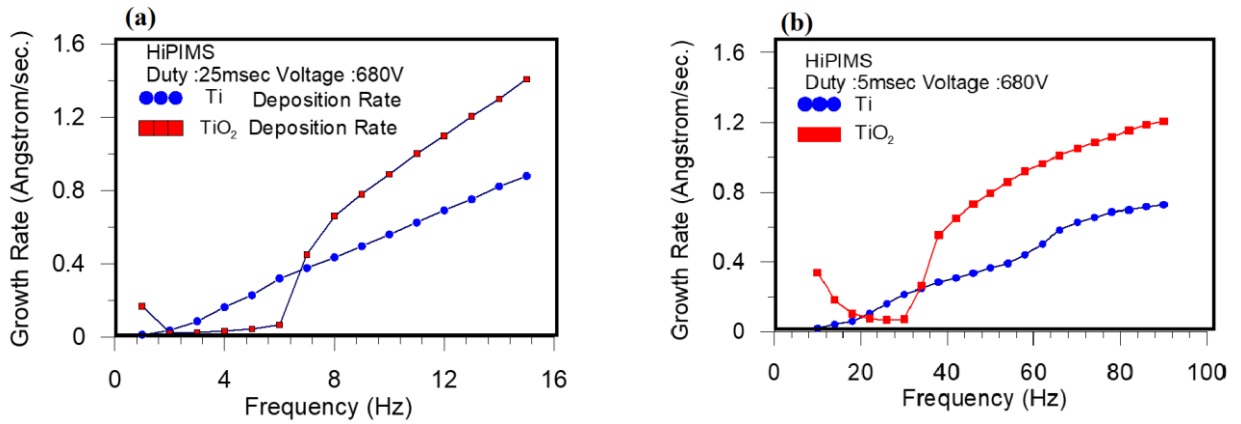
Şekil 55. Yeni p⁺⁺Si/SiO₂/Au/Pt/TiO₂/Cu/Au) aygıt yapısı.

Ti ve TiO₂ İçin Frekans Değişiminin Göre Büyüme Hızının Değişimi

Geçen bölümde soylediğimiz gibi, sistemde oksijeni arttırmak için titanyum hedefe uygulanan gerilimi de arttırdık ve 5 Hz ve 10 milisaniye yerine 25 milisaniye darbe süresi ile 10Hz seçtik ve (Al/p⁺⁺Si/SiO₂/TiO₂/Cu) yerine p⁺⁺Si/SiO₂/Au/Pt/TiO₂/Cu/Au) yi seçtik. Bunun için bir ön çalışma yapıldı. İlk olarak Şekil 56'da görüldüğü gibi Ti ve TiO₂ için frekans göre büyüme hızının değişimi göz altına alındı.

Uygulanan darbe frekansını Ti hedef için 0 ve 16 Hz'e kadar değiştirildi ve bu esnada büyüme hızının ölçümü yapıldı. Darbe süresi 25 ms ve uygulanan gerilim 680 V'e eşittir. Şekil 56 (a)'da gösterildiği gibi Ti'un büyüme hızını doğruca frekans ile ilişkili ancak TiO₂ için ilk 5 Hz'e kadar büyüme hızının oranı çok az ve 6 Hz'den sonra iyice artış sergiliyor. Bu artış 8

Hz'den sonra yaklaşık lineerleşiyor. Uygulanan darbe frekansı, darbe süresi Ti hedef için öncen seçtiğimiz 10 ms den az bir miktar için yani 5ms, bu ölçüm 0-100 Hz aralığında gerçekleştirildi.



Şekil 56. Ti ve TiO₂ için frekans değişimine göre büyüme hızının değişimi (a)Ti ve TiO₂ için 680 V, 25 msn darbe aralığı ile uygulandı. (b) ve Ti ve TiO₂ yığılma hızının frekansa göre değişimine araştırmak için, 680 V, 5msn darbe aralığı ile uygulandı.

Şekil 56 (b)'de gösterildiği gibi Ti'un büyüme hızını doğrudan frekans ile ilişkilidir ve 100 Hz kadar artış sergilemektedir. TiO₂ için ise ilk 30 Hz'e kadar büyüme hızında bir azalma ve sonra lineer olmayan bir artış görülmektedir. Bu iki ölçüme dayanarak büyüme şartlarını seçimi yapıldı. Ayrıca bu büyüme şartları Tablo 4'de özetlendi. Tablo 4'de gösterdiğimiz gibi üç aygıt yapıldı ve bu üç aygıt 250, 300 ve 400 °C de ayrıca tavlama yapıldı.

Tablo 4. p⁺⁺Si/SiO₂/Au/Pt/TiO₂/Cu/Au) aygıt yapısı için kullanılan parametreler

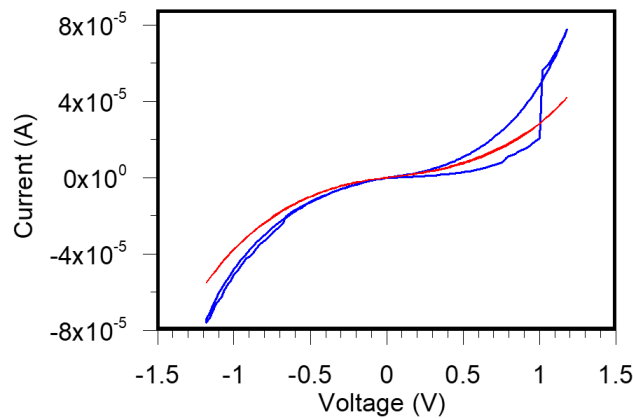
Numunenin Cu yüzdesi%	HiPIMS Parametreler Ti Hedef			HiPIMS Parametreler Cu Hedef		
	Ti Darbe Süresi (ms)	Frekans (Hz)	Bias (V)	Cu Darbe Süresi (ms)	Frekans (Hz)	Bias (V)
0 (Referanse)	20	12	680v	-	-	-
≈1.5	20	12	680	20	33	680
≈3	20	12	680	20	20	680

Tavlanmış ve Tavlanmamış Numunlere Ait I-V-t Ölçümleri

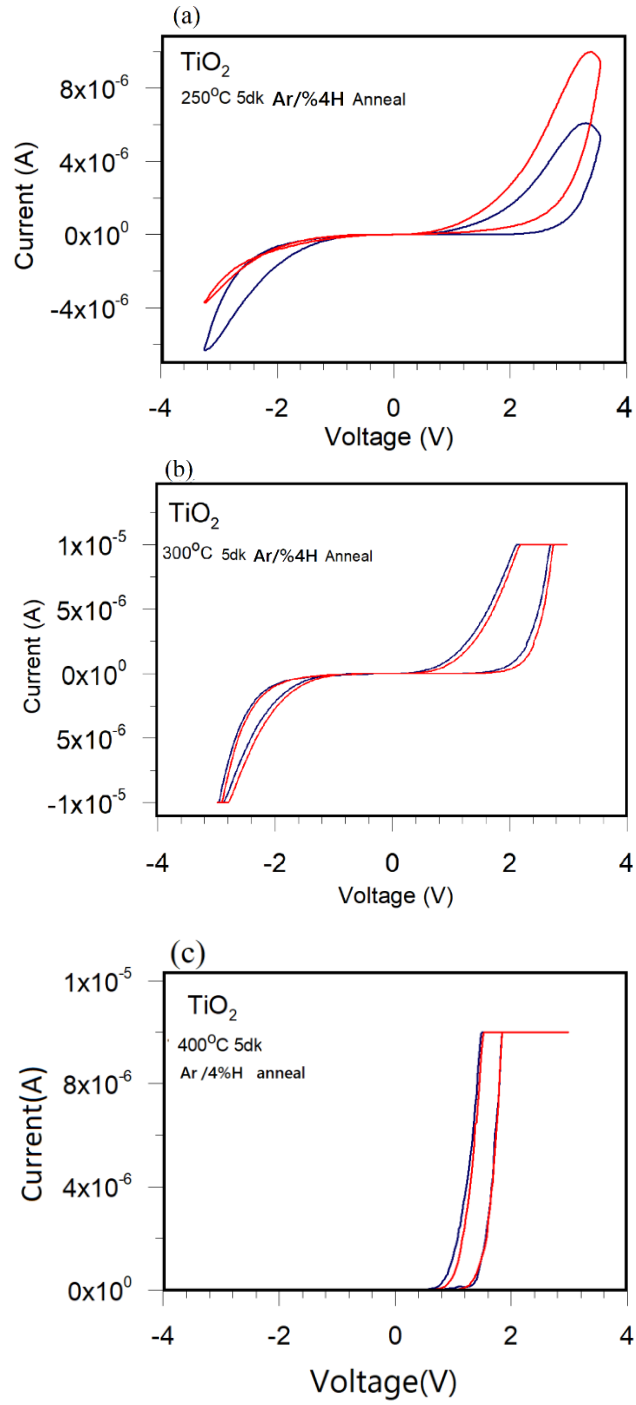
Tablo 4'de verilen parametrelerle büyütülmüş ve ısıtılmış işlem görmemiş TiO₂ esaslı memristörün I-V-t ölçümü Şekil 57'de bulunmaktadır. Bu numune bir direnç gibi davranmaktadır. Ayrıca histerisiz alanın küçük olmasına rağmen, *forming* prosesinden sonra

tamamen histerisiz alanı sıfırlanmaktadır. Bu numune 250, 300 ve 400 °C'de ve 5 dk Ar/%4H gaz akışı altında tavlandı ve I-V-t ölçümleri Şekil 58'de bulunmaktadır. Isıl işlem sonrası memristif davranışın oluşumu gözlenmeye başlandı. Bu nedenle tavlamanın tamamen pozitif etkisinin memristif özelliğin oluşmasında katkısı bulunmaktadır. Histerisiz alanı genişlemiş durumda ve forming performansından sonra bu alan hemen azalmıyor, bu durum Şekil 58(a, b, c) 'de gösterilmektedir. Ayrıca 400 °C sonra bir diyot gibi doğrultucu davranış gösteren yapılar için en iyi performansın 250 ve 300 C'da ısıl işleme tabi tutulmuş numunelerde gözlemlendi.

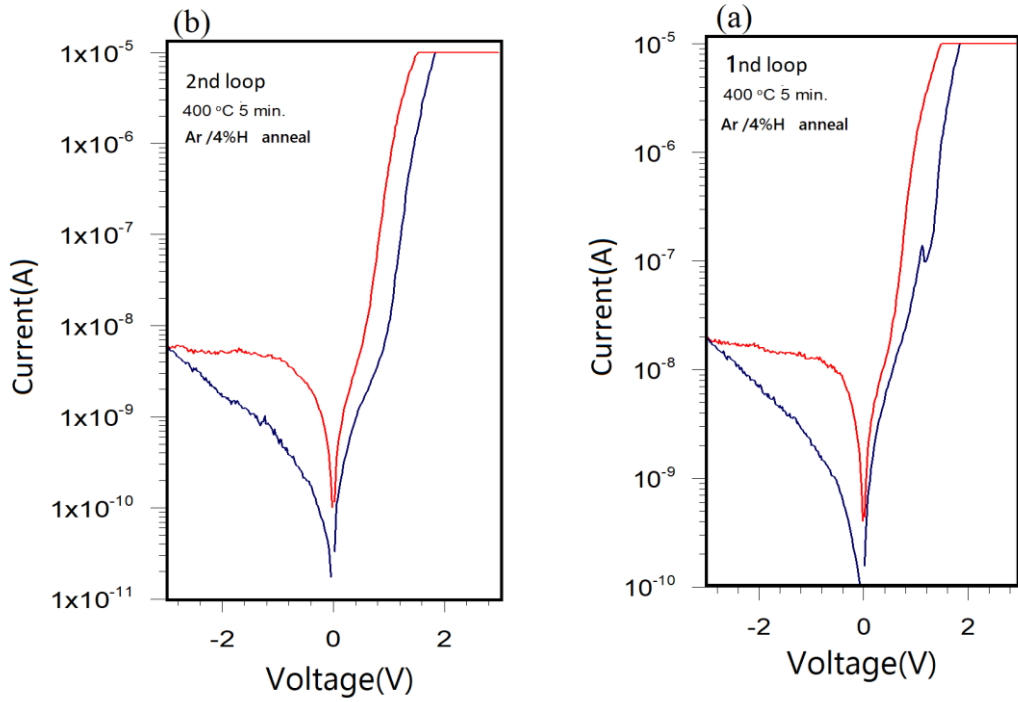
Şekil 59(a, b) yarı logaritmik çizimde düz beslem bölgesinde lineer bölge termal emisyonu işaret etmektedir. Yanı akım iletimi termal emisyon ile gerçekleşmektedir. Bir diyotun ideallik faktörü, diyotun ideal diyot denklemini ne kadar yakından takip ettiğinin bir ölçüsüdür. Basit diyot denkleminin türetilmesi, hücre hakkında belirli varsayımlar kullanır. Pratikte, diyotun basit diyot denklemini takip etmemesi için ikinci dereceden etkiler vardır ve ideallik faktörü bunları tanımlamanın bir yolunu sağlar. Schottky diyot denkleminin $I_D = I_S(e^{\frac{v_D}{nV_T}} - 1)$ ideallik faktörü n olarak adlandırılan nicelikle, 1 ile 2 arasında bir sayıdır. İdeal diyotların ideallik faktörü 1 ile verilir. Schottky diyotlarda bu değer en iyi durumda birine yaklaşırken pn eklem yapılarında iki ile verilir. Şekil 59 (a) birinci döngüdür (0-+3V yönünde artan tarama) ve bu ölçüm için diyotun idealite faktörü $n=3.92$ olup (b) sunulan ikinci döngü için (+3 dan 0V kadar azalan tarama) $n=4.46$ elde edildi.



Şekil 57. HiPIMS metodu ile büyütülmüş ve tavlansız TiO₂ esaslı memristörün I-V-t karakteristiği.

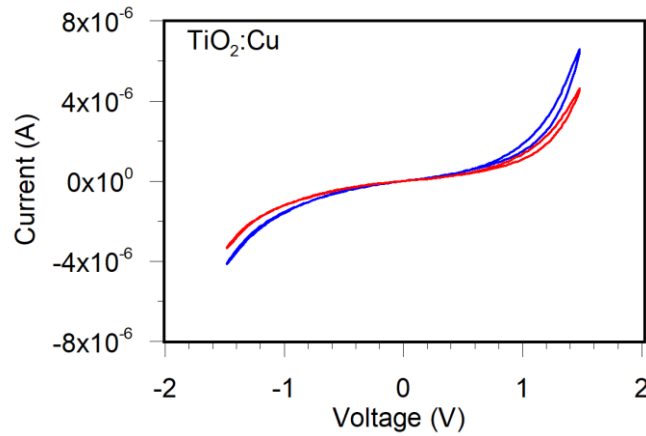


Şekil 58. HiPIMS metodu ile büyütülmüş ve tavllanmış TiO_2 esaslı memristörün I-V-t karakteristiği. Isıl işlemler (a) 250, (b)300 ve (c)400 °C'de ve 5 dk. süre içinde ve Ar/%4H gaz akışı altında yapıldı.



Şekil 59. Şekil 58'de verilen ölçümün yarı-logaritmik skalada yeniden çizimi. (a) birinci döngü. Diyot idealite parametresi (tarama yönü: $0V \rightarrow +3V$) $n=3.92$. (b) İkinci döngüde idealite parametresi (tarama yönü: $+3V \rightarrow 0V$) $n=4.46$.

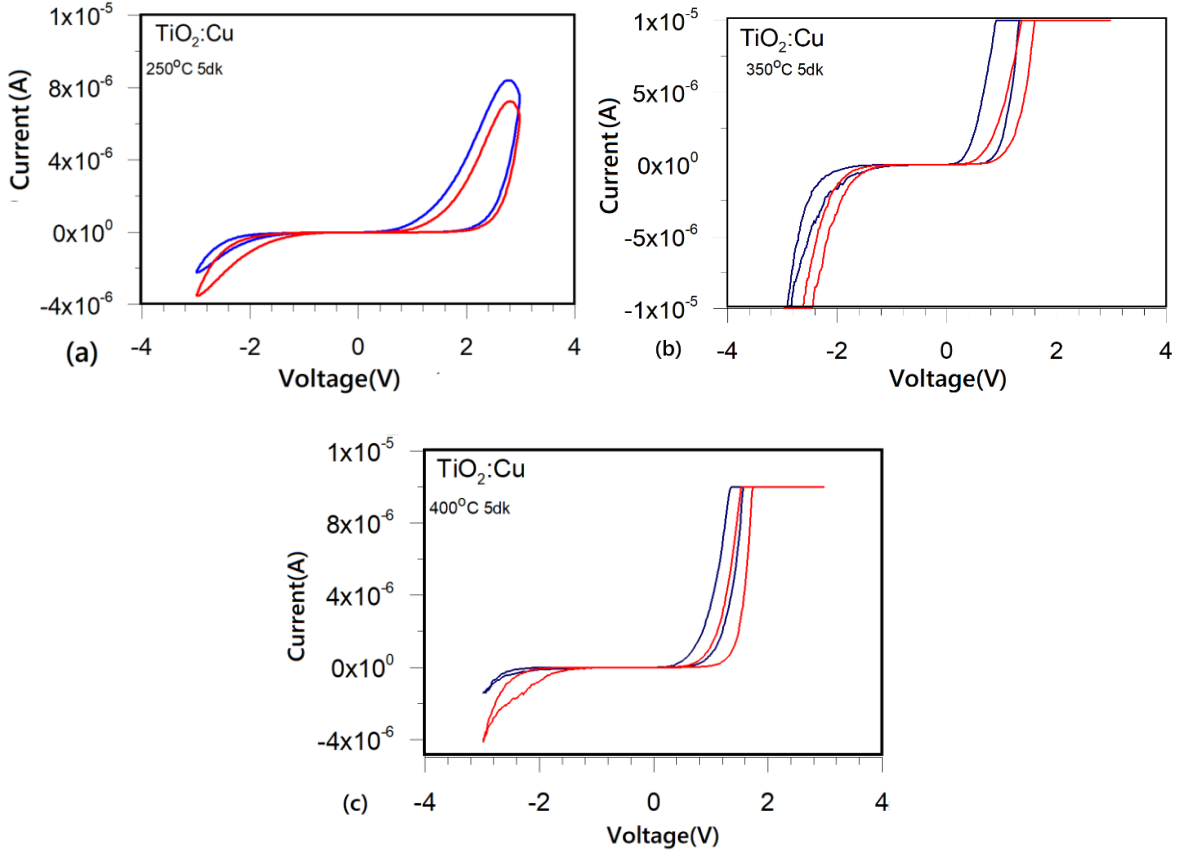
TiO₂:Cu (%1.5) Katkılı Memristörlerin I-V-t Ölçümü



Şekil 60. Tavlanmamış TiO₂: Cu (%1.5) katkıli memristörün I-V-t ölçümü.

HiPIMS ile üretilmiş ve tavlanmamış TiO₂:%1.5Cu katkıli memristörün I-V-t ölçümü Şekil 60'de bulunmaktadır. Bu numune ayrıca hesterisiz alanın küçük olmasına rağmen, *forming* prosesinden sonra tamamen hesterisiz alanı kayıp olmuyor. Bu numune 250, 300 ve 400°C'da ve 5dk. Ar/%4H gaz akışı altında tavlandı ve I-V-t karakterizasyonu nokta prob

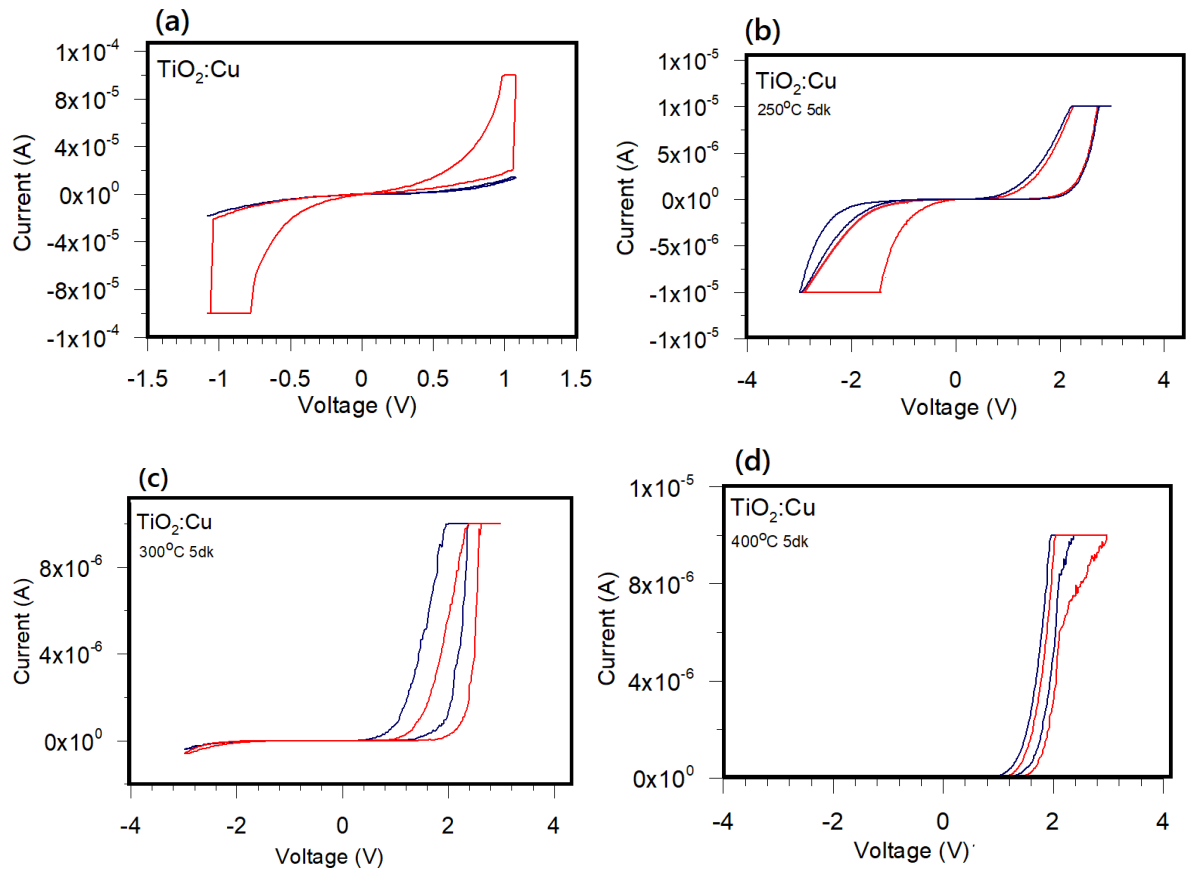
ölçümü ile Şekil 61’de bulunmaktadır. Bu numunde memristif davranış gözlenmektedir. Bu nedenle tavlamanın tamamen bir pozitif etkisi memristif özelliğin kazanıdırılmasında etkin olduğunu göstermektedir. Hestersiz alanı artmış olup forming performansından sonra hemen azalmıyor, bu durum Şekil 61(a, b, c) 'de gösterilmektedir. Ayrıca 400 °C sonra bir diyot gibi doğrultucu davranış göstermektedir ve en iyi performans 250 ve 300 °C'da oluşmaktadır. Bu sonuçlar tavlamanın TiO₂:Cu oksit yapısında kristalleşme etkisinin olduğunu göstermektedir.



Şekil 61. Tavlanmış TiO₂:Cu(%1.5) katkılı memristörün I-V-t ölçümü. Numunelerin ısıl işlemleri (a) 250, (b) 350 ve (c)400 °C'de ve 5 dk. süre içinde ve Ar/%4H gaz akışı altında yapıldı.

TiO₂:Cu (%3) Katkılı Memristörlerin I-V-t Ölçümü

Diğer numuneler gibi TiO₂: Cu (%3) aygıtı, HiPIMS metodu ile üretildi ve bunun karakterizasyon özelliklerini tavlandıktan önce ve tavladıktan sonra araştırıldı. Tavlanmamış numune için Şekil 62(a)'da gösterdiğimiz gibi iyi bir performans gözlenmezken tavlanmış aygıt için Şekil 62(b)'de gösterdiğimiz gibi, 250 °C'de tavlanmış numunede memristif özellikte iyileşme görülmektedir. Ayrıca, 300 ve 400 °C'de tavlanan numunelerde simetrik olmayan I-V ilişkisi gözlemlendi, (Şekil 62(c,d)). Sonuç olarak 250 °C en iyi tavlanma sıcaklığı olarak belirlendi.



Şekil 62. Tavlanmış $\text{TiO}_2:\text{Cu}$ (%3) katkılı memristörün I-V-t ölçümü. Numuneler (a) tavlanmamış numune (b) 250, (c)300 ve (d) 400 °C'de ve 5 dk. $\text{Ar}/\%4\text{H}$ gaz akışı altında tavlanmış numuneler.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sonuçlar

1. HiPIMS tekniğinin avantajını desteklemek için ilk adım olarak, RF ve HiPIMS teknikleri altında TiO₂ büyümesi gerçekleştirildi. Her iki yöntemde de yeterli bir oksijen akış hızı ve film büyüme oranı üzerindeki etkisini görmek için, her bir yöntemde sıçratma sisteminde oksijen akış hızına bağlı olarak TiO₂ büyüme oranı ölçüldü. Oksijen akış hızı ile ilgili TiO₂ büyüme oranının sonuçları, RF gücü ve DC darbe (HiPIMS) yöntemleri için karşılaştırıldı. Hedefe uygulanan DC darbesinde TiO₂ büyüme oranı, RF güç tekniğinden daha yüksektir ve en yüksek büyüme O₂ hızının artması sırasında 0,4 sccm oksijen akış hızı için gözlemlendi. Metalik halden zehirlenme durumuna geçiş, RF püskürtme için yaklaşık 0,4 sccm oksijen akışında keskindir. Bununla birlikte, R-HiPIMS durumu için bu geçiş 0.7 sccm ye kadar artmaktadır. Metalik büyüme fazından zehirlenme fazına geçiş yumuşak olduğundan, oksit büyütmede kararsızlık oluşumu daha az etkindir. Bu nedenle, R-HiPIMS tekniği ile biriktirme hızı RF yönteminden daha hızlıdır ve film diğerine göre daha kısa sürede büyütülebilmektedir.
2. Memristör olarak Metal (Cu veya Pt)/Metal-Oksit (TiO₂)/Metal(Al) yapıları bir p⁺⁺Si dilim veya SiO₂/Si altlık üzerinde oluşturuldu. Cu/Pt/TiO₂/p⁺⁺Si/Al referans aygıt olarak ve TiO₂ tabakasının büyümesi sırasında katkılanan bakır ile Cu/Pt/TiO₂:Cu/p⁺⁺Si/Al yapılarından oluşan iki farklı darbe frekansı ile (f_{Cu} , $2f_{Cu}$) aygıt üretildi ve darbe kullanımı için sub modüle edilmiş Ti darbe hedefe uygulanan darbe (5 Hz, 50 ms pulse süresi) kullanıldı. DC darbe frekansı $2f_{Cu}$ 'ya eşit olan cihazın Cu katkılama miktarı, DC darbe frekansı f_{Cu} cihazdakinden iki kat daha fazla olması beklenmektedir. Aktif tabakanın kalınlığı yaklaşık 300 Å 'dur. Her yapı, XRD ve optik karakterizasyonlar için ayrıca p⁺⁺Si ve cam üzerinde büyütüldü. XRD ve optik özellikler sırasıyla katkılı ve saf TiO₂ bazlı memristör yapısı için yapıldı. XRD sonucu, saf TiO₂'de göre Cu katkılı büyüme oranı (f_{Cu} , $2f_{Cu}$) tarafından daha az yoğunluk miktarı olarak kabul edilir ve Cu katkılama, XRD sonuçlarıyla desteklenen TiO₂'nin kristalit değişimi üzerinde ihmal edilebilir bir etkiye sahiptir. Cam üzerinde büyütülen saf ve Cu katkılı TiO₂ için ($2f_{Cu}$ ve f_{Cu} katkılı DC darbesi ile) optik soğurma katsayılarının ölçümünden yasak enerji aralıkları sırasıyla 3.78, 3.6 ve 3.7 eV'dir. Yasak enerji aralığı için yapılan fitlerin karşılaştırması için Tauç

grafığı üzerinde gerçekleştirildi. Sonuç olarak, Cu katkılama seviyesi arttığında bant aralığı azalmaktadır.

3. Cu/Pt/TiO₂/Al memristör yapısı simetrik I-V-t karakteristikleri göstermektedir ve dirençli anahtarlama koşulları I-V-t ön geçmişi ile tanımlanır. +5V (50 msn) sonrasında AÇIK durum direnci, R_{ON}, ve -5V (50 msn) sonrasında KAPALI durum direnci, R_{OFF}, gözlemlenir. Diğer bir deyişle, AÇIK durum direnci, KAPALI durum direncinden daha kararlıdır. Memristörün (Cu/Pt/TiO₂:Cu/Al) konfigürasyonunda düşük katkı konsantrasyonu ile (DC darbe frekansı f'dir), simetrik histerisiz döngüsü ile gösterildiği gibi döngülerin sonunda direnç azalır. Üst elektrot Cu, Pt ile değiştiğinde, I-V-t simetrisi değişir. Taramanın 0,04 V/sn ve 0,004 V/sn'ye eşit olduğu farklı tarama hızlarında gerçekleştirildiğinde, histerisiz döngü alanları tarama darbe voltaj frekansı tarafından değiştirilir. Bu durumda memristörün temel özelliklerinden biri, tarama süpürme hızı frekansını artırarak, I-V-t karakteristiklerini doğrusal bir duruma yaklaştı. Ayrıca akım geçtikçe cihazların dirençleri azalmaktadır.
4. Literatürde TiO₂ esaslı fiziksel memristördeki direnç değişikliği için ilk souçlar, uygulanan harici voltajın oluşturduğu elektrik alanı altındaki oksijen boşlukları veya iyonların sürüklenme hareketi ile ilişkilendirilmiştir. Bununla birlikte, elektron taşıma mekanizması, mobil oksijen boşluklarının voltaj değişimleri tarafından sürüklenmesiyle tanımlanır. Son zamanlarda memristör aygıtları ile biyosinaps öykünmesinde katyon katkılı oksit memristör aygıt uygulamaları düşünülmektedir. Bu araştırmada, Cu katkısının TiO₂ esaslı memristörün performansı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Saf ve 10, 15, 25% Cu katkılı TiO₂ olarak memristörün (I-V-t) karakterleri araştırıldı. TiO₂'nin döngüleri simetriktir ve doğrultucu özellik gözlenmemektedir, ancak Cu katkılı aygıtlarda asimetric performans gözlemlenir ve doğrultucu diyot gibi tek yönlüdür. Saf TiO₂'ye rağmen, *Forming* işleminden sonra, katkılı cihazların tekrarlanan (I-V-t) karakteristikleri, başlangıçta ayarlanan *forming* işleminden daha düşük direnç değiştirme gösterdi, ancak sıfırlama veya *reset* işlemi zıt tekrarlanan performansı gösterdi. Ayrıca, *forming* işleminde *set* voltajının Cu katkılama konsantrasyonun yüzdesi ile artmıştır. Optik karakterizasyon, Cu katkısını artırarak oksit tabakasının yasak enerji aralığında azalma olduğunu göstermektedir. Ayrıca XRD sonuçları, Cu katkısının TiO₂ kristalliği üzerinde ihmal edilebilir etkisinin olduğunu destekledi. AFM sonuçları, 30nm'lik yüzey morfolojisi üzerinde saf ve (%10-%30) Cu katkılı TiO₂ için Sırasıyla 0.3, 0.41, 0.16 ,0.48, 0.52, 0.77 (Rms) nm pürüzlülük olduğunu gösterdi.

5. Cu oranının 5% oranından daha düşük miktarları için çalışma genişletildi. $p^{++}Si/SiO_2/Au/Pt/TiO_2/Cu/Au$ aygıt yapısından TiO_2 esaslı, $TiO_2:(\%1.5Cu)$ ve $TiO_2:(\%3Cu)$ memristörler için 250-400 °C referans ve tavllanmış numuneler için I-V-t karakterizasyon ölçümleri yapıldı ve 250 °C'de yapılan ısıl işlemin daha iyi bir performans ile histerisiz alanı elde edildi ancak 400 °C'de tavllanmış numune doğrultucu özelliği ile diyot davranışı sergiledi.

Öneriler

A. Bu tez çalışmasında bakır katkısı kullanıldı. Bu katkıyı değiştirilebilir ve gümüş(Ag), alüminyum(Al) ve diğer katyonlar gibi katkı atomların etkilerine bakılabilir. Bunların histerisiz özelliklerine, akımın gerilim ve akım özelliklerine etkisi araştırılabilir.

B. Titanyum oksit ince film kalınlığının etkisi, bakır, gümüş veya diğer katyonlar gibi katkılar ile araştırılabilir.

C. HiPIMS tekniğinde uygulanan farklı frekans ve darbelerin fonksiyonu olarak kullandığımız katyonun cinsine göre memristör özelliklerinin üzerindeki etki araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Alibart, F., Ligang, B. Hoskins, D. B. Strukov, , and (2012). "High-Precision Tuning of State for Memristive Devices by Adaptable Variation-Tolerant Algorithm." *Nanotechnology V 23 7*: 075201.
- Alotaibi, A. M., B. A. D. Williamson, S. Sathasivam, A. Kafizas, M. Alqahtani, C. Sotelo-Vazquez, J. Buckeridge, J. Wu, S. P. Nair, D. O. Scanlon and I. P. Parkin (2020). "Enhanced Photocatalytic and Antibacterial Ability of Cu-Doped Anatase TiO₂ Thin Films: Theory and Experiment." *ACS Applied Materials & Interfaces 12*(13): 15348-15361.
- Anders, A. (2010). "A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching." *Thin Solid Films 518*(15): 4087-4090.
- Anders, A. (2017). "Tutorial: Reactive high power impulse magnetron sputtering (R-HiPIMS)." *Journal of Applied Physics 121*(17): 171101.
- Anders, A., P. Ni and J. Andersson (2014). "Drifting Ionization Zone in DC Magnetron Sputtering Discharges at Very Low Currents." *IEEE Transactions on Plasma Science 42*(10): 2578-2579.
- Arashloo, B. A. and H. Efeoglu "An Application Of R-Hipims Method For TiO₂-And TiO₂:Cu-Based Memristors: Controlling Cu Doping Using DC Pulse Method." *Surface Review and Letters 0*(0): 2050041.
- Borghetti, J., G. S. Snider, P. J. Kuekes, J. J. Yang, D. R. Stewart and R. S. Williams (2010). "'Memristive' switches enable 'stateful' logic operations via material implication." *Nature 464*(7290): 873-876.
- Burr, G. W., R. M. Shelby, A. Sebastian, S. Kim, S. Kim, S. Sidler, K. Virwani, M. Ishii, P. Narayanan, A. Fumarola, L. L. Sanches, I. Boybat, M. Le Gallo, K. Moon, J. Woo, H. Hwang and Y. Leblebici (2017). "Neuromorphic computing using non-volatile memory." *Advances in Physics: X 2*(1): 89-124.
- Cavin, R. K., P. Lugli and V. V. Zhirnov (2012). "Science and Engineering Beyond Moore's Law." *Proceedings of the IEEE 100*(Special Centennial Issue): 1720-1749.
- Chang, S. H., S. C. Chae, S. B. Lee, C. Liu, T. W. Noh, J. S. Lee, B. Kahng, J. H. Jang, M. Y. Kim, D.-W. Kim and C. U. Jung (2008). "Effects of heat dissipation on unipolar resistance switching in PtNiO/Pt capacitors." *Applied Physics Letters 92*(18): 183507.
- Chang, S. H., J. S. Lee, S. C. Chae, S. B. Lee, C. Liu, B. Kahng, D. W. Kim and T. W. Noh (2009). "Occurrence of Both Unipolar Memory and Threshold Resistance Switching in a NiO Film." *Physical Review Letters 102*(2): 026801.
- Chen, H., S. Yu, B. Gao, P. Huang, J. Kang and H. P. Wong (2012). HfOx based vertical resistive random access memory for cost-effective 3D cross-point architecture without cell selector. 2012 International Electron Devices Meeting.
- Chua, L. (1971). "Memristor-The missing circuit element." *IEEE Transactions on Circuit Theory 18*(5): 507-519.
- De-Hua, -. S., -. L. Meng-Fei, -. R. Xiang, -. L. Meng-Meng and -. Z. Yun-Xiao (2012). "- Basic properties and applications of the memristor circuit." - *Acta Physica Sinica - 61*(- 11): - 118101.
- Dongale, T. D., P. J. Patil, N. K. Desai, P. P. Chougule, S. M. Kumbhar, P. P. Waifalkar, P. B. Patil, R. S. Vhatkar, M. V. Takale, P. K. Gaikwad and R. K. Kamat (2016). "TiO₂ based nanostructured memristor for RRAM and neuromorphic applications: a simulation approach." *Nano Convergence 3*(1): 16.
- Ganesh, I., P. P. Kumar, I. Annapoorna, J. M. Sumliner, M. Ramakrishna, N. Y. Hebalkar, G. Padmanabham and G. Sundararajan (2014). "Preparation and characterization of Cu-doped TiO₂ materials for electrochemical, photoelectrochemical, and photocatalytic applications." *Applied Surface Science 293*: 229-247.

- Gilewicz, A., P. Chmielewska, D. Murzynski, E. Dobruchowska and B. Warcholinski (2016). "Corrosion resistance of CrN and CrCN/CrN coatings deposited using cathodic arc evaporation in Ringer's and Hank's solutions." *Surface and Coatings Technology* **299**: 7-14.
- Guan, W., M. Liu, S. Long, Q. Liu and W. Wang (2008). "On the resistive switching mechanisms of Cu/ZrO₂:Cu/Pt." *Applied Physics Letters* **93**: 223506-223506.
- Guo, X., C. Schindler, S. Menzel and R. Waser (2007). "Understanding the switching-off mechanism in Ag⁺ migration based resistively switching model systems." *Applied Physics Letters* **91**(13): 133513.
- He, C. L., F. Zhuge, X. F. Zhou, M. Li, G. C. Zhou, Y. W. Liu, J. Z. Wang, B. Chen, W. J. Su, Z. P. Liu, Y. H. Wu, P. Cui and R.-W. Li (2009). "Nonvolatile resistive switching in graphene oxide thin films." *Applied Physics Letters* **95**(23): 232101.
- Ielmini, D., F. Nardi and S. Balatti (2012). "Evidence for voltage Driven Set/Reset Processes in Bipolar Switching RRAM." *IEEE Transactions on Electron Devices* **59**: 2049-2056.
- Jeong, D. S., K. M. Kim, S. Kim, B. J. Choi and C. S. Hwang (2016). "Memristors for Energy-Efficient New Computing Paradigms." *Advanced Electronic Materials* **2**(9): 1600090.
- Jeong, Y. and W. Lu (2018). "Neuromorphic Computing Using Memristor Crossbar Networks: A Focus on Bio-Inspired Approaches." *IEEE Nanotechnology Magazine* **12**(3): 6-18.
- Jo, S. H., K.-H. Kim and W. Lu (2009). "Programmable Resistance Switching in Nanoscale Two-Terminal Devices." *Nano Letters* **9**(1): 496-500.
- Karunakaran, B., P. Uthirakumar, S. J. Chung, S. Velumani and E. K. Suh (2007). "TiO₂ thin film gas sensor for monitoring ammonia." *Materials Characterization* **58**(8): 680-684.
- Kelly, P. J., P. M. Barker, S. Ostovarpour, M. Ratova, G. T. West, I. Iordanova and J. W. Bradley (2012). "Deposition of photocatalytic titania coatings on polymeric altilikes by HiPIMS." *Vacuum* **86**(12): 1880-1882.
- Konstantinidis, S., J. P. Dauchot and M. Hecq (2006). "Titanium oxide thin films deposited by high-power impulse magnetron sputtering." *Thin Solid Films* **515**(3): 1182-1186.
- Lecoq, E., J. Guillot, D. Duday, J.-B. Chemin and P. Choquet (2014). "Elaboration of a wide range of TiO₂ micro/nanostructures by high power impulse inverted cylindrical magnetron sputtering." *Journal of Physics D: Applied Physics* **47**(19): 195201.
- Lee, J. S., S. Lee and T. W. Noh (2015). "Resistive switching phenomena: A review of statistical physics approaches." *Applied Physics Reviews* **2**(3): 031303.
- Li, J.-C., X.-Y. Hou and Q. Cao (2014). "Effect of Cu doping on the resistive switching of NiO thin films." *Journal of Applied Physics* **115**(16): 164507.
- Li, Y., Z. Wang, R. Midya, Q. Xia and J. J. Yang (2018). "Review of memristor devices in neuromorphic computing: materials sciences and device challenges." *Journal of Physics D: Applied Physics* **51**(50): 503002.
- Lin, J., B. Wang, W. D. Sproul, Y. Ou and I. Dahan (2013). "Anatase and rutile TiO₂ films deposited by arc-free deep oscillation magnetron sputtering." *Journal of Physics D: Applied Physics* **46**(8): 084008.
- Lu, W., D. S. Jeong, M. Kozicki and R. Waser (2012). "Electrochemical metallization cells—blending nanoionics into nanoelectronics?" *MRS Bulletin* **37**(2): 124-130.
- Lundin, D., M. Čada and Z. Hubička (2016). "Time-resolved ion flux and impedance measurements for process characterization in reactive high-power impulse magnetron sputtering." *Journal of Vacuum Science & Technology A* **34**(4): 041305.
- Mane, R. S., W. J. Lee, H. M. Pathan and S.-H. Han (2005). "Nanocrystalline TiO₂/ZnO Thin Films: Fabrication and Application to Dye-Sensitized Solar Cells." *The Journal of Physical Chemistry B* **109**(51): 24254-24259.
- Menzel, S., M. Waters, A. Marchewka, U. Böttger, R. Dittmann and R. Waser (2011). "Origin of the Ultra-nonlinear Switching Kinetics in Oxide-Based Resistive Switches." *Advanced Functional Materials* **21**(23): 4487-4492.

- Nouvellon, C., M. Michiels, J. P. Dauchot, C. Archambeau, F. Laffineur, E. Silberberg, S. Delvaux, R. Cloots, S. Konstantinidis and R. Snyders (2012). "Deposition of titanium oxide films by reactive High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS): Influence of the peak current value on the transition from metallic to poisoned regimes." *Surface and Coatings Technology* **206**(16): 3542-3549.
- Orji, N. G., M. Badaroglu, B. M. Barnes, C. Beitia, B. D. Bunday, U. Celano, R. J. Kline, M. Neisser, Y. Obeng and A. E. Vladar (2018). "Metrology for the next generation of semiconductor devices." *Nature Electronics* **1**(10): 532-547.
- Panjan, P., P. Gselman, D. Kek-Merl, M. Čekada, M. Panjan, G. Dražić, T. Bončina and F. Zupanič (2013). "Growth defect density in PVD hard coatings prepared by different deposition techniques." *Surface and Coatings Technology* **237**: 349-356.
- Pickett, M. D., J. Borghetti, J. J. Yang, G. Medeiros-Ribeiro and R. S. Williams (2011). "Coexistence of Memristance and Negative Differential Resistance in a Nanoscale Metal-Oxide-Metal System." *Advanced Materials* **23**(15): 1730-1733.
- Pickett, M. D., D. B. Strukov, J. L. Borghetti, J. J. Yang, G. S. Snider, D. R. Stewart and R. S. Williams (2009). "Switching dynamics in titanium dioxide memristive devices." *Journal of Applied Physics* **106**(7): 074508.
- Reyes-Coronado, D., G. Rodríguez-Gattorno, M. E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. de Coss and G. Oskam (2008). "Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile." *Nanotechnology* **19**(14): 145605.
- Rocha, P. R. F., A. Kiazadeh, Q. Chen and H. L. Gomes (2012). *Dynamic Behavior of Resistive Random Access Memories (RRAMS) Based on Plastic Semiconductor. Technological Innovation for Value Creation*, Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg.
- Schiller, S., K. Goedicke, J. Reschke, V. Kirchhoff, S. Schneider and F. Milde (1993). "Pulsed magnetron sputter technology." *Surface and Coatings Technology* **61**(1): 331-337.
- Schönberger, W., H. Bartzsch, S. Schippel and T. Bachmann (2016). "Deposition of rutile TiO₂ films by pulsed and high power pulsed magnetron sputtering." *Surface and Coatings Technology* **293**: 16-20.
- Shi, N., X. Li, T. Fan, H. Zhou, J. Ding and D. Zhang (2010). "Biogenic N-I-codoped TiO₂ photocatalyst derived from kelp for efficient dye degradation." *Energy Environ. Sci.* **4**: 172-180.
- Shi, N., X. Li, T. Fan, H. Zhou, J. Ding, D. Zhang and H. Zhu (2011). "Biogenic N-I-codoped TiO₂ photocatalyst derived from kelp for efficient dye degradation." *Energy & Environmental Science* **4**(1): 172-180.
- Strijckmans, K. and (2015). "Modeling the reactive magnetron sputtering process." Ghent University. Faculty of Sciences: XIII, 208.
- Strukov, D. B., G. S. Snider, D. R. Stewart and R. S. Williams (2008). "The missing memristor found." *Nature* **453**: 80.
- Strukov, D. B., G. S. Snider, D. R. Stewart and R. S. Williams (2009). "Erratum: The missing memristor found." *Nature* **459**(7250): 1154-1154.
- Strukov, D. B. and R. S. Williams (2009). "Exponential ionic drift: fast switching and low volatility of thin-film memristors." *Applied Physics A* **94**(3): 515-519.
- Thornton, J. A. (1974). "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings." *Journal of Vacuum Science and Technology* **11**(4): 666-670.
- Thornton, J. A. (1978). "Magnetron sputtering: basic physics and application to cylindrical magnetrons." *Journal of Vacuum Science and Technology* **15**(2): 171-177.
- Valov, I., R. Waser, J. R. Jameson and M. N. Kozicki (2011). "Electrochemical metallization memories—fundamentals, applications, prospects." *Nanotechnology* **22**(25): 254003.
- Valov, I., R. Waser, J. R. Jameson and M. N. Kozicki (2011). "Electrochemical metallization memories - Fundamentals, applications, prospects." *Nanotechnology* **22**: 254003.

- Wang, H. W., M. M. Stack, S. B. Lyon, P. Hovsepian and W. D. Münz (2000). "Wear associated with growth defects in combined cathodic arc/unbalanced magnetron sputtered CrN/NbN superlattice coatings during erosion in alkaline slurry." *Surface and Coatings Technology* **135**(1): 82-90.
- Wang, Y., Z. Zhang, M. Xu, Y. Yang, M. Ma, H. Li, J. Pei and L. Shi (2019). "Self-Doping Memristors with Equivalently Synaptic Ion Dynamics for Neuromorphic Computing." *ACS Applied Materials & Interfaces* **11**(27): 24230-24240.
- Waser, R., R. Dittmann, G. Staikov and K. Szot (2009). "Redox-Based Resistive Switching Memories – Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges." *Advanced Materials* **21**(25- 26): 2632-2663.
- Window, B. and N. Savvides (1986). "Charged particle fluxes from planar magnetron sputtering sources." *Journal of Vacuum Science & Technology A* **4**(2): 196-202.
- Window, B. and N. Savvides (1986). "Unbalanced dc magnetrons as sources of high ion fluxes." *Journal of Vacuum Science & Technology A* **4**(3): 453-456.
- Wu, L., H. Liu, J. Li, S. Wang and X. Wang (2019). "A Multi-level Memristor Based on Al-Doped HfO₂ Thin Film." *Nanoscale Research Letters* **14**(1): 177.
- Yamashita, H., M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, Y. Ichihashi, F. Goto, M. Ishida, T. Sasaki and M. Anpo (2001). "Application of ion beam techniques for preparation of metal ion-implanted TiO₂ thin film photocatalyst available under visible light irradiation: metal ion-implantation and ionized cluster beam method." *Journal of Synchrotron Radiation* **8**(2): 569-571.
- Yan, X., J. Zhao, S. Liu, Z. Zhou, Q. Liu, J. Chen and X. Y. Liu (2018). "Memristor with Ag-Cluster-Doped TiO₂ Films as Artificial Synapse for Neuroinspired Computing." *Advanced Functional Materials* **28**(1): 1705320.
- Yang, J. J., M. D. Pickett, X. Li, D. A. A. Ohlberg, D. R. Stewart and R. S. Williams (2008). "Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices." *Nature Nanotechnology* **3**(7): 429-433.
- Yang, J. J., D. B. Strukov and D. R. Stewart (2013). "Memristive devices for computing." *Nature Nanotechnology* **8**(1): 13-24.
- You, M., T. G. Kim and Y.-M. Sung (2010). "Synthesis of Cu-Doped TiO₂ Nanorods with Various Aspect Ratios and Dopant Concentrations." *Crystal Growth & Design* **10**(2): 983-987.
- Zhirnov, V. V., R. Meade, R. K. Cavin and G. Sandhu (2011). "Scaling limits of resistive memories." *Nanotechnology* **22**(25): 254027.
- Zhuge, F., B.-L. Hu, C. He, X. Zhou, Z. Liu and R.-W. Li (2011). "Mechanism of nonvolatile resistive switching in graphene oxide thin films." *Carbon* **49**: 3796-3802.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Banafsheh Alizadeh ARASHLOO
Doğum tarihi:	
Doğum Yeri:	
Uyruğu:	
Adres:	
Tel:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	Urmia Lisesi
Lisans:	Urmia Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi(2000)
Yüksek lisans:	Tebriz A.Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Bilim Dalı (2006)
Doktora:	Urmia University(2016), Atatürk Üniversitesi(2021)
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İyi
Farsca:	Çok iyi
Diğer	Azeri ve Türkçe
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	
<p>1. Banafsheh Alizadeh Arashloo, Hasan Efeoglu, “Copper doping effect on the characteristics of TiO₂ based Memristor”, Brilliant Engineering, 1(2021) 19-24 https://doi.org/10.36937/ben.2021.001.004</p> <p>2. Banafsheh Alizadeh Arashloo, Hasan Efeoglu, “An Application of R-HiPIMS Method for TiO₂ and TiO₂: Cu Based Memristor”, Surface Review and Letters (2020). https://doi.org/10.1142/S0218625X20500419</p>	