

Mikroyapının Stronsiyum Bizmut Tantalat İnce Filmlerin Ferroelektrik ve Elektriksel Özelliklerine Etkisi

Nurvet KIRKGEÇİT^{ID*}1, Mehmet S. BOZGEYİK^{ID}1,2

*1 Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği
Anabilim dalı, Kahramanmaraş

² Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Kahramanmaraş

(Alınış / Received: 29.03.2018, Kabul / Accepted: 29.09.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2021)

Anahtar Kelimeler

Akıllı malzemeler,
Ferroelektrik ince film,
Elektriksel
karakterizasyon,
Mikroyapı,
Sol-jel spin kaplama

Özet: Bu çalışmada sol-jel spin kaplama tekniğiyle hazırlanmış stronsiyum bizmut tantalat ($\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT)) ince filmin elektriksel özellikleri ve mikroyapı özellikleri arasındaki ilişki detaylı olarak araştırılmıştır. SBT ince filmin yüzey mikroyapı özellikleri atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile incelenmiştir. Yüzey morfolojisi incelemesinden değişik şekilli homojen olmayan bir zerre boyutu dağılımı gözlenmiştir. Kristal yapı analizi x-ışını kırınımı metodu (XRD) ile karakterize edilmiştir. XRD kırınım deseninden ince filmin (115) yönünde baskın polikristal şeklinde zayıf kristallendiği belirlenmiştir. Kapasitans özellikleri kapasitans-gerilim (C-V) ölçümü ile yapılarak değerlendirilmiş; ve yaklaşık simetrik bir kelebek tipi histerise eğrisi gözlenmiştir. Ferroelektrik özellikleri kutuplanma (polarizasyon, P)-gerilim (V) ölçülerek analiz edilmiştir. Bu bağlamda P-V histerise eğrisindeki zayıf ferroelektrik özellikler zayıf kristallenmeye, zerre boyutundaki farklılıklara, gözenekliliğe ve yüksek kaçak akıma atfedilmiştir. Kaçak akım davranışı akım yoğunluğu-elektrik alan (J-E) ölçümüyle araştırılmıştır. Burada düşük alanlarda kaçak akımdaki ani artışın farklı boyut ve şekillerdeki zerrelerden dolayı oluşan yüzey pürüzlülüğü ve fazla miktardaki gözeneklerle ilişkilendirilmiştir. Elde edilen bulgular bağlamında SBT ince filmin zayıf elektriksel davranışı zayıf kristallenmeye, küçük zerre boyutuna, zerre sınırları arasındaki amorf fazın varlığına, yüksek kusur yoğunluklarına, gözenek yoğunluğuna, film/elektrot ara yüzeyinin zayıf kalitesine ve ince filmin yüzey pürüzlülüğüne bağlanmıştır. SBT ince filmin mikroyapı oluşumu ve özelliklerinin ferroelektrik ve elektriksel özellikler üzerinde kritik bir etkiye sahip olduğu vurgulanmıştır.

Impact of Microstructure on the Ferroelectric and Electrical Properties of Strontium Bismuth Tantalate Thin Film

Keywords

Smart materials,
Ferroelectric thin film,
Electrical Characterization,
Microstructure,
Sol-gel spin coating

Abstract: In the current study, it was investigated the relationship between the electrical properties and microstructural properties of strontium bismuth tantalate ($\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT)) thin film prepared by sol-gel spin coating technique in detail. Surface microstructure properties of SBT thin film was investigated by a tomic force microscope (AFM). Based on the analysis of the surface morphology it was observed non-homogenous grain size distribution. Crystal structure analysis was characterized by x-ray diffraction (XRD) method. From the XRD diffraction pattern, it was determined that the thin film was weakly crystallized in a dominant (115) direction. Capacitive properties were probed by capacitance-voltage (C-V) measurement and a nearly symmetric butterfly type hysteresis loop was observed. Ferroelectric properties were analyzed by means of polarization-voltage (P-V) measurements. Accordingly, weak ferroelectric properties were attributed to the weak crystallinity, difference of grain size, porosity and high leakage current.

Leakage current behavior was studied via current density-electric field (J-E) measurements. Here, abrupt increase in the leakage current in low field was correlated with the surface roughness due to the difference in grain size and form and the plenty of porosity. In the context of the findings, the poor electrical behavior of the SBT thin film was ascribed to weak crystallinity, small particle size, presence of the amorphous phase between the particle boundaries, high defect densities, pore density, the poor quality of the film / electrode interface, and the surface roughness of the thin film. It is emphasized that microstructure formation and properties of SBT thin film have a critical effect on ferroelectric and electrical properties.

*İlgili Yazar, e-mail: nurvetkrkgct@gmail.com

1. Giriş

Baş döndürücü bir hızla hem işlevsellik ve hem de çeşitlilik açısından gelişen elektronik teknolojisinde akıllı malzemeler genellikle kristal şeklinde elektronik aygıtlarda ince film veya nanoyapılar şeklinde kullanılmaktadırlar. İnce nano/mikro filmlerde kristallerin oluşumu ve mikroyapısı üretim teknolojisi ve şartlarına kritik bir şekilde bağlıdır. Böylece üretilecek olan elektronik aygıtların belirgin özellikleri de dolayısıyla değişik fiziksel ve kimyasal depolama yöntemleri ve şartları sonucu oluşan ince filmin mikroyapı kalitesine dayalıdır. Özellikle bilişim teknolojisindeki muazzam gelişmelerden dolayı mevcut elektronik ürünlerin fonksiyonel özelliklerinin iyileştirilmesive daha işlevsel malzemelerin araştırılması zorunlu olmuştur. Kendiliğinden elektriksel kutuplanma ve bunun dış elektriksel alanla çevrilmesi, piezoelektriklik ve piroelektriklik davranış gibi zengin fiziksel özellikleri sayesinde ferroelektrik malzemeler nanoteknolojik, elektronik ve spintronik cihazların tasarımında ve işlevselliğinin artırılmasında ciddi katkı sağlama potansiyellerine sahiptir[1]. Ferroelektrik malzemelerin farklı fonksiyonel özellikleri arasında en cazip olanı kayıtlı bilginin elektriksel alan kesintiye uğrasa veya olmasa bile bilginin uçmadığı (kaybolmadığı) Ferroelektrik Rastgele Erişim Bellekleridir (FeRAM veya NV-FeRAM). FeRAMler dijital belleklerde olduğu gibi bilgi okuma/yazma işlemleri ikili sayı sisteminde '1' ve '0' olarak kodlandığı iki kalıcı elektriksel kutuplanmanın (+P_r, -P_r) uygulanan dış elektrik alan altında histerise bir şekilde döndürülebilmesi (anahtarlanması veya çevrilmesi) ile çalışır [2].

Kristal yapı açısından bakıldığında bizmut tabaka yapılı ferroelektrikler (Bi₂O₂)²⁺(A_{m-1}B_mO_{3m+1})²⁻ genel kimyasal formülü ile Aurivillius fazlı olarak adlandırılan bileşiklerin çok katmanlı ailesine aittir. SBT in tabakalı yapısı psedü-tetragonal c-ekseni boyunca (Bi₂O₂)²⁺ tabakalar arasına yerleştirilen (SrTa₂O₇)²⁻ iki perovskit benzeri tabaka blokların istiflenmesiyle oluşur [3]. BO₆ oktahedral kendiliğinden kutuplanma sergiler ve (Bi₂O₂)²⁺ tabakalar paraelektrik yalıtkan tabakalar olarak davranırlar ve elektronik özellikleri kontrol ederler[4]. Bizmut tabakalı perovskitbenzeri bir ferroelektrik olan stronsiyum bizmut tantalat (SrBi₂Ta₂O₉ (SBT)) FeRAM uygulamaları için en popüler malzemelerden biridir[5]. Çünkü bu alanda çok kullanılan PZT (Kurşun Zirkonyum Titanat) ile kıyaslandığında SBT ihmal edilebilir yorulma, yüksek anahtarlanma hızı, düşük anahtarlanma voltajı ve metal elektrotlarla bile düşük kaçak akım yoğunluğu gibi üstün özelliklerinden dolayı daha çekici hala gelmiştir [6]. Fakat çeşitli mühendislik uygulamalar için SBT ferroelektrik ince filmler düşük kalıcı kutuplanma değeri, yüksek kristallenme sıcaklığı (>750 °C) ve düşük Curie sıcaklığı gibi bazı dezavantajlara sahiptirler [7]. Bundan dolayı yapılan çalışmaların büyük bir çoğunluğunda çeşitli metal oksitlerle aşılınmış stokimetric olmayan fazda iletken metal-oksit elektrotlar üzerinde SBT ince filmleri büyütülerek bu önemli olumsuzlukların giderilmesi amaçlanmıştır[8]. Sol jel yöntemiyle Pt/Ti altlık üzerinde 47 nm ve 98 nm aralığında hazırlanan Eu-SBT ince filmlerin kalıcı kutuplanma değerinin ince filmin kalınlığına göre değişiklik gösterdiği bildirilmiş [9]. Bunlara ek olarak son yıllarda geleneksel kapasitör tipli yerine transistör tipli (1T-tipli, FeFET) FeRAMlerde ferroelektrik ince filmlerin diğer ilgili elektronik cihazlarda olduğu gibi asıl işlevi yöneten ferroelektrik ince film malzemelerin kimyasal bileşimleri, mikroyapıları, kapasitör ve transistör içindeki bütünleşme süreçleri incelenmektedir. FeFET tipli FeRAMler saklama süresinin kısa olması nedeniyle henüz ticari bir ürüne dönüştürülememiştir. Bozgeyik tarafından bir FeFET transistör tipi ferroelektrik rastgele erişimli bellek uygulaması için, Ba ve Zr birlikte modifiye edildiği SBT ince filmlerin ferroelektrik ve elektriksel özellikleri ayrıntılı bir şekilde incelenmiş ve uygun aday olabileceği vurgulanmıştır [10].

Yakın zamanda Takahashi ve Sakaistronsiyum bizmut tantalat FeFET üretimi için yeni bir yöntem önermişlerdir. Bu çalışmada başarılı bir şekilde üretilen SBT-FeFETlerin, 10⁵ saniyede ölçülen 10⁹ çevrimle bilgiyi uzun süre tutma özelliğine sahip olduğunu bildirmişlerdir [11]. Ayrıca elektriksel özelliklerini inceleyerek malzeme ve dolayısıyla uygulama özelliklerini geliştirmeye ve iyileştirmeye yönelik araştırmalar devam etmektedir.

Elektriksel dipolmoment doğası gereği yük miktarı ve ayrışma uzaklığına bağlı olduğundan dolayı kristal yapı göz önüne alındığında ferroelektrik ince filmlerin fiziksel ve elektriksel özellikleri kristal kusurları, safsızlıklar, zerre boyutu, biçimi, dağılımı ve gözeneklilik seviyesinin dedahil olduğu mikroyapı bileşenlerine, ince filmin yüzey/arayüzey ve kimyasal kompozisyon gibi bir çok yapısal değişkene oldukça duyarlıdır. Bu değişkenleri kontrol etmek ve elektriksel özelliklere etkisini anlamak, bu malzemelerden üretilen teknolojik cihazların etkin kalite kontrolünü sağlamak, malzeme özelliklerini doğru yorumlamak ve fonksiyonel özelliklerini geliştirmek oldukça hayati öneme sahiptir.

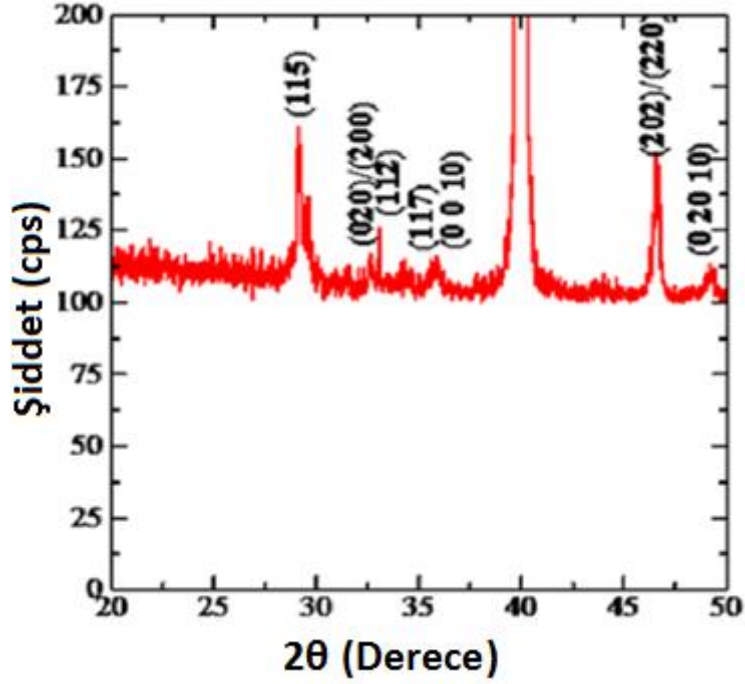
Sunulan çalışma sol-jel spin kaplama yöntemiyle üretilmiş SBT ferroelektrik ince filmin kutuplanma, kaçak akım ve kapasitans gibi elektriksel özelliklerinin zayıf kristal yapıya bağlı olarak nasıl değişim gösterdiği üzerine yapılmış bir araştırmadır. Sol-jel spin kaplama tekniği ile Pt/TiO₂/SiO₂/Si alttaş üzerine tabaka tabaka kaplanıp 750 °Cde tavlama ile üretilen SBT ince filmin elektriksel karakterizasyonukutuplanma-gerilim (P-V), akım yoğunluğu-gerilim (J-V) ve kapasitans-gerilim (C-V) gibi ölçümlerine dayalı analizler yapılmıştır. İnce filmin kristal yapısı XRD ve yüzey analizi AFM ile çalışılmıştır. Kaçak akım (akım yoğunluğu (J-V)) ölçümünü diğer kapasitans ve ferroelektrik ölçümler olan C-V ve P-V ile birlikte değerlendirilmiştir. Serbest yük taşıyıcılarının hareketinin ve yapısal kusurlar, yüzey pürüzlülüğü, safsızlıklar, zerre (sınırları, boyutu, biçimi, dağılımı) ve elektrot ara yüzeyleri gibi diğer etkiler ile nasıl bir etkileşim içerisinde olduğu kapsamlı bir şekilde değerlendirilmiştir.

2. Materyal ve Metot

SBT prekürsör çözeltisi spin kaplama metoduyla 1 cm²Pt/Ti/SiO₂/Si (100) alt taş üzerine 2500 rpm dönme hızında 30 saniyede kaplanmıştır. Organik bileşiklerin uçması için ıslak film önce 155°C de 2 dk. sonra 240 °C3 dk. ve daha sonra 400 °C 2 dk. olmak üzere sıcak tabla üzerinde kurutulmuştur. Sonrasında hızlı termal tavlama (RTA) fırınında 750 °Cde 1 dk. oksijen atmosferinde tavlama yapılmıştır. Bu süreç 5 defa tekrarlanı pen sonundaRTA fırınında750 °Coksijen atmosferinde 30 dk. kristallenme yapılmıştır. Platin (Pt) üst elektrotlarelelektron demeti biriktirme metodu ile3,14x10⁻⁴ cm²lik yuvarlakelektrotlar şeklinde maske kullanılarak oluşturulmuştur. Kristal yapı x-ışını kırınım metoduyla (XRD) X Pert-Pro MPD, Philips le analiz edilmiştir. İnce film yüzey morfolojisi bir atomik kuvvet mikroskobu (AFM) NanoScope III DigitalInstrument le çalışılmıştır. Uygulanan gerilime karşın kaçak akım yoğunluğu değişimi (J-V) HP4156C yarıiletken parametre analizörü (semiconductorparameteranalyzer) ile ölçülmüştür. Ayrıca kapasitansın uygulanan gerilime karşı değişimi (C-V) 1 MHz frekans değerinde bir LCR metre ile yapılmıştır. Ferroelektrik özellikler ferroelektrik test sistemi (ToyoCorp., FCE-1A/Fop-100V) kullanılarak oda sıcaklığında 10 kHz frekansta ölçülmüştür.

3. Bulgular

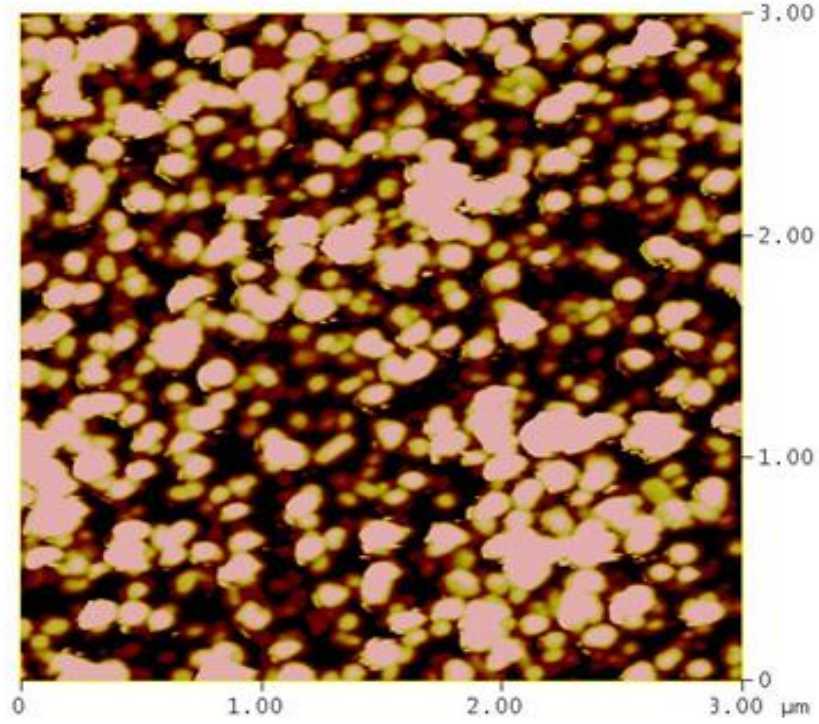
SBT ince filmin kristallenme özelliği x-ışını kırınım metodu (XRD) ile ölçülmüştür(Şekil 1).XRD ölçümünde pikler dışındaki temel sinyal şiddetlerine nazaran belirgin yüksek şiddet ve keskin dar pikler gözükmemektedir. XRD kırınım deseninde yaklaşık 39° de Ptalttaştan kaynaklanan geniş ve oldukça yüksek şiddette pik dışında SBT in karakteristik (115) ve (202) pikleri daha düşük şiddette gözükmemektedir. Ayrıca bu piklere nazaran çok daha düşük şiddetli (117), (020)/(200) ve (0010) pikleride bulunmaktadır. Buradan numunenin değişik kristal düzlemlerinde kristallendiği ve böylece çok kristal (polikristal) şekilde olduğu anlaşılmıştır. Diğer taraftan bu düşük şiddetli ve dar pikler SBT ince filmin çok zayıf kristallenme gösterdiğinin belirtisidir.



Şekil 1. SBT ince filmin XRD kristal kırınım deseni.

XRD deseninden numunenin çok düşük şiddet ve geniş pikler göstermesinin nedeni tavlama sürecinden kaynaklanan zerre boyutlarının etkisidir. Dolayısıyla çok ufak zerre boyutları ve homojen olmayan zerre boyut dağılımı zayıf kristallenme ve buna bağlı olarak gelişen örgüde kusurlara yol açabilmektedir [12]. Burada bilinmeyen zayıf pikler yüksek sıcaklıklarda bizmut bileşiğinin kolay uçuculuğu ve platin alt elektrot ile kolay difüzyonu sonucu meydana gelebilen ikincil fazlar olabilir [13]. Ayrıca ferroelektrik özellikler zerre boyutlarına bağlı olarak değişkenlik gösterebilmektedir. Özellikle nanoboyutta kristal boyutlarında ferroelektrik özellikler zayıflamakta ve hatta yok olmaktadır. Örneğin 80 nm zerre boyutunda mikroyapı zayıf kristallenme ve buna bağlı olarak zayıf ferroelektrik ve elektriksel özellikler sergiler [14]. Ferroelektrik malzemelerin özellikleri ve kalıcı polarizasyon değeri sentezleme ve tavlama sürecine bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Dolayısıyla zerre boyutu küçüldükçe kalıcı polarizasyon değeri de azalmaktadır. Böylece zayıf kristallenmenin neden olduğu mikroyapı çok düşük polarizasyona ve zerreler arası sınırların neden olduğu yüksek kaçak akıma neden olacaktır. Ayrıca tavlama sürecine bağlı olarak film yüzeyinde oluşabilecek mikrokırıklarda kaçak akım kanalları oluşturmasından dolayı ferroelektrik ve elektriksel özelliklerin zayıflamasında etkin mikroyapı olumsuzluklarıdır.

Kullanılan ısıtma işlemlerinin yöntemi ve süreci, depolanan malzeme, üretim teknikleri, kimyasal bileşimdeki farklılıklar vb. değişkenlerin, zerre boyutu ve şekli, ince filmin kristallenme kalitesi, gözeneklilik, yüzey pürüzlülüğü ve amorf veya olası ikincil fazlar gibi ince filmlerin mikroyapısal özellikleri etkilediği bilinmektedir. Bu yüzden ince filmin mikroyapısını karakterize etmek cihazın çalışma performansı için son derece önemlidir. Şekil 2 de SBT ince filminin atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile taranan yüzey morfolojisinin mikroyapı görüntüsü gösterilmektedir.

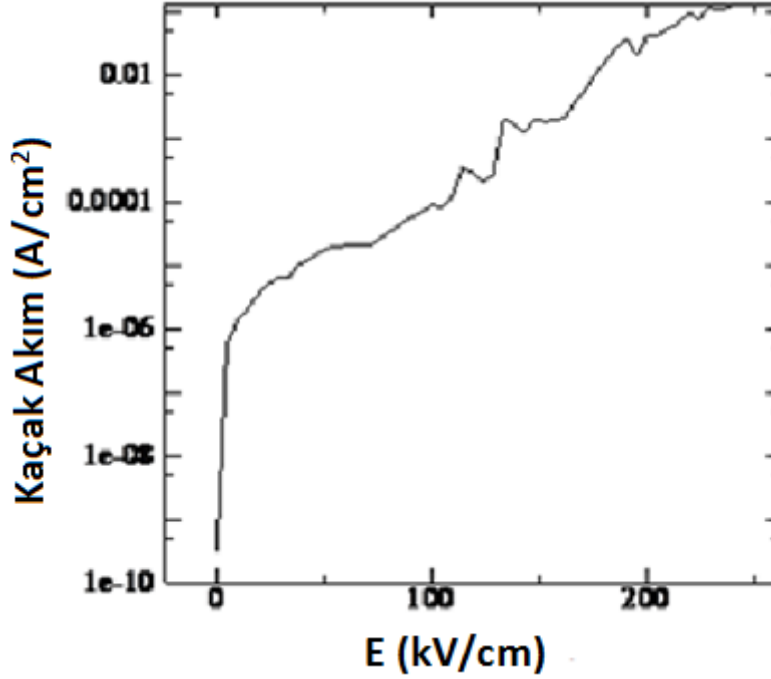


Şekil 2.Pt/TiO₂/SiO₂/Si yüzeyler üzerinde 750 °C de tavlanan SBT ince filmin AFM görüntüsü.

AFM görüntüsünden zerre sınırları ve gözenekler ile birbirinden ayrılan çoğunlukla küresel şekilli büyük ve küçük zerrelili, homojen olmayan bir mikroyapı dağılımı görülmektedir. İrili ufaklı zerrelilerin boyutları 70 nm ve 120 nm arasında bir değişim göstermektedir. Ferroelektrik ince filmlerin kalitesini belirlemede mikroyapı bileşenleri (zerrelilerin boyutu, biçimi, zerrelere arası sınırlar, yüzey morfolojisi, gözenek yoğunluğu, ikincil veya olası amorf fazlar) ferroelektrik ve elektriksel özellikler üzerinde kritik etkiye sahiptirler. Zerrelilerin boyutu, şekli ve dağılımı film pürüzlülüğü üzerinde etkin bir rol oynar. SBT ince filmin yüzey pürüzlülüğü yaklaşık olarak 12 nm'dir. İnce filmlerin üretimi esnasında kullanılan sentez ve tavlama sürecine ilişkin parametreler (kullanılan yöntem, kimyasal kompozisyon, kurutma ve termal işlemlere ait süreler, tavlama gaz atmosferi v.b.) yüzey pürüzlülüğüne etkileyici faktörlerdir. Genel anlamda bunlar zerre büyümesine yol açarak, zerrelilerin boyutlarında ve biçimlerinde farklılıklar meydana getirebilmektedir. SBT ince filmde meydana gelen yüzey pürüzlülüğü değişik boyutlarda ve şekillerde oluşan zerrelilerin varlığına ve boşluklara atfedilebilir. AFM'deki koyu bölgeler derinlerdeki zerrelere, gözenekliliği veya farklı boyutlardaki ikincil fazların varlığını gösterebilir. Gözeneklerin, boşlukların, kusurların ve ikincil fazların varlığı mikroyapı dâhil kusurlara yol açar. Meydana gelen ikincil fazlar ince filmi kristallendirmek için kullanılan ısı işlemler boyunca zerre yüzeylerini kaplar ve zerre sınırlarında yüzey yüklerine yol açar. Çünkü zerre sınırları kusurlar ve safsızlıklar için düşük potansiyel enerji bölgeleri sağlayabilir [15]. Sol-jel spin kaplama üretim tekniğinin olağan süreçleri olan sıcak tablada kurutma ve 750°C'de kristallenme için tavlama sonrası SBT ince filmlerin yüzey morfolojisinin pürüzlülüğünden dolayı düşük gerilim altında bile film profil kalınlığının belirgin farklılık göstermesiyle üst ve alt elektrotlar arası mesafenin ciddi bir şekilde azalmasına bağlı olarak oluşabilecek yüksek elektrik alanından dolayı elektriksel karakterizasyon sürecinde geri dönüşümsüz elektriksel (dielektrik) bozunmaya (yanmaya) yol açacaktır.

İnce filmin mikroyapısındaki bu tür olumsuzluklar P-V, J-E, C-V gibi elektriksel özellikleri olumsuz şekilde etkileyebilmektedir. J-E karakteristiğine bağlı olarak kaçak akım yoğunluğunun belirli elektriksel alan altındaki değerinin tespit edilmesinde ferroelektrik kaygıt teknolojilerinde cihazların performansı ve mühendislik açısından güvenilirliğinin tespiti açısından oldukça önemli bir gereksinimdir. Temelde yüksek kaçak akımının ferroelektrik özellikleri ve ayrıca bilgi saklama potansiyelini yok ettiğinden dolayı minimize edilmesi gerekli olan bir olumsuzluktur. Ayrıca cihazların kullanımı esnasında aşırı güç kaybı ve ısınma gibi performansında birtakım olumsuzluklara yol açtığından dolayı mevcut uygulamalarda kaçak akımın mümkün olduğu kadar az olması arzu edilen bir durumdur [16]. Bunun yanı sıra dijital belleklerde elektriksel yükler şeklinde depolanan bilgiler kaçak akımın çok büyük olması halinde bilgilerin silinmesine ve yok olmasına neden olmaktadır. Elektriksel kutuplanmayla kodlanan bilginin mümkün olduğunca uzun süre saklanabilmesi için ferroelektrik kapasitör veya tek transistörlü (Ferroelektrik Alan Etkili Transistör (FeFET) 1T-tipli) FeRAM'lerde kullanılan ferroelektrik ince filmin yalıtkanlık özelliği oldukça yüksek olmalıdır. Başka bir ifade ile kaçak akımın minimize edilmesi

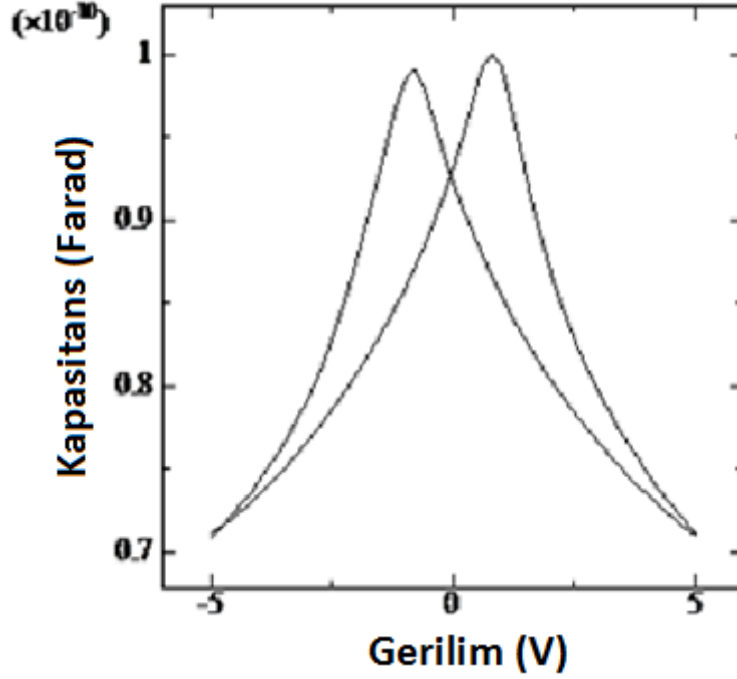
gereklidir. Ferroelektrik ince filmlerde kaçak akım kaynağı olarak oksijen boşlukları difüzyonu, boşluk yükü sınırlı emisyon, Poole-Frenkel emisyonu, Schottky emisyonu, tünelleme gibi iletim mekanizmalarına ilaveten elektrotların türü, ince filmin kompozisyon bütünlüğü ve mikroyapının da dahil olduğu değişik mekanizmalar önerilmiştir [17]. Yapısal ve kimyasal bozukluklar (bizmut/oksijen boşlukları, yapısal çarpıklıklar, zerre sınırları, film/elektrot ve ferroelektrik film-yalıtkan tabaka arayüzeyleri) yasak bant aralıklarında yerleşmiş elektronik durumlara yol açabilmektedir [18]. Ferroelektrik ince filmlerde bu yapısal ve kimyasal bozukluklar serbest yük taşıyıcıları, kristal kusurları ve safsızlıkları tuzaklayarak yüklü hale gelebilmektedir. Elektriksel olarak aktif hale gelen bu yüklü kusurlar yüksek kaçak akıma yol açmaktadır. Şekil 3 akım yoğunluğu-elektriksel alan (J-E) değişimini göstermektedir.



Şekil 1. SBT ferroelektrik ince filmin elektriksel alana bağlı kaçak akım yoğunluğu değişimi.

Düşük elektriksel alan bölgesinde (0-10 kV/cm) kaçak akım yoğunluğu ani şekilde artmaktadır. Uygulanan elektriksel alanın artırılmasıyla (10-100 kV/cm) zerre sınırlarında tuzaklanan yapısal ve kimyasal kusurların (iyonlar ve elektronlar) kaçak akıma katkı sağlamaları beklenir. Çünkü yüksek elektriksel alan bölgelerinde elektronlar tuzakların dışına çıkarak kaçak akımda çok büyük bir artışa sebep olmaktadır [19]. Bundan dolayı uygulanan elektriksel alan artırılmaya devam edildikçe (100-200 kV/cm) kaçak akımdaki artışın da devam etmesi beklenir. İnce film/elektrot arayüzeylerinin pürüzlü morfolojisi, olası malzeme kusurlarının varlığı ve ince filmin mikroyapısının mikroelektronik cihazların çalışma koşullarını ve verimini olumsuz bir şekilde etkilemektedir. Dolayısıyla gözlenen yüksek kaçak akım kristallenmedeki farklılıklar nedeniyle zerre boyutundaki ve yüzey mikroyapısındaki farklılıklara atfedilebilir [20]. Ferroelektrik ince filmdeki elektriksel karakterizasyon sürecinde düşük alanlarda meydana gelen kaçak akımı yüzey üzerinde kritik kusurlar gibi davranan gözenekler ve boşlukların yüksek seviyesine de bağlanabilir [21]. Kaçak akım davranışı ince filmin yüzey pürüzlülüğüne önemli ölçüde bağlıdır ve artan film pürüzlülüğü ile artar. Pürüzlü yüzeyler ince film/elektrot arayüzeyinde tersinim (inversion) tabakası üzerinde kuvvetli bir etkiye sahip olduğundan dolayı elektronik enerji seviyelerinin yer değiştirmesi beklenir. Bu durum cihazın işlevini değiştirebilir. Pürüzlülüğün sebep olduğu film yüzeyindeki yükselip alçalmalar nedeniyle film kalınlığı değişimi yerel elektriksel alanda değişimlere sebep olabilir. Belli bir gerilim yüzeyi pürüzlü bir ince film kapasitöre uygulandığında elektriksel alan zerreler arası derin dalgalanmalar arasındaki çukurlarda daha yüksek olacaktır. Bunun sonucu olarak elektriksel yüklere daha yüksek kuvvet uygulanarak ivmelenmeleri sağlanacak ve nihayetinde de daha yüksek kaçak akım yoğunluğu ölçülecektir [22]. Bu durum alt ve üst elektrotlar arasındaki malzeme, kristal yapı, yüzey morfolojisi ve mikroyapı gibi başta gelen farklılıktan kaynaklanmaktadır.

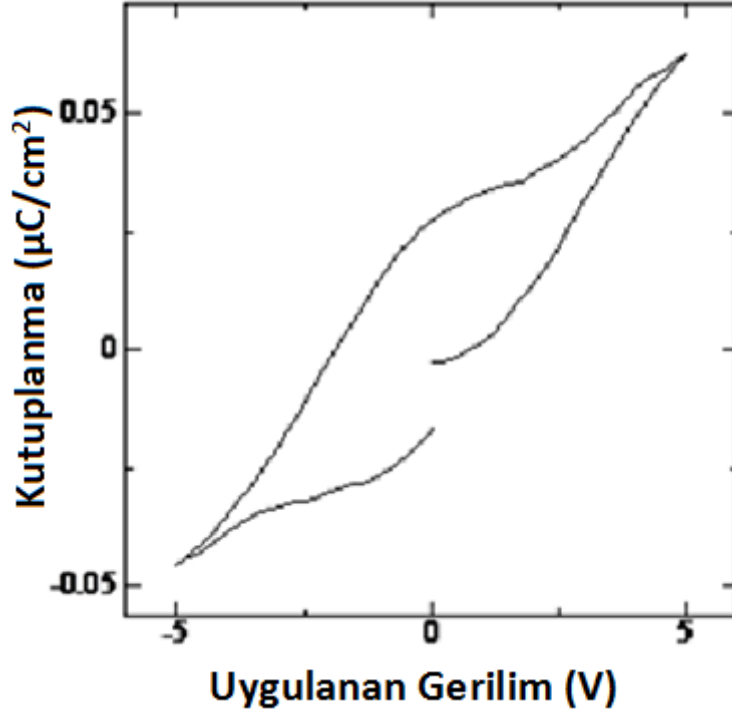
Kapasitans ölçümü göz önüne alınarak kapasitansın maksimum değer anahtarlanabilir kutuplanmanın olduğu zorlama gerilim (V_C) değerine bağlıdır ve kendiliğinden kutuplanma anahtarlanmasının yüksek olduğu yerde gözlemlenebilir [23]. Şekil 4 de görüldüğü gibi SBT ince filmin C-V eğrisi tam simetrik olmayan yaklaşık simetrik kelebek tipi bir çevrim değişimi sergilemektedir.



Şekil 2.SBT ferroelektrik ince filmkapasitansının gerilime bağlı değişimi.

Bunun nedeni alt ve üst elektrodun aynı malzeme olsa da ince film üretim sürecinde değişik ısıl süreçlerden kaynaklanan arayüzmikroyapının farklılığından ve mikroyapıdaki olumsuzluklardan kaynaklı olmasıdır. Dolayısıyla bir yönde zorlayıcı voltaj değerindeki meydana gelen farklılıklardan kaynaklanmaktadır. SBT gibi bizmut tabaka yapılı ferroelektrikler anizotropik olduklarından dolayı dielektrik özellikleri domain duvarı ve hareketini önemli ölçüde etkileyen zerre boyutu, kristal yapı ve yönelimi ile yakından ilişkilidir [24]. Küçük zerre boyutlarına sahip ince filmlerde domain duvarlarında daha çok sabitleme etkisi meydana gelmektedir. Domain duvarındaki sabitlemeden dolayı anahtarlanma hızı azalacaktır ve bu durum dielektrik sabitini düşürecektir. C-V ölçümüne göre hesaplanan dielektrik sabiti değeri (ϵ_r) 90'dır. Hâlbuki bu değer diğer çalışmalarda 190 civarındadır [25]. Bundan dolayı büyük bir dielektrik sabiti iyi kristalize olan büyük zerrelili SBT ince filmlerde beklenir. Zerre boyutundaki artış dielektrik sabitini artırır ve domain duvarı hareketini daha kolay yapar [26]. C-V eğrisindeki asimetri sentez ve tavlama koşullarına bağlı ve diğer parametrelerden etkilenen zerre boyutundaki farklılıklara da atfedilebilir. Bundan başka film/elektrot arayüzündeki yüzey pürüzlülüğü gibi domainlerin dönmesini engelleyen ekstra durumlar meydana gelebilir. Dielektrik filmdeki küçük gözenekler (pinholes) gibi kusurlar ve metal/dielektrik arayüzünde meydana gelen pürüzlülükler yalıtkan malzemenin dielektrik sabitini etkileyen kapasitör alanı içinde elektrik alan özelliklerini değiştirebilir [27]. Dolayısıyla dielektrik sabiti sentez yöntemi, tavlama süreci, mikroyapı, boşluklar, kusurlar, domain duvarları ve benzeri çeşitli faktörlere bağlı olduğu sonucuna varılır.

Ferroelektrik ince filmin hafıza aralığı hakkında bilgi veren histerise eğrisi zorlayıcı elektriksel alan (E_C), doyum polarizasyonu (P_S) ve kalıcı kutuplanma (P_R) gibi ferroelektrik parametreleri hakkında bilgi verir. Şekil 5 SBT ince filmin kutuplanma-elektrik alan (P-E) histerise döngüsünü göstermektedir. Buradan görüldüğü gibi yukarıda bahsedilen olumsuz mikroyapı ve kristal yapıdan dolayı yüksek polarizasyonlu ve doyuma ulaşmış iyi bir P-V eğrisi elde edilmediği gözükmektedir.



Şekil 3.SBT ferroelektrik ince filmin P-V histerise eğrisi.

SBT ferroelektrik ince filmin bu şekilde P-V ferroelektrik davranışı zerrelere boyutu ve şekliyle yakından ilişkilidir. Bundan dolayı zayıf kristallenmiş zayıf ferroelektriklik ve buna bağlı olarak çok düşük polarizasyona neden olması beklenir. Bu nedenle polikristal ferroelektrik ince filmlerde zerre boyutu ve domain yapısı elektriksel özellikleri belirleyen etkin faktörler arasında yer almaktadırlar. İyi kristalleşmiş olmayan ufak zerreler zayıf ferroelektrik özellik sergiler. Kritik zerre boyutu (80 nm) nin altındaki ufak zerreler genellikle tek bir domain yapısı sergileme eğilimindedir. Tek domaine yakın boyutlara sahip zerreler bir dış alan altında çok kararlıdır ve numunelerde domain çekirdeklenmesi zordur. Bu nedenle küçük bir kalıcı kutuplanma olduğunda ufak zerrelili filmlerde beklenir [28]. Diğer bir deyişle çoklu domainlerin baskın olduğu büyük zerreli film büyük kalıcı kutuplanmaya yol açan anahtarlanmayı daha kolay yapar. Bundan dolayı büyük zerre boyutlu SBT ince filmler daha iyi ferroelektrik özellikler gösterirler. Kalıcı kutuplanma değerinin SBT ince filmlerin kristalleşme kalitesine, zerre boyutuna ve biçimine büyük ölçüde bağlı olmaktadır. Ferroelektrik özellikler (kalıcı kutuplanma, doyum polarizasyonu ve zorlayıcı voltaj veya zorlayıcı elektriksel alan) domain yapısı, domain çekirdeklenmesi ve domain hareketliliği gibi özellikler tarafından etkilenir. Ferroelektrik anahtarlanma sırasında hareketli yükler ve yük kusurları uygulanan elektriksel alanın etkisinden dolayı domain sınırlarında birikebilir. Yük kusurları domainlerin belli bir yönünü kilitleyerek domain yönelimlerini engeller ve böylece domain duvarlarının hareketini zorlaştırır. Dolayısıyla bu sabitleme ferroelektrik histerise eğrisinin zorlayıcı alan değerini artırır ve ferroelektrik kutuplanmanın miktarını azaltır [29]. Özetlemek gerekirse SBT ferroelektrik ince film numunenin zayıf elektriksel davranışı zayıf kristallenme, zerrelere boyut ve şekli, yüzey pürüzlülüğü, gözenekliliği, kusurların yüksek seviyesi, zerre sınırları arasındaki amorf fazın varlığı ve film/elektrot arayüzünün zayıf kalitesi ile yakından ilişkilidir.

4. Tartışma ve Sonuç

Sol-jel spin kaplama yöntemiyle üretilmiş olan bizmut tabaka yapılı bir ferroelektrik olan SBT ince filmin ölçülmüş elektriksel özellikleri (P-V kutuplanma, C-V kapasitans, J-E kaçak akım) ve AFM le taranmış yüzey morfolojisinin mikroyapısı analiz edilerek mikroyapı, ferroelektrik ve elektriksel özellikler arası ilişki araştırılmıştır. İnce filmin yüzey morfolojisi AFM den, kristallenme kalitesi XRD den ve elektriksel ölçümler (J-E, C-V, P-V) aracılığıyla incelenmiştir. XRD kırınım deseninde genişleyen pikler ufak zerre boyutunun varlığına atfedilmiştir. AFM mikro-görüntüsünden iki şekilli zerre boyutu ile homojen olmayan bir mikroyapının olduğu anlaşılmıştır. İnce filmin kalıcı kutuplanma değerinin zerrelere boyutu, şekli, sınırları ve filmin kristallenme kalitesiyle yakından ilişkili olduğu görülmüştür. SBT ince filmin C-V eğrisi tam simetrik olmayan bir davranış sergilemiştir. Bu bağlamda P-V histerise eğrisindeki zayıf ferroelektrik özellikler zayıf kristallenme, zerre boyutundaki farklılıklara, gözenekliliğe ve yüksek kaçak akıma bağlanmıştır. Düşük alanlarda kaçak akımdaki ani artış büyük ve küçük farklı boyut ve şekillerdeki zerrelere kaynaklanan yüzey pürüzlülüğü ve fazla miktardaki

gözeneklilik ile ilişkilendirilmiştir. İnce filmlerin kristallenme kalitesinin kullanılan ısıl işlem sürecine bağlı olarak zerrelerin boyutunda ve şeklinde farklılıklar olduğu görülmüştür. Yüksek yüzey pürüzlülüğünferroelektrik malzemelerin kutuplanma, kapasitans ve kaçak akımgibi elektriksel özelliklerini olumsuz yönde etkilediği ortaya konulmuştur.Dolayısıyla bunlara dayanarak özellikle bellek uygulamalarında uzun vadede bilgi derleme ve cihaz güvenilirliği sağlamak için ince filmin dielektrik ve yalıtkanlık özellikleriyle ilişkili olan ferroelektrik kristalin özgün kristal yapısı, mikroyapısı, arayüzey ve yüzey morfolojinin iyi belirlenmesi gerektiği vurgulanmıştır.Bu kapsamda ferroelektrik ince film ferroelektrik olmayan diğer ikincil fazların olmadığı tek fazlı ve mümkün olduğunca homojen zerre yapısına sahip olmalıdır.Genel olarak ferroelektrik ince filmlerin,bizmut tabaka yapılı ferroelektriklerin ve özel olarak da SBTnin iyi elektriksel özellikler sergileyebilmesi için iyi derece kristallenmesi, mikrokırıklar ve diğer ölümcül yapısal kusurların olmaması, film yüzey ve film-elektrot arayüzeylerinin mümkün olduğunca pürüzsüz olması gerektiği anlaşılmıştır .Ayrıca elektronik ve diğer yapısal kusurlardan kaynaklanabilecek hareketli serbest yüklerin olmaması yapılan ölçüm sonuçlarının yorumlanmasıyla ortaya konulmuştur. Bütün bu özellikler bu tür ferroelektrik ince film malzemeler için gerekli kimyasal sentezleme, alttaş ve elektrot malzemeleri, üretim sürecindeki ısıl uygulamalar vetümüyü temiz oda koşullarındaki şartların iyi takip edilmesi ve geliştirilmesiyle elde edilebilecektir.

Sonuç olarak bu çalışma ile literatüre özellikle SBT ve diğer ferroelektrik malzemelerin transistör ve kapasitör gibi değişik katmanlı aygıt yapıları için bilimsel katkı ince film ve elektrot üretimi özelinde aktif ince filmin kristallenme, zerre sınırları, kristal kusurlar, safsızlık fazları, gözeneklilik ve yüzey pürüzlülüğü gibi mikroyapısal kusurların ferroelektrik ve elektriksel özellikleri kritik şekilde etkileyen üretime dayalı faktörler olduğunun somut bir örnekle açıkça ve detaylı bir şekilde vurgulanmasıdır. Özellikle bellek uygulaması ve diğer olası elektronik aygıtlarda üretim aşamasının her kademesinde öncül mikroyapı analizinin yerinde (in situ) xrd ve buna entegre elementel analiz EDS (EDX) imkanları ile yapıyı istenilen tek fazlı kristal yapı oluşumu ve stokiometri açısından bilgi sağlayacaktır. Elektronik aygıtlar değişik tabakalardan oluştuğundan dolayı süreçlerde ısıl tavlamalara ihtiyaç olduğundan dolayı sonrasında özellikle kristal yapıda oluşabilecek sorunlar yerinde tespit edilebilecektir. Bu çalışma bu tür olası yapısal sorunların aygıt üretim süreçleri olan alttaş üzerine ince film üretimi ve elektrotlama da karşılaşılabilecek mikro yapı bozukluklarının elektriksel ve ferroelektrik özelliklere olan olumsuz tesirlerini yerli yerinde bir örnekle ortaya koymakla literatüre ilgili elektronik aygıtlarda in situ karakterizasyonun önemine katkı sağlamıştır.

Bütün bu araştırmalardan edinilen tecrübeye dayanarak ve yukarıda ki tartışmalar bağlamında ileri çalışmalarda sol-jel gibi kimyasal depolama üretim yöntemlerine alternatif olarak pulslu lazer depolama (PLD) ve saçtırma gibi fiziksel depolama yöntemleri ile stokiometrik sapmalardan uzak elementel bileşen kompozisyon sağlandığı ve homojen kristal yapının oluşumu yanında üretime dayalı kimyasal kirlilikten ve fiziksel kusurlardan irak iyi kalitede arayüzeyle sahip ince film ve aygıt üretimi hedeflenmektedir.

Tesekkür

Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi 2013/4-25M nolu BAP projesi ile kısmen desteklenmiştir.

Kaynakça

- [1]Wazalwar, A. N. (2021). Review of Applications of FerroelectricNanoparticles in MaterialsTechnology. Journal of Advanced ScientificResearch, 12 (2).
- [2] Ishiwara, H. 2000. CurrentStatusandProspects of FET-TypeFerroelectricMemories, FED Journal, 11 (2000), 27-40.
- [3]Paz de Araujo, C. A.,Cuchiaro, J. D., McMillan, L. D., Scott, M. C., Scott, J. F. 1995. FatigueFreeFerroelectric Capacitorswith Platinum Electrodes, Nature, 374 (1995), 627- 629.
- [4] Kim, S.K.,Miyayama, M., Yanagida, M. 1994. ElectricalAnisotropy of BaBi₄Ti₄O₁₅SingleCrystal, Journal of theCeramicSociety of Japan, 102 (1994), 722-726.
- [5] Sahu, R.,Swain, S., Mahapatra, A., Negi, R. R., Samanta, B., Nanda, D., & Kumar, P. (2020). Microwave-Assisted High-EnergyBallMillingSynthesis of SBT Nano-Ceramics. IntegratedFerroelectrics, 205 (1), 177-185.
- [6] Bozgeyik, M. S. 2018. BariumSilicateModifiedStrontiumBismuthTantalateFerroelectricThinFilms, ChineseJournal of Physics, 56 (2018), 40-45.

- [7] Hsu, F. Y., Leu, C. C., Chien, C. H., Hu, C. T. 2006. Influence of Ta Content on the Physical Properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Ferroelectric Thin Films, *Material Research Society*, 21 (2006), 3124-3133.
- [8] Hu, G. D., Wilson, I. H., Xu, J. B., Li, C. P., Wong, S. P. 2000. Low Temperature Preparation and Characterization of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Thin Films on (100) Oriented LaNiO_3 Electrodes, *Applied Physics Letters*, 76 (2000), 1758.
- [9] Aizawa, K. (2021, February). Photoluminescent Spectrum Changes Associated With Remanent Polarization Degradation in Sub-100-nm-thick europium-doped Strontium Bismuth Tantalate Red-phosphor Thin Films. In 2021 International Symposium on Electrical, Electronics and Information Engineering (pp. 330-334).
- [10] Bozgeyik, M. S. (2019). Investigating structural features of Ba and Zr co-substituted strontium bismuth tantalate thin films. *Bulletin of Materials Science*, 42(2), 1-9.
- [11] Takahashi, M., & Sakai, S. (2021). Area-Scalable 109-Cycle-High-Endurance FeFET of Strontium Bismuth Tantalate Using a Dummy-Gate Process. *Nanomaterials*, 11(1), 101.
- [12] Chou, H. Y., Chen, T. M., Tseng, T. Y. 2003. Electrical and Dielectric Properties of Low-Temperature Crystallized $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.6}\text{Ta}_2\text{O}_{9+x}$ Thin Films on Ir/SiO₂/Si Substrates, *Materials Chemistry and Physics*, 82 (2003), 826-830.
- [13] Li, A., Wu, D., Ling, H., Yu, T., Wang, M., Yin, X., Liu, Z., Ming, N. 2000. Effect of Excess Bismuth on the Microstructure and Electrical Properties of Strontium Bismuth Tantalate (SBT) Thin Films, *Thin Solid Films*, 375 (2000), 215-219.
- [14] Li, A., Wu, D., Ling, H., Yu, T., Yin, X. Y., Liu, Z., Ming, N. 2000. Effect of Processing on the Characteristics of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Films Prepared by Metal Organic Decomposition, *Journal of Applied Physics*, 88 (2000), 1035-1041.
- [15] Zhu, X., Zhu, T., Ming, N. 2001. Microstructure of Grain Boundaries in (001) Oriented Strontium Bismuth Tantalate Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition, *Applied Physics*, 72 (2001), 503-507.
- [16] Zubko, P., Jung, D. J., Scott, J. F. 2006. Electrical Characterization of $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ Capacitors, *Journal of Applied Physics*, 100 (2006), 114113-1.
- [17] Simões, A. Z., Ramírez, M. A., Longo, E., Varela, J. A. 2008. Leakage Current Behavior of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ferroelectric Thin Films Deposited on Different Bottom Electrodes, *Materials Chemistry and Physics*, 107 (2008), 72-76.
- [18] Hu, H., Krupanidhi, S. B., 1994. Current Voltage Characteristic of Ultrafine Grained Ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ Thin Films, *Material Research Society* 9 (1994), 1484-1498.
- [19] Young, C., Young, K., Gon, H., Jinsa, K., Choon-Nam, C., Chung-Hyeok, K. 2008. The International Conference On Electrical Engineering, July 6-10, Japan, No. P.119.
- [20] Sahu, R., & Kumar, P. (2020). Microstructural, dielectric and ferroelectric properties of $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.15}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ceramic synthesized by microwave processing technique. *Phase Transitions*, 93(1), 91-99.
- [21] Celinska, J., Joshi, V., Narayan, S., McMillan, L., Paz de Araujo, C. 2003. Effect of Scaling the Film Thickness on the Ferroelectric Properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Ultra Thin Films. *Applied Physics Letters*, 82 (2003), 3937-3939.
- [22] Pintile, L., Vrejoiu, I., Hesse, D., Lerhun, G., Alexe, M. 2007. Ferroelectric Polarization Leakage Current Relation in High Quality Epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ Film, *Physical Review*, B 75 (2007), 104103.
- [23] Simões, A. Z., Ries, A., Stojanovic, B. D., Biasotto, G., Longo, E., Varela, J. A. 2007. Electrical Properties of Lanthanum Doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films Annealed in Different Atmospheres, *Ceramics International*, 33 (2007), 1535-1541.
- [24] Bozgeyik, M. S., Jeffrey, S. C., Ishiwara, H., Shinozaki, K. 2009. Ferroelectric Properties of BaZrO_3 Doped $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_9$ Thin Films, *Japanese Journal of Applied Physics*, 49(2009), 061403-1.

- [25] Bozgeyik, M.S., Jeffrey, S. C., Ishiwara, H., Shinozaki, K. 2009. Effect of Ba and Zr Doping in $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_9$ Thin Films, *Materials Science and Engineering B*, 161 (2009), 130–133.
- [26] Chen, T.M., Chou, H. Y., Tseng, T. Y. 2003. Electrical and Dielectric Properties of Low Temperature Crystallized $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.6}\text{Ta}_2\text{O}_{9+x}$ Thin Films on Ir/SiO₂/Si Substrates, 82 (2003), 826-830.
- [27] Zhao, Y. P., Wang, G. C., Lu, T. M., Palasantzas, G., Hosson, M. D. 1999. Surface Roughness Effect on Capacitance and Leakage Current of an Insulating Film, *Physical Review B*, 60 (1999), 9157-9163.
- [28] Yang, J. K., Kim, W. S., Park, H. H. 2001. Effect of Grain Size of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ Sol-jel Driven Thin Films on the Ferroelectric Properties, *Applied Surface Science*, 544 (2001), 544-548.
- [29] Leu, C. C., Chen, C. Y., Chien, C. H., Chang, M. N., Hsu, F. Y., Hu, C. T. 2003. Domain Structure Study of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Ferroelectric Thin Films by Scanning Capacitance Microscopy, *Applied Physics Letters*, 83 (2003), 3493-3495.