

TOBB EKONOMİ VE TEKNOLOJİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PLATİN VE GRAFEN ÜST ELEKTROTLU TİTANYUM OKSİT
MEMRİSTÖRLERİN FABRİKASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
SELİN ONAY

Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi İtir KÖYMEN

EYLÜL 2023

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, alıntı yapılan kaynaklara eksiksiz atıf yapıldığını, referansların tam olarak belirtildiğini ve ayrıca bu tezin TOBB ETÜ Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlandığını bildiririm.



Selin ONAY



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PLATİN VE GRAFEN ÜST ELEKTROTLU TİTANYUM OKSİT MEMRİSTÖRLERİN FABRİKASYONU

Selin ONAY

TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi İtir KÖYMEN

Tarih: Eylül 2023

Son yıllarda, biyolojik sinapsların efektif bir şekilde taklit edildiğini gösteren, oldukça umut verici, geçici olmayan bir hafıza cihazı olan memristör üzerinde kapsamlı araştırmalar yapılmıştır. Grafenin hafızalı anahtarlama sistemlerinde üst elektrot olarak uygulanması geleneksel malzemelere ilgi çekici bir alternatif sunar. Karbon türevi bir malzeme olan grafen, dikkate değer bir alan-hacim oranına, biyoyuumluluğa, olağanüstü adsorpsiyon yeteneklerine ve mükemmel elektriksel iletkenliğe sahiptir ve bu sayede istenen özelliklere sahip biyosensörlerin üretimi için umut verici bir yol sunar. Bu kapsamda geleneksel bir memristör yapısı ve grafen üst elektrotlu bir memristör yapısının fabrikasyonu ile ilgili bir çalışma yapılmıştır. Geleneksel yapı özellikle modelleme ve devre içi kullanım öngörülerek üretilmiştir, grafen üst elektrotlu yapı ise grafenin özelliklerinden ve memristörün özelliklerinden faydalanarak sensör elde etmek motivasyonu ile üretilmiştir. Üretilen grafen üst elektrotlu mikro cihazlarda, sentezlenen ve transferi yapılan grafenin belli şekillendirmeye tabi tutulduğu yenilikçi bir fabrikasyon metodolojisi kullanılmaktadır. Silikon bir pul üzerinde elektron demeti buharlaştırma, fotolitografi, püskürtme gibi tekniklerin kullanılmasıyla memristif cihazların fabrikasyonu başarılı bir şekilde yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Grafen şekillendirilmesi, Grafen elektrot, Memristör, Fabrikasyon, Şekillendirme



ABSTRACT

Master of Science

FABRICATION OF TITANIUM OXIDE MEMRISTORS WITH PLATINUM AND GRAPHENE TOP ELECTRODES

Selin ONAY

TOBB University of Economics and Technology
Institute of Natural and Applied Sciences
Electrical and Electronics Engineering Science Programme

Supervisor: Asst. Prof. Itr KÖYMEN

Date: September 2023

In recent years, extensive research has been conducted on memristors, which are promising and non-volatile memory devices that effectively mimic biological synapses. The application of graphene as the top electrode in memory switching systems offers an interesting alternative to traditional materials. Graphene, a carbon-based material, possesses remarkable attributes such as a high surface-to-volume ratio, biocompatibility, exceptional adsorption capabilities, and excellent electrical conductivity, making it a promising avenue for the production of biosensors with desired properties. Within this scope, a study has been conducted on the fabrication of both a traditional memristor structure and a memristor structure with a graphene top electrode.

The traditional structure was produced with a focus on modeling and circuitry applications, while the graphene top electrode structure was motivated by the desire to obtain sensors by harnessing the properties of graphene and memristors. Innovative fabrication methodology involving patterning of synthesized and transferred graphene was employed in the production of micro devices with graphene top electrodes. Fabrication of memristive devices was successfully accomplished using techniques

such as electron beam evaporation, photolithography, and sputtering on a silicon wafer.

Keywords: Graphene patterning, Graphene electrode, Memristor, Fabrication, Patterning



TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren hocam Dr. Öğr. Üyesi İtir KÖYMEN'e, kıymetli tecrübelerinden faydalandığım TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine, sağladığı burs imkanından dolayı TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi'ne ve destekleriyle her zaman yanımda olan aileme ve arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Bu tez, 119E367 numaralı proje kapsamında TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir. Ayrıca Avrupa Birliği Horizon 2020 tarafından fonlanan EMPIR 20FUN06 MEMQuD projesi tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xvii
KISALTMALAR	xix
SEMBOL LİSTESİ	xxi
1.GİRİŞ	1
1.1 Memristör Nedir?	1
1.2.1 Katyon memristörler	7
1.2.2 Anyon memristörler	7
1.2.3 Çift iyonik memristörler	8
1.3 Farklı Memristörler ve Üretim Teknikleri.....	8
2. MEMRİSTÖRDE GRAFEN KULLANIMI	11
2.1 Grafen Üretimi	12
2.2 Grafen Transferi	14
3. FABRİKASYONDA KULLANILAN TEKNİKLER	17
3.1 Optik Litografi (Fotolitografi) Yöntemi	17
3.2 Elektron Demeti Buharlaştırma Yöntemi (E-beam Evaporation)	19
3.3 Püskürtme (Sputtering).....	20
3.4 Lift-off	21
4. Pt/TiO₂/TiO_x/Pt CİHAZ	23
4.1 Mikro Pt/TiO ₂ /TiO _x /Pt Cihazın Fabrikasyonu	23
4.2 Mikro Pt/TiO ₂ /TiO _x /Pt Cihazın Ölçüm Sonuçları	32
5. Pt/TiO₂/TiO_x/Grafen CİHAZ	37
5.1 Makro Pt/TiO ₂ /TiO _x /Grafen Cihazın Fabrikasyonu	37
5.2 Makro Pt/TiO ₂ /TiO _x /Grafen Cihazın Ölçüm Sonuçları	39
5.3 Mikro Pt/TiO ₂ /TiO _x /Grafen Cihazın Fabrikasyonu	43
5.3.1 Mikro Pt/TiO ₂ /TiO _x /Grafen Cihazda Grafenin Şekillendirilmesi.....	54
5.4 Mikro Pt/TiO ₂ /TiO _x /Grafen Cihazın Ölçüm Sonuçları	55
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	59
KAYNAKLAR	61
EKLER	71
ÖZGEÇMİŞ	77



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Dört temel devre elemanının bağlantısı ve denklemleri	2
Şekil 1.2: Leon Chua'nın varsayımsal memristörün orijinal davranış grafiği.....	2
Şekil 1.3: (a) İki platin elektrot arasına TiO ₂ ve TiO _{2-x} katmanların sıkıştırılmasıyla oluşan geleneksel TiO ₂ memristörün yapısı. Bir voltaj veya akım uygulandığında, memristansı (memristörün Ohm cinsinden direnci) ya da memdüktansı (memristörün Siemens cinsinden iletkenliği) değişir. (b) Memristörün sembolü.	3
Şekil 1.4: Metal/yalıtkan/metal (MIM) konfigürasyonlu memristöre voltaj uygulanmasının şematığı.....	4
Şekil 1.5: Bipolar voltaj salınımı altındaki bir memristörün tipik I-V eğrisi.....	5
Şekil 1.6 :Pre nöron ve post nöronlardan oluşan memristör sinaps modeli.	6
Şekil 2.1: CH ₄ /H ₂ karışımlarından grafenin termal CVD büyümesinin şematik diyagramı.....	13
Şekil 2.2: İki boyutlu malzemenin transfer filmi olarak Poli(metil metakrilat) kullanılarak gerçekleştirilen geleneksel ıslak transfer işleminin şeması.....	15
Şekil 2.3: CVD grafenin transfer yolları şeması	15
Şekil 2.4: CVD grafenin dolaylı bir transfer prosesinin şematığı.....	16
Şekil 3.1: Fotolitografi/Optik litografinin şematik görüntüsü	18
Şekil 3.2: Elektron demeti buharlaştırma mekanizması.....	19
Şekil 3.3: Püskürtme çalışma mekanizmasının taslağı	21
Şekil 3.4: Lift-off aracılığıyla bir (örn. metal) katmanın yapılandırılmasına yönelik temel işlem sırası.....	22
Şekil 4.1: Pt üst elektrotlu mikro cihaz fabrikasyonunun yazılı iş akışı diyagramı...24	
Şekil 4.2: Mikro Pt/TiO ₂ /TiO _x /Pt cihazın fabrikasyon sonrası son halinin şematik görüntüsü.....	25
Şekil 4.3: Mikro cihaz için maske tasarım figürleri (tekli cihaz ve 12x12 crossbar dizisi).....	25
Şekil 4.4: Fabrikasyon sonrası Pt/TiO ₂ /TiO _x /Pt cihazın 4 inç full wafer fotoğrafı ..	26
Şekil 4.5: Mikro Pt/TiO ₂ /TiO _x /Pt cihazımızdan optik mikroskop görüntüleri.....	26
Şekil 4.6: Platin Üst Elektrotlu Mikro Cihaz İçin İş Akışı	32
Şekil 4.7: (a) Pt/TiO ₂ /TiO _x /Pt cihazın 217 döngülük dayanıklılık I-V karakterizasyonu, giriş sinyali +2V ve -2V arasında değişen rampa voltaj sinyaliyle memristör set edilip, reset ediliyor. (b) Histeresis döngüsünün pozitif yarısının büyütülmüş hali.....	33
Şekil 4.8: Pt üst elektrotlu mikro memristif cihazın I-V davranışı (a) ±2V giriş sinyaliyle, (b) ±3V giriş sinyaliyle, (c) ±4V giriş sinyaliyle.....	34
Şekil 4.9: I-V sonuçları için ölçüm alınan tekli Pt/TiO ₂ /TiO _x /Pt cihazın optik mikroskop görüntüsü.....	35
Şekil 4.10: RON ve ROFF dayanıklılık I-V ölçümleri, V _{read} =±0.8V. (a) Mikro Pt/TiO ₂ /TiO _x /Pt cihazın açık ve kapalı olduğu durumlarda pozitif kadran için rezistans değeri (b) Mikro Pt/TiO ₂ /TiO _x /Pt cihazın açık ve kapalı olduğu durumlarda negatif kadran için rezistans değeri.....	35

Şekil 4.11: Mikro Pt/TiO ₂ /TiO _x /Pt cihazın ROFF/RON değerleri (a) Pozitif kadran için mikro Pt/TiO ₂ /TiO _x /Pt cihazın kapalı durumdaki direnç değerinin açık durumdaki direnç değerine oranı (b) Negatif kadran için mikro Pt/TiO ₂ /TiO _x /Pt cihazın kapalı durumdaki direnç değerinin açık durumdaki direnç değerine oranı ...	36
Şekil 5.1: Makro Pt/TiO ₂ /TiO _x /Grafen cihazın yan kesit katmanları ve sıralı olarak elektron demeti buharlaştırma, püskürtme ve grafen transferini içeren fabrikasyon süreci	39
Şekil 5.2: 83 Hz 5µA genlikli kare dalga akımı tarafından sürülen grafen üst elektrotlu makro cihazının sürülen akıma karşı ölçülen voltaj eğrisi.....	40
Şekil 5.3: 1 Hz frekanslı 5µA, -80µA genliğinde kare dalga akımla uyarılan grafen üst elektrotlu makro cihazın memristansı (RON=70kΩ, ROFF=130kΩ-250kΩ)	40
Şekil 5.4: Fabrikasyonu yapılan makro Pt/TiO ₂ /TiO _x /Grafen cihazın numune ile ölçüm düzeneği	41
Şekil 5.5: Makro Pt/TiO ₂ /TiO _x /Grafen cihazın memristans ölçüm sonuçları (a) numunesiz, su damlası ile, 1 µl glukoz şurubu su damlası ile (b) numunesiz, 1 µl glukoz şurubu su damlası ile, 4 µl glukoz şurubu su damlası ile	43
Şekil 5.6: Grafen üst elektrotlu mikro cihaz fabrikasyonunun yazılı iş akışı diyagramı	45
Şekil 5.7: Grafen üst elektrotlu mikro Pt/TiO ₂ /TiO _x /Grafen cihazının fabrikasyon süreci akışı. (a) Alt elektrot maskeli litografi, (b) Cr+Pt kaplama, (c) Lift off, (d) Aktif katman maskesiyle maruz bırakma, (e) TiO ₂ +TiO _x kaplama, (f) Grafen transferi, (g) Lift off, (h) Üst elektrot maskesiyle maruz bırakma, (i) Cr+Pt kaplama, (j) Lift off.	46
Şekil 5.8: Fabrikasyon tamamlandıktan sonra mikro Pt/TiO ₂ /TiO _x /Grafen cihazının 4 inçlik full waferın fotoğrafı ve turuncu çizgiyle çevrelenmiş grafenli alan	47
Şekil 5.9: Cr+Pt üst elektrot, TiO ₂ /TiO _x aktif katman, Cr+Pt alt elektrottan oluşan grafen üst elektrotlu mikro memristör yapısının üstten şematik gösterimi	47
Şekil 5.10: Fabrikasyonu yapılan grafen üst elektrotlu mikro memristif yapıların optik mikroskop fotoğrafları	48
Şekil 5.11: Grafen Üst Elektrotlu Cihaz İçin İş Akışı.....	54
Şekil 5.12: (a) Optimize edilmiş lift-off ile grafen patternlenmesi sonrası mikro memristif cihazın üstten görünüm optik mikroskop fotoğrafı, (b) Grafen üst elektrotlu mikro cihazdan alınmış Raman Spektrumu, (c) Grafen üst elektrotlu mikro cihazdan alınmış Raman Haritası	55
Şekil 5.13: Mikro Pt/TiO ₂ /TiO _x /Grafen cihazın 128 döngülük dayanıklılık I-V karakterizasyonu, giriş sinyali ±3V arasında değişen rampa voltaj sinyaliyle memristör uyarılmıştır.....	56
Şekil 5.14: Mikro Pt/TiO ₂ /TiO _x /Grafen cihazının açık ve kapalı durum direnci I-V ölçümleri V _{read} = ±2.1V (a) Pozitif kadran için mikro Pt/TiO ₂ /TiO _x /Grafen cihazının açık ve kapalı durum direnci I-V ölçümleri V _{read} = ±2.1V (b) Negatif kadran için mikro Pt/TiO ₂ /TiO _x /Grafen açık ve kapalı durum direnci I-V ölçümleri V _{read} = ±2.1V	56
Şekil 5.15: Pozitif ve negatif kadranlar için mikro Pt/TiO ₂ /TiO _x /Grafen cihazının ROFF/RON oranları (a) Pozitif kadran için mikro Pt/TiO ₂ /TiO _x /Grafen cihazının ROFF/RON oranı (b) Negatif kadran için mikro Pt/TiO ₂ /TiO _x /Grafen cihazının ROFF/RON oranı	57
Şekil 5.16: Sol tarafta ikinci tur üretim sonunda üretilen ±4V giriş sinyaliyle uyarılmış grafen üst elektrotlu mikro memristif cihazın I-V davranışı, sağ tarafta ±4V	

giriş sinyaliyle uyarılmış grafen üst elektrotlu mikro memristif cihazın $V_{in}=3V$ 'ta her döngü için direnç değerleri gösterilmektedir. 58





ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 5.1: Grafen üst elektrotlu mikro memristif cihaz için pad boyutları..... 48





KISALTMALAR

BDA	: Büyük Veri Analitiği
CF	: Conduction Filament (İletim Filamanı)
Cr	: Krom
CVD	: Chemical Vapor Deposition
ECM	: Electrochemical Metallization
Gr	: Grafen
HP	: Hewlett Packard
HRS	: High Resistance State (Yüksek Dirençli Durum)
IoT	: Nesnelerin İnterneti
LRS	: Low Resistance State (Düşük Dirençli Durum)
MIM	: Metal/Insulator/Metal (Metal/Yalıtkan/Metal)
nA	: Nanoamper
nm	: Nanometre
Pt	: Platin
TiO₂	: Titanyum dioksit
TiO_{2-x}	: Katkılandırılmış titanyum dioksit
VCM	: Valence Change Memory



SEMBOL LİSTESİ

Bu çalışmada kullanılmış olan simgeler açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
C	Kapasitör
D	TiO ₂ tabakasının toplam kalınlığı
w	Katkılı bölgenin uzunluğu
E-beam	Elektron ışını
f	Frekans
L	İndüktans
M	Memristör
M	Memristans
Q	Yük
R	Direnc
R _{OFF}	Cihazın kapalı durumdaki direnci
R _{ON}	Cihazın açık durumdaki direnci
S	Sputter yield
t	Zaman
V	Voltaj
Φ	Faz
Ω	Ohm



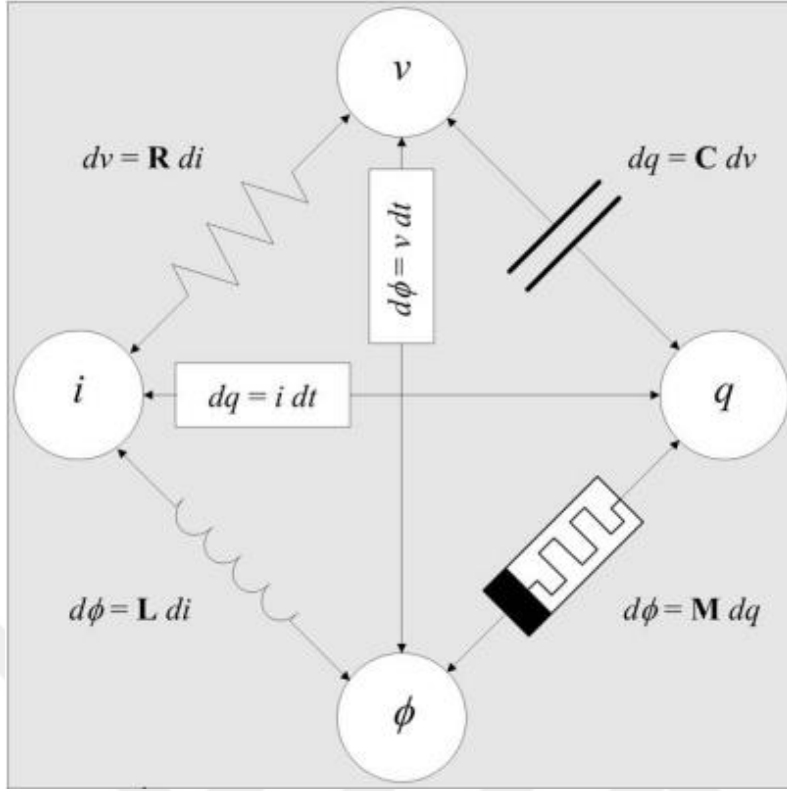
1.GİRİŞ

1.1 Memristör Nedir?

Sırasıyla 1745, 1827 ve 1831'de keşfedilen kapasitör, direnç ve indüktör olmak üzere yalnızca üç temel pasif devre elemanı bulunmakta iken [1] Leon Chua 1971'de; elektrik akımı(i), voltaj(V), yük(q) ve manyetik akı(Φ) arasında ikili kombinasyon uygulandığında 6 adet matematiksel bağıntı olması gerektiğini öne sürdü [2]. Buna bağlı olarak değişkenler arasındaki ilişkiye dayanan dört temel devre elemanı olması gerektiğini kaydetti.

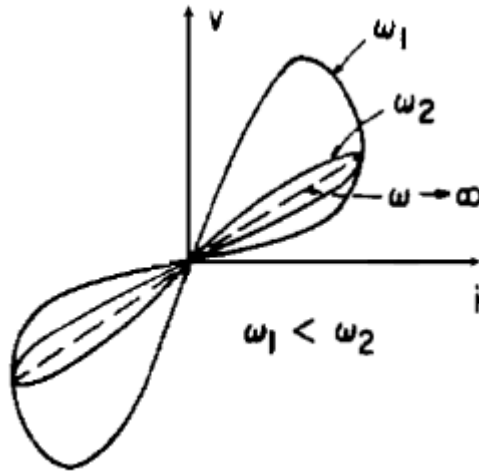
Pasif devre teorisi, elektromanyetik nicelikler arasındaki bir dizi ilişkidir: Voltaj(V), t süresine göre manyetik akı(Φ) değişimi; Akım(i), zamana göre elektrik yükü(q)'ndeki değişim; Direnç (R), gerilim ve akım arasındaki ilişki ($dv = Rdi$); Kondansatör (C), voltaj ve elektrik yükü ($dq = Cdv$) arasındaki ilişki; İndüktör(L), manyetik akı(Φ) ve akım(i) ($d\Phi = Ldi$) arasındaki ilişki olarak tanımlanır. Bu ilişkilerden biri değişkenlerden ikisinin tanımlarından belirlenir (yük, akımın zaman integralidir) ve diğeri Faraday'ın indüksiyon yasasından belirlenir (akı, elektromotor kuvvetin veya voltajın zaman integralidir) [3]. Altı olası ilişkiden, çiftleşmenin olmadığı yalnızca iki elektromanyetik nicelik, manyetik akı ve elektrik yüküdür. Simetri ilkesinden yola çıkılarak keşfedilen kayıp dördüncü eleman memristör (memory resistor, hafızalı direnç), memristans (memristörün direnci) "M" ile sembolize edilerek elektriksel yük ve manyetik akı arasındaki bağlantıyı sağlar: $d\Phi = Mdq$. Şekil 1.1'de dört temel devre elemanının bağlantısı ve denklemleri gösterilmektedir.

Memristör, voltaj ya da akım uygulanarak anahtarlanabilen ve rezistif anahtarlama özelliği gösteren iki terminalli bir cihaz olup akım-voltaj ilişkisi şu şekilde tanımlanabilir: $v(t) = R(t)i(t) = \frac{d\phi}{dq}i(t)$ [5]. $\phi(t)$ ve $q(t)$ sırasıyla t zamandaki akı ve yükü temsil etmektedir.



Şekil 1.1: Dört temel devre elemanın bağlantısı ve denklemleri [4].

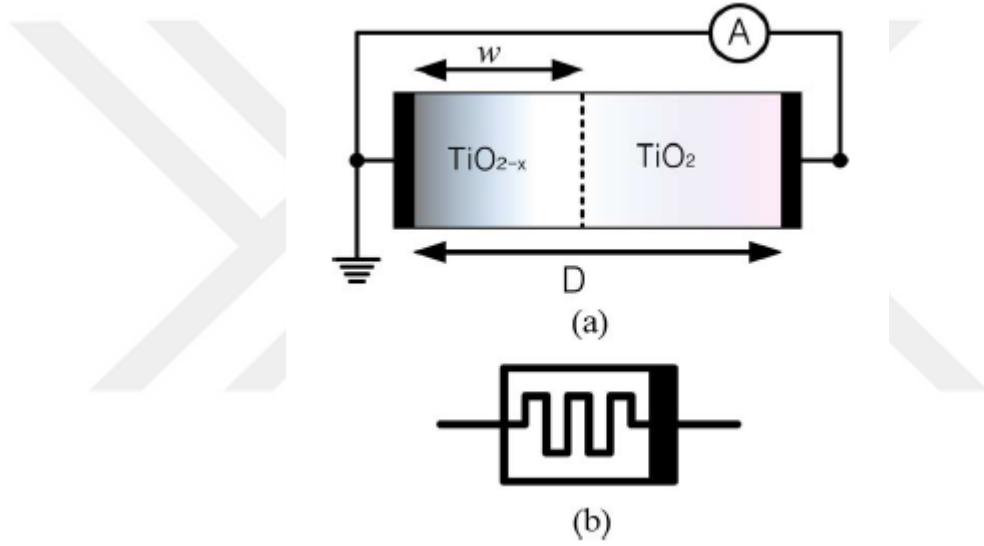
Şekil 1.2'de Leon Chua'nın varsayımsal memristörünün orijinal davranış grafiği gösterilmektedir.



Şekil 1.2: Leon Chua'nın varsayımsal memristörünün orijinal davranış grafiği [6].

Bir memristör cihazının pratik gösterimi, 2008 yılında bilim adamlarının yalıtkan katman olarak ince film titanyum dioksit kullanarak nano ölçekte bir hatırlama davranışı gözlemlemesiyle Hewlett-Packard Labs tarafından gerçekleştirildi [7]. Bu

prototip memristör modelinde, katkısız TiO_2 tabakası ve yüksek iletken oksijen boşluklarına sahip katkılı TiO_{2-x} tabakasından oluşan iki katmanlı bir dielektrik, Şekil 1.3'te gösterildiği gibi iki platin elektrot arasına kapasitör yapısındaki gibi sıkıştırılmıştır [8]. Cihaza bir voltaj veya akım uygulandığında, TiO_2 ve TiO_{2-x} katmanları arasındaki ayırım çizgisi, uygulanan voltaj veya akımın bir fonksiyonu olarak değişir [9]. Böylece, iki elektrot arasındaki direnç değişir. w , 0 ile cihaz uzunluğu D (TiO_2 tabakasının toplam kalınlığı) arasında sınırlanan katkılı bölgenin uzunluğu ile modellenmiştir. R_{ON} (düşük dirençli durum-LRS), tamamen katkılı memristörün direncidir ve R_{OFF} (yüksek dirençli durum-HRS) memristörün tamamen katkısız olduğundaki direnci temsil etmektedir.

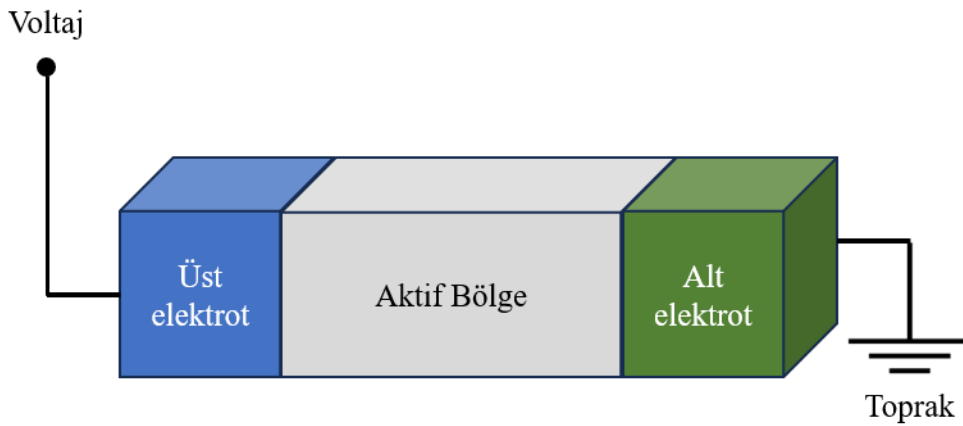


Şekil 1.3: (a)İki platin elektrot arasına TiO_2 ve TiO_{2-x} katmanların sıkıştırılmasıyla oluşan geleneksel TiO_2 memristörün yapısı. Bir voltaj veya akım uygulandığında, memristansı (memristörün Ohm cinsinden direnci) ya da memdükansı (memristörün Siemens cinsinden iletkenliği) değişir. (b) Memristörün sembolü [10].

HP Memristor, titanyum dioksitin iki fiziksel özelliğine dayanır [11]: İlk özellik, TiO_2 iletkenliğinin oksijen eksikliğine duyarlılığıdır. TiO_2 normalde bir yalıtıcıdır ancak oksijen boşlukları ortaya çıktığında n-tipi bir yarı iletken gibi davranarak TiO_{2-x} oluşturur. HP Memristör'ün dayandığı ikinci özellik, anyonik geçiş özelliğidir, yani TiO_2 içindeki oksijen boşluklarının uygulanan bir elektrik alanıyla sürüklenme eğilimidir.

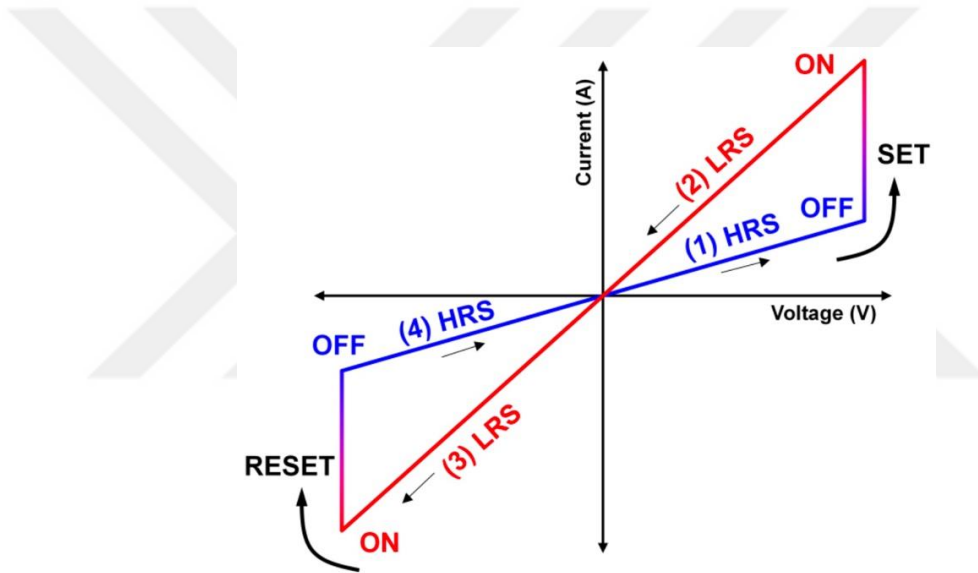
Memristörün fabrikasyonu, cihazın boyutuna ve kullanım amacına bağlı olarak farklı üretim teknikleri kullanılarak yapılabilir. Memristif davranış oluşturma için yaygın bir yöntemi, iki metal elektrot arasında geçiş metali oksitleri gibi yalıtkan bir aktif katman kullanmaktır [12],[13]. Nikel oksit [14], zirkonyum oksit [15], çinko oksit [16], hafniyum oksit [17] ve titanyum oksit [18] dahil olmak üzere metal oksitler yıllar içinde özel ilgi görmüştür. Ürettiğim memristif cihazlarda, oksijen boşluklarının hareketi prensibine dayanan rezistif anahtarlama sağlamak için aktif katmanda stokiometrik TiO_2 ve katkılandırılmış TiO_x kullanıldı.

Sandviç yapısındaki bir memristörün çalışma şekli, iki metalik elektrot arasında iletken filamanın (CF) oluşumuna ve kopmasına dayanır [19]. İletken filaman (CF) bir memristör cihazı içinde oluşturulduktan sonra, cihaz yüksek dirençli durum (High Resistance State-HRS) ile düşük dirençli durum (Low Resistance State-LRS) arasında tersinir bir şekilde geçiş yapabilir [20]. Direnç durumları, memristöre voltaj uygulanarak tersine çevrilebilir şekilde anahtarlanabilmektedir. Şekil 1.4'te metal/yalıtkan/metal (MIM) konfigürasyonlu memristöre voltaj uygulamasının şematiği verilmiştir. Memristöre uygulanan kaynağın kesilmesi durumunda o andaki direnç değerinin korunması geçici olmayan hafıza özelliğini göstermektedir. Hafıza uygulamasında, hatırlama davranışı genellikle matematiksel olarak R_{OFF}/R_{ON} oranı ile temsil edilen rezistif anahtarlama ile belirlenir [21]. Yüksek R_{OFF}/R_{ON} oranlı cihaz, iyi bir hafıza cihazına işaret eder ve bunun tersi de geçerlidir. Algılama uygulamalarında kaliteli bir sensör cihazı elde edebilmek için de R_{OFF}/R_{ON} oranı değerinin yüksek olması gerekmektedir [22]. Bu, yüksek algılama kabiliyeti için bir avantaj olacaktır.



Şekil 1.4: Metal/yalıtkan/metal (MIM) konfigürasyonlu memristöre voltaj uygulanmasının şematiği.

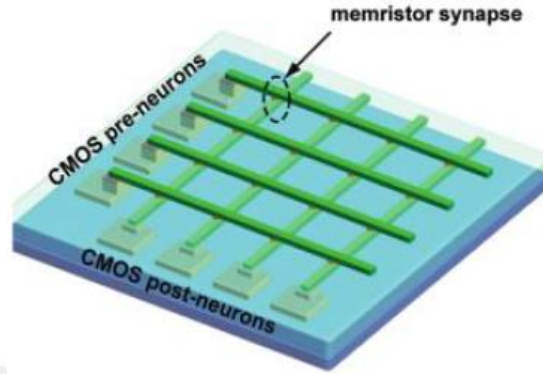
Şekil 1.5'te gösterildiği gibi memristörün tipik bir I-V eğrisi, direncini değiştirerek aynı "kelebek eğrisi" şeklini sergiler. Şekil 1.5'teki (1) numaralı bölgede gösterildiği gibi, üst elektrota pozitif bir voltaj salınımı uygulandığında belirli bir voltaj eşiği üzerinde SET işlemi meydana gelir ve direnç durumu yüksek dirençli durumdan (HRS) düşük dirençli duruma (LRS) geçer, böylece akımda ani bir artışa neden olur. (2) durumunda, cihaz LRS'yi korur; bu nedenle akım değeri önemli ölçüde yüksektir. (3) durumunda görüldüğü gibi negatif voltaj salınımı sırasında, cihaz LRS'yi hala korur; ancak belirli negatif voltajlar (4) durumundaki gibi RESET işlemine yol açar ve LRS'yi HRS'ye geri döndürür. Bu I-V eğrisi davranışı, mekanizma, tasarım yapısı, akım uygunluğu ve voltaj tarama aralığına bağlı olarak farklılık gösterir.



Şekil 1.5: Bipolar voltaj salınımı altındaki bir memristörün tipik I-V eğrisi [23].

Büyük veri analitiği (BDA) [24], nesnelerin interneti (IoT) [25] ve yapay zeka [26] teknolojisiyle beraber; daha hızlı veri işleme hızı, daha düşük güç tüketimi ve akıllıca tasarlanmış bilgisayar mimarisine sahip son teknoloji elektronik cihaz ve sistemlerin ihtiyacı doğmuştur [27]. Gelecek vadeden memristörler, kalıcı bellekteki [28], geleneksel olmayan bilgi işlemdeki [29], biyolojik sinapslardaki sinaptik ağırlık değişimine olan benzerliğinin yanı sıra veri depolama ve nöromorfik hesaplamının geliştirilmesindeki hayati rolleri nedeniyle de oldukça dikkat çekmiştir [30]. Nöromorfik cihaz mühendisliği, görüntü tanıma, çoklu nesne algılama ve görsel sinyal

sınıflandırması gibi karmaşık görevlerin çözümünde geleneksel yarı iletken cihazlara kıyasla son derece etkili olabilir [31]. Şekil 1.6'da çapraz çubuk (crossbar) devresine entegre edilmiş, pre nöron ve post nöronlardan oluşan memristör sinaps modeli gösterilmektedir.



Şekil 1.6 :Pre nöron ve post nöronlardan oluşan memristör sinaps modeli [32].

İki boyutlu malzeme tabanlı memristör için rezistif anahtarlama mekanizması; kusur türü ve yoğunluğu, iki boyutlu malzemelerdeki tane boyutu, cihazın aktif alanı, elektrotlar ve aktif katman arasındaki arayüz vb. dahil olmak üzere çeşitli parametreler arasında karmaşık bir rekabettir [33]. Grafen, geniş bir teorik spesifik yüzey alanına, yüksek içsel hareketliliğe, yüksek Young modülüne ve termal iletkenliğe sahip olmasının yanı sıra optik geçirgenliği ve iyi elektriksel iletkenliği, diğer birçok potansiyel uygulamaya ek olarak şeffaf iletken elektrotlar gibi uygulamalar için dikkat çekmektedir [34]. Grafenin avantaj sağlayan bu elverişli özellikleri ve memristörün zamanla değişen direnci kombinasyonunun üstün ve hassas biyosensörler vermesi makul bir hipotez olacaktır. Bu amaçla geleneksel Pt/TiO₂/TiO_x/Pt yapısındaki cihazların yanı sıra Pt/TiO₂/TiO_x/Grafen yapısındaki yenilikçi cihazlar üretilmiştir.

1.2 Memristör Türleri

Memristörler; hareketli türler ve göç davranışlarına göre katyon cihazlar, anyon cihazlar ve çift iyonik cihazlar olarak sınıflandırılabilir [35]. Bu türlerde bulunan elektrokimyasal metalizasyon (ECM) veya valans değişim mekanizması (VCM) cihaz mimarisine ve malzeme seçimine bağlıdır; rezistif anahtarlama (RS) performanslarının ise aktif katmanın kalınlığının yanı sıra yapısal özelliklerle de ilişkili olduğu rapor edilmiştir [36].

1.2.1 Katyon memristörler

Memristif cihazların anahtarlama mekanizması incelendiğinde bazı filamentlerin W, Pt, Au veya Pd gibi elektrokimyasal olarak inert bir elektrot ile Ag veya Cu gibi elektrokimyasal olarak aktif bir elektrot arasına sıkıştırıldığı elektrokimyasal metalizasyon (Electrochemical Metallization - ECM) yoluyla oluştuğu görülmüştür [37]. ECM, cihaz elektrodunun oksidatif arayüz çözünmesi sonrasında metalik bir filaman oluşturan katyon hareketine dayanır [38]. Katyon memristöründe direnç değişimi, elektrokimyasal reaksiyon yoluyla katyon hareketi ile indüklendiğinden, bir katyon memristörü aynı zamanda elektrokimyasal hafıza (ECM) olarak da adlandırılır [39]. İyon mobilitesi ve redoks oranı gibi kinetik faktörlerce iletim filamentlerinin büyüme yönü ve anahtarlama dinamikleri belirlenir [40,41].

Literatürde üretilen Ag/MoS₂/Pt yapısındaki cihaz katyon memristöre örnektir [42]. Cihazın ECM mekanizması elektrik alan altında, 2D MoS₂'nin yüzeyindeki Ag göçüne dayanmaktadır. Gerilim voltajı, gümüş iyonlarının göçüne neden olur ve polaritesi, iletim filamanının (Conduction Filament-CF) oluşmasını veya kopmasını belirler. Örneğin Ag elektroduna pozitif voltaj uygulandığında, anot yakınındaki Ag atomları Ag⁺ya oksitlenir. Elektrik alan tarafından yönlendirilen Ag⁺, MoS₂'nin pürüzsüz yüzeyi üzerinde yavaşça sürüklenir ve bu esnada yüksek frekansta redox ve yük transferi gerçekleşir. Böylece rezistif davranış gözlemlenir.

1.2.2 Anyon memristörler

NiO, ZnO, CoO, MgO, TiO₂, ZrO₂, HfO₂, CeO₂, Cu₂O, Al₂O₃, Fe₂O₃, Nb₂O₅, Ta₂O₅, Nb₂O₅, WO_x, MoO_x gibi basit ikili geçiş metal oksitlerinden [43]; SrZrO₃(SZO), Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃, STO gib perovskit oksitlere [44] ve SnO₂, ZnO, indium tin oxide (ITO) gibi şeffaf iletken oksitlere [45] kadar çeşitli oksit sistemlerinde anahtarlama mekanizması bulunmaktadır. Anyon memristöründe bu oksit yalıtkanlarının yanı sıra, AlN, ZnTe, ZnSe gibi oksit olmayan yalıtkanlar ile de oksitlerdeki gibi bir iyon hareketi sağlanabilir [46,47].

Bu cihazlar, oksijen boşluklarının iletken filaman görevi gördüğü ve bu iyonların(oksijen anyon türlerinin) göçünün uygulanan harici bir elektrik alanıyla kontrol edilebildiği değerlik değiştirme hafızasını (Valence Change Memory-VCM) kullanır [48]. Bir VCM cihazının iki elektrotu inert bir metalden veya aktif olmayan iletken bir malzemedan oluşur [49]. “Anyonik cihazlar” olarak sınıflandırılan

oksitlerde bulunan VCM mekanizması ve dolayısıyla oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarıyla yalıtkan tabakanın stokiometrisini değiştiren oksijen göçü, çeşitli malzeme sistemlerinin anahtarlama mekanizmasında yer aldığından oldukça önemlidir [50]. Yakın zamanda yalnızca oksijen iyonlarının/boşluklarının anahtarlama katkıda bulunmakla kalmayıp aynı zamanda birçok metal oksitteki katyonların da karşılaştırılabilir hareketliliğe sahip olduğu ve filaman oluşumuna katıldığı bulunmuştur [51]. Literatüre göre, Al ve ITO üst elektrotlu ZnO bazlı memristör, oksijen boşluğu göçü rezistif anahtarlama neden olduğundan valans değişim mekanizması (VCM) memristörü olarak kabul edilir [52].

1.2.3 Çift iyonik memristörler

Bu ikili iyonik cihazlarda, anahtarlama katmanındaki mobil türlerin göç enerji bariyerine bağlı olarak katyonların ve/veya anyonların hareketi anahtarlama sürecinde baskın bir rol oynayabilir. Katoda doğru katyon hareketinin ve anoda doğru anyonun hareketinin bir sonucu olarak, iletim filamanları metal atomları veya metal atomları ve oksijen boşluklarının bir kombinasyonu olarak tanımlanabilir. Literatürde üretilmiş olan Ta/HfO₂/Pt yapısındaki memristör çift iyonik memristöre örnektir [53]. Oksijen anyonlarının yanı sıra metal katyonlar da rezistif anahtarlama mekanizmasında önemli bir rol oynamaktadır.

1.3 Farklı Memristörler ve Üretim Teknikleri

Literatürde birçok farklı memristif cihaz türü ve çeşitli üretim teknikleri bulunmaktadır. Örneğin memristif özellik sergileyen tek boyutlu yapılar arasında, metal oksit nanoteller (NW'ler) ve nanorodlar (NR'ler) en çok çalışılanlardır [54]. 2008'de Kim ve arkadaşları tarafından anodize edilmiş alüminyum oksit membranlar kullanılarak üretilen NiO nanotellerdeki özelliklerin araştırılmasıyla metal oksit nanotellerdeki rezistif anahtarlamanın ilk deneysel gözlemi yapılmıştır [55]. NiO nanotellerinin, NiO ince filmlerinde olduğu gibi tersinir ve iki durumlu dirençli anahtarlama davranışları sergilediği gösterilmiştir. NiO ince filmlerle karşılaştırıldığında, NiO nanotellerinde elektroform olayı çok daha düşük elektrik alan altında gerçekleşmiştir. 1 µm uzunluğundaki bir NiO nanotel cihazı 2,5 V altında ve hatta 25 µm uzunluğundaki bir NiO nanotel dizisi bile 20 V altında çalışmaktadır. Aşağıdan yukarıya (bottom-up) bir yaklaşım kullanılarak bu nanoyapılar kendi

kendine birleştirilerek büyütülebildiğinden yüksek cihaz ölçeklenebilirliği sağlanmıştır.

Bir başka tür ise grafen/iyonik sıvı (IL)'dan oluşan memristif cihazdır. Bu cihazların geçitlenmesi, lokal iletkenliği de kontrol eden lokal potansiyel farkı nedeniyle grafen/IL arayüzünde elektriksel bir çift katman (birkaç nanometre kalınlığında ince bir iyon katmanı) oluşumuna yol açmıştır ve bu yapı kanal boyunca dinamik bir p-n bağlantı oluşumuna dayalı bir memristif mekanizma sağlamıştır [56]. Esnek grafen/IL cihazlarının polimer substratlar üzerindeki memristif özellikleri araştırılarak hem pozitif hem de negatif voltaj pulse train uygulamasının, cihazın iletkenliğini arttırdığı ve tekrarlanan uyarıdan sonra daha büyük akımların geçmesine izin verdiği gözlemlenmiştir.

Literatürde elektrohidrodinamik (EHD) inkjet baskı yöntemiyle fabrikasyonu yapılan Ag/TiO₂/Cu yapısında bir memristör de bulunmaktadır ve bu cihazın düşük voltajda ($\pm 0.7V$) bipolar rezistif anahtarlama davranışı sergilediği görülmüştür [57]. Titanyum oksit (TiO₂) aktif tabakası, elektrohidrodinamik atomizasyon tekniği kullanılarak kaplanmış; metal elektrotlar, elektrohidrodinamik baskı tekniği kullanılarak paternlenmiştir. XRD ve SEM çalışmaları, üniform birikme ile anataz TiO₂'nin varlığını ortaya koymuştur. EHD-inkjet baskı teknolojisi, aynı nozül boyutları için TIJ (Isıl Ink Jet) ve PIJ (Piezoelektrik Ink Jet) gibi diğer inkjet teknikleriyle karşılaştırıldığında çok küçük boyutlu damlalar üretme kabiliyeti nedeniyle birçok araştırmanın odağı haline gelmiştir [58].

Literatürde kimyasal buhar biriktirme (CVD) ile büyütülen tek katmanlı MoS₂ tabanlı gate-tunable memristörler de sunulmuştur [59]. Bu memristörler, 3-5 mikrometre tane boyutlu polikristalin MoS₂ filmlerinden oluşan channel aracılığıyla alan etkili geometride üretilmiştir. Cihazın özellikleri, anahtarlama oranlarının ~500'e kadar çıkabildiğini göstermiştir. Rezistif anahtarlama, dinamik olarak değişen eşik gerilimi ve Schottky bariyer yüksekliklerinden kaynaklanmıştır.



2. MEMRİSTÖRDE GRAFEN KULLANIMI

Grafen, karbon atomları ve sp^2 hibrit yörüngesel altıgen petek kristal kafesinden (hybrid orbital hexagonal honeycomb crystal lattice) oluşan iki boyutlu bir karbon nanomateryaldir [60],[61]. Grafen, kütsüz Dirac fermiyonlarını taklit eden yük taşıyıcıları, yük nötralite noktasına yakın elektron-delik simetrisi, zayıf spin orbit eşleşmesi, hem elektronlar hem de delikler için yüksek hareketlilik ve doyma hızı, oda sıcaklığı kuantum Hall etkisi ve iyi optik şeffaflık gibi benzersiz elektronik özellikleri nedeniyle büyük ilgi çekmiştir [62].

Isı, ışık, basınç, ses gibi fiziksel ortam değişikliklerinin algılanması için sensörler kullanılır. Bir biyosensör ise biyolojik veya biyoilham almış reseptör ünitesi ile tanımlanır; bu ünite, karşılık gelen analitlere özgü özelliklere sahiptir ve bu analitler belirli bir spesifikliğe sahip bir biyolojik reseptör birimi mevcut olduğunda, glukoz gibi basit moleküller olabilir [63]. Grafenin yüksek alan hacim oranı, biyouyumluluk ve güçlü adsorbe edebilme özellikleri; istenilen niteliklerde biyosensörlerin üretilmesini sağlayacaktır. Yüksek alan-hacim oranı; numunenin hareketsizliğini sağlaması ve grafenden numuneye yabancı madde sızması açısından avantaj sağlamaktadır.

Grafen ve grafenin türevleri memristif cihazlarda elektrot ve arayüz materyalleri olarak kullanılmaktadır. Grafenin yüksek iletkenliği, elektrot olarak kullanılabilmesini elverişli kılmaktadır. Grafenin dikey memristif yapılarda üst elektrot olarak kullanılabilirdiği gösterilmiştir [64]. Grafen üst elektrotlu mikrometrik boyuttaki mikro cihazın üretiminden önce rezistif anahtarlama mekanizmasının doğrulanması için fabrikasyonu daha az aşamadan oluşan daha büyük ölçekli grafen üst elektrotlu makro cihazın fabrikasyonu yapılmıştır. Grafenin üst elektrotta kullanıldığı Pt/TiO₂/TiO_x/Grafen yapısında ürettiğimiz hassas ve seçkin yapıdaki memristörler ile özgün bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu cihazların devre içinde kullanılması ve genel bir model çıkarılması hedeflendiğinden, karakterizasyonları da yapılmıştır. Ürettiğimiz grafen üst elektrotlu yenilikçi memristörlerin davranışları hem ürettiğimiz platin üst elektrotlu geleneksel cihazla hem de memristif davranış gösteren literatürdeki diğer cihazlarla karşılaştırılmıştır.

2.1 Grafen Üretimi

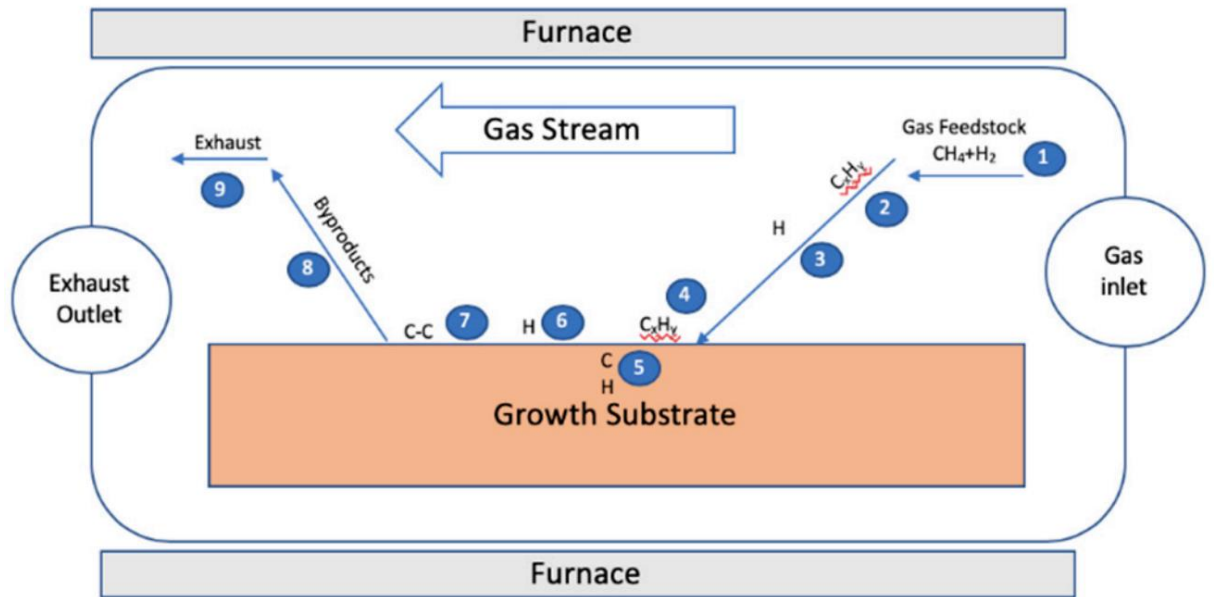
Üretim yöntemleri, yapının boyutunu nano ölçeğe küçültmek anlamına gelen top-down (yukarıdan aşağıya) yaklaşım ve daha küçük atom ve moleküllerden büyük nanoyapıların oluşması anlamına gelen bottom-up (aşağıdan yukarıya) yaklaşım olarak sınıflandırılabilir [65]. Yukarıdan aşağıya yaklaşımda mekanik pul pul dökülme [66], sıvı faz pul pul dökülmesi (düşük elektriksel niteliğe sahiptir) [67], iyon interkalasyon pul pul dökülmesi [68], ultrasonik pul pul dökülme [69], grafit oksitinin (GO) kimyasal indirgenmesi [70] ve SiC'nin kontrollü süblimasyonu (yüksek maliyetlidir) [71] gibi yöntemler bulunmaktadır. CVD, darbeli lazer biriktirme [72] (PLD), moleküler ışın epitaksi [73] (MBE) ve hidrotermal büyüme [74] gibi bazı aşağıdan yukarıya hazırlama yöntemleri de vardır. Top-down yaklaşımlar arasında mekanik pul pul dökülme en çok yönlü yöntemdir ve kimyasal pul pul dökülme ile birlikte yaygın top-down sentez yöntemlerindedir. 2 boyutlu malzemelerin mikro pul pul dökülme ile hazırlanması, basit kullanım, düşük maliyet, yüksek kalite ve yüzeyde sarkan bağ olmaması gibi avantajlara sahiptir. Literatürde mikro pul pul dökülme ile hazırlanmış grafen örnekleri bulunmaktadır [75]. Bununla birlikte, pul pul dökülme yöntemi yalnızca iyi hazırlanmış yığın kristaller için uygundur ve bazı bölgelerde sınırlıdır. Büyük boyutlu numuneler hazırlamak mümkün değildir ve tekrar oranı çok düşüktür.

CVD, darbeli lazer biriktirme [72] (PLD), moleküler ışın epitaksi [73] (MBE) ve hidrotermal büyüme [74] gibi bazı aşağıdan yukarıya hazırlama yöntemleri de vardır. Bottom-up (aşağıdan yukarıya) yaklaşımda en sık kullanılan yöntem kimyasal buhar biriktirmedir (CVD) [76]. Tek katmanlı grafenin kimyasal buhar biriktirme (CVD) büyümesi, grafen üretimi için büyük ölçekli elektronik cihaz uygulamalarında en umut verici yaklaşım olması bakımından düşük maliyeti ve yüksek verimliliği göz önüne alındığında tercih edilen bir yöntemdir [77]. CVD, çok tipli ve çok boyutlu büyümeyi gerçekleştirebilir ve iki boyutlu malzemelerin; numune morfolojisini, kalınlığını ve boyutunu etkili bir şekilde kontrol edebilir. CVD ile hazırlanan grafen, h-BN ve TMDC'ler gibi birçok iki boyutlu malzeme, mekanik pul pul dökülme yöntemiyle hazırlananlarla karşılaştırılabilir elektriksel, optik ve mekanik özelliklere sahiptir. Yüksek oranda yönlendirilmiş pirolitik grafitin mekanik olarak pul pul dökülmesi ve yüksek sıcaklıklarda (>1100 C) SiC'de Si'nin süblimasyonu ile karşılaştırıldığında umut verici bir çözümdür [78]. Çok elemanlı ve yüksek kaliteli iki boyutlu

malzemelerin başarılı bir şekilde hazırlanması için stokiyometri, kalınlık, kusurlar, tane boyutu ve yüzey pürüzlülüğü gibi kilit faktörlerin iyi kontrol edilmesi gerekir.

CVD, sp^2 karbon türleri oluşturmak için ilk olarak karbon hammaddesinin katalizör üzerinde termal ayrışması ve ardından karbon radikallerinin sp^2 karbon nanoyapıları halinde yeniden birleştirilmesi olmak üzere iki adımdan oluşur [79]. Grafenin büyümesi için genellikle öncül olarak hidrokarbon gazları kullanılır ve şimdiye kadarki en başarılı katalizörler Ni (nikel) ve Cu (bakır) gibi geçiş metallerinin yüzeyleridir [80]. Ni substratı üzerinde grafen üretmek zaman alıcı olduğundan ve kendi kendini sınırlamayan büyümenin yanı sıra çok sayıda kırıksıklık ve katlanmayı içerdiğinden; bakır substratlarıyla grafenin CVD büyümesi daha çok tercih edilmiştir [81]. Hedef moleküller, iyi seçilmiş substratlar üzerinde biriktirilir ve kademeli olarak tek katmanlı veya çok katmanlı numuneler halinde kendiliğinden birleştirilir [82].

Isıtma kaynağı açısından geleneksel termal CVD ve plazmayla güçlendirilmiş CVD olmak üzere iki tip CVD vardır. Şekil 2.1’de bizim ürettiğimiz cihazlarda da kullandığımız grafenin termal CVD büyümesinin şematik diyagramı gösterilmektedir.



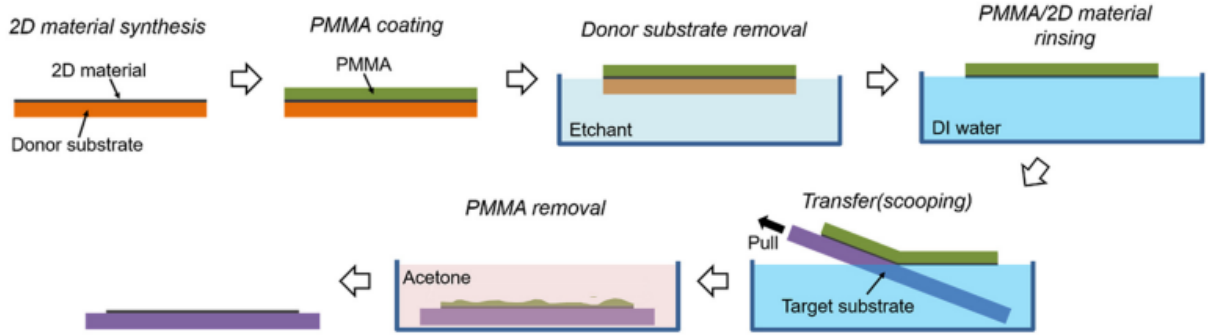
Şekil 2.1: CH_4/H_2 karışımlarından grafenin termal CVD büyümesinin şematik diyagramı [83].

Cihazlarımızda kullandığımız grafenin üretimi Doç. Dr. Gökür Büke'nin laboratuvarında yapılmaktadır. Sentezin aşamaları şu şekildedir: Cu folyo (Alfa Aesar,

13382, %99,8 saflıkta, 25 µm) istenen boyutlarda (15 mm X 15 mm) kesilir. Sonrasında Cu folyolar sırasıyla asetik asit, saf su ve etanol içinde 10'ar dakika boyunca çalkalanır. Sonrasında folyolar toz bırakmayan peçete üzerinde yüksek saflıkta (%99.995) azot gazı ile kurutulur. Temizlenmiş Cu folyolar düz kuvars kayıkçığa yerleştirilip, kuvars tüp içerisine ısı bölgesini ortalayacak şekilde yerleştirilir. Flanşlar kapatıldıktan sonra tüp vakuma alınır. Önce tüp içerisinden argon gazı (100 sccm) 10 dakika boyunca akıtılır. Sonrasında gaz akışı kesilerek tüp içerisindeki basınç değerinin belirli bir seviyenin (5×10^{-3} Torr) altına düşmesi beklenir. Bu aşamadan sonra tüp içerisinden hidrojen gazı (20 sccm) akıtılarak ısıtma başlatılır. 1000°C'ye ulaşıldığında hidrojen (20 sccm) atmosferinde 3 saat boyunca Cu folyonun tavlama işlemi gerçekleştirilir. 3 saatin sonunda metan gazı (1 sccm) hidrojen gazı (20 sccm) ile birlikte akıtılarak 30 dakika boyunca grafen büyütülür. Büyütme süresinin sonunda ısıtma ve metan gazı akışı durdurularak fırının kapağı açılır ve folyolar hızlıca hidrojen atmosferinde soğutulur.

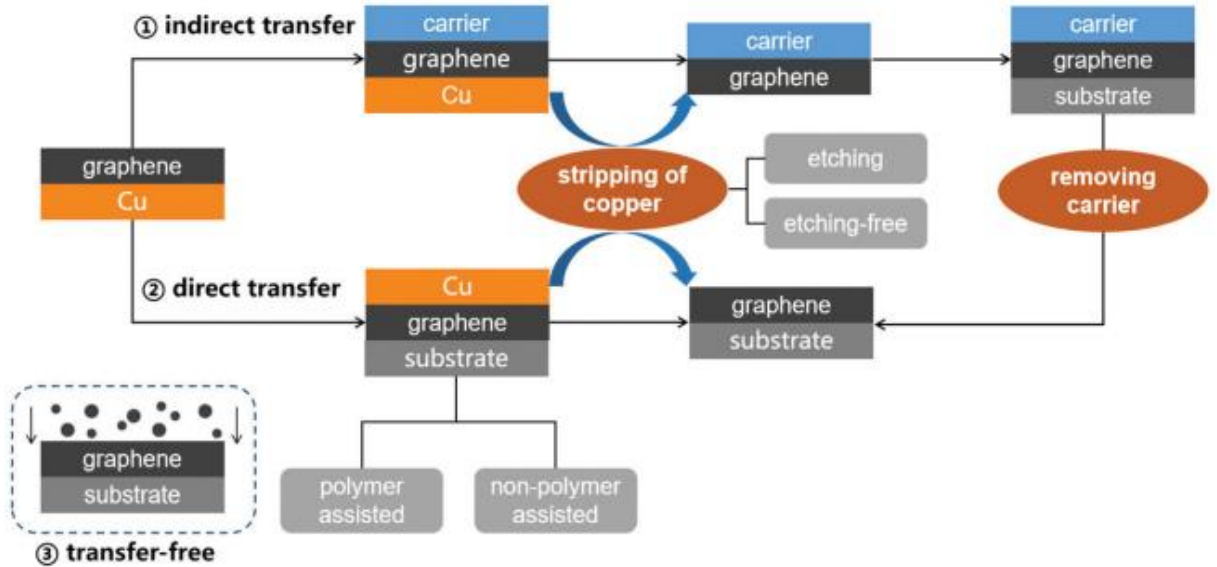
2.2 Grafen Transferi

CVD grafen filmin hedef substrat üzerine transferi, i) transfer ortamının grafen yüzeyine yapıştırılması; ii) büyüme substratlarının delaminasyonu; iii) grafenin hedef substrat üzerine laminasyonu olmak üzere üç temel aşamaya ayrılabilir [84]. Grafen levhaların transferi; mekanik soyulma (mechanical exfoliation), polimer destekli etching (aşındırma) ve transfer, büyük ölçekli sürekli transfer ve transfersiz sentez olmak üzere 4 başlıkta incelenebilir [85]. Bu başlıklar ıslak transfer, elektrokimyasal kabarcık transferi, elektrokimyasal olmayan kabarcık transferi, kuru transfer, rulodan ruloya transfer, desteksiz transfer gibi çeşitli grafen transfer yöntemlerini içermektedir [86]. CVD yöntemiyle üretilen grafenin metal bir folyo üzerinden transferi, cihaz üretim sürecinin hala en zorlu ve kritik adımıdır. En sık kullanılan aktarım yöntemi, "fishing" olarak adlandırılan ıslak transferdir [87]. Şekil 2.2'de PMMA kullanılarak gerçekleştirilen ıslak transfer aşamaları gösterilmektedir.

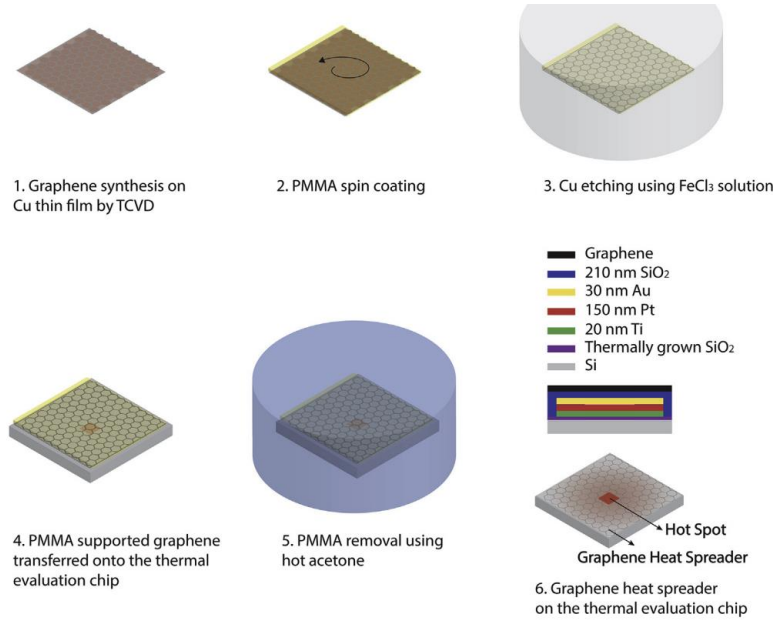


Şekil 2.2: İki boyutlu malzemenin transfer filmi olarak Poli(metil metakrilat) kullanılarak gerçekleştirilen geleneksel ıslak transfer işleminin şeması [88].

CVD grafenin transfer yöntemleri, transfer sürecine göre doğrudan transfer ve dolaylı transfer olarak da ayrılabilir. Şekil 2.3'te CVD grafenin transfer yolları şeması gösterilmektedir. Dolaylı transfer yöntemi ile grafen, destek tabakası olarak bir taşıyıcı malzeme kullanılarak büyüme substratından hedef substrata aktarılır ve daha sonra taşıyıcı malzeme, fiziksel veya kimyasal yöntemlerle uzaklaştırılarak aktarımın tamamlanması sağlanır [89]. Doğrudan transfer yöntemi, grafeni doğrudan hedef substrat ile birleştirmek ve transferi tamamlamak için büyüme substratını çıkarmaktır [90]. Dolaylı transfer yöntemiyle karşılaştırıldığında bizim de kullandığımız doğrudan transfer yöntemi yumuşak ve temiz bir yöntemdir [91]. CVD grafenin dolaylı transfer aşamalarının literatürden bir örneği Şekil 2.4'te gösterilmektedir.



Şekil 2.3: CVD grafenin transfer yolları şeması [92].



Şekil 2.4: CVD grafenin dolaylı bir transfer prosesinin şematiği [93].

Bizim cihazlarımızda kullanılan grafenin transferi için Doç. Dr. Göknur Büke'nin laboratuvarında numuneler işlem sonrasında fırından alınır. 1 M FeNO₃ solüsyonu (200 ml) cam petriye dökülür ve numuneler sıvı üzerinde yüzecek şekilde petriye yerleştirilir. Yaklaşık 30 dakika içerisinde Cu folyo, FeNO₃ tarafından tamamen dağlanmış olur. Sıvı üzerinde yüzen grafen tabakasına dikkat edilerek FeNO₃ petriden uzaklaştırılır yerine saf su petriye eklenir. Bu işlem FeNO₃ tamamen uzaklaştırılana kadar devam ettirilir. Son aşamada su üzerinde yüzmekte olan grafen tabakası aktif katmanının üzerine (TiO₂/TiO_x), altaşın su içerisinde daldırılıp, grafenin altaş üzerine yerleşmesinden sonra sudan çıkarılmasıyla transfer edilir.

Transfer sonrası makro cihazları ölçüme hazırlamak için pul bir lama yapıştırılıp karbon bantla kontakt alınmıştır. Daha sonra kontakt alınan yerlerdeki teller Source Measure Unit (NI PXIe4139) kablolarına lehimlenmiştir.

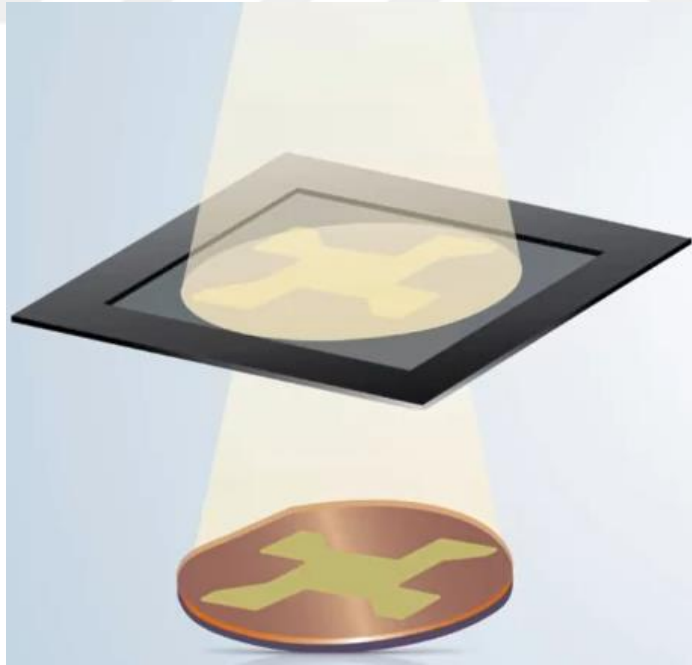
3. FABRİKASYONDA KULLANILAN TEKNİKLER

3.1 Optik Litografi (Fotolitografi) Yöntemi

Silikon waferin yüzeyindeki desenleri oluşturma tekniği olan fotolitografi, mikro fabrikasyondaki kilit adımlardan biridir. Fotolitografi terimi, bir substratın veya substratın üzerindeki bir metalin veya dielektrikin yüzeyini print etmek veya paternlemek için ışık kullandığımız işlemi tanımlamak için kullanılır. Optik litografi yöntemleri, istikrarlı bir biçimde gelişerek ve ilerleyerek, daha küçük geometrili cihazların taleplerini karşılamak amacıyla geliştirilmiştir [94].

Fotolitografideki önemli bir bileşen, wafera aktarmak istediğimiz paterni taşıyan ve istenilen desenin oluşabilmesi için delikleri veya şeffaflıkları olan opak bir plaka olan fotomaske veya maskedir. Paterni maskeden wafer yüzeyine aktarmak için fotorezist denilen ışığa duyarlı ince kaplamalar olarak uygulanabilen polimer bir film kullanılır [95]. Fotolitografi işlemine başlarken, levha ilk önce spin coating (döndürerek kaplama) olarak bilinen bir işlem kullanılarak bu polimer fotorezistten oluşan ince bir tabaka ile kaplanır. Döndürerek kaplama, birkaç mililitre sıvı polimerin substrat üzerine bırakılması ve substratın yüksek hızlarda döndürülmesiyle gerçekleştirilir. Reçeteye göre değişmekle birlikte genellikle dakikada 3000 devir yaygındır ve 30 saniye ile bir dakika arasında döndürülür. Bu spinning işlemi, sıvı polimerin levha üzerinde eşit şekilde yayılmasına ve uniform, ince fotorezist oluşturmaya neden olur. Daha sonra wafer bir dakika boyunca Hot Plate'te ısıtılır. (UNAM'da 110 santigrat derecelik Hot Plate kullanılmıştır.) Pre bake (Ön pişirme) işleminden sonra maske üzerindeki deseni fotoreziste aktarmak için, maskeyi wafera göre doğru yere hizalamak ve fotorezisti yüksek yoğunluklu bir UV (ultraviyole) ışığa maruz bırakmak amacıyla Mask Aligner (Maske Hizalayıcı) adı verilen bir araç kullanılır. UV ışık sadece maskesinin şeffaf cam kısımlarından geçer ve maskesinin metal içeren alanları UV ışığı engeller. Fotorezist sadece ışığa duyarlı olduğundan fotorezistin pozitif ya da negatif olmasına bağlı olarak UV ışığa maruz kalan bölgelerde kimyasal veya fiziksel bir değişiklik olur.

Bir sonraki adım, UV ışığa maruz bırakılan waferın developer olarak bilinen bir kimyasal banyoya batırılmasını içerir. En yaygın tip olan pozitif fotorezist, ultraviyole ışığa maruz kaldığında özel bir solüsyon olan developer içinde çözünür hale gelir; negatif fotorezist developerda çözünmez hale gelir. Böylece fotorezistin bir kısmı ortadan kaldırılmış olur. Bu sürece develop step (geliştirme adımı) denir. Bizim ürettiğimiz cihazlarda bu adım her katman için yaklaşık 4 dakika olmuştur. Daha sonra waferı developerdan çıkarılır, wafer deiyonize suyla durulanır ve nitrojen gazıyla kurutulur. Bu sayede fotorezist aşağıdaki katmanı korumak üzere (yani fotorezist olmayan bölgelerden o katman kalkacak şekilde) konumlandırılır, ya da tam tersine fotorezist'in olduğu kısımlar boş kalsın diye fotorezist varken kaplama yapılır. Litografi adımının devamında, eğer fotorezist alt katmanı korumak üzere kullanıldıysa bir aşındırma adımı (kuru veya ıslak) uygulanarak açıkta kalan katman kaldırılır. Ardından aseton banyosuyla fotorezist temizlenir ve hedeflenen patern elde edilir. Kullanılan fotorezist negatifse Bölüm 3.4'te açıklanan "lift-off" adı verilen teknik kullanılır. Şekil 3.1'de fotolitografinin şematik görüntüsü gösterilmektedir. Projemiz kapsamında Bilkent Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM)'nin temizodasında bulunan EVG 620 model Mask Aligner cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.1: Fotolitografi/Optik litografinin şematik görüntüsü [96].

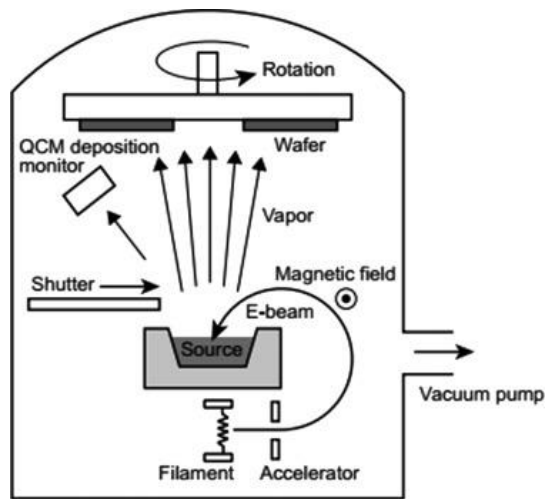
3.2 Elektron Demeti Buharlaştırma Yöntemi (E-beam Evaporation)

Elektron demeti buharlaştırma, fiziksel buhar biriktirme (PVD) için en sık tercih edilen yöntemlerden biridir [97].

Bir elektron demeti evaporatörünün iki ana bileşeni vardır: Birincisi, elektron ışınını üreten elektron kaynağı veya elektron tabancasıdır. İkincisi, pota(crucible), buharlaştırmak istediğimiz yüksek saflıktaki kaynak malzemenin bulunduğu konik duvarlı küçük bir kaptır. Projemiz kapsamında Bilkent Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM)'nin temizodasında bulunan E-beam Evaporator cihazı kullanılmıştır.

Vakum ortamında gerçekleşen elektron demeti buharlaştırma yönteminde, bir filamandan üretilen yüksek enerjili elektron ışınları, elektrik ve manyetik alanların etkisiyle potaya yerleştirilen kaynak malzemeye çarparak buharlaşmanın meydana geldiği sıcaklığa kadar ısıtılır [98]. Isıtılan kaynak malzemelerinin bölgesel olarak erimesi ve buharlaşmasıyla birlikte elde edilen buhar hedeflenen numune substratları üzerine biriktirilir. Şekil 3.2'de elektron demeti buharlaştırma mekanizması gösterilmektedir.

E-beam buharlaşmasının avantajlarından biri, farklı kaynak malzemelerinin elektron ışınına denk gelecek şekilde döndürülebilmesidir. Böylece birden fazla malzemenin kaplaması vakum sistemi kırılmadan yani açılmadan (venting) sıralı olarak gerçekleştirilebilir.



Şekil 3.2: Elektron demeti buharlaştırma mekanizması [99].

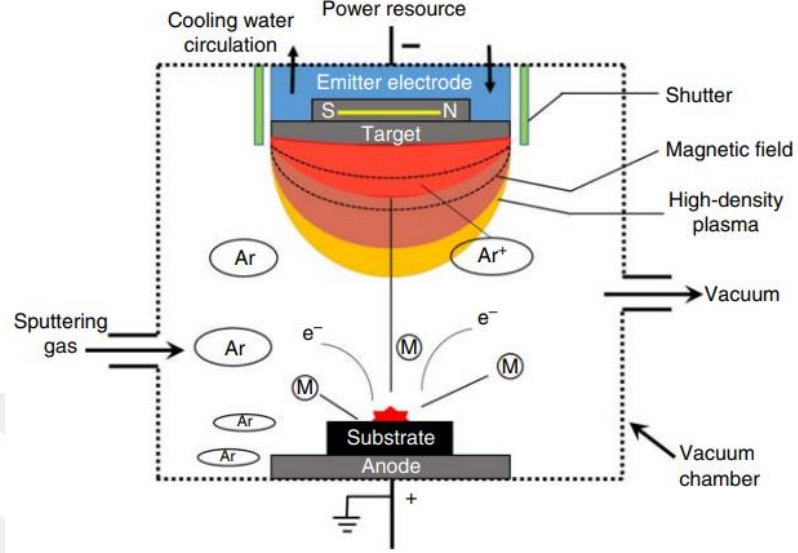
3.3 Püskürtme (Sputtering)

Püskürtme işlemi, ince film oluşturma amacıyla sıklıkla tercih edilen bir fiziksel buhar biriktirme (PVD) tekniği olarak bilinir [100]. İlk olarak püskürtme çemberi kaplama işlemi başlamadan önce vakuma alınır ve 10^{-3} Torr basıncındaki argon iyonları yüksek voltaj ile hızlandırılır ve plazma üretilir. Yüksek vakumda enerjik argon atomları katoda ya da diğer adıyla “target” adı verilen kaynağa doğru hareket eder. Ömrü yüzlerce kez kullanmaya dayanıklı olan targettan (nadiren 20’den az olur) momentum transferi yoluyla atomlar koparılır ve atomlar vakum çemberi içinde hareket ederler. Daha sonrasında atomlar ince film oluşturmak üzere substrat üzerine kaplanır. Bu yöntemle geniş alanda uniform bir kalınlık elde edilir. Kalınlık kontrolü kolaydır ve alaşım bileşimi orijinal target bileşimindeki stokiyometriyi sağlar. Kaplama hızının materyalden materyale büyük bir değişim göstermediği görülür. Şekil 3.3’te, püskürtme çalışma mekanizmasının bir diyagramı sunulmuştur. Projemiz kapsamında kullanılan Bilkent Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM)’nin temizodasında bulunan Vaksis PVD Handy Twin Püskürtme Sistemi-3 cihazı kullanılmıştır.

Sputtering yöntemleri DC (doğru akım) püskürtme ve RF (radyo frekansı) püskürtme olarak ayrılır. DC püskürtmede target elektrotu iletkendir. Yalıtkan malzemeler (targetlar) ise elektrik alanda veya RF manyetik alanında hızlandırılır ve püskürtme için RF güç kaynağı kullanılır. Reaktif püskürtme, oksitler ve nitridler gibi metalik bileşiklerin ince filmlerinin hazırlanmasına yönelik yöntemlerden biridir [101]. Kaplama esnasında chamber’a oksijen ve nitrojen gibi reaktif gazların eklendiği Reaktif Püskürtme yöntemi de vardır [102]. Bu yöntemde substrat ve target üzerinde kimyasal reaksiyon olur. Reaktif gazın çok az olması yüksek hızda metalik sputteringe neden olacaktır, ancak kaplanan filmin stokiyometrik bileşiminin artmasına neden olabilir. Reaktif gazın çok yüksek miktarda chambera verilmesi, kaplanan filmin stokiyometrik bileşimini korur, ancak targetın zehirlenmesine neden olur ve bu da kaplama hızını önemli ölçüde azaltabilir. Bu sebeple reaktif gaz akışı iyi ayarlanmalıdır.

Proses, Sputter yield (S) ile adlandırılan ve $\frac{\text{number ejected}}{\text{number incident}}$ ile formülize edilen parametreyle karakterize edilir [103]. Sputter yield (S) target materyaline, sputtering gazına ve geometriye bağlıdır. S’in hesaplaması için koparılan atomların sayısı,

prosesteki katmanların sayısı, target atomlarının yüzey yoğunluğu ve hedef iyonla atomun çarpışma kesit alanı bilinmelidir.

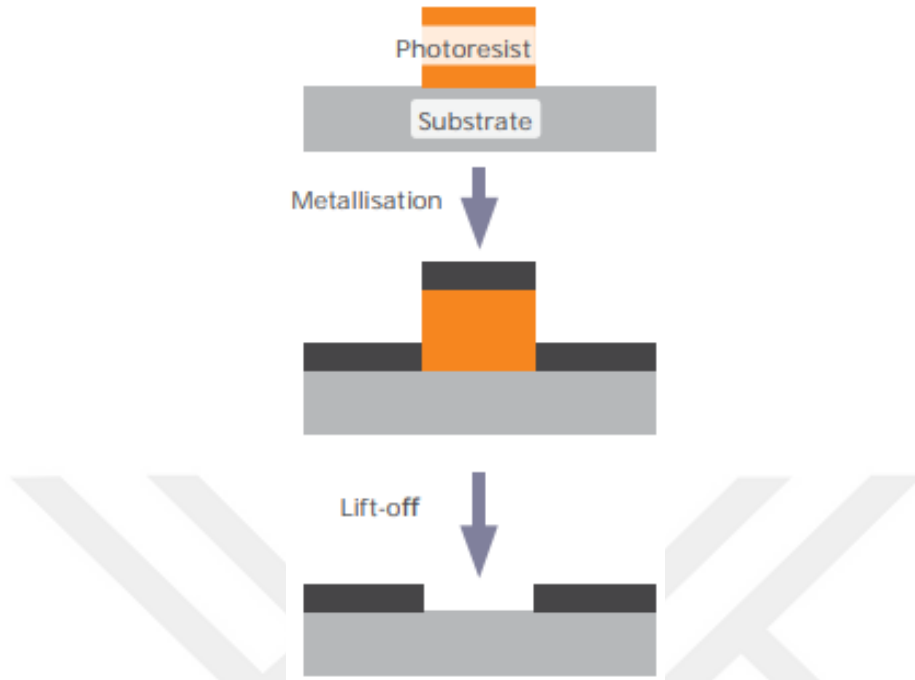


Şekil 3.3: Püskürtme çalışma mekanizmasının taslağı [104].

3.4 Lift-off

Lift-off, çok ince yapıyı oluşturmak veya platin gibi zor etch edilen metalleri çıkarmak için yaygın olarak kullanılan bir paternleme tekniğidir [105]. Tek katmanlı, çok katmanlı ve yüzey modifiyeli yöntem olmak üzere lift-off'un gerçekleştirilebileceği üç temel yol vardır ve bu yöntemler hem e-beam hem de sputtering ile uyumludur [106],[107]. Genellikle negatif bir fotoresist kullanan tek katmanlı yöntem en basit olanıdır ve yalnızca bir litografi adımı içerir [108]. Fotoresistin polaritesine göre lift off uygulanacaksa maske paternlerinin tersine çevrilmesi gerekir. Lift-off işleminde, ters bir maske deseni kullanılarak bir fotoresist katmanı oluşturulur. Metalik veya oksit patern, fotorezist paternin metal veya oksitle kaplanması ve katmanın yıkanmasıyla oluşturulur. Fotorezistli katman üzerindeki malzeme temizlenirken, substrat ile doğrudan temas halinde olan kaplama malzemesi kalır. Yani litografi adımı gerçekleştirilir, rezist paternlenir, kaplama rezistin üstüne yapılır, sonra numune aseton banyosuna alınarak rezistin kalkmasıyla istenmeyen kaplama malzemesinin de temizlenmesi yoluyla paternlenmiş olur.

Şekil 3.4'te lift-off aracılığıyla bir katmanın yapılandırılmasına yönelik temel işlem sırası gösterilmektedir.



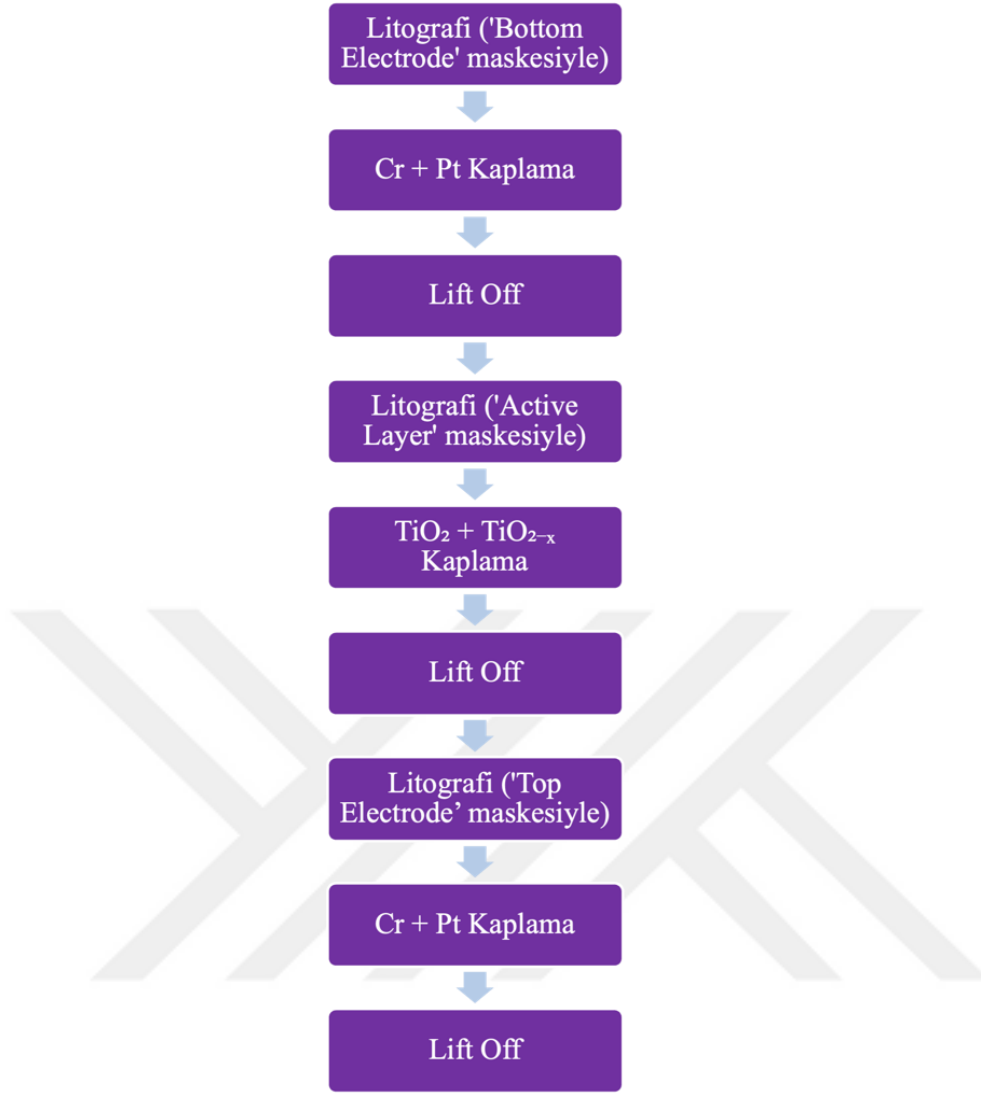
Şekil 3.4: Lift-off aracılığıyla bir (örn. metal) katmanın yapılandırılmasına yönelik temel işlem sırası [109].

Lift-off, dirençli yan duvarların kaplanması önlendiğinde tekrarlanabilir tanımlanmış yapılara ulaşır. Kaplama işlemi ve süresi nedeniyle substratta yüksek bir ısınma varsa, fotorezist termal olarak etkileneceğinden lift-off işlemleri kritiktir. Ayrıca kullanılan lift-off malzemesine bağlı olarak tutma "retention"(tutma), "tails"(kuyruk), "tears"(yırtılma), "flagging"(minik topçuklar oluşması) veya "fencing"(çit, parmaklık) meydana gelebilir [110]. Retention, lift-off olmadığı için wafer üzerinde kalan ve istenmeyen metal desendir. Bu genellikle fotorezistin tamamen metalle kaplanması ve solventin fotorezisti çözmesi için metal kaplamada hiçbir boşluk bırakmaması durumunda meydana gelir. Flagging veya fencing, fotorezistin tepesindeki metal ile substrattaki metal arasındaki boşluğun küçük veya çok ince olduğu bir kusuru ifade eder. Böyle bir durumda, fotorezistin tepesindeki metal çözülür ancak parçalanarak uzaklaşır. Metali substrat üzerinde bırakarak, arkasında düzensiz bir patern veya "flag" bırakır. Bu tür patern düzensizlikleri kısa devrelere ve cihaz arızalarına yol açar. Cihazlarımızın fabrikasyonunda bu tür kusurlara sebep olmamak için lift-off işlemi aseton aracılığıyla kısa aralıklarla optik mikroskopta incelenerek gerçekleştirilmiştir

4. Pt/TiO₂/TiO_x/Pt CİHAZ

4.1 Mikro Pt/TiO₂/TiO_x/Pt Cihazın Fabrikasyonu

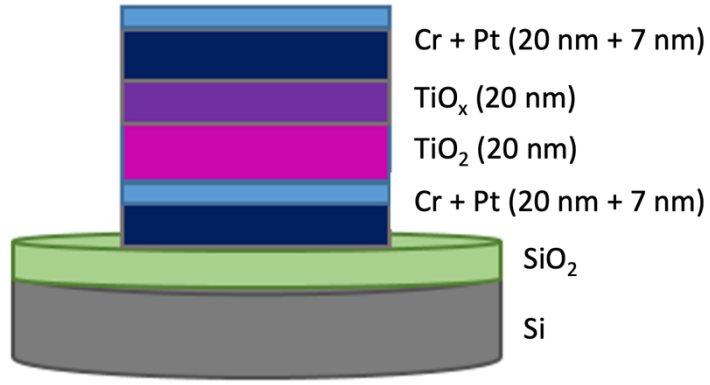
Literatürde HP'nin prototip memristöründe olduğu gibi platinin üst elektrotta kullanıldığı memristörler bulunmaktadır. İnert bir metal olan platinin üst ve alt elektrotlarda kullanıldığı Pt/TiO₂/TiO_x/Pt yapısındaki mikro cihazın fabrikasyonunu yapmak memristif bir davranışın elde edilmesi için bize güvenli bir çalışma alanı oluşturacaktır. Bu nedenle, katmanları paternleyerek istenilen niteliklerdeki cihazı ortaya çıkarmak amacıyla alt elektrot için "Bottom Electrode", aktif katman için "Active Layer" ve üst elektrot için "Top Electrode" olmak üzere 3 maske kullanılmıştır. İlk önce "Mask Aligner" cihazı kullanılarak "Bottom Electrode" için fotolitografi tekniği uygulandı. Fotolitografi aşamasında "Image Reversal" yapılacağından fotoresist olarak AZ5214E kullanıldı. Developer olarak AZ400K'nın kullanıldığı "Development" aşamasından sonra elde edilen waferın üstü "E-beam Evaporation" yöntemiyle sırasıyla 20 nm Cr ve 7 nm Pt ile kaplandı. Aseton ve sonicator cihazı yardımıyla "Lift-off" işlemi gerçekleştirildikten sonra "Active Layer" için fotolitografi aşamasına geçildi. Development aşaması da tamamlandıktan sonra waferın üstü "Sputtering" yöntemiyle ilk önce 25 nm TiO₂ sonrasında da 20 nm TiO_{2-x} ile kaplandı. "Lift off" sonrasında cihazın son katmanını oluşturacak "Top Electrode" için, tıpkı "Bottom Electrode" katmanında yapıldığı gibi, fotolitografi ve development aşamaları sonrasında "E-beam Evaporation" yöntemiyle 20 nm Cr üstüne 7nm Pt olacak şekilde waferın üstü kaplandı. "Lift-off" işlemi sonrasında cihaz Şekil 4.2'de gösterilen son halini almış oldu. Tarif edilen şekilde 3 adet Pt üst elektrotlu cihaz üretilmiştir. Pt üst elektrotlu mikro cihaz fabrikasyonunun yazılı iş akışı diyagramı Şekil 4.1'de gösterilmektedir.



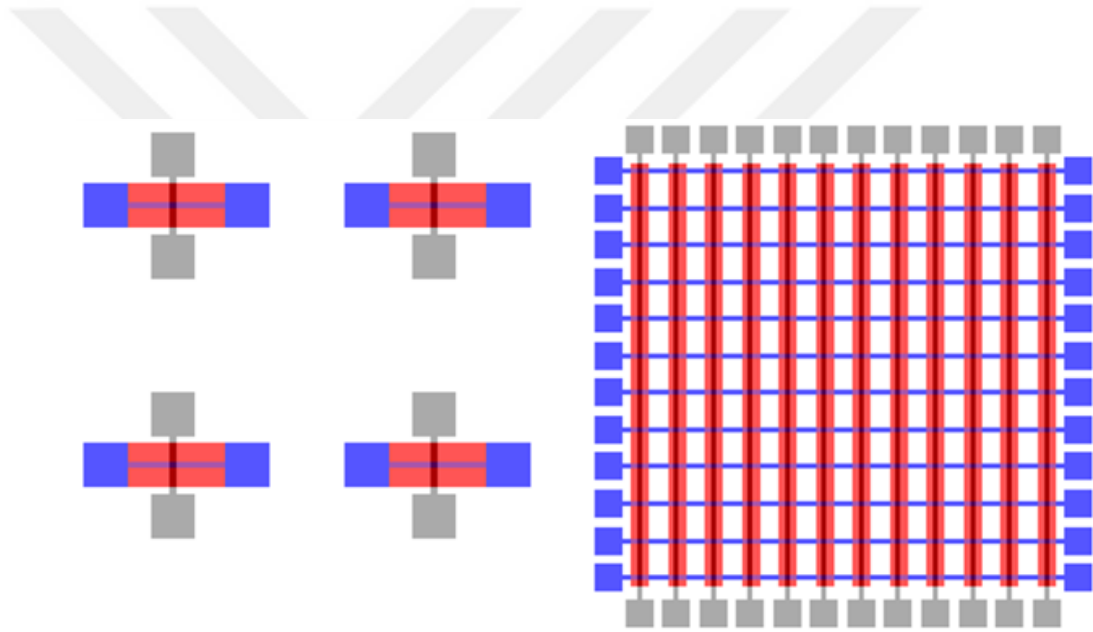
Şekil 4.1: Pt üst elektrotlu mikro cihaz fabrikasyonunun yazılı iş akışı diyagramı

Şekil 4.3'te mikro cihaz için tekli cihaz ve 12x12 crossbar (çapraz çubuk) dizisinden oluşan maske tasarım figürleri gösterilmektedir. Çapraz çubuk topolojisi, yatay ve dikey kısımlardan oluşan bir ızgaradan oluşur. Her kesişme noktasında dikey bir kısım, memristör aracılığıyla yatay bir kısma bağlanır.

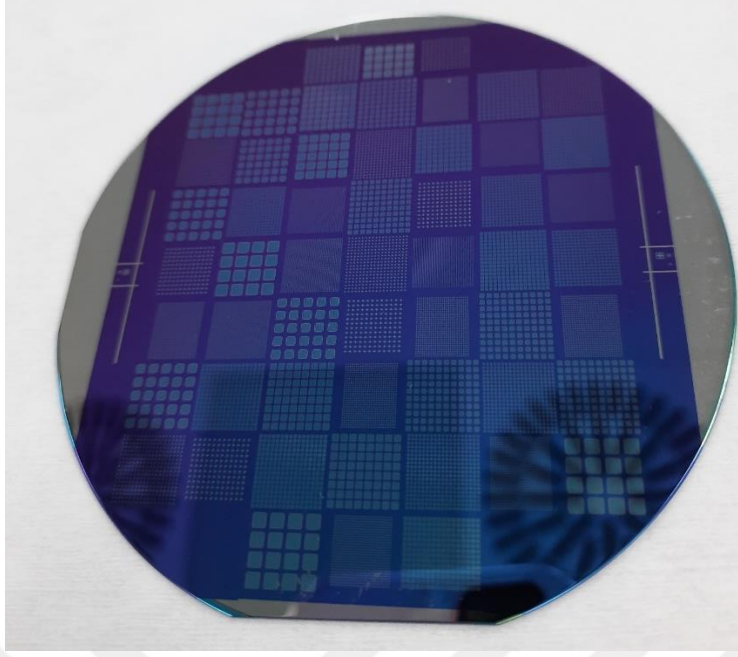
Fabrikasyon sonrası mikro Pt/TiO₂/TiO_x/Pt cihazımızın 4 inç full wafer fotoğrafı Şekil 4.4'te gösterilmektedir. Şekil 4.5'te ise mikro Pt/TiO₂/TiO_x/Pt cihazımızdan optik mikroskop görüntüleri gösterilmektedir.



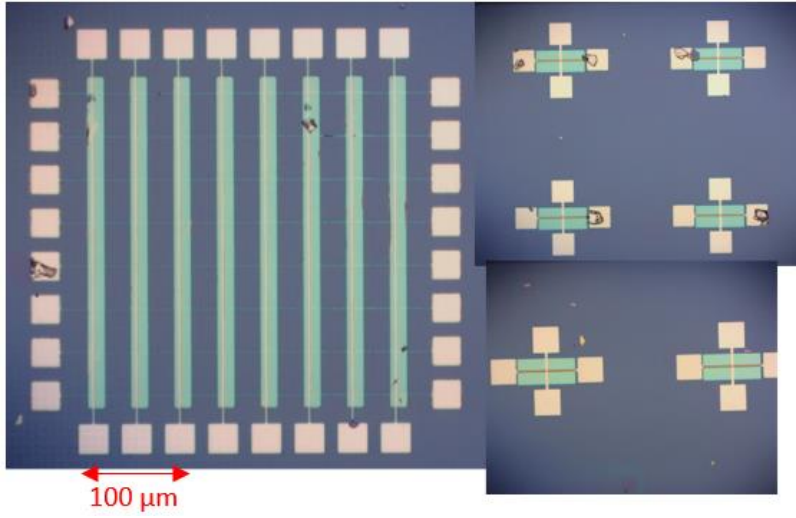
Şekil 4.2: Mikro Pt/TiO₂/TiO_x/Pt cihazın fabrikasyon sonrası son halinin şematik görüntüsü



Şekil 4.3: Mikro cihaz için maske tasarım figürleri (tekli cihaz ve 12x12 crossbar dizisi)



Şekil 4.4: Fabrikasyon sonrası Pt/TiO₂/TiO_x/Pt cihazın 4 inç full wafer fotoğrafı



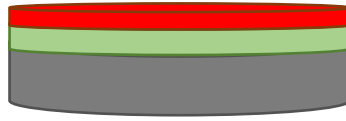
Şekil 4.5: Mikro Pt/TiO₂/TiO_x/Pt cihazımızdan optik mikroskop görüntüleri

Şekil 4.6'da platin üst elektrotlu mikro cihaz fabrikasyonunun görsel iş akışı gösterilmektedir.

a) Si + SiO₂



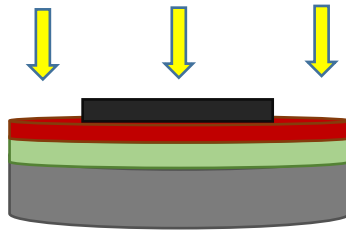
b) Si + SiO₂ + fotorezist (AZ® 5214)



c) Soft Bake (110°C'de 1 dk)



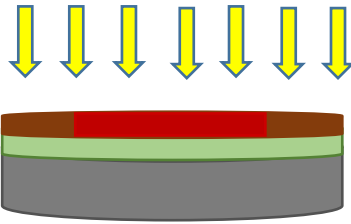
d) 'Bottom Electrode' maskesiyle UV ışığa maruz bırakma



e) Hard Bake (120°C'de 2 dk)



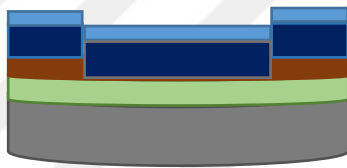
f) Flood Exposure



g) Develop



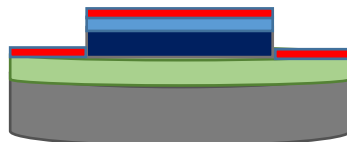
h) Cr + Pt kaplama



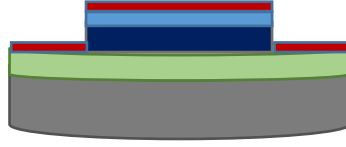
i) Lift Off (Si + SiO₂ + Cr + Pt)



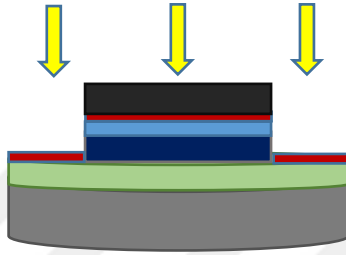
j) Si + SiO₂ + Cr + Pt + fotorezist (AZ® 5214)



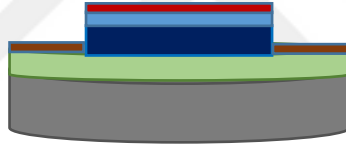
k) Soft Bake (110°C'de 1 dk)



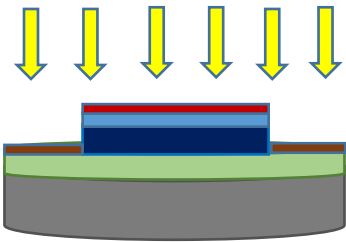
l) 'Active Layer' maskesiyle UV ışığa maruz bırakma



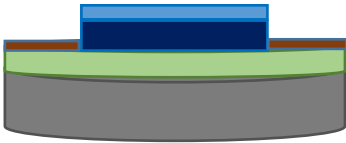
m) Hard Bake (120°C'de 2 dk)



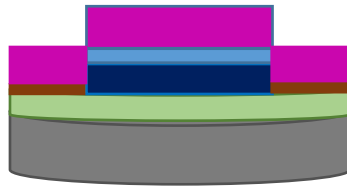
n) Flood Exposure



o) Develop



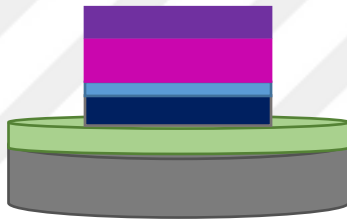
p) TiO_2 kaplama



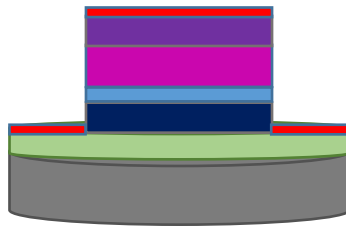
q) TiO_{2-x} kaplama



r) Lift Off (Si + SiO₂ + Cr + Pt + TiO₂ + TiO_{2-x})



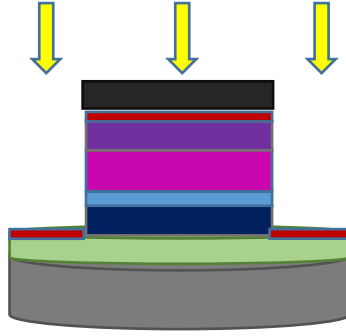
s) Si + SiO₂ + Cr + Pt + TiO₂ + TiO_{2-x} + fotorezist(AZ®5214)



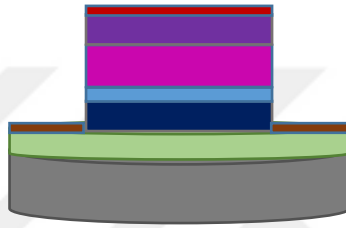
t) Soft Bake (110°C'de 1 dk)



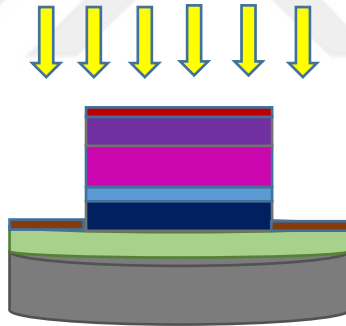
u) 'Top Electrode' maskesiyle UV ışığa maruz bırakma



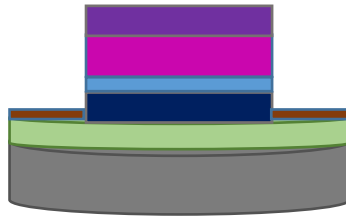
v) Hard Bake (120°C'de 2 dk)



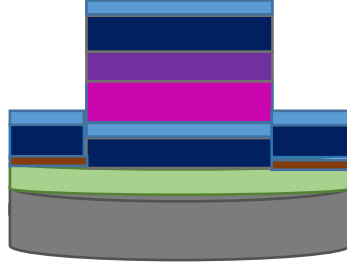
w) Flood Exposure



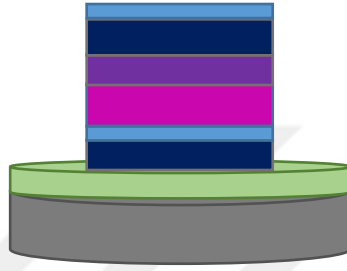
x) Develop



y) Cr + Pt kaplama



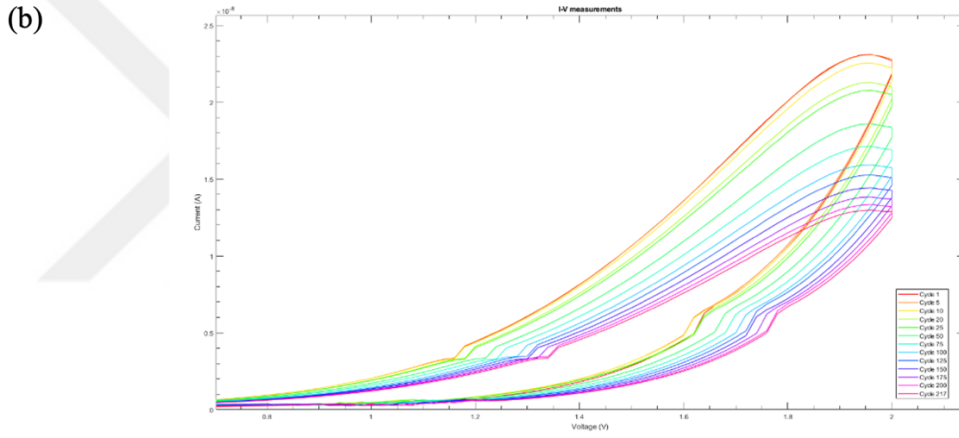
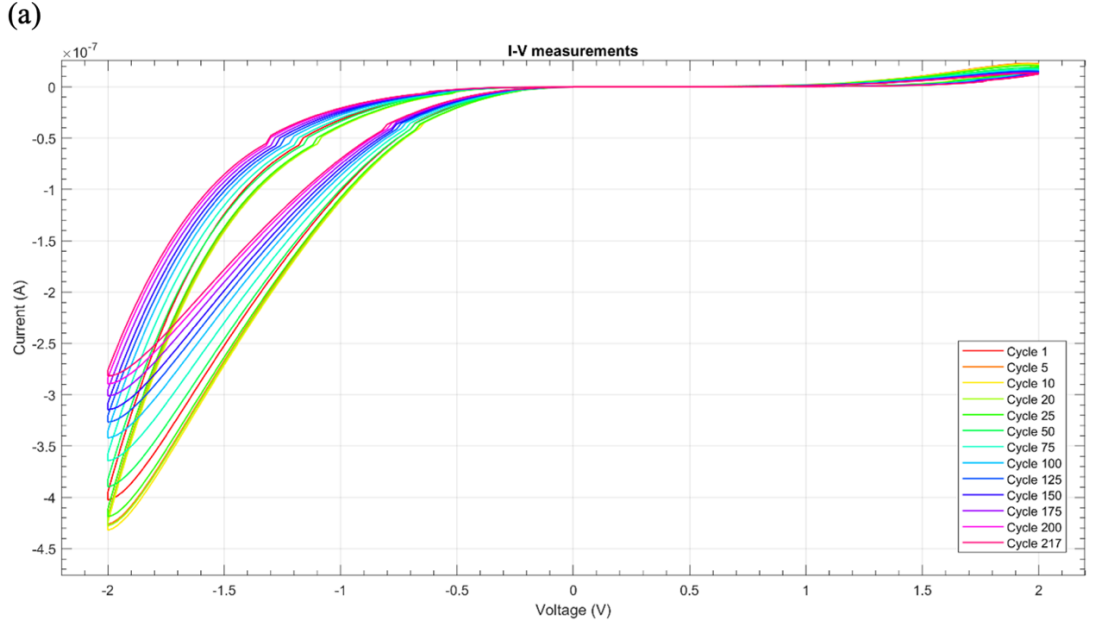
z) Lift Off (Si + SiO₂ + Cr + Pt + TiO₂ + TiO_{2-x} + Cr + Pt)



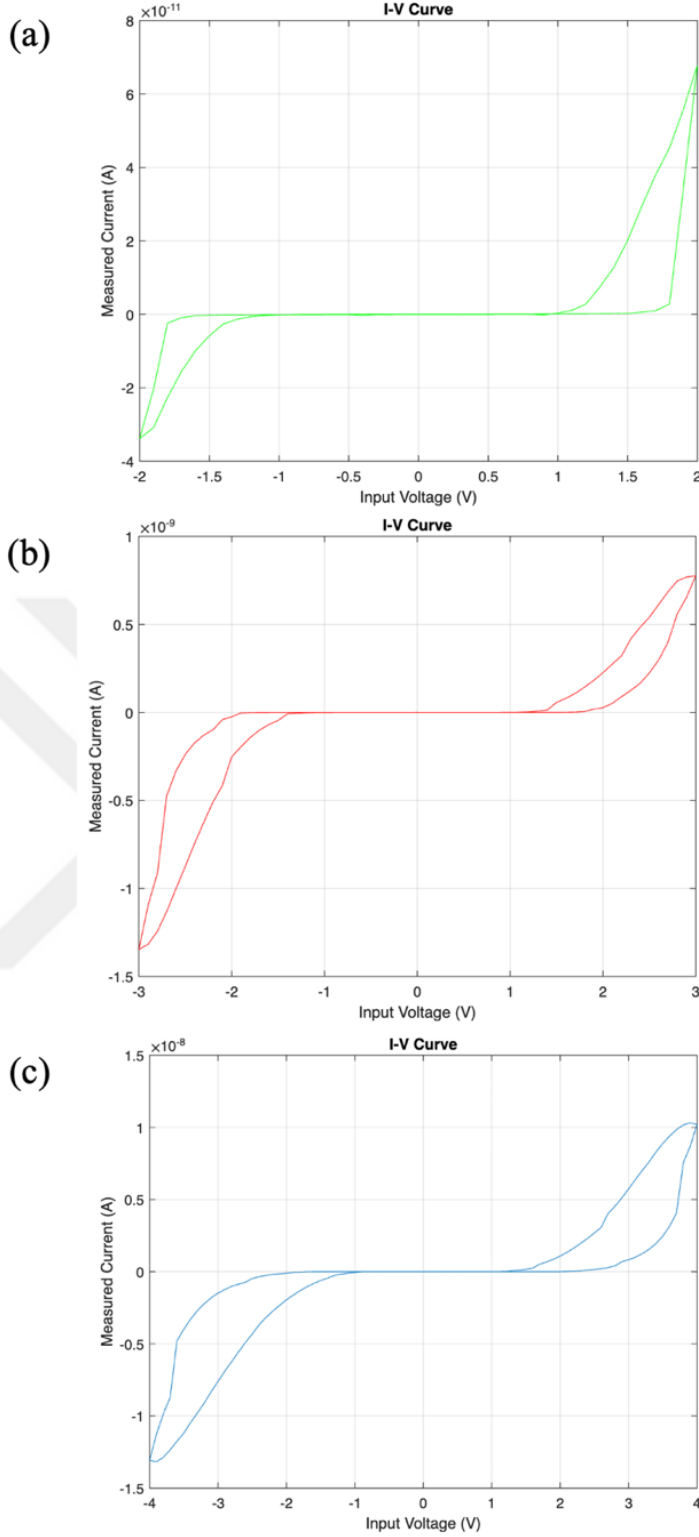
Şekil 4.6: Platin Üst Elektrotlu Mikro Cihaz İçin İş Akışı

4.2 Mikro Pt/TiO₂/TiO_x/Pt Cihazın Ölçüm Sonuçları

Şekil 4.7(a)'da fabrikasyonunu yaptığım mikro Pt/TiO₂/TiO_x/Pt cihazın 119E367 Nolu TÜBİTAK projesi kapsamında gerçekleştirilen akım-voltaj ölçüm sonuçları gösterilmektedir. 0'dan geçen histeresis döngüleri gözlemlenmiştir. Pozitif ve negatif döngülerin dirençleri arasındaki büyüklük farkından dolayı pozitif döngü zor görülmektedir, yakınlştırılmış hali Şekil 4.7(b)'de gösterilmiştir. Memristörün dayanıklılığı gözlemlenmiştir ve 217 döngülük ölçümler sayesinde kanıtlanmıştır. Şekil 4.8'de Pt üst elektrotlu mikro memristif cihazın farklı giriş sinyallerine karşılık gelen I-V davranışı gösterilmektedir.

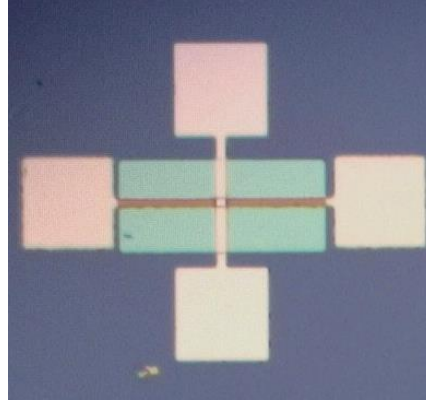


Şekil 4.7: (a) Pt/TiO₂/TiO_x/Pt cihazın 217 döngümlük dayanıklılık I-V karakterizasyonu, giriş sinyali +2V ve -2V arasında değişen rampa voltaj sinyaliyle memristör set ediliyor, reset ediliyor. (b) Histeresis döngüsünün pozitif yarısının büyütülmüş hali



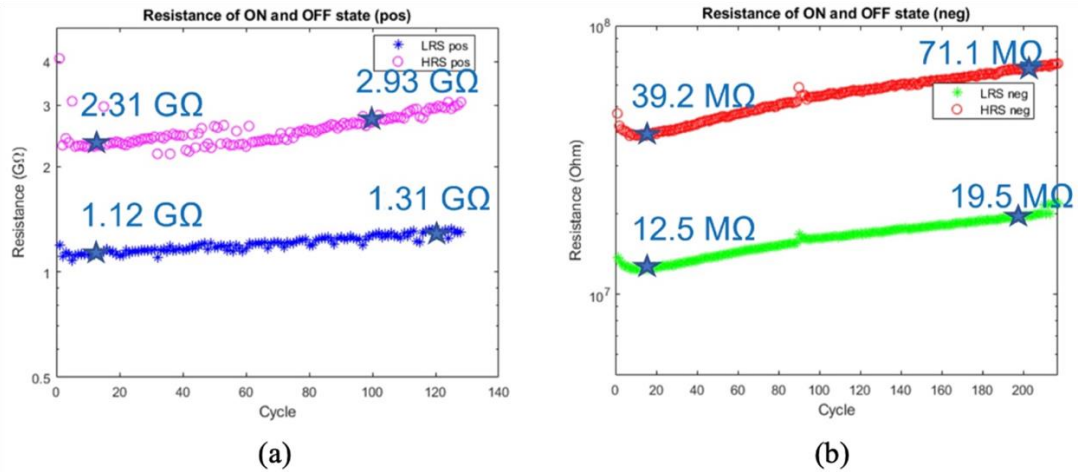
Şekil 4.8: Pt üst elektrotlu mikro memristif cihazın I-V davranışı (a) ± 2 V giriş sinyaliyle, (b) ± 3 V giriş sinyaliyle, (c) ± 4 V giriş sinyaliyle.

Şekil 4.7'deki I-V sonuçları için ölçüm alınan tekli Pt/TiO₂/TiO_x/Pt cihazın üstten optik mikroskop görüntüsü Şekil 4.9'da gösterilmektedir.



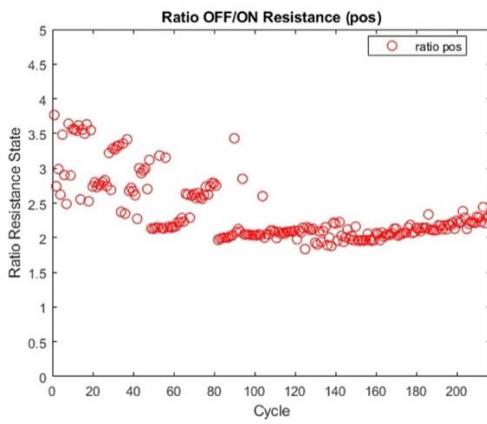
Şekil 4.9: I-V sonuçları için ölçüm alınan tekli Pt/TiO₂/TiO_x/Pt cihazın optik mikroskop görüntüsü

Şekil 4.10'da giriş voltajının değeri $\pm 0.8V$ iken yüksek ve düşük direnç değerleri (R_{ON} ve R_{OFF}) çizdirilmiştir. Bu ölçümler 119E367 Nolu TÜBİTAK projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.10(a)'da mikro Pt/TiO₂/TiO_x/Pt cihazın açık ve kapalı olduğu durumlarda pozitif kadran için rezistans değeri, Şekil 4.10(b)'de mikro Pt/TiO₂/TiO_x/Pt cihazın açık ve kapalı olduğu durumlarda negatif kadran için rezistans değeri gösterilmektedir. Pozitif döngüdeki direnç değerleri çok daha yüksekken, negatif döngüde daha düşük değerler gözlemlenmiştir. Üst ve alt elektrotlarda platini kaplamadan önce krom adhezyon katmanı olarak kullanılmıştı. Alt elektrottaki Cr/Pt ve üst elektrottaki Cr/Pt katmanlarının asimetrisinin davranışı da etkilediği düşünülmektedir.

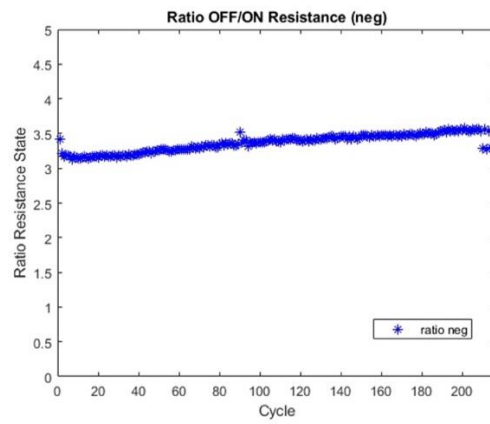


Şekil 4.10: R_{ON} ve R_{OFF} dayanıklılık I-V ölçümleri, $V_{read}=\pm 0.8V$. (a) Mikro Pt/TiO₂/TiO_x/Pt cihazın açık ve kapalı olduğu durumlarda pozitif kadran için rezistans değeri (b) Mikro Pt/TiO₂/TiO_x/Pt cihazın açık ve kapalı olduğu durumlarda negatif kadran için rezistans değeri.

Şekil 4.11’de mikro Pt/TiO₂/TiO_x/Pt cihazın R_{OFF}/R_{ON} değerleri gösterilmektedir. Bu ölçümler 119E367 Nolu TÜBİTAK projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.11(a)’da pozitif kadran için mikro Pt/TiO₂/TiO_x/Pt cihazın kapalı durumdaki direnç değerinin açık durumdaki direnç değerine oranı (R_{OFF}/R_{ON}), Şekil 4.11(b)’de negatif kadran için mikro Pt/TiO₂/TiO_x/Pt cihazın kapalı durumdaki direnç değerinin açık durumdaki direnç değerine oranı (R_{OFF}/R_{ON}) gösterilmektedir. Pozitif döngüdeki R_{OFF}/R_{ON} oranı en fazla 2 kat olarak gözlemlenirken, negatif döngüde bu oran 3.5 olarak gözlemlenmektedir. Döngüden döngüye direncin giderek arttığı da genel bir trend olarak görülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 4.11: Mikro Pt/TiO₂/TiO_x/Pt cihazın R_{OFF}/R_{ON} değerleri (a)Pozitif kadran için mikro Pt/TiO₂/TiO_x/Pt cihazın kapalı durumdaki direnç değerinin açık durumdaki direnç değerine oranı (b) Negatif kadran için mikro Pt/TiO₂/TiO_x/Pt cihazın kapalı durumdaki direnç değerinin açık durumdaki direnç değerine oranı

Bu memristörlerin elektrotları çok ince olduğu için direnç değerleri yüksek olmuştur. Bu aslında istediğimiz bir şeydi çünkü memristörleri nA alanında çalışan devrelerde kullanmayı hedefliyoruz. Ayrıca Pt paternlenirken fotoresistin fazla ısınması bir sorun olmuştur. Bundan dolayı da bu metalle, bu üretim akışı kullanılırken Pt'nin ince kalması sağlam aygıtlar oluşturmak için uyulması gereken bir kısıt olarak ortaya çıkmıştır. Ancak elektrotların ince olması memristörlerin hassasiyetini arttırmıştır. Mikroskoptan bakarken bile yapısal bozukluklar gözlemlendiği için düşük bir voltaj alanında memristörler uyarılmış ve bu alandaki dayanıklılık gösterilmiştir.

5. Pt/TiO₂/TiO_x/Grafen CİHAZ

5.1 Makro Pt/TiO₂/TiO_x/Grafen Cihazın Fabrikasyonu

Kolaylık sağlamak için mikro cihazların fabrikasyonundan önce süreç, memristif davranış sergileyen Pt/TiO₂/TiO_x/Grafen makro cihazın fabrikasyonu ile başlamıştır. Fabrikasyonun ilk aşaması e-beam evaporation olmuştur. Bu amaçla kaplama öncesi chamber 6E-6 Torr'a getirilmiştir. Sonrasında Si + SiO₂ wafer üzerine sırasıyla 20 nm kalınlığında Cr tabakası ve 20 nm kalınlığında Pt tabakası kaplanmıştır. Burada krom adhezyon katmanı olarak kullanılmıştır.

Cr kaplama esnasında, 0,2 Å/s'lik stabil bir kaplama hızı elde etmek için elektrik akımı 30 saniyede bir 0,5 mA arttırılarak kademeli olarak 12 mA'ya yükseltildi. Tarif geliştirilirken kalibrasyon için 0,5kÅ'a eşdeğer 50 nm kalınlığında Cr kaplandı. Mikro cihazlara yönelik sonraki kaplamalar bu prosese dayalı olarak gerçekleştirildi. Kalınlık E-beam Evaporator'ın yazılımının hesapladığı gibi 47-48 nm olarak ölçülmüştür. Uniformity iyi olmuştur.

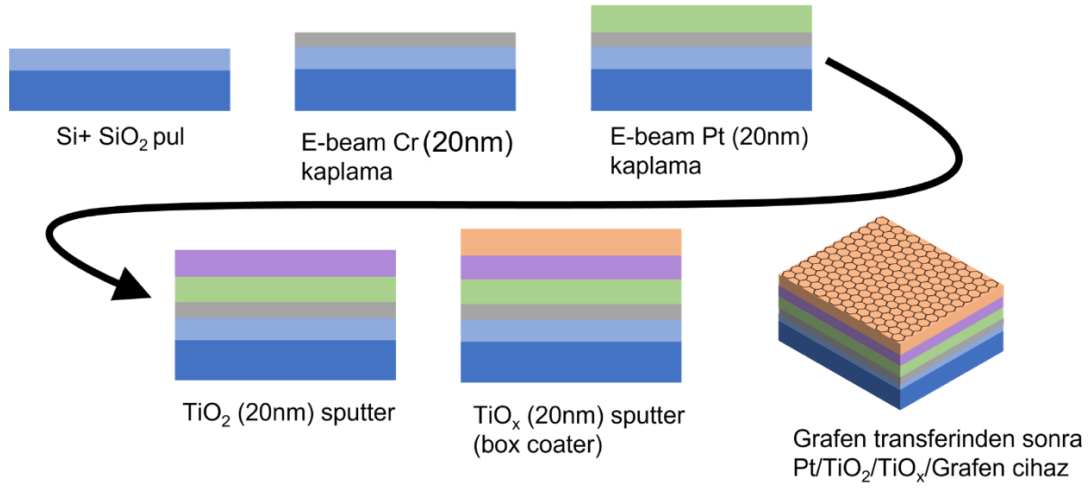
Pt kaplama sırasında, Pt crucible'ına uygulanan akımın hızlı bir şekilde arttırılması kıvılcım oluşmasına neden oldu, bu durum hem kaynakların verimsiz kullanımına hem de dengesiz kaplama hızlarına ve zayıf uniformitye neden oldu. Bu nedenle, akım yavaş arttırılarak kaplama çok yavaş bir şekilde gerçekleştirildi. Pt'nin yüksek erime noktası nedeniyle yüksek akım uygulanması gerektiğinden bu yavaşlamayla sürecin daha uzun olması chamberin fazla derecede ısınmasını engellememiştir. Akımın 30 saniyede bir 0,5 mA kademeli olarak arttırılmasıyla 3 saatte 90 mA akıma ulaşıldı. Pt eridikten sonra akım her 30 saniyede bir 1 mA arttırılmaya devam edildi. 91 mA'lık bir akım uygulanırken 0,1 Å/s'lik bir kaplama hızı elde edildi. Bazen aynı kaplama hızının elde edilmesi için 140 mA'e kadar akım uygulanması gerekti. Tarifi geliştirmek için kullanılan ilk örnek için 23 nm'lik bir Pt katmanı kaplandı. E-beam Evaporator'ın programı 23 nm kalınlık gösterirken, ölçülen kalınlık 40 nm civarındaydı. Bundan sonrası için platini cihazda 5-10 nm aralığında gözükecek şekilde kaplamak, bu sayede platinin inaktif metal özelliğinden yararlanıp chamberin fazla ısınmasından ve kıvılcımlanmadan dolayı ortaya çıkan sorunları minimize etmek

mümkün olacaktır. Diğer Pt kaplamalar da bu processe dayanmaktadır. Kıvılcım oluşumunu önlemek için alınan önlemler, stabil olmayan kaplama hızları ve kaplama sırasında chamberın soğumasını sağlamak için ara verilmesiyle bu tarifin uygulanması oldukça zorlaştı. Bu nedenle Pt'nin Cr için 7 nm kalınlığında ince bir tabaka olarak kaplanmasına karar verildi.

Aktif katman için TiO₂, Bilkent UNAM'daki Vaksis PVD Handy Twin Püskürtme Sistemi-3 kullanılarak 20 sccm Ar, 6.8~7 mTorr chamber basıncı, 100 W güç, %16 CT, %56 CL içeren koşullarla TiO₂ targetı kullanılarak 20 nm kalınlığında 20 dakikada kaplanmıştır. TiO₂ dielektrik bir malzeme olduğu için RF modunda sputter yapılmıştır. Reaksiyonu başlatmadan önce chamber basıncı 5E-6 Torr'un altına düşürülmüştür. Daha sonra püskürtme (sputtering) metodu kullanılarak TiO₂ tabakası üzerine TiO_x tabakası kaplanmıştır. TiO_x katmanı, İleri Araştırma Laboratuvarı'nda Leybold L560 Box Coater ile sputter edilmiştir. TiO_x katmanı, reaksiyonun durmasını önlemek için minimum miktarda oksijen (<%5) verilirken bir Ti (titanyum) targetı kullanılarak Argon ile püskürtüldü. Aktif katmanda oluşan iyonik hareket cihazlardaki memristif davranışın ana sebebidir. 20 nm kalınlığındaki TiO_x, 200 sccm Argon, 4 sccm O₂, 150 W güç koşullarında 3Å/s kaplama hızında kaplandı.

Son olarak Doç. Dr. Gökür Bükü'nin laboratuvarında grafen transferi ile makro cihaz üretimi tamamlanmıştır.

Şekil 5.1'de makro Pt/TiO₂/TiO_x/Grafen cihazın yan kesit katmanları ve fabrikasyon süreci gösterilmektedir.

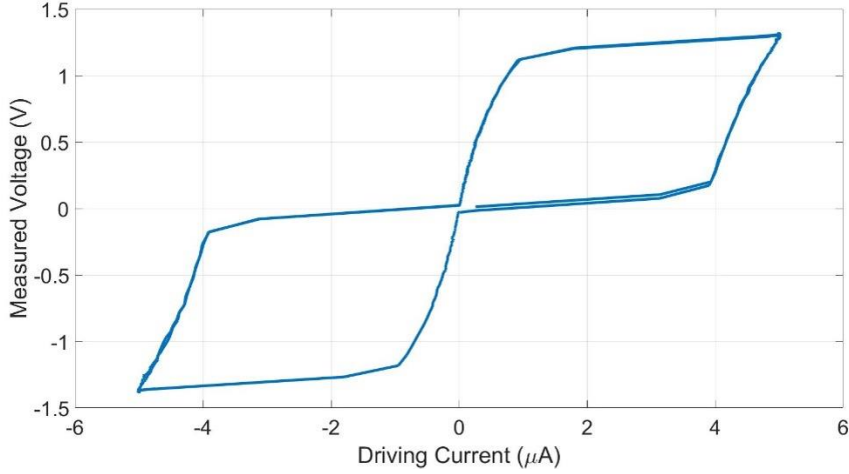


Şekil 5.1: Makro Pt/TiO₂/TiO_x/Grafen cihazın yan kesit katmanları ve sıralı olarak elektron demeti buharlaştırma, püskürtme ve grafen transferini içeren fabrikasyon süreci

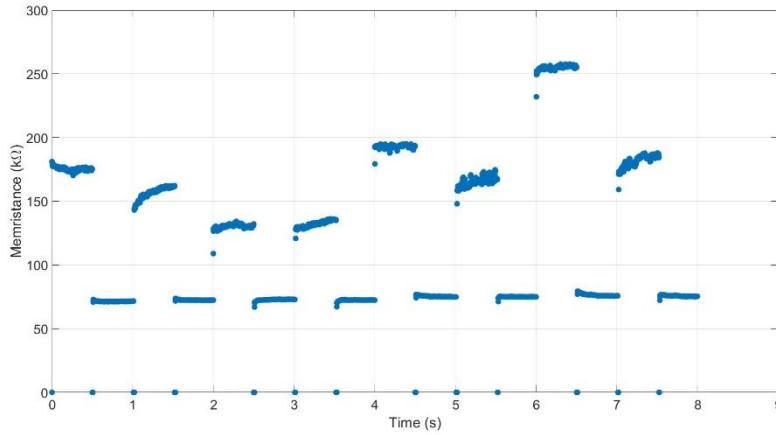
5.2 Makro Pt/TiO₂/TiO_x/Grafen Cihazın Ölçüm Sonuçları

Makro cihazlardan ölçüm için karbon bandı kullanılmıştır, alınan ölçüm sonuçları iyidir ancak grafene temas, karbon bandının kendi direnci ve yine cihazdan cihaza değişen başka konular (karbon bant yapıştırılırken grafene uygulanan baskı; cihazın, grafenin ve bandın geometrisi vs.) her makro cihazın aynı şekilde çalışmamasına sebep olabilecek faktörlerdir.

I-V karakterizasyon sonuçları Şekil 5.2 ve Şekil 5.3'te gösterilmektedir. Bu ölçümler 119E367 Nolu TÜBİTAK projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerde geniş histeresis döngüsü elde edilmiş, R_{OFF}/R_{ON} oranının belirgin olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 5.2'de 83 Hz 5 μ A genlikli kare dalga akımı tarafından sürülen grafen üst elektrotlu makro cihazın sürülen akıma karşı ölçülen voltaj eğrisi gösterilmektedir. Şekil 5.3'te 1 Hz frekanslı 5 μ A, 80 μ A genliğinde kare dalga akımla uyarılan grafen üst elektrotlu makro cihazın memristansı gösterilmektedir. Ölçümlerimiz belirgin bir histeresis döngüsü vermiştir ve R_{OFF}/R_{ON} oranı 2M Ω / 25k Ω yani 80'dir.



Şekil 5.2: 83 Hz $5\mu\text{A}$ genlikli kare dalga akımı tarafından sürülen grafen üst elektrotlu makro cihazının sürülen akıma karşı ölçülen voltaj eğrisi

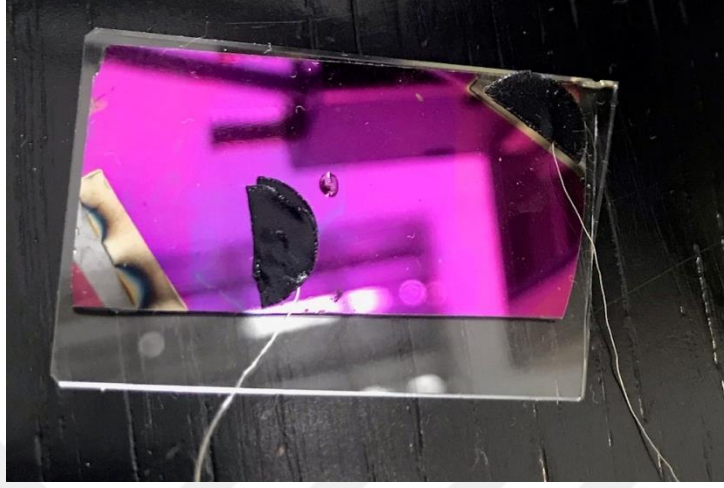


Şekil 5.3: 1 Hz frekanslı $5\mu\text{A}$, $-80\mu\text{A}$ genliğinde kare dalga akımla uyarılan grafen üst elektrotlu makro cihazın memristansı ($R_{\text{ON}}=70\text{k}\Omega$, $R_{\text{OFF}}=130\text{k}\Omega$ - $250\text{k}\Omega$)

Bu karakterizasyon deneyleri sırasında pozitif giriş sinyali düşük, negatif giriş sinyali yüksek olduğunda direnç durumlarının Şekil 5.3'te gösterildiği gibi belirgin bir hal aldığı gözlemlenmiştir. R_{ON} değeri genellikle $70\text{k}\Omega$ iken R_{OFF} değeri $130\text{k}\Omega$ - $250\text{k}\Omega$ aralığında değişmektedir. Bu ölçüm sonuçlarını görünce, artık numunesiz, su damlatılmış ve glikozlu su damlatılmış cihazlardan ölçüm alınabileceğine karar verilmiştir. Yine Şekil 5.3'teki uyarı akımı kullanılarak belirgin R_{ON} ve R_{OFF} direnç değerlerine bakılarak sonuçlar değerlendirilmiştir.

Makro memristif cihaza damlatılan sıvı miktarını kontrol etmek için bir Sigma Aldrich mikro pipeti kullanılmıştır. Glikoz şurubunun suya oranı her iki deneyde de 1:10 olarak belirlenmiştir. Numunenin damlatıldığı ve NI PXIe4139'a bağlandığı makro

grafen üst elektrotlu memristif cihaz, Şekil 5.4'te gösterildiği gibi görünür. Cihazı NI PXIe4139'a bağlayarak, ayrıntılı elektriksel ölçümler yapmak ve cihazın davranışı ve performansı hakkında bilgi edinmek mümkündür.



Şekil 5.4: Fabrikasyonu yapılan makro Pt/TiO₂/TiO_x/Grafen cihazın numune ile ölçüm düzeneği

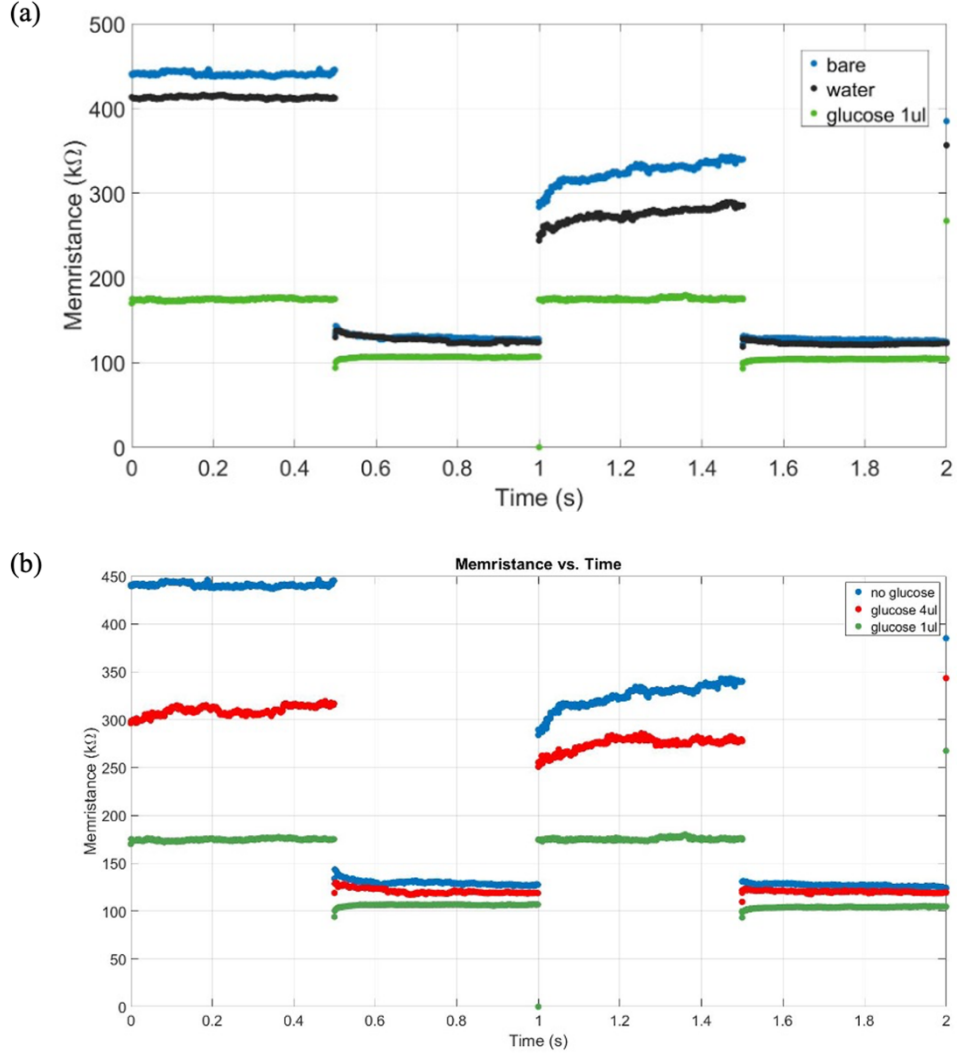
Şekil 5.5(a), numune olmadan (mavi ile temsil edilir), su damlası ile (siyah ile temsil edilir) ve 1 µl glikoz şurubu su damlasıyla (yeşil ile temsil edilir) olmak üzere üç farklı koşul için memristans ölçüm sonuçlarını sunar. Bu ölçümler 119E367 Nolu TÜBİTAK projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.5(a)'da gösterildiği gibi, 1 µl glikoz şurubu su damlasının eklenmesi, daha düşük memristans değerlerine sebep olmuştur.

Grafen yüzeyinde sıvı olmaması durumunda, birinci döngüde 450 kΩ, ikinci döngüde 320 kΩ-350 kΩ olmak üzere memristör yüksek R_{OFF} değerleri sergilemiştir. 4 µl su damlasının eklenmesi, numune yokluğunda elde edilen değere benzemiştir, ancak daha düşük (ilk döngüde 400 kΩ, ikinci döngüde 250 kΩ-280 kΩ) bir R_{OFF} değeri ile sonuçlanmıştır. 1 ul damla glikoz şurubu su karışımının eklenmesi, 173 kΩ'da sabit hale gelen R_{OFF} değerinde önemli bir düşüşe neden olmuştur. R_{ON} değerleri glukoz şurubu ilavesiyle 104 kΩ, su ile 122 kΩ ve numunenin olmadığı kontrol koşulunda 125-129 kΩ olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar, bir eğilim oluşturmak için yeterli kanıt sağlamıştır.

Şekil 5.5(b), değişen miktarlarda glikoz şurubu içeren su damlalarının gözlem sonuçlarını göstermektedir. Bu ölçümler 119E367 Nolu TÜBİTAK projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir. Şekil, mavi ile temsil edilen bir örneğin olmaması;

yeşil ile temsil edilen 1 ul glikoz şurubu su damlasının varlığı; ve kırmızı ile temsil edilen 4 ul glikoz şurubu su damlasının varlığı olmak üzere üç farklı koşul için memristans ölçüm sonuçlarını göstermektedir. 4 µl glikoz şurubunun suyla karıştırılmasından elde edilen sonuçlar, sadece su kullanıldığında elde edilenlere benzer olarak gözlemlenmiştir.

Bir sensörün seçiciliği, hedefi girişim moleküllerinden ayırt etme ve hedefe özel bir sensör tepkisi gösterme yeteneğidir [111]. Hassaslık ise “tepkinin büyüklüğünün ölçülen miktarın büyüklüğüne oranı” olarak tanımlanır [112]. Yani sensör hassasiyeti, sensörün belirli bir miktarı ölçme yeteneği veya doğruluğu ile ilgilidir. Yapılan ölçümlerde direnç değerinin algılanması sağlanmıştır. Farklı numunelere karşılık farklı direnç değişimlerinin görülmesi ve farklı koşullardaki R_{OFF}/R_{ON} değerleri dikkate alındığında, seçici ve hassas sensör ölçümü için ümit verici sonuçlara ulaşıldığı görülmektedir.

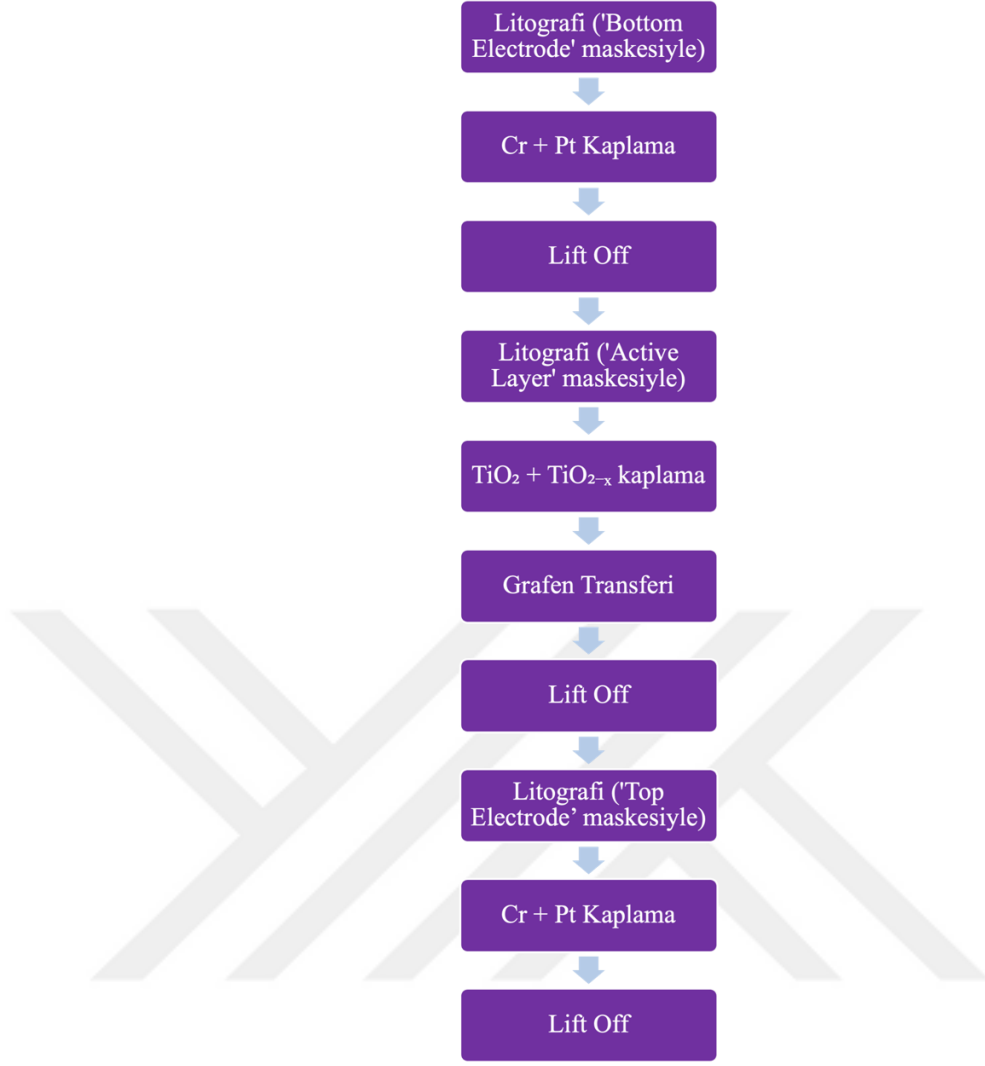


Şekil 5.5: Makro Pt/TiO₂/TiO_x/Grafen cihazın memristans ölçüm sonuçları (a) numunesiz, su damlası ile, 1 µl glukoz şurubu su damlası ile (b) numunesiz, 1 µl glukoz şurubu su damlası ile, 4 µl glukoz şurubu su damlası ile

5.3 Mikro Pt/TiO₂/TiO_x/Grafen Cihazın Fabrikasyonu

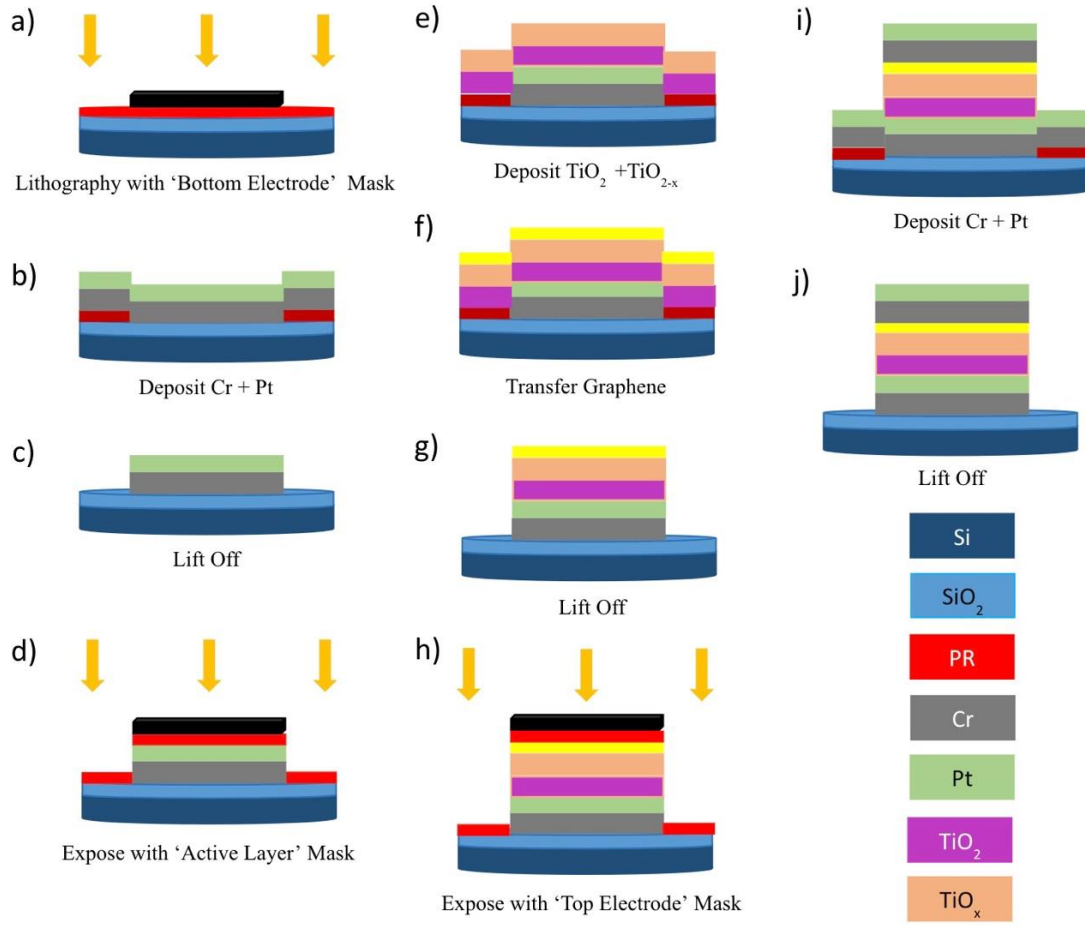
Şekil 5.7, mikro grafen üst elektrotlu memristörün fabrikasyon sürecini göstermektedir. SiO₂ (300 nm) pasifleştirme katmanına sahip bir Si wafer kullanılmıştır. Bu çalışmada arzu edilen niteliklerde memristif bir cihaz ortaya çıkarmak amacıyla ilk önce Şekil 5.7(a)'da gösterildiği gibi "Mask Aligner" cihazı kullanarak "Bottom Electrode" için fotolitografi tekniği kullanıldı. AZ5214E, image reversal'ı kolaylaştırma özelliği nedeniyle fotolitografi aşamasında fotoresist olarak seçildi [113], [114]. Mask aligner'da kontakt modu vacuum+hard olarak seçilmiş ve hizalama sırasında maske ile wafer arasındaki mesafe anlamına gelen aralık 50 µm

olarak belirlenmiştir. Maske kalınlığı 2.3 mm, 4 inçlik wafer kalınlığı 0.5 mm ve fotorezist kalınlığı 1.4 μm olarak seçildi. UV exposure dozu 60 mJ/cm^2 olarak belirlendi. Maske wafer üzerinde hizalandırıldı ve wafer UV ışığa maruz bırakıldı. Maske ile yapılan ilk aşama tamamlandıktan sonra maske olmadan yapılan “Flood Exposure” aşamasına geçmeden önce, 2 dakika boyunca “hard bake” olarak da bilinen bir ısıtma işlemi uygulandı. Sonrasında UV exposure dozu 230'a ayarlanıp “Flood Exposure” adımı gerçekleştirilerek, her katman için olduğu gibi litografi işlemi tamamlandı. Developer olarak AZ400K'nın kullanıldığı development aşamasından sonra elde edilen waferın üstü “E-beam Evaporation” yöntemiyle Şekil 5.7(b)'de görüldüğü gibi sırasıyla 20 nm Cr ve 7 nm Pt ile kaplandı. Aseton ve sonicator cihazı yardımıyla Şekil 5.7(c)'de gösterilen “Lift-off” yapıldıktan sonra Şekil 5.7(d)'de de gösterildiği gibi “Active Layer” için fotolitografi tekniği uygulandı. Development aşaması da tamamlandıktan sonra waferın üstü “Sputtering” yöntemiyle Şekil 5.7(e)'de görüldüğü gibi ilk önce 25 nm TiO_2 sonrasında da 20 nm TiO_x ile kaplandı. Bu kombinasyon, aktif katmanda oksijen boşluklarının hareketi yoluyla rezistif anahtarlanmanın oluşmasına neden olur. Grafensiz cihaz için uygulanan işlemlerden farklı olarak bu aşamada grafen de kullanıldı. TiO_x 'in sputter edilmesinden sonra, Şekil 5.7(f)'de belirtildiği gibi grafen, wafer üzerine transfer edildi. Fabrikasyon tamamlandıktan sonra mikro Pt/ TiO_2 / TiO_x /Grafen cihazın 4 inçlik full wafer fotoğrafı Şekil 5.8'de gösterilmektedir ve grafenin transfer edildiği alan turuncu çizgiyle belirtilmiştir. Transfer işlemi sonrasında Şekil 5.7(g)'de gösterildiği gibi “Lift-off” yapıldı ve oluşan şekiller mikroskop aracılığıyla gözlemlendi. “Lift off” sonrasında cihazın son katmanını oluşturacak “Top Electrode” için fotolitografi ve development aşamaları da Şekil 5.7(h)'de resmedildiği gibi gerçekleştirildikten sonra waferın üstü “E-beam Evaporation” yöntemiyle Şekil 5.7(i)'de gösterildiği gibi 20 nm Cr üstüne 7 nm Pt olacak şekilde şekilde kaplandı. “Lift-off” uygulamasıyla birlikte cihaz Şekil 5.7(j)'de resmedildiği gibi istenilen şekilde elde edilmiş oldu. Grafen üst elektrotlu mikro cihaz fabrikasyonunun yazılı iş akışı Şekil 5.6'da gösterilmektedir.

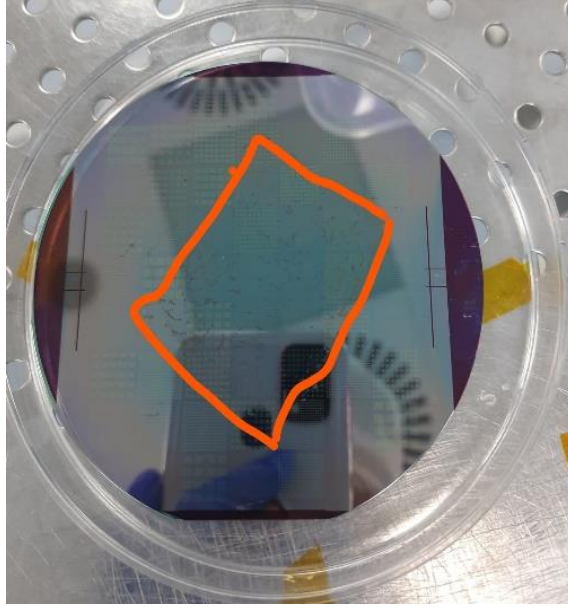


Şekil 5.6: Grafen üst elektrotlu mikro cihaz fabrikasyonunun yazılı iş akışı diyagramı

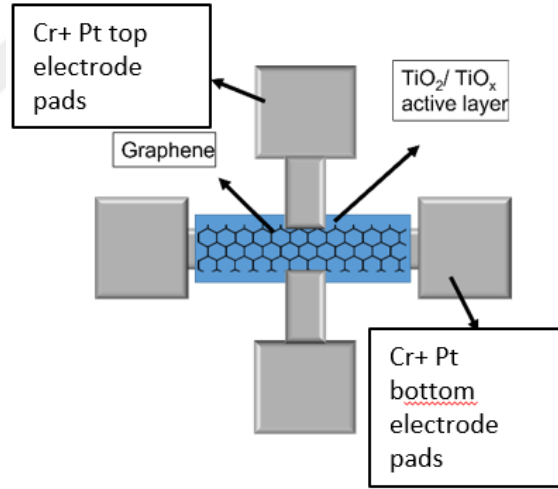
Grafen üst elektrotlu memristif cihazın üstten şematik gösterimi Şekil 5.9'da gösterilmektedir. Cihazın optik mikroskop fotoğrafları Şekil 5.10'da gösterilmiştir. Grafen üst elektrotlu mikro memristif cihaz için pad boyutları Çizelge 5.1'de gösterilmektedir.



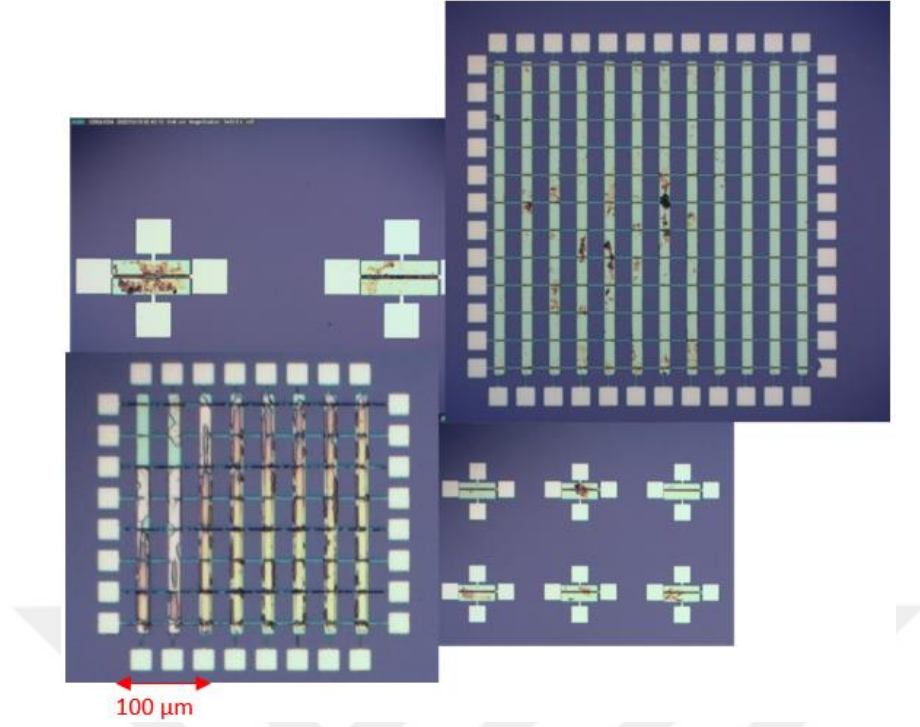
Şekil 5.7: Grafen üst elektrotlu mikro Pt/TiO₂/TiO_x/Grafen cihazının fabrikasyon süreci akışı. (a) Alt elektrot maskeli litografisi, (b) Cr+Pt kaplama, (c) Lift off, (d) Aktif katman maskesiyle maruz bırakma, (e) TiO₂+TiO_x kaplama, (f) Grafen transferi, (g) Lift off, (h) Üst elektrot maskesiyle maruz bırakma, (i) Cr+Pt kaplama, (j) Lift off.



Şekil 5.8: Fabrikasyon tamamlandıktan sonra mikro Pt/TiO₂/TiO_x/Grafen cihazının 4 inçlik full waferin fotoğrafı ve turuncu çizgiyle çevrelenmiş grafenli alan



Şekil 5.9: Cr+Pt üst elektrot, TiO₂/TiO_x aktif katman, Cr+Pt alt elektrottan oluşan grafen üst elektrotlu mikro memristör yapısının üstten şematik gösterimi



Şekil 5.10: Fabrikasyonu yapılan grafen üst elektrotlu mikro memristif yapıların optik mikroskop fotoğrafları

Çizelge 5.1: Grafen üst elektrotlu mikro memristif cihaz için pad boyutları.

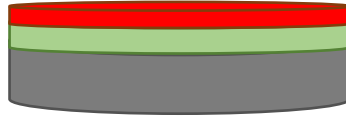
	Pad Boyutları	Aktif Katman Boyutları
Büyük tekli cihaz	100 µm × 100 µm	100 µm × 226.09 µm
Küçük tekli cihaz	21.74 µm × 21.74 µm	21.74 µm × 52.17 µm
Büyük 8×8 crossbar tasarımı	47.83 µm × 47.83 µm	12.3 µm × 534.78 µm
Küçük 8×8 crossbar tasarımı	21.74 µm × 21.74 µm	21.74 µm × 60.87 µm
12×12 crossbar tasarımı	21.74 µm × 21.74 µm	8.7 µm × 408.7 µm

Grafen üst elektrotlu cihaz fabrikasyonunun detaylı iş akışının görsel anlatımı Şekil 5.11'deki gibidir.

a) Si + SiO₂



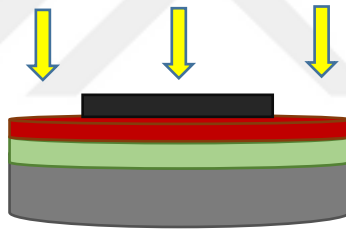
b) Si + SiO₂ + fotorezist (AZ® 5214)



c) Soft Bake (110°C'de 1 dk)



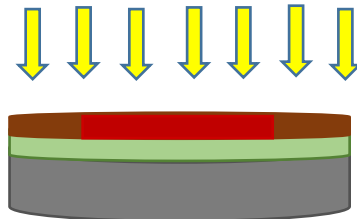
d) 'Bottom Electrode' maskesiyle UV ışığa maruz bırakma



e) Hard Bake (120°C for 2min)



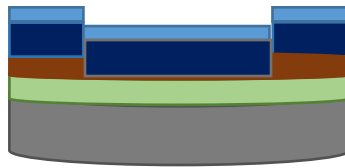
f) Flood Exposure



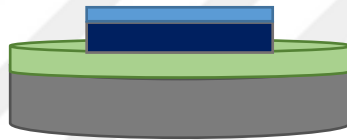
g) Develop



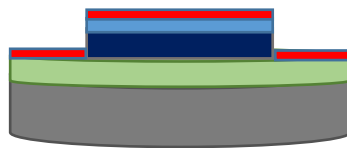
h) Cr + Pt kaplama



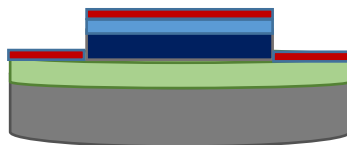
i) Lift Off (Si + SiO₂ + Cr + Pt)



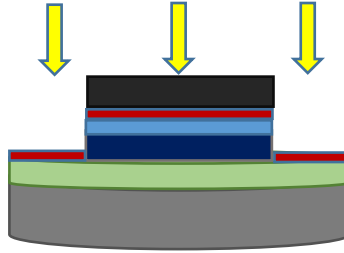
j) Si + SiO₂ + Cr + Pt + fotorezist (AZ® 5214)



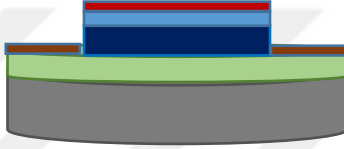
k) Soft Bake (110°C'de 1 dk)



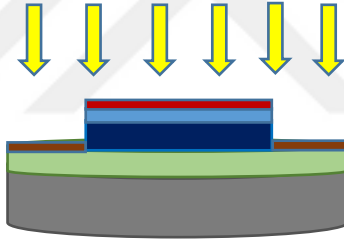
l) 'Active Layer' maskesiyle UV ışığa maruz bırakma



m) Hard Bake (120°C'de 2 dk)



n) Flood Exposure



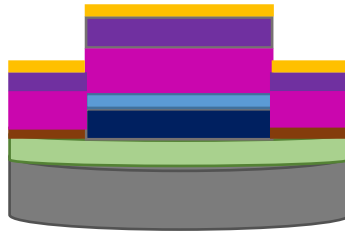
o) Develop



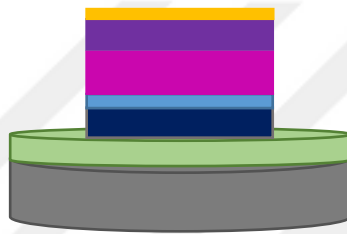
p) $\text{TiO}_2 + \text{TiO}_{2-x}$ kaplama



q) Grafen transferi



r) Lift Off ($\text{Si} + \text{SiO}_2 + \text{Cr} + \text{Pt} + \text{TiO}_2 + \text{TiO}_{2-x} + \text{Grafen}$)



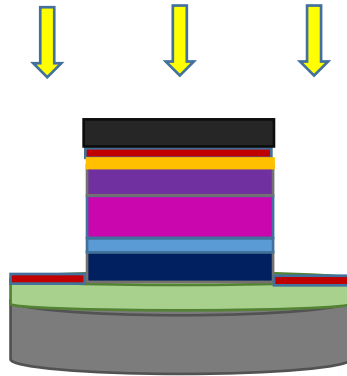
s) $\text{Si} + \text{SiO}_2 + \text{Cr} + \text{Pt} + \text{TiO}_2 + \text{TiO}_{2-x} + \text{Grafen} + \text{fotorezist (AZ®5214)}$



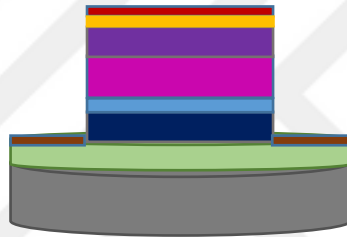
t) Soft Bake (110°C 'de 1 dk)



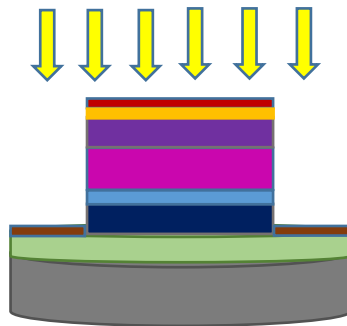
u) 'Top Electrode' maskesiyle UV ışığa maruz bırakma



v) Hard Bake (120°C 'de 2 dk)



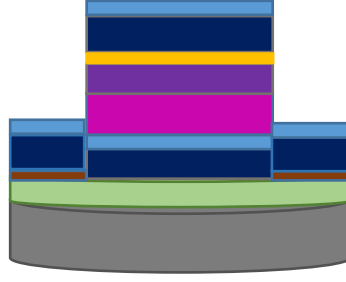
w) Flood Exposure



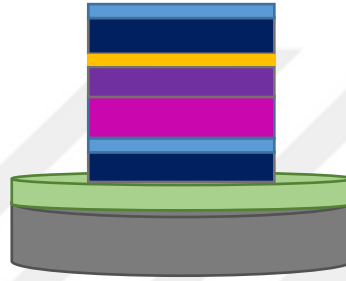
x) Develop



y) Cr + Pt kaplama



z) Lift Off (Si + SiO₂ + Cr + Pt + TiO₂ + TiO_{2-x} + Grafen + Cr + Pt)



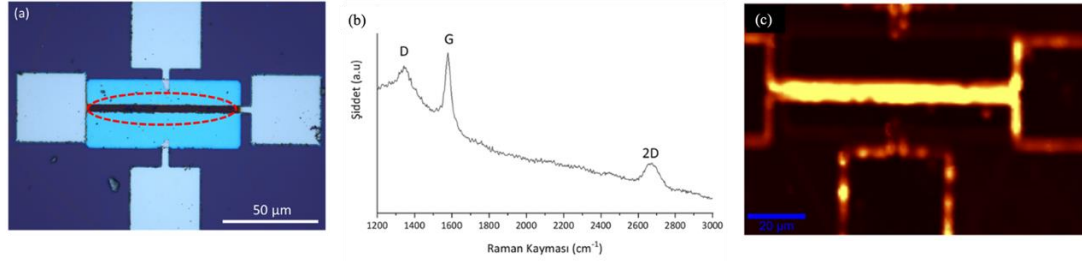
Şekil 5.11: Grafen Üst Elektrotlu Cihaz İçin İş Akışı

5.3.1 Mikro Pt/TiO₂/TiO_x/Grafen Cihazda Grafenin Şekillendirilmesi

Şekillendirilmiş grafen üretmek için kullanılan aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya olmak üzere iki ana fabrikasyon yöntemi kategorisi vardır [115]. Bu kategorilerde direct mechanical cleavage, electron beam irradiation, scanning probe litografi, helium ion beam litografi, photocatalytic etching, plasma etching, chemical etching, nanoimprint litografi, aşağıdan yukarıya büyütme ve sentezleme, reduction of graphene oxide gibi yöntemler bulunmaktadır [116]. Ürettiğimiz mikro Pt/TiO₂/TiO_x/Gr yapısındaki cihazda grafenin şekillendirilmesinde fotolitografi ve lift-off teknikleri kullanılmıştır.

Şekil 5.12(a)'da optimize edilmiş lift-off ile grafen patternlenmesi sonrası mikro memristif cihazımızın üstten görünüm optik mikroskop fotoğrafı, Şekil 5.12(b)'de grafen üst elektrotlu mikro cihazdan alınmış Raman Spektrumu gösterilmektedir. Raman spektrumundan grafenin D, G ve 2D pikleri net bir şekilde görülebilmektedir. Aynı zamanda grafenin çok katmanlı olduğu, cihaz üretim işlemleri sırasında kusurların arttığı anlaşılmaktadır. Şekil 5.12(c)'de grafen üst elektrotlu mikro cihazdan

alınmış Raman haritasından, grafenin cihaz üzerinde istenilen konumda ve boyutta başarılı olarak şekillendirildiği görülmektedir. Bu ölçümler Doç. Dr. Gökür Bük'e'nin laboratuvarı tarafından yapılmıştır.

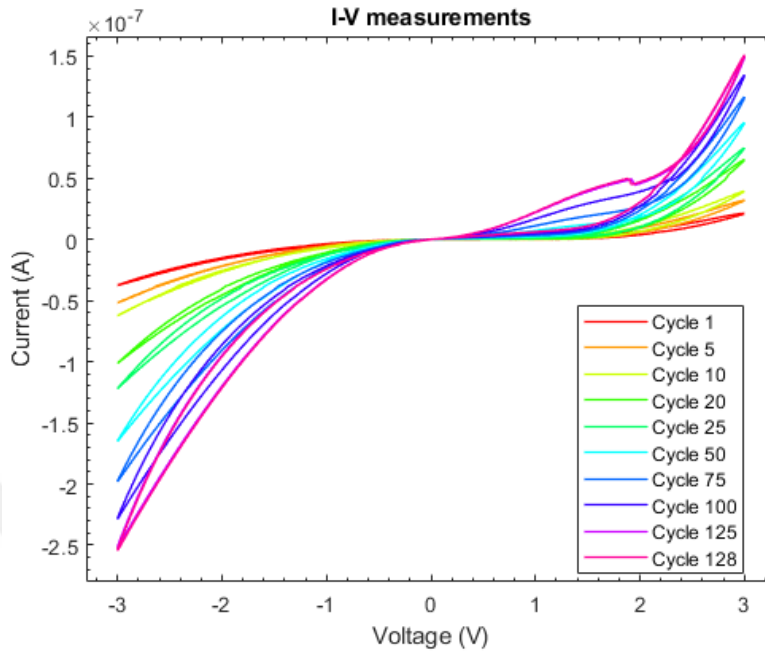


Şekil 5.12: (a) Optimize edilmiş lift-off ile grafen patternlenmesi sonrası mikro memristif cihazın üstten görünüm optik mikroskop fotoğrafı, (b) Grafen üst elektrotlu mikro cihazdan alınmış Raman Spektrumu, (c) Grafen üst elektrotlu mikro cihazdan alınmış Raman Haritası

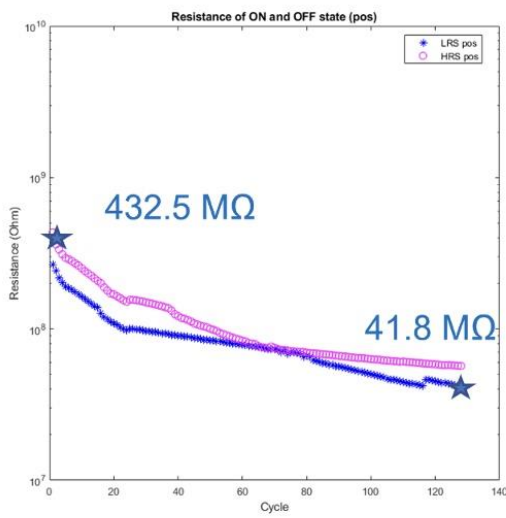
5.4 Mikro Pt/TiO₂/TiO_x/Grafen Cihazın Ölçüm Sonuçları

Grafen üst elektrotlu mikro cihazın performansını değerlendirmek ve açık-kapalı durumlarındaki direncini belirlemek için I-V ölçümleri kullanılabilir. Bu ölçümler, cihazın davranışını anlamak ve olası sorunları veya kusurları belirlemek için yararlı olacaktır. Şekil 5.13'te 119E367 Nolu TÜBİTAK projesi kapsamında gerçekleştirilen I-V ölçümleri, cihazın açıldığını, yani voltaj uygulandığında içinden akım geçmesine izin verdiğini gösterir. Ölçümler 128. döngüye kadar gözlemlenebilir, bu da cihazın uzun süre güvenilir olduğunu gösterir. Cihazın direnç değerleri döngüden döngüye değişmektedir. Histeretik davranış oldukça dardır ve R_{ON}-R_{OFF} değerlerini anlamlı şekilde ayırt etmek mümkün değildir. I-V ölçümlerinde makro ve mikro yapı arasındaki ayırım, cihazın analiz edildiği farklı ölçekleri ifade eder. Şekil 5.14(a) ve Şekil 5.14(b)'de 119E367 Nolu TÜBİTAK projesi kapsamında gerçekleştirilen ölçümler bu durumu daha iyi anlatmaktadır ve sırasıyla I-V eğrisinin pozitif ve negatif kadrantlarını göstermektedir. Bu kadrantlar, akım ve voltajın hem pozitif hem de negatif olduğu eğrinin farklı bölgelerini temsil eder. I-V eğrisinin şeklini analiz ederek cihazın elektriksel davranışı ve performansı hakkında fikir edinmek mümkündür. Hem arka arkaya uygulanan rampalardan dolayı azalan bir direnç gözlemlenmekte hem de ayırt edilebilir LRS ve HRS değerleri görülmemektedir. Daha çok diyodik bir davranış gözlemlenmiştir. Hem döngüden döngüye değişen direnç hem de ayırt edilebilir direnç durumu olmamasından dolayı numuneli testlerden sonuç alınamayacağı açıktır. Değişen direncin numuneden mi yoksa arada geçen bir bekleme süresinden mi, yoksa

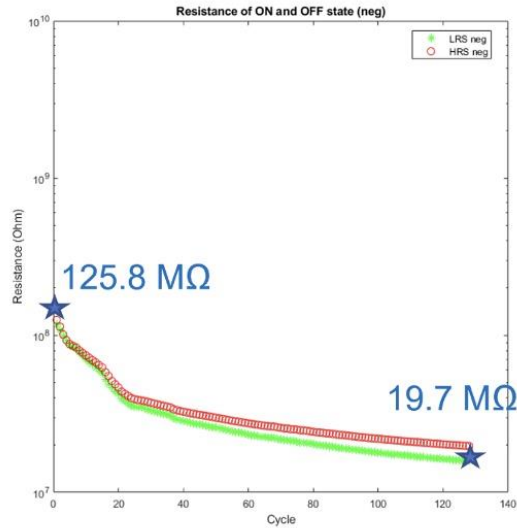
bekleme süresinden sonra uygulanan giriş sinyalinin mi dolayı olduğunu anlamak mümkün olmayacaktır.



Şekil 5.13: Mikro Pt/TiO₂/TiO_x/Grafen cihazın 128 döngülük dayanıklılık I-V karakterizasyonu, giriş sinyali $\pm 3V$ arasında değişen rampa voltaj sinyaliyle memristör uyarılmıştır.



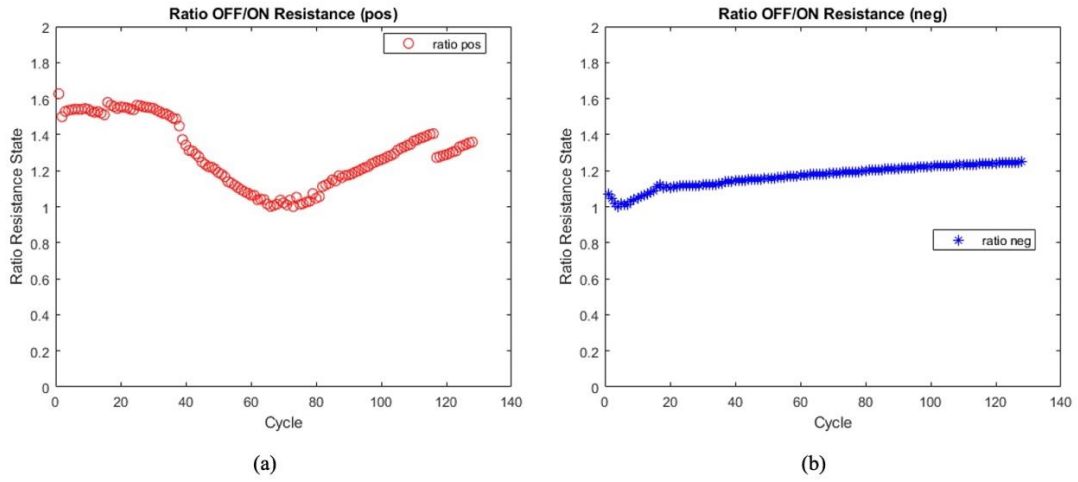
(a)



(b)

Şekil 5.14: Mikro Pt/TiO₂/TiO_x/Grafen cihazının açık ve kapalı durum direnci I-V ölçümleri $V_{read} = \pm 2.1V$ (a) Pozitif kadran için mikro Pt/TiO₂/TiO_x/Grafen cihazının açık ve kapalı durum direnci I-V ölçümleri $V_{read} = \pm 2.1V$ (b) Negatif kadran için mikro Pt/TiO₂/TiO_x/Grafen açık ve kapalı durum direnci I-V ölçümleri $V_{read} = \pm 2.1V$

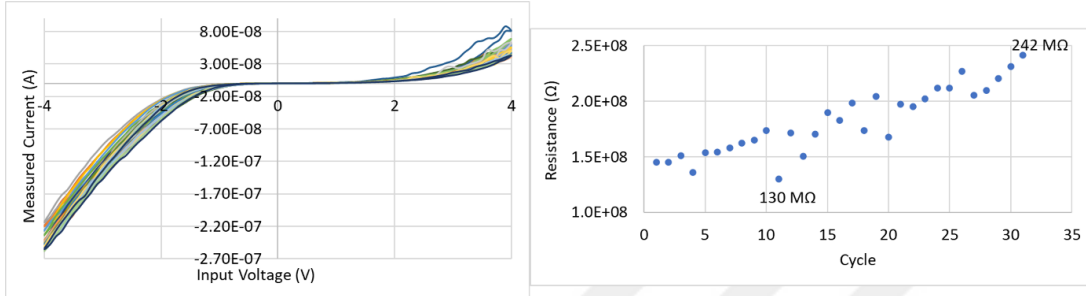
Şekil 5.15, mikro Pt/TiO₂/TiO_x/Grafen cihazın I-V eğrisinin pozitif ve negatif kadrantları için R_{OFF}/R_{ON} oranlarını göstermektedir. Bu ölçümler 119E367 Nolu TÜBİTAK projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.15(a) ve Şekil 5.15(b)'de R_{OFF}/R_{ON} oranı, cihazın anahtarlama performansını değerlendirmek ve açık-kapalı durumları arasında ne kadar etkili geçiş yapabileceğini belirlemek için kullanılabilir. Daha yüksek bir R_{OFF}/R_{ON} oranı, bazı uygulamalarda istenebilecek şekilde, cihazın kapalı durumda daha büyük bir dirence sahip olduğunu gösterir. Sonuçlar, cihazın girişe bağlı direnç gösterdiğini, yani cihazın direncinin uygulanan gerilime bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. R_{OFF}/R_{ON} oranı şu anda negatif kadrant için 1'e yakın, bu da cihazın kapalı ve açık durumlarında benzer bir dirence sahip olduğunu gösteriyor. Genel olarak, Şekil 5.15(a) ve Şekil 5.15(b)'de gösterilen sonuçlar, cihazın performansı hakkında fikir verir ve belirli bir uygulama için tasarımını ve performansını optimize etmek için kullanılabilir. Grafen/Cr/Pt arayüzünün kapasitif davranışa sebebiyet vermesinden dolayı diyodik davranış ve yüksek direnç ölçülmüştür.



Şekil 5.15: Pozitif ve negatif kadrantlar için mikro Pt/TiO₂/TiO_x/Grafen cihazının R_{OFF}/R_{ON} oranları (a) Pozitif kadrant için mikro Pt/TiO₂/TiO_x/Grafen cihazının R_{OFF}/R_{ON} oranı (b) Negatif kadrant için mikro Pt/TiO₂/TiO_x/Grafen cihazının R_{OFF}/R_{ON} oranı

Bahsedilen kapasitif davranışın, yüksek direnç ve düşük R_{OFF}/R_{ON} oranının metal elektrot kalınlığından dolayı olmadığından emin olmak için bir pul daha üretilmiş ve karakterize edilmiş ancak benzer davranış gözlenmiştir. Bu üretim turunda Pt kalınlığı 15nm'ye arttırılmıştır. Şekil 5.16'da 119E367 Nolu TÜBİTAK projesi kapsamında 30 döngülük ±4V uygulanan durumdaki I-V davranışı ve 3V giriş sinyali için okunan

direnç değerleri gösterilmiştir. Daha yüksek giriş voltajları uygulandığı zaman aygıtın zarar görmediği gözlemlense de döngüden döngüye değişen yüksek (yüzlerce M Ω) direnç ve ayırt edilemeyecek R_{OFF}/R_{ON} değerleri değişmemiştir. Elektrot kalınlığı arttırılrsa da ilk tur ve ikinci tur cihazların davranışı genel hatlarıyla benzerdir. Bu sayede bu bölümün başında da bahsedilen grafen/Cr/Pt bariyerinin bu davranışın sebebi olduğu anlaşılmıştır. İleri çalışmalarda farklı malzeme kullanılarak ilerlenmesi anlamlı olacaktır çünkü makro aygıt sonuçları mit vericidir.



şekil 5.16: Sol tarafta ikinci tur üretim sonunda üretilen $\pm 4V$ giriş sinyaliyle uyarılmış grafen st elektrotlu mikro memristif cihazın I-V davranışı, sağ tarafta $\pm 4V$ giriş sinyaliyle uyarılmış grafen st elektrotlu mikro memristif cihazın $V_{in}=3V$ 'ta her döngü için direnç değerleri gösterilmektedir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Biri geleneksel Pt üst elektrotlu, diğeri ise grafen üst elektrotlu olmak üzere iki tür memristif cihaz üretilmiş ve fabrikasyon yöntemleri sunulmuştur. Fabrikasyon süreçleri cihazlar üretilirken ayrıntılı bir şekilde tanınmış, reçeteler oluşturulmuştur. Bu sayede Bilkent UNAM ve ARL'daki temiz odalarda bulunan Mask Aligner, E-beam Evaporator ve Sputter ve Box coater cihazları kullanılarak tekrarlanabilir bir fabrikasyon süreci elde edilmiştir.

Pt üst elektrotlu geleneksel cihazlar eşik altı CMOS+memristör hibrit devrelerde kullanıma uygun olması için yüksek dirençli olmaları hedeflenerek üretilmiştir. Bu cihazların modellenmesi ve devre içi kullanım simülasyonları gerçekleştirilmiştir. Dolayısıyla fabrikasyon son derece başarılı olmuştur.

Grafen üst elektrotlu cihazlar için elektriksel ve yapısal karakterizasyon sonuçları şunları göstermektedir: (i) grafen, memristif cihazları sensör olarak kullanmak için umut verici bir malzemedir ve (ii) geliştirilmiş fabrikasyon ve lift-off yöntemi, sürekli ve patternlenmiş grafen üst elektrotları verir. Makro ve mikro olmak üzere iki cihaz da aynı kaplama ve transfer yöntemleri kullanılarak üretildi. Mikro yapılar, fotolitografi ve lift-off kullanılarak patternlendi. Tüm durumlarda elektriksel karakterizasyon, giriş sinyalinin üst elektrota uygulanması ve cihazın Pt alt elektrottan topraklanmasıyla gerçekleştirildi. Elektriksel karakterizasyonun ilk ve en temel amacı, grafenin bir elektrot olarak işlev gördüğünü, yani uygulanan bir akımın topraklanmış alt elektrot ve grafen elektrot arasında potansiyel bir farkla sonuçlandığını veya giriş bir voltaj sinyali ise, bu girişin alt elektrottan grafen elektrota akan bir akımla sonuçlandığını göstermektir. İkinci olarak amaç, memristif dinamiklerden yararlanmak olduğundan, bu cihazların memristansa sahip olduğunu doğrulamak önemliydi. Her ikisi de I-V ölçümleri aracılığıyla gösterildi. Hem makro hem de mikro cihazlar girişe bağlı memristans göstermiştir. Pt/TiO₂/TiO_x/Graphene makro cihazlarının numunesiz, su damlalı ve glukoz damlalı durumlarında ayırım yapabildiğini göstermek amacıyla yapılan sensör ölçümlerini mümkün kılan farklı direnç durumları gözlemlendi ve bu deneyler tatmin edici sonuçlar verdi. Grafen üst elektrotlu makro cihazlardan kontakt alırken karbon bandı kullanıldığından ileriye dönük çalışmalarda grafenden kontakt

alınırken kullanılabilir metallerle ilgili çalışmalar yapılırsa, iyi çalışan hassas sensörler üretilebileceği düşünülmektedir.

Mikro grafen üst elektrotlu cihazlarda ise ayrık direnç görülemediğinden ayrık LRS HRS değerleri kritik olan durumlar için daha kalın elektrotlar elde etmeye uygun teknik ve malzeme kullanmak uygun olacaktır. Kontakt almak için platin yerine başka bir malzeme kullanılması ya da e-beam evaporation yerine başka bir teknik uygulanması gibi yöntemlerle grafen ve metal elektrot (Cr/Pt) arasındaki bariyerin akım geçirmeye daha elverişli olması sağlanabilir. Bu cihazların üretiminde fabrikasyon bilgimiz için yeni olduğu için, grafenin optimize edilmiş lift-off işleminden sonra sürekli kaldığını doğrulamak için Raman gibi yüzey ölçüm teknikleriyle test edilmesi gerekiyordu, bu ölçümler de pozitif sonuçlar vermiştir.

Bu çalışma ümit verici sonuçlara ulaştı. Grafenin mükemmel elektriksel ve mekanik özelliklerinin yanı sıra yüksek dayanıklılık ve esneklik gibi birçok avantajı göz önüne alındığında, grafen üst elektrotlu memristif cihazlar gelecekte önemli bir etkiye sahip olma potansiyeline sahiptir. Bellek ve bilgi işlem cihazlarının yanı sıra sensörler ve enerji depolama sistemleri dahil olmak üzere çeşitli uygulamalarda kullanılabilirler.

KAYNAKLAR

- [1] **P. Mazumder, S. M. Kang, ve R. Waser**, “Memristors: Devices, Models, and Applications [Scanning the Issue]”, *Proc. IEEE*, c. 100, sy 6, ss. 1911-1919, Haz. 2012, doi: 10.1109/JPROC.2012.2190812.
- [2] **L. Chua**, “Memristor-The missing circuit element”, *IEEE Trans. Circuit Theory*, c. 18, sy 5, ss. 507-519, 1971, doi: 10.1109/TCT.1971.1083337.
- [3] **D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, ve R. S. Williams**, “The missing memristor found”, *Nature*, c. 453, sy 7191, ss. 80-83, May. 2008, doi: 10.1038/nature06932.
- [4] **I. Petras**, “Fractional-Order Memristor-Based Chua’s Circuit”, *IEEE Trans. Circuits Syst. II Express Briefs*, c. 57, sy 12, ss. 975-979, Ara. 2010, doi: 10.1109/TCSII.2010.2083150.
- [5] **L. Chua**, “Resistance switching memories are memristors”, *Appl. Phys. A*, c. 102, sy 4, ss. 765-783, Mar. 2011, doi: 10.1007/s00339-011-6264-9.
- [6] **R. S. Williams**, “How We Found The Missing Memristor”, *I2*, c. 45, ss. 28-35, Ara. 2008.
- [7] **J. J. Yang, M. D. Pickett, X. Li, D. A. A. Ohlberg, D. R. Stewart, ve R. S. Williams**, “Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices”, *Nat. Nanotechnol.*, c. 3, sy 7, ss. 429-433, Tem. 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.160.
- [8] **M. Khalid**, “Review on Various Memristor Models, Characteristics, Potential Applications, and Future Works”, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, c. 20, sy 4, ss. 289-298, Ağu. 2019, doi: 10.1007/s42341-019-00116-8.
- [9] **Z. Biolek, D. Biolek, ve V. Biolková**, “SPICE Model of Memristor with Nonlinear Dopant Drift”, c. 18, sy 2, 2009.
- [10] **Hyongsuk Kim, M. P. Sah, Changju Yang, Seongik Cho, ve L. O. Chua**, “Memristor Emulator for Memristor Circuit Applications”, *IEEE Trans. Circuits Syst. Regul. Pap.*, c. 59, sy 10, ss. 2422-2431, Eki. 2012, doi: 10.1109/TCSI.2012.2188957.
- [11] **Marani, R., Gelao, G., & Perri, A. G.** (2015). A review on memristor applications. *arXiv preprint arXiv:1506.06899*.
- [12] **C. Wang vd.**, “2D Layered Materials for Memristive and Neuromorphic Applications”, *Adv. Electron. Mater.*, c. 6, sy 2, s. 1901107, Şub. 2020, doi: 10.1002/aelm.201901107.
- [13] **S. Paul, P. G. Harris, C. Pal, A. K. Sharma, ve A. K. Ray**, “Low cost zinc oxide for memristors with high On–Off ratios”, *Mater. Lett.*, c.

130, ss. 40-42, Eyl. 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2014.05.071.

- [14] **K. Leszek, B. Karol, W. Klos Jaroslaw, ve M. Szymon**, “Memristors — the principle of operation and the areas of applications”, içinde *2018 Applications of Electromagnetics in Modern Techniques and Medicine (PTZE)*, Račlawice: IEEE, Eyl. 2018, ss. 93-96. doi: 10.1109/PTZE.2018.8503257.
- [15] **M. N. Awais, N. M. Muhammad, D. Navaneethan, H. C. Kim, J. Jo, ve K. H. Choi**, “Fabrication of ZrO₂ layer through electrohydrodynamic atomization for the printed resistive switch (memristor)”, *Microelectron. Eng.*, c. 103, ss. 167-172, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.mee.2012.09.005.
- [16] **S. Ali, S. Khan, A. Khan, ve A. Bermak**, “Memristor Fabrication Through Printing Technologies: A Review”, *IEEE Access*, c. 9, ss. 95970-95985, 2021, doi: 10.1109/ACCESS.2021.3094027.
- [17] **S. Kumar vd.**, “Conduction Channel Formation and Dissolution Due to Oxygen Thermophoresis/Diffusion in Hafnium Oxide Memristors”, *ACS Nano*, c. 10, sy 12, ss. 11205-11210, Ara. 2016, doi: 10.1021/acsnano.6b06275.
- [18] **H. Abbas vd.**, “A memristor crossbar array of titanium oxide for non-volatile memory and neuromorphic applications”, *Semicond. Sci. Technol.*, c. 32, sy 6, s. 065014, Haz. 2017, doi: 10.1088/1361-6641/aa6a3a.
- [19] **G. S. Kim vd.**, “Defect-Engineered Electroforming-Free Analog HfO_x Memristor and Its Application to the Neural Network”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, c. 11, sy 50, ss. 47063-47072, Ara. 2019, doi: 10.1021/acсами.9b16499.
- [20] **S. G. Hu vd.**, “Emulating the paired-pulse facilitation of a biological synapse with a NiO_x-based memristor”, *Appl. Phys. Lett.*, c. 102, sy 18, s. 183510, May. 2013, doi: 10.1063/1.4804374.
- [21] **W. S. Zhao vd.**, “Design and analysis of crossbar architecture based on complementary resistive switching non-volatile memory cells”, *J. Parallel Distrib. Comput.*, c. 74, sy 6, ss. 2484-2496, Haz. 2014, doi: 10.1016/j.jpdc.2013.08.004.
- [22] **N. S. M. Hadis, A. A. Manaf, S. H. Herman, ve S. H. Ngalim**, “ROFF/RON ratio of nano-well fluidic memristor sensor towards hydroxide based liquid detection”, içinde *2015 IEEE 15th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO)*, Rome: IEEE, Tem. 2015, ss. 1078-1081. doi: 10.1109/NANO.2015.7388809.
- [23] **H. Seok, S. Son, S. B. Jathar, J. Lee, ve T. Kim**, “Synapse-Mimetic Hardware-Implemented Resistive Random-Access Memory for Artificial Neural Network”, *Sensors*, c. 23, sy 6, s. 3118, Mar. 2023, doi: 10.3390/s23063118.
- [24] **S. Hamdioui, M. Taouil, H. A. Du Nguyen, A. Haron, L. Xie, ve K. Bertels**, “Memristor: the enabler of computation-in-memory architecture for big-data”, içinde *2015 International Conference on Memristive*

Systems (MEMRISYS), Paphos, Cyprus: IEEE, Kas. 2015, ss. 1-3. doi: 10.1109/MEMRISYS.2015.7378391.

- [25] **H. Rady, H. Hossam, M. S. Saied, ve H. Mostafa**, “Memristor-Based AES Key Generation for Low Power IoT Hardware Security Modules”, içinde *2019 IEEE 62nd International Midwest Symposium on Circuits and Systems (MWSCAS)*, Dallas, TX, USA: IEEE, Ağu. 2019, ss. 231-234. doi: 10.1109/MWSCAS.2019.8885031.
- [26] **C. Zhao vd.**, “Neuromorphic Properties of Memristor towards Artificial Intelligence”, içinde *2018 International SoC Design Conference (ISOCC)*, Daegu, Korea (South): IEEE, Kas. 2018, ss. 172-173. doi: 10.1109/ISOCC.2018.8649926.
- [27] **Z. Zhou vd.**, “Emerging of two-dimensional materials in novel memristor”, *Front. Phys.*, c. 17, sy 2, s. 23204, Nis. 2022, doi: 10.1007/s11467-021-1114-5.
- [28] **M. J. Rozenberg, I. H. Inoue, ve M. J. Sánchez**, “Nonvolatile Memory with Multilevel Switching: A Basic Model”, *Phys. Rev. Lett.*, c. 92, sy 17, s. 178302, Nis. 2004, doi: 10.1103/PhysRevLett.92.178302.
- [29] **A. Gebregiorgis, A. Singh, S. Diware, R. Bishnoi, ve S. Hamdioui**, “Dealing with Non-Idealities in Memristor Based Computation-In-Memory Designs”, içinde *2022 IFIP/IEEE 30th International Conference on Very Large Scale Integration (VLSI-SoC)*, Patras, Greece: IEEE, Eki. 2022, ss. 1-6. doi: 10.1109/VLSI-SoC54400.2022.9939618.
- [30] **Y. Li, C. Zhang, Z. Shi, C. Ma, J. Wang, ve Q. Zhang**, “Recent advances on crystalline materials-based flexible memristors for data storage and neuromorphic applications”, *Sci. China Mater.*, c. 65, sy 8, ss. 2110-2127, Ağu. 2022, doi: 10.1007/s40843-021-1771-5.
- [31] **M. Prezioso, F. Merrih-Bayat, B. D. Hoskins, G. C. Adam, K. K. Likharev, ve D. B. Strukov**, “Training and operation of an integrated neuromorphic network based on metal-oxide memristors”, *Nature*, c. 521, sy 7550, ss. 61-64, May. 2015, doi: 10.1038/nature14441.
- [32] **S. H. Jo, T. Chang, I. Ebong, B. B. Bhadviya, P. Mazumder, ve W. Lu**, “Nanoscale Memristor Device as Synapse in Neuromorphic Systems”, *Nano Lett.*, c. 10, sy 4, ss. 1297-1301, Nis. 2010, doi: 10.1021/nl904092h.
- [33] **K. Liao vd.**, “Memristor Based on Inorganic and Organic Two-Dimensional Materials: Mechanisms, Performance, and Synaptic Applications”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, c. 13, sy 28, ss. 32606-32623, Tem. 2021, doi: 10.1021/acsami.1c07665.
- [34] **Y. Zhu vd.**, “Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications”, *Adv. Mater.*, c. 22, sy 35, ss. 3906-3924, Eyl. 2010, doi: 10.1002/adma.201001068.
- [35] **W. Sun vd.**, “Understanding memristive switching via in situ characterization and device modeling”, *Nat. Commun.*, c. 10, sy 1, s. 3453, Ağu. 2019, doi: 10.1038/s41467-019-11411-6.

- [36] **D. Conti vd.**, “Resistive switching in sub-micrometric ZnO polycrystalline films”, *Nanotechnology*, c. 30, sy 6, s. 065707, Şub. 2019, doi: 10.1088/1361-6528/aaf261.
- [37] **S.-H. Lee, H.-L. Park, M.-H. Kim, S. Kang, ve S.-D. Lee**, “Interfacial Triggering of Conductive Filament Growth in Organic Flexible Memristor for High Reliability and Uniformity”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, c. 11, sy 33, ss. 30108-30115, Ağu. 2019, doi: 10.1021/acsami.9b10491.
- [38] **H. Abunahla, B. Mohammad, D. Homouz, ve C. J. Okelly**, “Modeling, Valance Change Memristor Device: Oxide Thickness, Material Type, and Temperature Effects”, *IEEE Trans. Circuits Syst. Regul. Pap.*, c. 63, sy 12, ss. 2139-2148, Ara. 2016, doi: 10.1109/TCSI.2016.2622225.
- [39] **X. Zhang, A. Huang, Q. Hu, Z. Xiao, ve P. K. Chu**, “Neuromorphic Computing with Memristor Crossbar”, *Phys. Status Solidi A*, c. 215, sy 13, s. 1700875, Tem. 2018, doi: 10.1002/pssa.201700875.
- [40] **J. E. Kim vd.**, “Low Energy and Analog Memristor Enabled by Regulation of Ru ion Motion for High Precision Neuromorphic Computing”, *Adv. Electron. Mater.*, c. 8, sy 10, s. 2200365, Eki. 2022, doi: 10.1002/aelm.202200365.
- [41] **J.-U. Woo, H.-G. Hwang, S.-M. Park, T.-G. Lee, ve S. Nahm**, “Improvement in conductance modulation linearity of artificial synapses based on NaNbO₃ memristor”, *Appl. Mater. Today*, c. 19, s. 100582, Haz. 2020, doi: 10.1016/j.apmt.2020.100582.
- [42] **S. Yin vd.**, “Emulation of Learning and Memory Behaviors by Memristor Based on Ag Migration on 2D MoS₂ Surface”, *Phys. Status Solidi A*, c. 216, sy 14, s. 1900104, Tem. 2019, doi: 10.1002/pssa.201900104.
- [43] **D. Kumar, R. Aluguri, U. Chand, ve T. Y. Tseng**, “Metal oxide resistive switching memory: Materials, properties and switching mechanisms”, *Ceram. Int.*, c. 43, ss. S547-S556, Ağu. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.05.289.
- [44] **D. Panda ve T.-Y. Tseng**, “Perovskite Oxides as Resistive Switching Memories: A Review”, *Ferroelectrics*, c. 471, sy 1, ss. 23-64, Eki. 2014, doi: 10.1080/00150193.2014.922389.
- [45] **E. O. Filatova vd.**, “Transparent-conductive-oxide (TCO) buffer layer effect on the resistive switching process in metal/TiO₂/TCO/metal assemblies”, *New J. Phys.*, c. 16, sy 11, s. 113014, Kas. 2014, doi: 10.1088/1367-2630/16/11/113014.
- [46] **B. J. Choi vd.**, “New materials for memristive switching”, içinde *2014 IEEE International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS)*, Melbourne VIC, Australia: IEEE, Haz. 2014, ss. 2808-2811. doi: 10.1109/ISCAS.2014.6865757.
- [47] **F. Boutaiba, A. Belabbes, M. Ferhat, ve F. Bechstedt**, “Polytypism in ZnS,

ZnSe, and ZnTe: First-principles study”, *Phys. Rev. B*, c. 89, sy 24, s. 245308, Haz. 2014, doi: 10.1103/PhysRevB.89.245308.

- [48] **B. Walters, M. V. Jacob, A. Amirsoleimani, ve M. Rahimi Azghadi**, “A Review of Graphene-Based Memristive Neuromorphic Devices and Circuits”, *Adv. Intell. Syst.*, s. 2300136, Ağu. 2023, doi: 10.1002/aisy.202300136.
- [49] **H.-Y. Lo vd.**, “Observing topotactic phase transformation and resistive switching behaviors in low power SrCoOx memristor”, *Nano Energy*, c. 72, s. 104683, Haz. 2020, doi: 10.1016/j.nanoen.2020.104683.
- [50] **B. Mohammad vd.**, “State of the art of metal oxide memristor devices”, *Nanotechnol. Rev.*, c. 5, sy 3, Oca. 2016, doi: 10.1515/ntrev-2015-0029.
- [51] **I. Valov ve T. Tsuruoka**, “Effects of moisture and redox reactions in VCM and ECM resistive switching memories”, *J. Phys. Appl. Phys.*, c. 51, sy 41, s. 413001, Eki. 2018, doi: 10.1088/1361-6463/aad581.
- [52] **P. Praveen, T. P. Rose, ve K. J. Saji**, “Top electrode dependent resistive switching in M/ZnO/ITO memristors, M = Al, ITO, Cu, and Au”, *Microelectron. J.*, c. 121, s. 105388, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.mejo.2022.105388.
- [53] **H. Jiang vd.**, “Sub-10 nm Ta Channel Responsible for Superior Performance of a HfO2 Memristor”, *Sci. Rep.*, c. 6, sy 1, s. 28525, Haz. 2016, doi: 10.1038/srep28525.
- [54] **G. Milano, S. Porro, I. Valov, ve C. Ricciardi**, “Recent Developments and Perspectives for Memristive Devices Based on Metal Oxide Nanowires”, *Adv. Electron. Mater.*, c. 5, sy 9, s. 1800909, Eyl. 2019, doi: 10.1002/aelm.201800909.
- [55] **S. I. Kim, J. H. Lee, Y. W. Chang, S. S. Hwang, ve K.-H. Yoo**, “Reversible resistive switching behaviors in NiO nanowires”, *Appl. Phys. Lett.*, c. 93, sy 3, Tem. 2008.
- [56] **I. Köymen, S. Liu, S. Ergöktaş, ve C. Kocabas**, “Characterization of Graphene/Ionic Liquid Memristive Devices for Neuromorphic Systems”.
- [57] **N. Duraisamy, N. M. Muhammad, H.-C. Kim, J.-D. Jo, ve K.-H. Choi**, “Fabrication of TiO2 thin film memristor device using electrohydrodynamic inkjet printing”, *Thin Solid Films*, c. 520, sy 15, ss. 5070-5074, May. 2012, doi: 10.1016/j.tsf.2012.03.003.
- [58] **R. P. Vikramark ve Murmu Naresh Chandra**, “A Review on Electrohydrodynamic-inkjet Printing Technology”, *Int. J. Emerg. Technol. Adv. Eng.*, c. 4, sy 5, ss. 174-183, May. 2014.
- [59] **V. K. Sangwan, H.-S. Lee, ve M. C. Hersam**, “Gate-tunable memristors from monolayer MoS2”, içinde *2017 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, San Francisco, CA, USA: IEEE, Ara.

2017, s. 5.1.1-5.1.4. doi: 10.1109/IEDM.2017.8268330.

- [60] **J. Wang vd.**, “A review of graphene synthesis at low temperatures by CVD methods”, *New Carbon Mater.*, c. 35, sy 3, ss. 193-208, Haz. 2020, doi: 10.1016/S1872-5805(20)60484-X.
- [61] **R. Mas-Ballesté, C. Gómez-Navarro, J. Gómez-Herrero, ve F. Zamora**, “2D materials: to graphene and beyond”, *Nanoscale*, c. 3, sy 1, ss. 20-30, 2011, doi: 10.1039/C0NR00323A.
- [62] **Y. Zhou ve K. P. Loh**, “Making Patterns on Graphene”, *Adv. Mater.*, c. sy 32, ss. 3615-3620, Ağu. 2010, doi: 10.1002/adma.201000436.
- [63] **M. Holzinger, A. Le Goff, ve S. Cosnier**, “Nanomaterials for biosensing applications: a review”, *Front. Chem.*, c. 2, Ağu. 2014, doi: 10.3389/fchem.2014.00063.
- [64] **I. Köymen, P. Aydoğan Göktürk, C. Kocabaş, ve Ş. Süzer**, “Chemically addressed switching measurements in graphene electrode memristive devices using *in situ* XPS”, *Faraday Discuss.*, c. 213, ss. 231-244, 2019, doi: 10.1039/C8FD00129D.
- [65] **N. Abid vd.**, “Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review”, *Adv. Colloid Interface Sci.*, c. 300, s. 102597, Şub. 2022, doi: 10.1016/j.cis.2021.102597.
- [66] **F. Liu**, “Mechanical exfoliation of large area 2D materials from vdW crystals”, *Prog. Surf. Sci.*, c. 96, sy 2, s. 100626, May. 2021, doi: 10.1016/j.progsurf.2021.100626.
- [67] **C. Huo, Z. Yan, X. Song, ve H. Zeng**, “2D materials via liquid exfoliation: a review on fabrication and applications”, *Sci. Bull.*, c. 60, sy 23, ss. 1994-2008, Ara. 2015, doi: 10.1007/s11434-015-0936-3.
- [68] **A. Ambrosi ve M. Pumera**, “Exfoliation of layered materials using electrochemistry”, *Chem. Soc. Rev.*, c. 47, sy 19, ss. 7213-7224, 2018, doi: 10.1039/C7CS00811B.
- [69] **A. V. Tyurnina vd.**, “Ultrasonic exfoliation of graphene in water: A key parameter study”, *Carbon*, c. 168, ss. 737-747, Eki. 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2020.06.029.
- [70] **S. Pei ve H.-M. Cheng**, “The reduction of graphene oxide”, *Carbon*, c. 50, sy 9, ss. 3210-3228, Ağu. 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2011.11.010.
- [71] **W. A. De Heer vd.**, “Large area and structured epitaxial graphene produced by confinement controlled sublimation of silicon carbide”, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, c. 108, sy 41, ss. 16900-16905, Eki. 2011, doi: 10.1073/pnas.1105113108.
- [72] **M. J. Aziz**, “Film growth mechanisms in pulsed laser deposition”, *Appl. Phys. A*, c. 93, sy 3, ss. 579-587, Kas. 2008, doi: 10.1007/s00339-008-4696-7.
- [73] **A. Wolfstetter vd.**, “Comparison of the top-down and bottom-up approach to

fabricate nanowire-based silicon/germanium heterostructures”, *Thin Solid Films*, c. 518, sy 9, ss. 2555-2561, Şub. 2010, doi: 10.1016/j.tsf.2009.08.021.

- [74] **D. V. M. Arole ve S. V. Munde**, “FABRICATION OF NANOMATERIALS BY TOP-DOWN AND BOTTOM-UP APPROACHES – AN OVERVIEW”, c. 1, sy 2, 2014.
- [75] **R. C. Sinclair, J. L. Suter, ve P. V. Coveney**, “Micromechanical exfoliation of graphene on the atomistic scale”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, c. 21, sy 10, ss. 5716-5722, 2019, doi: 10.1039/C8CP07796G.
- [76] **X. Feng, X. Liu, ve K.-W. Ang**, “2D photonic memristor beyond graphene: progress and prospects”, *Nanophotonics*, c. 9, sy 7, ss. 1579-1599, Tem. 2020, doi: 10.1515/nanoph-2019-0543.
- [77] **X. Liang vd.**, “Toward Clean and Crackless Transfer of Graphene”, *ACS Nano*, c. 5, sy 11, ss. 9144-9153, Kas. 2011, doi: 10.1021/nn203377t.
- [78] **G. Deokar vd.**, “Towards high quality CVD graphene growth and transfer”, *Carbon*, c. 89, ss. 82-92, Ağu. 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2015.03.017.
- [79] **J. Pang vd.**, “CVD growth of 1D and 2D sp² carbon nanomaterials”, *J. Mater. Sci.*, c. 51, sy 2, ss. 640-667, Oca. 2016, doi: 10.1007/s10853-015-9440-z.
- [80] **D. A. C. Brownson ve C. E. Banks**, “The electrochemistry of CVD graphene: progress and prospects”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, c. 14, sy 23, s. 8264, 2012, doi: 10.1039/c2cp40225d.
- [81] **A. Adetayo ve D. Runsewe**, “Synthesis and Fabrication of Graphene and Graphene Oxide: A Review”, *Open J. Compos. Mater.*, c. 09, sy 02, ss. 207-229, 2019, doi: 10.4236/ojcm.2019.92012.
- [82] **R. Muñoz ve C. Gómez-Aleixandre**, “Review of CVD Synthesis of Graphene: Review of CVD Synthesis of Graphene”, *Chem. Vap. Depos.*, c. 19, sy 10-11-12, ss. 297-322, Ara. 2013, doi: 10.1002/cvde.201300051.
- [83] **M. Saeed, Y. Alshammari, S. A. Majeed, ve E. Al-Nasrallah**, “Chemical Vapour Deposition of Graphene—Synthesis, Characterisation, and Applications: A Review”, *Molecules*, c. 25, sy 17, s. 3856, Ağu. 2020, doi: 10.3390/molecules25173856.
- [84] **Y. Song, W. Zou, Q. Lu, L. Lin, ve Z. Liu**, “Graphene Transfer: Paving the Road for Applications of Chemical Vapor Deposition Graphene”, *Small*, c. 17, sy 48, s. 2007600, Ara. 2021, doi: 10.1002/sml.202007600.
- [85] **J. Kang, D. Shin, S. Bae, ve B. H. Hong**, “Graphene transfer: key for applications”, *Nanoscale*, c. 4, sy 18, s. 5527, 2012, doi: 10.1039/c2nr31317k.
- [86] **S. Ullah vd.**, “Graphene transfer methods: A review”, *Nano Res.*, c. 14, sy 11, ss. 3756-3772, Kas. 2021, doi: 10.1007/s12274-021-3345-8.

- [87] **D. Kireev, D. Sarik, T. Wu, X. Xie, B. Wolfrum, ve A. Offenhäusser**, “High throughput transfer technique: Save your graphene”, *Carbon*, c. 107, ss. 319-324, Eki. 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2016.05.058.
- [88] **C. Kim, M.-A. Yoon, B. Jang, J.-H. Kim, ve K.-S. Kim**, “A Review on Transfer Process of Two-dimensional Materials”, *Tribol. Lubr.*, c. 36, sy 1, ss. 1-10, Şub. 2020, doi: 10.9725/KTS.2020.36.1.1.
- [89] **B. Jang vd.**, “Damage mitigation in roll-to-roll transfer of CVD-graphene to flexible substrates”, *2D Mater.*, c. 4, sy 2, s. 024002, Oca. 2017, doi: 10.1088/2053-1583/aa57fa.
- [90] **G. J. M. Fechine vd.**, “Direct dry transfer of chemical vapor deposition graphene to polymeric substrates”, *Carbon*, c. 83, ss. 224-231, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2014.11.038.
- [91] **J. Xu, X. Cui, N. Liu, Y. Chen, ve H. Wang**, “Structural engineering of graphene for high-resolution cryo-electron microscopy”, *SmartMat*, c. 2, sy 2, ss. 202-212, Tem. 2021, doi: 10.1002/smm2.1045.
- [92] **F. Qing, Y. Zhang, Y. Niu, R. Stehle, Y. Chen, ve X. Li**, “Towards large-scale graphene transfer”, *Nanoscale*, c. 12, sy 20, ss. 10890-10911, 2020, doi: 10.1039/D0NR01198C.
- [93] **Z. Gao, Y. Zhang, Y. Fu, M. M. F. Yuen, ve J. Liu**, “Thermal chemical vapor deposition grown graphene heat spreader for thermal management of hot spots”, *Carbon*, c. 61, ss. 342-348, Eyl. 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2013.05.014.
- [94] **J. T. M. Stevenson ve A. M. Gundlach**, “The application of photolithography to the fabrication of microcircuits”, *J. Phys. [E]*, c. 19, sy 9, ss. 654-667, Eyl. 1986, doi: 10.1088/0022-3735/19/9/001.
- [95] **F. H. Dill**, “Optical lithography”, *IEEE Trans. Electron Devices*, c. 22, sy 7, ss. 440-444, Tem. 1975, doi: 10.1109/T-ED.1975.18158.
- [96] **Coursera**, “Nanotechnology: A Maker’s Course”.
- [97] **H. I. Park vd.**, “Effective and Low-Cost Platinum Electrodes for Microbial Fuel Cells Deposited by Electron Beam Evaporation”, *Energy Fuels*, c. 21, sy 5, ss. 2984-2990, Eyl. 2007, doi: 10.1021/ef070160x.
- [98] **Bhushan, Bharat, ed.**, *Springer handbook of nanotechnology*. Springer, 2017. 2017.
- [99] **Elmquist, Randolph E., and Anthony Hartland**. ‘Reference Module in Materials Science and Materials Engineering MATS 01908.’ (2016): 1-4.
- [100] **R. F. Bunshah vd.**, “Fullerene formation in sputtering and electron beam evaporation processes”, *J. Phys. Chem.*, c. 96, sy 17, ss. 6866-6869, Ağu. 1992, doi: 10.1021/j100196a005.
- [101] **Hollands, E., Campbell, D.S.** The mechanism of reactive sputtering. *J Mater Sci* **3**, 544–552 (1968). <https://doi.org/10.1007/BF00549739>

- [102] **S. Berg ve T. Nyberg**, “Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes”, *Thin Solid Films*, c. 476, sy 2, ss. 215-230, Nis. 2005, doi: 10.1016/j.tsf.2004.10.051.
- [103] **M. P. Seah ve T. S. Nunney**, “Sputtering yields of compounds using argon ions”, *J. Phys. Appl. Phys.*, c. 43, sy 25, s. 253001, Haz. 2010, doi: 10.1088/0022-3727/43/25/253001.
- [104] **Lin, Y.** (Ed.), *Advanced nano deposition methods*. John Wiley & Sons. 2016.
- [105] **J. Liang, F. Kohsaka, T. Matsuo, X. Li, ve T. Ueda**, “Improved bi-layer lift-off process for MEMS applications”, *Microelectron. Eng.*, c. 85, sy 5-6, ss. 1000-1003, May. 2008, doi: 10.1016/j.mee.2008.01.104.
- [106] **C. Hahn vd.**, “Nanofabrication of plasmonic structures on insulating substrates by resist-on-metal bilayer lift-off”, *Nanotechnology*, c. 30, sy 5, s. 054003, Şub. 2019, doi: 10.1088/1361-6528/aaefd6.
- [107] **S.-H. Lee, C.-S. Lee, D.-S. Shin, B.-G. Kim, Y.-S. Lee, ve Y.-K. Kim**, “Micro protein patterning using a lift-off process with fluorocarbon thin film”, *Sens. Actuators B Chem.*, c. 99, sy 2-3, ss. 623-632, May. 2004, doi: 10.1016/j.snb.2003.11.040.
- [108] **H. S. Lee ve J.-B. Yoon**, “A simple and effective lift-off with positive photoresist”, *J. Micromechanics Microengineering*, c. 15, sy 11, ss. 2136-2140, Kas. 2005, doi: 10.1088/0960-1317/15/11/020.
- [109] **Microchemicals** içinde, “Lift Off” [Çevrimiçi]. Erişim adresi: www.microchemicals.com/downloads/application_notes.html
- [110] **J. Golden, H. Miller, D. Nawrocki, ve J. Ross**, “Optimization of Bi-layer Lift-Off Resist Process”, 2009.
- [111] **M. Wusiman ve F. Taghipour**, “Methods and mechanisms of gas sensor selectivity”, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, c. 47, sy 3, ss. 416-435, May. 2022, doi: 10.1080/10408436.2021.1941752.
- [112] **C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, ve R. Gao**, “Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors”, *Sensors*, c. 10, sy 3, ss. 2088-2106, Mar. 2010, doi: 10.3390/s100302088.
- [113] **M. L. Long ve J. Newman**, “Image Reversal Techniques With Standard Positive Photoresist”, program adı: 1984 Microlithography Conferences, C. G. Willson, Ed., Santa Clara, May. 1984, s. 189. doi: 10.1117/12.941793.
- [114] **M. A. Ryan**, “IMAGE REVERSAL WITH AZ5214E PHOTORESIST FOR ETCH AND LIFTOFF”.
- [115] **Y. Zheng, H. Wang, S. Hou, ve D. Xia**, “Lithographically Defined Graphene Patterns”, *Adv. Mater. Technol.*, c. 2, sy 5, s. 1600237, May. 2017, doi: 10.1002/admt.201600237.
- [116] **J. Feng, W. Li, X. Qian, J. Qi, L. Qi, ve J. Li**, “Patterning of graphene”, *Nanoscale*, c. 4, sy 16, s. 4883, 2012, doi: 10.1039/c2nr30790a.



EKLER

EK 1: Mikro Pt/TiO₂/TiO_x/Pt cihazın ayrıntılı fabrikasyon aşamaları

EK 2: Mikro Pt/TiO₂/TiO_x/Gr cihazın ayrıntılı fabrikasyon aşamaları



EK 1

Step	Process	Tool	Process Details
1	HMDS	Spin Coater	30 saniye Adhesion promoter
2	Deposit Photoresist	Spin Coater	AZ® 5214, 500 rpm hızda 1 dk
3	Soft Bake (Pre Bake)	Hot Plate	110°C’de 1 dk
4	Litografi	Mask Aligner with Nanoimprint Lithography	‘Bottom Electrode’ maskesiyle UV ışığa maruz bırakma Dose:60 mJ/cm ²
5	Hard Bake (Post Bake)	Hot Plate	120°C’de 2 dk
6	Flood Exposure		Dose: 230mJ/cm ²
7	Develop	AZ® 400K	7 dk 1:4, AZ® 400K : DI su
8	Cr + Pt kaplama	E-Beam Evaporator	Cr + Pt kaplama (20 nm Cr + 7nm Pt)
9	Lift Off	Aseton	
10	HMDS	Spin Coater	30 saniye Adhesion promoter
11	Deposit Photoresist	Spin Coater	AZ® 5214, 500 rpm hızda 1 dk
12	Soft Bake (Pre Bake)	Hot Plate	110°C’de 1 dk
13	Litografi	Mask Aligner with Nanoimprint Lithography	‘Active Layer’ maskesiyle UV ışığa maruz bırakma Dose:60 mJ/cm ²

14	Hard Bake (Post Bake)	Hot Plate	120°C'de 2 dk
15	Flood Exposure		Dose: 230mJ/cm ²
16	Develop	AZ® 400K	7 dk 1:4, AZ® 400K : DI su
17	TiO ₂ kaplama	Vaksis PVD Handy Twin Sputtering System-3	15 dk
18	TiO _{2-x} kaplama		
19	Lift Off	Aseton	
20	HMDS	Spin Coater	30 saniye Adhesion promoter
21	Deposit Photoresist	Spin Coater	AZ® 5214, 500 rpm hızda 1 dk
22	Soft Bake (Pre Bake)	Hot Plate	110°C'de 1 dk
23	Litografi	Mask Aligner with Nanoimprint Lithography	'Top Electrode' maskesiyle UV ışığa maruz bırakma Dose:60 mJ/cm ²
24	Hard Bake (Post Bake)	Hot Plate	120°C'de 2 dk
25	Flood Exposure		Dose: 230mJ/cm ²
26	Develop	AZ® 400K	7 dk 1:4, AZ® 400K : DI su
27	Cr+Pt kaplama	E-Beam Evaporator	Cr + Pt kaplama (20 nm Cr + 7nm Pt)
28	Lift Off	Aseton	

Çizelge Ek.1: Mikro Pt/TiO₂/TiO_x/Pt cihazın ayrıntılı fabrikasyon aşamaları

EK 2

Step	Process	Tool	Process Details
1	HMDS	Spin Coater	30 saniye Adhesion promoter
2	Deposit Photoresist	Spin Coater	AZ® 5214, 500 rpm hızda 1 dk
3	Soft Bake (Pre Bake)	Hot Plate	110°C’de 1 dk
4	Litografi	Mask Aligner with Nanoimprint Lithography	‘Bottom Electrode’ maskesiyle UV ışığa maruz bırakma Dose:60 mJ/cm ²
5	Hard Bake (Post Bake)	Hot Plate	120°C’de 2 dk
6	Flood Exposure		Dose: 230mJ/cm ²
7	Develop	AZ® 400K	7 dk 1:4, AZ® 400K : DI su
8	Cr + Pt kaplama	E-Beam Evaporator	Deposit Cr + Pt (20 nm Cr + 7nm Pt)
9	Lift Off	Aseton	
10	HMDS	Spin Coater	30 seconds Adhesion promoter
11	Deposit Photoresist	Spin Coater	AZ® 5214, 500 rpm hızda 1 dk
12	Soft Bake (Pre Bake)	Hot Plate	110°C’de 1 dk
13	Litografi	Mask Aligner with Nanoimprint Lithography	‘Active Layer’ maskesiyle UV ışığa maruz bırakma Dose:60 mJ/cm ²
14	Hard Bake (Post Bake)	Hot Plate	120°C’de 2 dk

Step	Process	Tool	Process Details
15	Flood Exposure		Dose: 230mJ/cm ²
16	Develop	AZ® 400K	7 dk 1:4, AZ® 400K : DI water
17	TiO ₂ kaplama	Vaksis PVD Handy Twin Sputtering System-3	15 dk
18	TiO _{2-x} kaplama		
19	Grafen transferi		
20	Lift Off	Aseton	
21	HMDS	Spin Coater	30 saniye Adhesion promoter
22	Deposit Photoresist	Spin Coater	AZ® 5214 acceleration 500 rpm for 1 min
23	Soft Bake (Pre Bake)	Hot Plate	110°C for 1 min
24	Litografi	Mask Aligner with Nanoimprint Lithography	'Top Electrode' maskesiyle UV ışığa maruz bırakma Dose:60 mJ/cm ²
25	Hard Bake (Post Bake)	Hot Plate	120°C'de 2 dk
26	Flood Exposure		Dose: 230mJ/cm ²
27	Develop	AZ® 400K	7 dk 1:4, AZ® 400K : DI su
28	Cr+Pt kaplama	E-Beam Evaporator	Cr + Pt kaplama (20 nm Cr + 7nm Pt)
29	Lift Off	Aseton	

Çizelge Ek.2: Mikro Pt/TiO₂/TiO_x/Gr cihazın ayrıntılı fabrikasyon aşamaları