การสังเคราะห์และศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง ฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมด้วยกระบวนการโซล-เจล

นางสาวกรวิภา มากบุญ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ปีการศึกษา 2564

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LANTHANUM-DOPED HAFNIUM OXIDE THIN FILMS BY SOL-GEL PROCESS

KORNWIPHA MAKBUN

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master of Engineering in Materials Engineering
Suranaree University of Technology
Academic Year 2021

การสังเคราะห์และศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมด้วยกระบวนการโซล-เจล

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

(ดร.พัฒนพงศ์ จันทร์พวง)
ประธานกรรมการ

(รศ. ดร.สุกานดา เจียรศิริสมบูรณ์)
กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)

(รศ. ดร.สุดเขตต์ พจน์ประไพ)
กรรมการ

(รศ. ดร.ฉัตรชัย โชติษฐยางกูร)
รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและประกันคุณภาพ

(รศ. ดร.พรศิริ จงกล)
คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

กรวิภา มากบุญ : การสังเคราะห์และศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมด้วยกระบวนการโซล-เจล (SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LANTHANUM-DOPED HAFNIUM OXIDE THIN FILMS BY SOL-GEL PROCESS) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.สุกานดา เจียรศิริสมบูรณ์, 114 หน้า.

คำสำคัญ: ฮาฟเนียมออกไซด์ / ฟิล์มบาง

ปัจจุบันวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริก ถูกนำมาใช้งานอย่างแพร่หลายในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น เซนเซอร์ ตัวขับเร้า และหน่วยความจำ เป็นต้น ฮาฟเนียมออกไซด์เป็นตัวเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากเป็นสารออกไซด์ที่มีโครงสร้างออกไซด์ทวิภาคอย่างง่าย (โครงสร้างแบบฟลูออไรต์) แต่สามารถแสดงคุณสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกได้ เมื่อเจือด้วยธาตุบางชนิดได้แก่ ซิลิคอน อะลูมิเนียม เซอร์โคเนียม แลนทานัม เป็นต้น และที่สำคัญคือเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาการเตรียมฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม ตามสูตร $xLa:HfO_2$ เมื่อ x = 0.0 0.2 0.4 0.5 0.6 และ 0.8 ด้วยวิธีโซลเจล เคลือบเจลลงบนผิวของวัสดุรองรับด้วยเทคนิคปั่นหมุนเคลือบ จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศปกติ เพื่อให้ได้ฟิล์มบาง ศึกษาลักษณะทางกายภาพ เฟสองค์ประกอบ โครงสร้างจุลภาค และผลการเจือแลนทานัมต่อสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ ในการศึกษาใช้วัสดุไทเทเนียม/แพลตินัมเป็นชั้นอิเล็กโทรด ซึ่งเตรียมอิเล็กโทรดด้วยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง จากผลการศึกษาพบว่าฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมที่เตรียมด้วยเทคนิคโซลเจลประสบความสำเร็จ จากการวิเคราะห์เฟสของฟิล์มบางด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าฟิลม์บางฮาฟเนียมออกไซด์เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากโมโนคลินิกไปเป็นออโธรอมบิกเมื่อถูกเจือด้วยแลนทานัมในปริมาณที่เพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตามจากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าปริมาณสารเจือแลนทานัมไม่มีผลที่เป็นนัยสำคัญต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ โดยในทุกสูตรที่ทำการศึกษาฟิล์มบางที่ได้มีลักษณะผิวเรียบ มีการกระจายตัวของอนุภาคเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอทั่วทั้งฟิล์ม และผลของสารเจือแลนทานัมต่อสมบัติเฟร์โรอิแล็กทริกของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ พบว่าปริมาณสารเจือแลนทานัมที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าโพลาไรเซชันของฟิล์มบางมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งการเติมสารเจือแลนทานัมทำให้โครงสร้างเฟสของฮาฟเนียมออกไซด์เกิดการเปลี่ยนแปลงจากโมโนคลินิกไปเป็นออโธรอมบิก จากการศึกษาพบว่าโครงสร้างแบบออโธรอมบิกเป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้ฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์แสดงสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกออกมาได้

สาขาวิชา วิศวกรรมวัสดุ ลายมือชื่อนักศึกษา กรวิภา มากบุญ

ปีการศึกษา 2564 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

KORNWIPHA MAKBUN : SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LANTHANUM-DOPED HAFNIUM OXIDE THIN FILMS BY SOL-GEL PEOCESS. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. SUKANDA JIANSIRISOMBOON, Ph.D., 114 PP.

Keywords: Hafnium oxide / Thin film

Currently, ferroelectric materials are widely used in electronic devices such as sensor actuator and memory. Hafnium oxide has become an attractive candidate because it is a simple binary oxide (fluorite structure), but exhibits ferroelectric properties when doped with some elements, such as silicon aluminum zirconium and lanthanum. Most importantly, it is environmentally friendly. Therefore, this research focuses on the preparation of lanthanum-doped hafnium oxide thin films. Prepare the lanthanum (xLa:HfO_2) doped hafnium oxide thin films with x equals 0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, and 0.8 by sol-gel methods. The gels were coated onto silicon wafers by a reactive spin coating and annealed to produce thin films at 600 °C for 3 hours in air to form thin films. Study of physical characteristics, phase formation, microstructure and ferroelectric properties of hafnium oxide thin films. In the study, titanium/platinum was used as the electrode, prepared by DC magnetron sputtering method. The results showed that the lanthanum-doped hafnium oxide thin films prepared by the sol-gel technique were successful. XRD patterns showed that phase changes from monoclinic to orthorhombic occurred when the amount of La was increased. However, SEM results showed that lanthanum dopants had no significant effect on the microstructure of hafnium oxide thin films. Morphology results showed that dense films were found in all samples that appeared as small particles, uniformly distributed particles were observed on the film surface and the effect of lanthanum dopants on ferroelectric properties of hafnium oxide thin films from electrical testing. It was found that the increased amount of lanthanum doped resulted in an increase in the polarization value of the thin films. Lanthanum doping causes the hafnium oxide phase structure to change from monoclinic to orthorhombic. The study revealed that the orthorhombic

structure is an important factor in allowing hafnium oxide thin films to exhibit ferroelectric properties.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

School of Material Engineering

Academic 2021

Student' s Signature

Advisor' s Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี เนื่องจากได้รับความช่วยเหลืออย่างดียิ่ง ทั้งทางด้านวิชาการและด้านการดำเนินงานวิจัย จากบุคคลทุกท่าน ดังต่อไปนี้

รองศาสตราจารย์ ดร.สุกานดา เจียรศิริสมบูรณ์ อาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้โอกาสทางการศึกษา ให้คำแนะนำปรึกษาในการทำงานวิจัยมาโดยตลอด รวมทั้งช่วยตรวจทาน และแก้ไขวิทยานิพนธ์เล่มนี้จนเสร็จสมบูรณ์

รองศาสตราจารย์ ดร.สุดเขตต์ พจน์ประไพ ที่กรุณาให้ความรู้และคำปรึกษา รวมทั้งคณาจารย์สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีทุกท่าน ที่กรุณาให้คำปรึกษาและเป็นกำลังใจให้ผู้วิจัยมาโดยตลอด

ดร.พัฒนพงศ์ จันทร์พวง และคุณพิมพ์ชนก เหลือสูงเนินที่กรุณาให้การแนะนำ คำปรึกษาระหว่างดำเนินงานวิจัยนี้ รวมไปถึงนักวิจัย และเจ้าหน้าที่ประจำสถานีทดลองที่ 6 สถาบันจิวัยแสงซินโครตรอนทุกท่าน ที่ให้การช่วยเหลือในการทำวิจัย

ดร.สุภารัตน์ ทองเพ็ง ที่ได้ถ่ายทอดความรู้ ประสบการณ์ ให้คำแนะนำมากมาย รวมไปถึงยังให้การช่วยเหลือ เอื้อเฟื้อ และมีไมตรีจิตอันดีเสมอตลอดระยะเวลาการทำวิจัย

คุณพันทิพา นำสว่างรุ่งเรือง ที่ได้ให้ความช่วยเหลือ ประสานงานทางด้านเอกสารตลอดระยะเวลาที่ศึกษา

ขอขอบคุณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่สนับสนุนทางด้านทุนการศึกษา และเปิดโอกาสในการเข้าศึกษาและดำเนินงานวิจัยในครั้งนี้

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ที่ให้โอกาสทางการศึกษา และคอยเป็นกำลังใจให้การค้นคว้าสำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี รวมทั้งขอบคุณพี่น้องบัณฑิตศึกษาทุกท่านที่คอยสนันสนุน และให้กำลังใจมาโดยตลอด จนกระทั่งวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จ ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งเป็นอย่างยิ่ง จึงขอขอบพระคุณทุกท่านเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้ด้วย

กรวิภา มากบุญ

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย)..... ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ)..... ข
กิตติกรรมประกาศ..... ง
สารบัญ..... จ
สารบัญตาราง..... ซ
สารบัญรูป..... ญ

บทที่

1 บทนำ..... 1
1.1 ความเป็นมา และความสำคัญของปัญหา..... 1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย..... 2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย..... 3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย..... 3
2 ปริทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... 4
2.1 เฟร์โรอิเล็กทริก..... 4
2.1.1 การค้นพบวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริก..... 4
2.1.2 คุณลักษณะของวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริก..... 5
2.1.3 วงวนโพลาไรเซชันฮีสเทอรีซีส..... 5
2.1.4 การวัดวงวนโพลาไรเซชันฮีสเทอรีซีส..... 6
2.2 สมบัติไดอิเล็กทริก..... 8
2.3 ฮาฟเนียมออกไซด์..... 8
2.4 การเตรียมฟิล์มบาง..... 9
2.4.1 การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีโซล-เจล..... 9
2.4.2 การเคลือบฟิล์มบางด้วยไอระเหยความร้อน..... 11
2.4.3 การเคลือบฟิล์มบางแบบไอระเหยด้วยลำอิเล็กตรอน..... 12
2.4.4 การเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอริง..... 13

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.5 การวิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์มบาง 15
2.5.1 การวิเคราะห์เฟสองค์ประกอบด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (x-ray diffractometer; XRD) 15
2.5.2 การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) 16
2.5.3 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศ์แรงอะตอม (atomic force microscope; AFM) 17
2.6 การทบทวนเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 18
2.6.1 ผลการเติมสารเจือซิลิคอน (silicon; Si) 18
2.6.2 ผลการเติมสารเจือเซอร์โคเนียม (zirconium; Zr) 29
2.6.3 ผลการเติมสารเจือแลนทานัม (lanthanum; La) 20
2.6.4 ผลการเติมสารเจืออื่น ๆ 23
3 วิธีดำเนินการวิจัย 26
3.1 บทนำ 26
3.2 วิธีดำเนินงานวิจัย 27
3.2.1 การเตรียมสารตั้งต้น 29
3.2.2 การเตรียมวัสดุรองรับ 31
3.2.3 การสร้างชั้นอิเล็กโทรด 33
3.2.4 การเตรียมฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม 42
3.2.5 การวัดความหนาของฟิล์มบาง 45
3.2.6 การวัดความหยาบผิวของฟิล์มบาง 46
3.2.7 การวิเคราะห์เฟสองค์ประกอบของฟิล์มบาง 47
3.2.8 การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบาง 47
3.2.9 การทดสอบสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบาง 48

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูลและการอภิปรายผล 51
4.1 ผลการศึกษาลักษณะทางกายภาพของเจลและฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม 51
4.2 ผลการเตรียมฟิล์มไทเทเนียม/แพลทินัมอิเล็กโทรด 53
4.3 ผลการวัดความหนาของพื้นผิวฟิล์มบาง 57
4.4 ผลการวัดความหยาบของพื้นผิวฟิล์มบาง 60
4.5 ผลการศึกษาเฟสองค์ประกอบของฟิล์มบาง 63
4.6 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบาง 67
4.8 ผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของฟิล์มบาง 72
4.7 ผลการตรวจสอบสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบาง 75
5 สรุปและข้อเสนอแนะ 78
5.1 สรุปผลงานวิจัย 78
5.2 ข้อเสนอแนะ 80
รายการอ้างอิง 81
ภาคผนวก ก 85
ภาคผนวก ข 88
ประวัติผู้เขียน 112

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สารบัญตาราง

ตารางที่ **หน้า**

2.1 สมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยสารต่าง ๆ 24
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์เจลฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม 30
3.2 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์เจลฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม 30
3.3 สารเคมีที่ใช้ในการทำความสะอาดแผ่นซิลิคอน 31
3.4 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำความสะอาดแผ่นซิลิคอน 32
3.5 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมเคลือบฟิล์มบางด้วยไอระเหยความร้อน 35
3.6 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมเคลือบฟิล์มบางด้วยไอระเหยความร้อน 36
3.7 ส่วนประกอบของเครื่องเคลือบฟิล์มบางด้วยไอระเหยความร้อน thermal evaporator 37
3.8 ส่วนประกอบของเครื่องเคลือบฟิล์มแบบไอระเหยด้วยลำอิเล็กตรอน 39
3.9. สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมเคลือบฟิล์มบางแบบระเหยด้วยลำอิเล็กตรอน 39
3.10 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมเคลือบฟิล์มบางแบบระเหยด้วยลำอิเล็กตรอน 40
3.11 ส่วนประกอบของเครื่องเคลือบฟิล์มแบบดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง 41
3.12 เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มด้วยกระบวนการดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง 41
3.13 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการดเคลือบฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม 43
3.14 เงื่อนไขการเคลือบเจลฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมด้วยกระบวนการหมุนปั่นเคลือบ 44
4.1 ผลการวัดความหนาของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ 58
4.2 แสดงพื้นผิวของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์แต่ละชั้น 59
4.3 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมที่ศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแรงอะตอม 61
4.4 ผลการวัดความหยาบของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม 62
4.5 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม 69
4.6 ค่าคงที่ที่เกี่ยวข้องกับสมบัติเฟร์โรเล็กทริกที่วัดได้ของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมที่ไม่ผ่านการทำโพล 73
4.7 ค่าคงที่ที่เกี่ยวข้องกับสมบัติเฟร์โรเล็กทริกที่วัดได้ของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือ

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่ **หน้า**

ด้วยแลนทานัมที่ผ่านการทำโพล..... 76
4.8 ผลของความถี่ต่อค่าความจุไฟฟ้าและค่าการสูญสียไดอิเล็กทริกของฟิล์มบาง ฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม..... 78
ก.1 ผลของความถี่ต่อค่าความจุไฟฟ้า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญสียไดอิเล็กทริก ของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม..... 86

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สารบัญรูป

รูปที่ **หน้า**

2.1 วงวนโพลาไรเซชันฮีสเทอรีซิส 6
2.2 วงจร sawyer–tower 6
2.3 แผนภาพการจัดเครื่องมือสำหรับใช้วัดวงวนโพลาไรเซชันฮีสเทอรีซีสของฟิล์มบาง 7
2.4 โครงสร้างของฮาฟเนียมออกไซด์แบบ (ก) โมโนคลินิก (ข) เตตระโกนอล และ (ค) คิวบิก 9
2.5 กระบวนการโซล-เจล 10
2.6 ระบบการเคลือบฟิล์มบางด้วยไอระเหยความร้อน 11
2.7 ระบบการเคลือบฟิล์มบางแบบไอระเหยด้วยลำอิเล็กตรอน 12
2.8 ระบบสปัตเตอริง 13
2.9 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึก 15
2.10 แสดงส่วนประกอบและหลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด 17
2.11 แสดงส่วนประกอบและหลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม 18
2.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง (ก) ค่าโพลาไรเซชันคงค้างของฟิล์มบาง 12 และ 36 นาโนเมตร (ข) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของฟิล์มบาง 12 นาโนเมตร กับปริมาณสารเจือซิลิคอนของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ 19
2.13 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาไรเซชันและค่าสภาพยอมสัมพัทธ์กับสนามไฟฟ้าของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยเซอร์โคเนียม 20
2.14 ความสัมพันธ์ระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยสารต่าง ๆ 21
2.15 ความสัมพันธ์ระหว่างโพลาไรเซชันกับ (ก) สนามไฟฟ้า (ข) จำนวนรอบในการทดสอบความล้าของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม 2.1 เปอร์เซ็นต์โดยจำนวนอะตอม 22
2.16 ความสัมพันธ์ระหว่างโพลาไรเซชันกับ (ก) สนามไฟฟ้า (ข) จำนวนรอบในการทดสอบความล้าของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม 1 เปอร์เซ็นต์โดยจำนวนโมล 22

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่ **หน้า**

2.17 ความสัมพันธ์ระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมในปริมาณที่ต่างกัน ... 23
3.1 แบบร่างโครงสร้างแต่ละชั้นของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ ... 27
3.2 แผนภาพแสดงขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย ... 28
3.3 ขั้นตอนการเตรียมเจลฮาฟเนียมออกไซด์ ... 29
3.4 เจลฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล ... 31
3.5 นตอนการเตรียมวัสดุรองรับ ... 33
3.6 แสดงเครื่องทำความสะอาดด้วยพลาสมา ... 34
3.7 แสดงแผงควบคุมการทำงานของเครื่องทำความสะอาดผิวด้วยพลาสมา ... 35
3.8 เครื่องเคลือบฟิล์มบางด้วยไอระเหยความร้อน thermal evaporator ... 36
3.9 เครื่องเคลือบฟิล์มบางแบบไอระเหยด้วยลำอิเล็กตรอน ... 39
3.10 เครื่องเคลือบฟิล์มแบบดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง ... 41
3.11 สีของพลาสมาขณะเกิดการตกสะสมเคลือบด้วยกระบวนการดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง ... 42
3.12 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการดเคลือบฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมด้วยกระบวนการหมุนปั่นเคลือบ ... 43
3.13 เตรียมเจลฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมหยดลงบนชิ้นงาน ... 44
3.14 แผนภูมิการเผา ... 45
3.15 เครื่องวัดความหนาของพื้นผิวชิ้นงาน 3D optical surface profiler ... 45
3.16 ตัวอย่างข้อมูลความหนาของชิ้นงานที่วัดด้วย 3D optical surface profiler ... 46
3.17 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ... 46
3.18 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ ... 47
3.19 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ... 48
3.20 การติดชิ้นงานลงบนแท่นวางชิ้นงานสำหรับวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค ... 48
3.21 ชุดทดสอบสำหรับใช้วัดวงวนโพลไรเซชันฮีสเทอรีซีสของฟิล์มบาง ... 49
3.22 sample holder สำหรับชิ้นงานประเภทฟิล์มบาง ... 50
4.1 เจลบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซล-เจล ... 52

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่ **หน้า**

4.2 ฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ก่อนและหลังเผา..... 52
4.3 ฟิล์มที่ได้จากการเตรียมอิเล็กโทรดด้วยวิธีไอระเหยความร้อน (ก) การเกิดออกไซด์ของฟิล์มบางแพลตินัม 10 นาโนเมตรหลังเผา (ข) ทดสอบค่าทางไฟฟ้าของฟิล์มบางแพลตินัม 10 นาโนเมตรหลังเผา (ค) ฟิล์มบางแพลตินัม 100 นาโนเมตรหลังเผา (ง) ทดสอบค่าทางไฟฟ้าของฟิล์มบางแพลตินัม 100 นาโนเมตรหลังเผา..... 54
4.4 ฟิล์มอิเล็กโทรดที่ได้จากการเตรียมแบบระเหยด้วยลำอิเล็กตรอน (ก) ลักษณะของฟิล์มบางหลังเคลือบ (ข) ลักษณะของฟิล์มบางที่หดตัวหลุดร่อนหลังเคลือบ (ค) ลักษณะของฟิล์มบางที่หลุดร่อนหลังจากทดสอบการยึดเกาะผิวเบื้องต้นด้วยเทปกาว..... 55
4.5 ฟิล์มอิเล็กโทรดที่ได้จากการเตรียมด้วยการเคลือบฟิล์มจากกระบวนการดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง..... 56
4.6 ผลการวัดค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางไทเทเนียม/แพลทินัมอิเล็กโทรดด้วยวิธี four-point probe..... 57
4.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนรอบในการปั่นหมุนเคลือบกับความหนาของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์..... 58
4.8 ผลการวิเคราะห์เฟสองค์ประกอบของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม ช่วง 2θ ระหว่าง 25 ถึง 50 องศา..... 65
4.9 ผลการวิเคราะห์เฟสองค์ประกอบของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม ช่วง 2θ ระหว่าง 25 ถึง 35 องศา..... 66
4.10 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบของฟิล์ม (ก) ไทเทเนียม และ (ข) แพลตินัม อิเล็กโทรดด้วยเทคนิค-EDX..... 68
4.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง (ก) ค่าความจุไฟฟ้า และ (ข) ค่าคงที่ไดอิเล็กที่ความถี่ต่าง ๆ ของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม..... 73
4.12 แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ความถี่ต่าง ๆ ของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม..... 74
4.13 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ความถี่ 1.5 MHz ของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม..... 74

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่ **หน้า**

4.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าต่อสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมที่ไม่ผ่านการทำโพล..... 76
4.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าต่อสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมที่ผ่านการทำโพล..... 78

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมา และความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ถูกพัฒนาอย่างต่อเนื่องเพื่อให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น โดยการเพิ่มขีดความสามารถในการทำงานให้รวดเร็วยิ่งขึ้น สามารถเก็บข้อมูลได้มากขึ้น ใช้พลังงานน้อยลง การปรับขนาดอุปกรณ์ลง จึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจอย่างยิ่งในการพัฒนาดังกล่าวนี้ ในช่วงทศวรรษ 1970 และ 1980 นับเป็นจุดเริ่มต้นของฟิล์มทั้งแบบบางและหนาในสารเฟร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) และนอนเฟร์โรอิเล็กทริก (non-ferroelectric) และถือได้ว่ามีบทบาทสำคัญอย่างมากในทางวัสดุ ซึ่งนำมาสู่เทคโนโลยีทางด้านเลเซอร์และทรานซิสเตอร์ในเวลาต่อมา ไม่ว่าจะเป็นเส้นใยแก้วนำแสง (optical fibers) ระบบไฟฟ้าเชิงกลขนาดจิ๋ว (microelectromechanical systems) หน่วยประมวลผลขนาดเล็ก (microprocessors) และคอมพิวเตอร์ นอกจากนี้ อีกหนึ่งการเปลี่ยนแปลงที่สำคัญคือ การพัฒนาวงจรรวม (integrated circuit; IC) ที่มุ่งเน้นการพัฒนาทางด้านรูปแบบมากกว่าองค์ประกอบ เช่น เปลี่ยนจากของแข็งมาเป็นฟิล์ม องค์ประกอบแทบทั้งหมดถูกนำมาสร้างในรูปแบบของฟิล์มแทน โดยการคิดค้นและพัฒนาอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์นั้นมีมาอย่างต่อเนื่องจนถึงปัจจุบัน วัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกถูกพัฒนาและมีการนำมาใช้งานอย่างแพร่หลายในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ หนึ่งในนั้นคือนำมาใช้งานด้านหน่วยความจำ (memory) เป็นที่รู้จักในชื่อหน่วยความจำแบบเฟร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric random access memory; FeRAM) เนื่องจากความเร็วในการดำเนินการ ความน่าเชื่อถือในการบันทึกข้อมูลที่สูง และยังเป็นหน่วยความจำแบบไม่ลบเลือน จัดว่าเป็นเทคโนโลยีที่น่าสนใจและมีความคาดหวังว่าอาจจะเป็นหน่วยความจำแห่งอนาคตได้ ถ้าพิจารณาจากความสามารถในการสร้างได้จริงประกอบกับความสามารถในการนำมาใช้งานได้จริงในทางปฏิบัติ ชนิดของสารเฟร์โรอิเล็กทริกที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน โดยปกติแล้วจะมีโครงสร้างเป็นแบบเพอรอฟสไกท์ (perovskite structure) ได้แก่ แบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) สตรอนเทียมบิสมัทแทนทาเลต (SBT) เลดแมกนีเซียมไนโอเบตไทเทเนต (PMNT) เลดเซอร์โคเนตไททาเนต (PZT) และเลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนต (PLZT) เป็นต้น การปรับปรุงสมบัติของวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกหรือสังเคราะห์สารเฟร์โรอิเล็กทริกระบบใหม่ ๆ จึงยังคงมีขึ้นอย่างต่อเนื่องเช่นกัน เพราะสารที่ใช้อยู่ในปัจจุบันนี้ยังมีข้อจำกัดในการใช้งาน โดยเฉพาะสารที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ ซึ่งสารเหล่านี้ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากเนื่องจากต้นทุนในการผลิตต่ำกว่าวัสดุที่ปลอดสารตะกั่วและมีสมบัติเฟร์โรอิ-เล็กทริกสูง แต่อย่างไรก็ตาม สารตะกั่วนั้นมีพิษ เป็นอันตรายทั้งต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อมอย่างมาก

เริ่มตั้งแต่กระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมที่จำเป็นต้องใช้สารตะกั่วเป็นจำนวนมาก การฟุ้งกระจายในอากาศ การจัดเก็บและการจัดการของเสีย ซึ่งในทุกกระบวนการที่กล่าวมาข้างต้นนั้นล้วนส่งผลต่อสุขภาพของผู้ที่เกี่ยวข้องโดยตรง ทั้งนี้ยังส่งผลกระทบไปถึงผู้ใช้งานและสิ่งแวดล้อมในระยะยาว ด้วยสาเหตุดังกล่าวนี้หลายกลุ่มวิจัยจึงได้ทำการวิจัยและเริ่มพัฒนาหาวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกชนิดใหม่ที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ลดมลพิษและปริมาณของเสียที่จะเกิดขึ้นจากกระบวนการผลิต เสริมสร้างภาพลักษณ์ที่ดีให้แก่องค์กรและเพิ่มจุดขายให้แก่ผลิตภัณฑ์

การค้นคว้าวิจัยวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกชนิดที่ไร้สารตะกั่วมีมาอย่างต่อเนื่อง สารฮาฟเนียมออกไซด์ (hafnium oxide; HfO_2) เป็นหนึ่งในสารที่นักวิจัยให้ความสนใจเนื่องจากไม่เป็นอันตรายต่อร่างกายและสิ่งแวดล้อม สามารถพัฒนาประสิทธิภาพให้เพิ่มขึ้นได้ด้วยการเติมสารเจือ (dopants) ได้แก่ ซิลิคอน อะลูมิเนียม เซอร์โคเนียม และแลนทานัม เป็นต้น เพื่อปรับปรุงสมบัติต่าง ๆ

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษา การเตรียมฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม และศึกษาผลของสารเจือแลนทานัมต่อสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ตามสูตร $xLa:HfO_2$ โดยการเติมสารเจือที่อัตราส่วน x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, และ 0.8 ซึ่งผลการศึกษาจะเป็นประโยชน์ในการปรับปรุงคุณสมบัติของวัสดุดังกล่าว รวมทั้งจะนำไปสู่ความเข้าใจในกลไกที่มีผลต่อสมบัติต่าง ๆ เพื่อนำมาประยุกต์ใช้งานและพัฒนาปรับปรุงประสิทธิภาพของอิเล็กทรอนิกส์ต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เพื่อสังเคราะห์เจลฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมโดยเทคนิคโซลเจล (sol-gel)

1.2.2 เพื่อศึกษาเฟสและโครงสร้างทางจุลภาคของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม

1.2.3 เพื่อศึกษาผลการเจือแลนทานัมต่อสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกและไดอิเล็กทริกของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 สังเคราะห์เจลฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม ตามสูตร $xLa:HfO_2$ เมื่อ x = 0.0 0.2 0.4 0.5 0.6 และ 0.8 โดยเทคนิคโซลเจล

1.3.2 สร้างอิเล็กโทรดด้านบนและล่างของฟิล์มบางสำหรับใช้วัดสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกและไดอิเล็กทริกของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

1.3.3 เตรียมเคลือบเจลฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม ด้วยวิธีปั่นหมุนเคลือบ (spin coating)

1.3.4 ตรวจสอบเฟสและโครงสร้างทางจุลภาคของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม

1.3.5 ศึกษาผลการเจือแลนทานัมต่อสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกและไดอิเล็กทริกของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับได้รับจากงานวิจัย

1.4.1 สามารถเตรียมฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ ด้วยเทคนิคโซล-เจลได้

1.4.2 สามารถวิเคราะห์ลักษณะเฟสและโครงสร้างทางจุลภาคของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมได้

1.4.3 สามารถพัฒนาไปสู่การผลิตหน่วยความจำแบบเฟร์โรอิเล็กทริกที่มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นได้

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

บทที่ 2
ปริทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 เฟร์โรอิเล็กทริก

ปรากฏการณ์เฟร์โรอิเล็กทริกถูกค้นพบครั้งแรกโดย J. Valasek เมื่อปี ค.ศ. 1824 ในผลึกเชิงเดี่ยว (single crystal) ของเกลือโรเชลล์ (Rochelle salt) ซึ่งปรากฏการณ์เฟร์โรอิเล็กทริก คือ ปรากฏการณ์ของผลึกที่สามารถเกิดสภาพมีขั้วหรือโพลาไรเซชันได้เอง (spontaneous polarization) แม้ว่าจะไม่ได้ถูกเหนี่ยวนำจากสนามไฟฟ้าภายนอก และโพลาไรเซชันนี้ยังสามารถเกิดการสลับขั้ว (switching) ได้โดยการจ่ายสนามไฟฟ้า ถือเป็นสภาวะสำคัญของวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกที่ทำให้แตกต่างจากวัสดุเพียโซอิเล็กทริกชนิดอื่น (Haertling, 1995)

2.1.1 การค้นพบวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริก

การค้นพบที่สำคัญที่ทำให้วัสดุเซเรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกได้รับความสนใจ และยังคงมีการศึกษาและพัฒนามาอย่างต่อเนื่อง คือ

1. การค้นพบว่าแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) มีสภาพยอมสัมพัทธ์ทางไฟฟ้าสูง
2. การค้นพบว่าแบเรียมไททาเนตมีสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริก
3. การค้นพบการจัดเรียงไดโพลของผลึกหรือโดเมน (domain) ภายในวัสดุเซรามิกหลังจากได้รับกระแสไฟฟ้า

การค้นพบวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกได้รับความสนใจในช่วงสงครามโลกครั้งที่ 2 ระหว่างปี 1941 ถึง 1944 ในสหรัฐอเมริกา รัสเซีย และญี่ปุ่น โดยจากการศึกษาของ Thurnauer Wainer และ Solomon พบว่า แบเรียมไททาเนตมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ทางไฟฟ้าสูงมากกว่า 1000 ซึ่งวัสดุที่ใช้เป็นตัวเก็บประจุอยู่ในขณะนั้น ได้แก่ วัสดุประเภทสเตียไทต์ (steatite) ไมก้า (mica) แมกนีเซียมไททาเนต ($MgTiO_3$) และแคลเซียมไททาเนต ($CaTiO_3$) มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ทางไฟฟ้าประมาณ 110 ทำให้แบเรียมไททาเนตได้รับความสนใจอย่างแพร่หลาย (Coffeen, 1995)

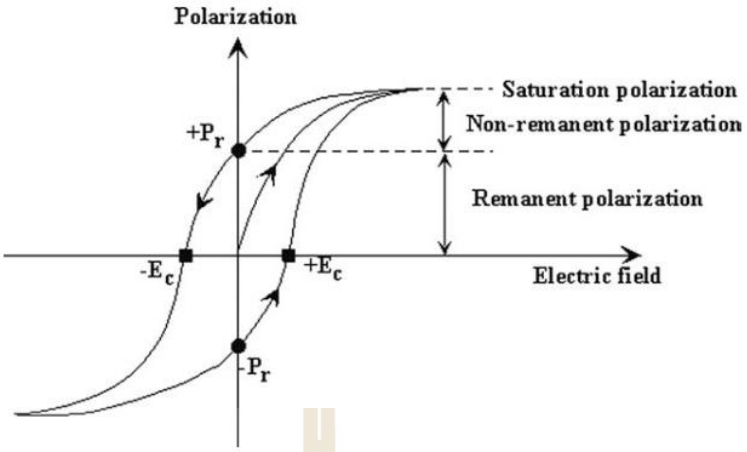
ต่อมา Wul พบว่า แบเรียมไททาเนตมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ทางไฟฟ้าสูง เนื่องจากมีคุณสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริก (Wul, 1945) และ Gray พบว่า การให้กระแสไฟฟ้าจากภายนอกสามารถทำให้วัสดุเซรามิกมีการจัดเรียงโดเมนภายในเกรนได้ ทำให้แสดงสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกออกมาแม้ว่าไม่ได้เป็นผลึกเชิงเดี่ยว (Gray, 1949)

2.1.2 คุณลักษณะของวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริก

การเปลี่ยนแปลงของเฟสในวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกสอดคล้องกับการเกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึก ซึ่งเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและโพลาไรเซชันทางไฟฟ้าของวัสดุ อุณหภูมิคูรี (curie temperature; T_C) เป็นอุณหภูมิที่วัสดุเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากเฟสพาราอิเล็กทริก (paraelectric phase) ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี วัสดุไม่แสดงสมบัติความเป็นโพลาไรเซชันแบบเกิดขึ้นเอง ไปยังเฟสเฟร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric phase) ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี วัสดุจะแสดงสมบัติโพลาไรเซชันแบบเกิดขึ้นเอง นอกจากนี้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (permittivity) ของวัสดุจะมีการเปลี่ยนแปลงและมีค่าเพิ่มขึ้นสูงสุดที่อุณหภูมิคูรีอีกด้วย ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรีโครงสร้างเฟสจะมีลักษณะเป็นพาราอิเล็กทริก และจะไม่มีการแสดงสมบัติความเป็นเฟร์โรอิเล็กทริกใด ๆ ออกมา ซึ่งโครงสร้างเฟร์โรอิเล็กทริกนั้นเกิดขึ้นจากการบิดเบี้ยวหรือเสียรูปร่างไปของโครงสร้างพาราอิเล็กทริก โดยที่โครงสร้างเฟร์โรอิเล็กทริกจะมีความสมมาตรของโครงสร้างน้อยกว่าโครงสร้างแบบพาราอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี ไอออนจะมีการเคลื่อนจากตำแหน่งสมดุล จึงส่งผลให้วัสดุเกิดการโพลาไรเซชันขึ้นได้เอง

2.1.3 วงวนโพลาไรเซชันฮีสเทอรีซีส

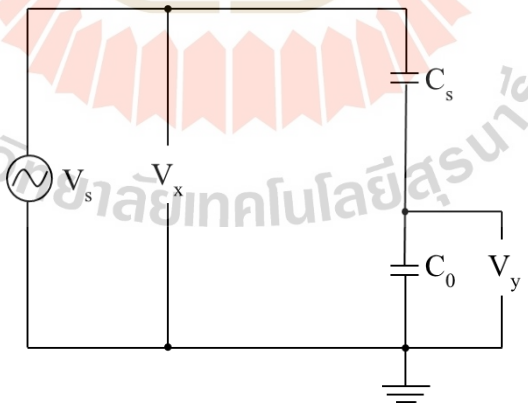
การศึกษาสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของวัสดุนั้นจะศึกษาจากวงวนโพลาไรเซชันฮีสเทอรีซิส (polarization hysteresis loop) ดังรูปที่ 2.1 และปริมาณที่สำคัญในวงวนโพลาไรเซชันฮีสเทอรีซิส ได้แก่ ค่าโพลาไรเซชันคงค้าง (remanent polarization; P_r) ซึ่งจะเป็นตัวบ่งบอกถึงความเป็นเฟร์โรอิเล็กทริกของสารนั้น ๆ นอกจากนั้นแล้วค่าสนามลบล้าง (coercive field; E_c) จะเป็นตัวบ่งบอกถึงความสามารถในการเปลี่ยนแปลงทิศทางของโดเมนได้ และยังเกี่ยวข้องกับสนามไฟฟ้าที่ให้กับสารที่เป็นเซรามิกอีกด้วย ซึ่งพลังงานที่ใช้ในการเปลี่ยนแปลงทิศทางของโดเมนจะหาได้จากพื้นที่ของวงวนโพลาไรเซชันฮีสเทอรีซิส ยิ่งวงวนโพลาไรเซชันฮีสเทอรีซิสกว้างยิ่งทำให้ต้องสูญเสียพลังงานในการเปลี่ยนแปลงมากขึ้นเท่านั้น และยิ่งวงวนโพลาไรเซชันฮีสเทอรีซิสแคบการสูญเสียพลังงานก็จะน้อยตามไปด้วยเช่นกัน



รูปที่ 2.1 วงวนโพลาไรเซชันฮีสเทอรีซิส (Izyumskaya *et al*., 2007)

2.1.4 การวัดวงวนโพลาไรเซชันฮีสเทอรีซีส

การวัดวงวนโพลาไรเซชันฮีสเทอรีซีสนั้นสามารถทำได้โดยใช้วงจรไฟฟ้าอย่างง่ายที่มีชื่อว่า วงจร sawyer-tower ดังแสดงในรูปที่ 2.2 โดยเป็นการวัดค่าโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกที่เกิดเนื่องจากการเหนี่ยวนำของสนามไฟฟ้าภายนอกที่จ่ายให้กับวัสดุ ซึ่งจะทำให้เข้าใจถึงกลไกการเกิดโพลาไรเซชันของวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกมากขึ้น



รูปที่ 2.2 วงจร sawyer–tower (Muralidhar *et al*., 1987)

เมื่อ V_s คือ แรงดันไฟฟ้าที่แหล่งจ่าย

V_x คือ แรงดันไฟฟ้าที่ตกคร่อมแหล่งจ่าย

V_y คือ แรงดันไฟฟ้าที่ตกคร่อมตัวเก็บประจุ

C_x คือ ค่าความจุของวัสดุเซรามิก

C_0 คือ ค่าความจุของตัวเก็บประจุมาตรฐาน

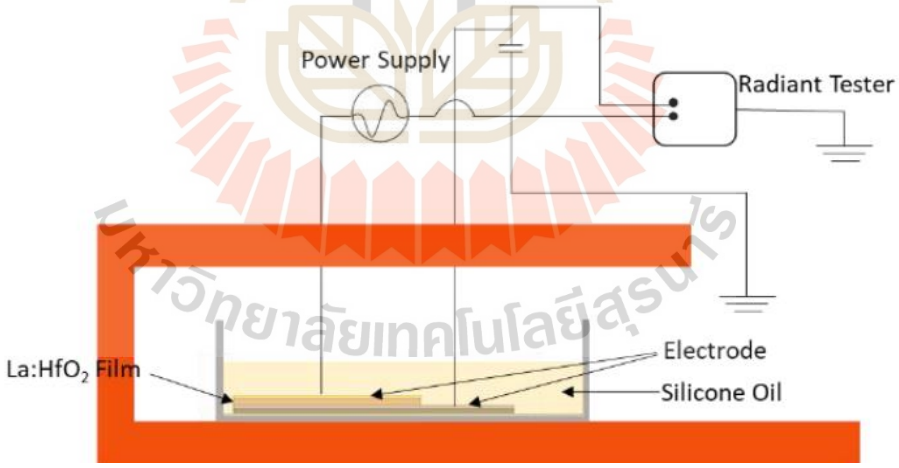
สำหรับการวัดประจุบนพื้นผิวของวัสดุจะอาศัยความสัมพันธ์ดังสมการที่ (2.1) หลักการสำคัญของวงจร sawyer –tower คือ ความสัมพันธ์จากแรงดันที่ป้อนจากแหล่งจ่ายและประจุที่ถูกเหนี่ยวนำให้เกิดบนพื้นผิวของวัสดุ โดยทั่วไปการวัดค่าประจุดังกล่าวจะทำการวัดจากตัวเก็บประจุมาตรฐานไม่ได้วัดจากวัสดุโดยตรง เนื่องจากอาศัยหลักการที่ว่าตัวเก็บประจุจะมีค่าเท่ากันเมื่อตัวเก็บประจุต่อแบบอนุกรมในวงจรไฟฟ้า ดังนั้นค่าตัวเก็บประจุของตัวเก็บประจุจะหาได้จากสมการที่ (2.2) แผนภาพการจัดเครื่องมือสำหรับใช้วัดวงวนโพลไรเซชันฮีสเทอรีซีสของฟิล์มบางดังแสดงในรูปที่ 2.3

$$Q = CV \tag{2.1}$$

$$Q_s = Q_0 = C_0 V_y \tag{2.2}$$

เมื่อ Q_s คือ ค่าประจุบนพื้นผิวของวัสดุ

Q_0 คือ ค่าประจุบนพื้นผิวของตัวเก็บประจุมาตรฐาน



รูปที่ 2.3 แผนภาพการจัดเครื่องมือสำหรับใช้วัดวงวนโพลาไรเซชันฮีสเทอรีซีสของฟิล์มบาง

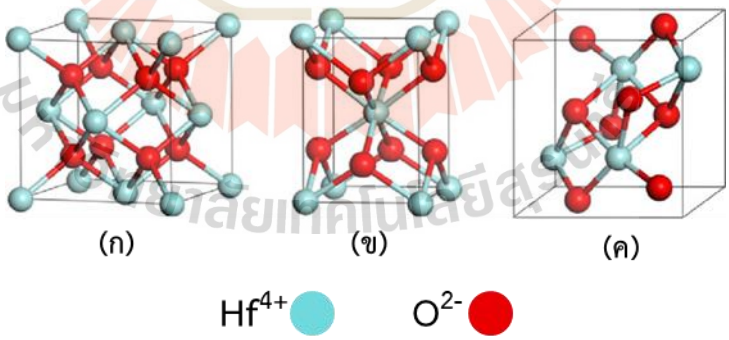
2.2 สมบัติไดอิเล็กทริก

อีกหนึ่งคุณสมบัติที่น่าสนใจของวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริก คือ สมบัติไดอิเล็กทริก (dielectric) วัสดุที่แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกโดยทั่วไปจะมีสมบัติเป็นฉนวน ไม่นำไฟฟ้า และยังมีความแตกต่างจากฉนวนไฟฟ้าอื่น ๆ คือ มีสมบัติของการเก็บประจุไฟฟ้า ซึ่งความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้าดังกล่าว

เรียกว่า ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance) เมื่อจ่ายสนามไฟฟ้าให้แก่วัสดุจะทำให้เกิดโพลาไรเซชันขึ้น ซึ่งจะมีค่าเท่ากับผลรวมของโพลาไรเซชันต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร (net polarization/unit volume) โดยค่าความจุไฟฟ้าจะแปรผันตรงตามค่าโพลาไรเซชันของวัสดุ สมบัติไดอิเล็กทริกประกอบด้วยตัวแปรที่เกี่ยวข้องทั้งหมด 3 ตัว ได้แก่ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity; ε_r) ความคงทนไดอิเล็กทริก (dielectric strength) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss; tanδ)

2.3 ฮาฟเนียมออกไซด์

ฮาฟเนียมออกไซด์เป็นสารประกอบอนินทรีย์ (inorganic compound) ที่มีสูตรทางเคมีคือ HfO_2 เรียกโดยทั่วไปว่า ฮาฟเนีย ผลึกใสไม่มีสี เป็นสารที่มีความเป็นฉนวนไฟฟ้า มีแถบพลังงาน (band gab) อยู่ 5.3–5.7 eV (Bersch *et al*., 2008) โครงสร้างคล้ายกับเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (zirconium dioxide; ZrO_2) มีอะตอมล้อมรอบหรือเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 7 มีโครงสร้างได้หลากหลายดังแสดงในรูปที่ 2.4 ได้แก่ โครงสร้างคิวบิก (cubic) ที่อยู่ในกลุ่มปริภูมิแบบ Fm-3m โครงสร้างเตตระโกนอล (tetragonal) ในกลุ่มปริภูมิแบบ $P4_2/nmc$ โครงสร้างโมโนคลินิก (monoclinic) ในกลุ่มปริภูมิแบบ $P2_1/c$ และ โครงสร้างออร์โธรอมบิก (orthorhombic) ในกลุ่มปริภูมิ ทั้งแบบ $Pca2_1$ และ $Pmn2_1$ ในช่วงของความดันและอุณหภูมิที่กว้าง (Miikkulainen *et al*., 2013) จึงเป็นจุดเริ่มต้นของการศึกษาสมบัติทางด้านเฟร์โรอิเล็กทริกในรูปแบบแผ่นฟิล์มฮาฟเนียมออกไซด์ (Yurchuk *et al*., 2013)



รูปที่ 2.4 โครงสร้างของฮาฟเนียมออกไซด์แบบ (ก) โมโนคลินิก (ข) เตตระโกนอล และ (ค) คิวบิก (Han and Zhu, 2013)

โดยฮาฟเนียมออกไซด์จะแสดงสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกได้นั้นจะต้องผ่านการเจือด้วยธาตุต่าง ๆ ได้แก่ ซิลิคอน อะลูมิเนียม เซอร์โคเนียม และแลนทานัม เป็นต้น โดยเมื่อเจือธาตุซิลิคอน อะลูมิเนียม

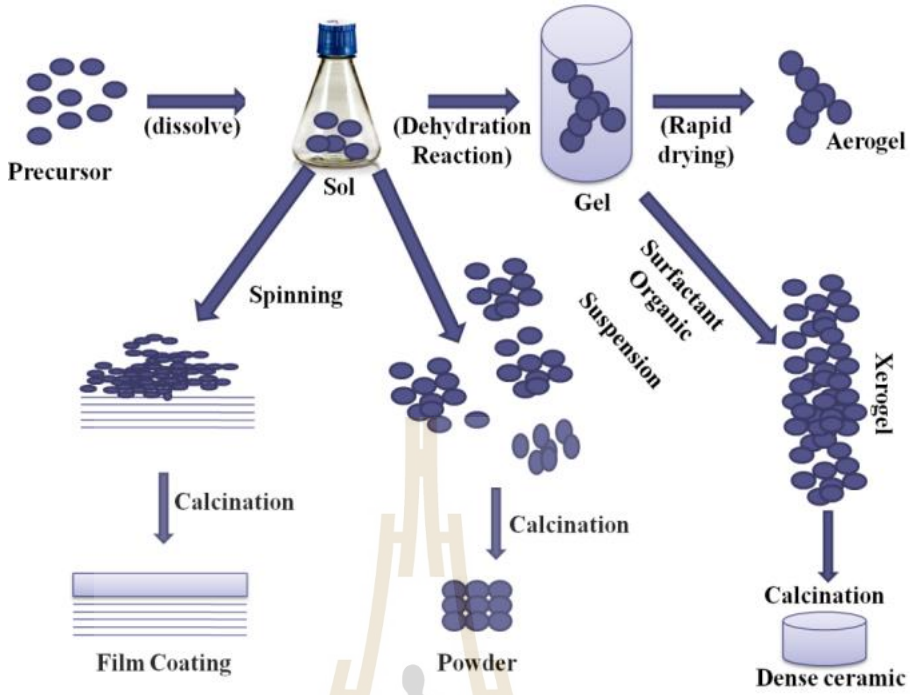
เซอร์โคเนียม วัสดุจะมีค่าโพลาไรเซชันคงค้าง อยู่ในช่วง 15–25 $\mu C \cdot cm^{-2}$ ส่วนแลนทานัม ค่าโพลาไรเซชันคงค้างที่ได้มีค่าประมาณ 40 $\mu C \cdot cm^{-2}$ (Lee *et al*., 2011)

2.4 การเตรียมฟิล์มบาง

ฟิล์มบาง (thin films) หมายถึง ชั้นของอะตอมหรือกลุ่มของอะตอมที่จับรวมกันเป็นชั้นบางในระดับไมโครเมตรถึงนาโนเมตรบนวัสดุรองรับ มีการใช้งานอย่างแพร่หลายทั้งในระดับงานวิจัย ระดับอุตสาหกรรม กระทั่งการใช้งานในชีวิตประจำวัน การเตรียมฟิล์มบางสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การปลูกฟิล์มบางทางกายภาพ (physical vapor deposition; PVD) การปลูกฟิล์มบางทางเคมี (chemical vapor deposition; CVD) โดยงานวิจัยนี้ใช้วิธีการเตรียมฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมโดยวิธีโซล-เจล เตรียมชั้นฟิล์มบางไทเทเนียม/แพลตินัมอิเล็กโทรดด้วยวิธีการที่แตกต่างกัน 3 วิธี ได้แก่ การเคลือบฟิล์มบางด้วยไอระเหยความร้อน (thermal evaporation) การเคลือบฟิล์มบางแบบไอระเหยด้วยลำอิเล็กตรอน (electron beam evaporation) และการเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง (DC magnetron sputtering)

2.4.1 การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีโซล-เจล

จากการศึกษาพบว่าหลายงานวิจัยเตรียมฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ด้วยวิธีการตกสะสมระดับอะตอม (atomic layer deposition; ALD) (Gusev *et al*., 2003) ซึ่งเป็นวิธีหนึ่งของการปลูกฟิล์มทางเคมีที่อาศัยการตกสะสมของไอสารเคมีของสารตั้งต้นในรูปของแก๊ส สารตั้งต้นจะถูกดูดซับบนพื้นผิวของวัสดุรองรับจนอิ่มตัว จากนั้นทำปฏิกิริยาบนผิวด้วยสารไวปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ชั้นฟิล์มที่ต้องการ อีกกระบวนการที่น่าสนใจในการสังเคราะห์ฟิล์มบาง คือ การเตรียมโดยวิธีโซล-เจล ซึ่งทำให้ได้สารที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันและบริสุทธิ์สูง (Vorotilov *et al*., 1999) กระบวนการโซล-เจลเป็นหนึ่งในกระบวนการที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์วัสดุนาโน โดยทั่วไปกระบวนการโซล-เจล หมายถึง การสังเคราะห์โครงสร้างร่างแหอนินทรีย์ โดยกระบวนการทางปฏิกิริยาเคมีในสารละลาย ณ อุณหภูมิต่ำ ซึ่งกระบวนการโซล-เจลเป็นการสังเคราะห์อนุภาคขนาดเล็กไปเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ (bottom-up) กระบวนการเริ่มต้นจากการผสมสารตั้งต้น (precursor) เข้าด้วยกัน โดยอาศัยตัวกลางที่เป็นน้ำหรือแอลกอฮอล์ ให้กลายเป็นของเหลว (สารละลายหรือคอลลอยด์) ซึ่งเรียกส่วนนี้ว่า โซล มีขนาดอนุภาคประมาณ 0.1 ถึง 1 ไมโครเมตร เมื่อโซลเกาะตัวกันเป็นร่างแหอย่างเป็นระเบียบ เกิดการควบแน่นของอนุภาคภายในโซลจะทำให้เกิดเป็นเจลขึ้นมา ในกระบวนการผลิตทั้งจากสภาวะที่เป็นโซลและเจล เมื่อเข้าสู่กระบวนการทำให้แห้ง หรือเผาที่อุณหภูมิต่ำจะได้ผลิตภัณฑ์ในรูปแบบต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.5 เช่น เส้นใย (fiber) แอโรเจล (aerogel) ซีโรเจล (xerogel) อนุภาคผง (powder) และการเคลือบฟิล์ม (coating film) สำหรับใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับอุตสาหกรรมอื่น ๆ ต่อไป



รูปที่ 2.5 กระบวนการโซล-เจล (Tripathi *et al.*, 2015)

ปฏิกิริยาที่สำคัญในการกระบวนการโซล-เจล มี 3 ปฏิกิริยา ได้แก่ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) การควบแน่นด้วยน้ำ (water condensation) และการควบแน่นด้วยแอลกอฮอล์ (alcohol condensation) ซึ่งแสดงดังสมการที่ (2.3) ถึง (2.5) (Hench and West, 1990)

$$\text{Hydrolysis:} \quad \text{M-O-R} + H_2O \longrightarrow \text{M-OH} + \text{R-OH} \qquad (2.3)$$

$$\text{Water condensation:} \quad \text{M-OH} + \text{HO-M} \longrightarrow \text{M-O-M} + H_2O \qquad (2.4)$$

$$\text{Alcohol condensation:} \quad \text{M-O-R} + \text{HO-M} \longrightarrow \text{M-O-M} + \text{R-OH} \qquad (2.5)$$

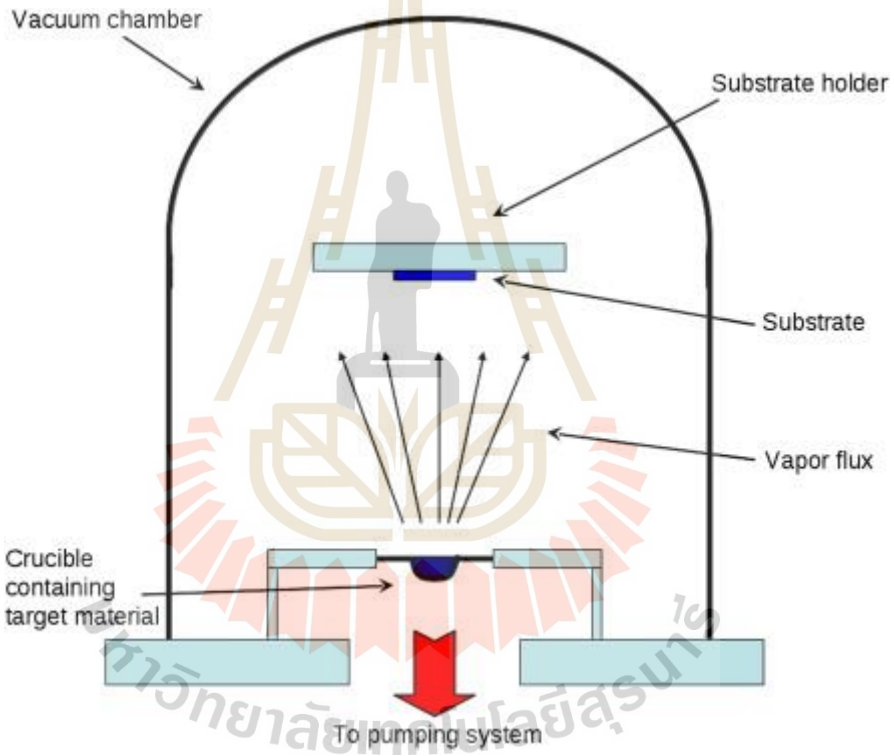
โดยให้ M แทนธาตุโลหะหรือกึ่งโลหะ ในส่วน OR แทนหมู่ alkoxyl group

ปัจจัยสำคัญที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ pH ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนของน้ำและโลหะ และอุณหภูมิ ดังนั้นการควบคุมปัจจัยเหล่านี้ในสภาวะที่ต่างกันจึงทำให้เกิดเป็นโซลและเจลที่มีสมบัติและโครงสร้างต่างกัน

2.4.2 การเคลือบฟิล์มบางด้วยไอระเหยความร้อน

การเคลือบฟิล์มบางแบบไอระเหยด้วยความร้อน ทำได้โดยการให้ความร้อนกับสารเคลือบหรือลวดโลหะที่ต้องการเคลือบซึ่งอยู่ในสถานะของแข็ง เมื่อความร้อนที่ให้กับสารเคลือบมากพอจะทำให้สารเคลือบนั้นเปลี่ยนสถานะจากของแข็งกลายเป็นไอจากนั้นเกิดการฟุ้งกระจายขึ้นภายใน

ภาชนะสุญญากาศเมื่อไอของสารเคลือบไปกระทบกับวัสดุรองรับที่อุณหภูมิเหมาะสม ก็จะเกิดควบแน่นเป็นของแข็งจับเกาะติดอยู่บนวัสดุรองรับหรือชิ้นงานที่ต้องการเคลือบ การเคลือบฟิล์มบางแบบไอระเหยด้วยความร้อนใช้วิธีการจ่ายไฟฟ้ากำลังสูงเข้าไปแผ่นโลหะที่ใช้เป็นตัวกำเนิดความร้อน ซึ่งความร้อนที่เกิดขึ้นนี้จะถ่ายเทไปยังสารเคลือบแล้วทำให้สารเคลือบ ระเหยกลายเป็นไอเพื่อไม่ให้เกิดการปนเปื้อนในสารที่ใช้สำหรับการเคลือบ แผ่นโลหะที่รองรับจะต้องสะอาดและไม่เกิดการระเหยหรือถูกหลอมละลายที่อุณหภูมิใช้งาน ชนิดของวัสดุที่ใช้เป็นแผ่นโลหะหรือภาชนะรองรับจะต้องไม่ทำปฏิกิริยากับสารที่จะทำการระเหย โดยแผนภาพระบบการเคลือบฟิล์มบางบางด้วยไอระเหยความร้อนแสดงดังรูปที่ 2.6

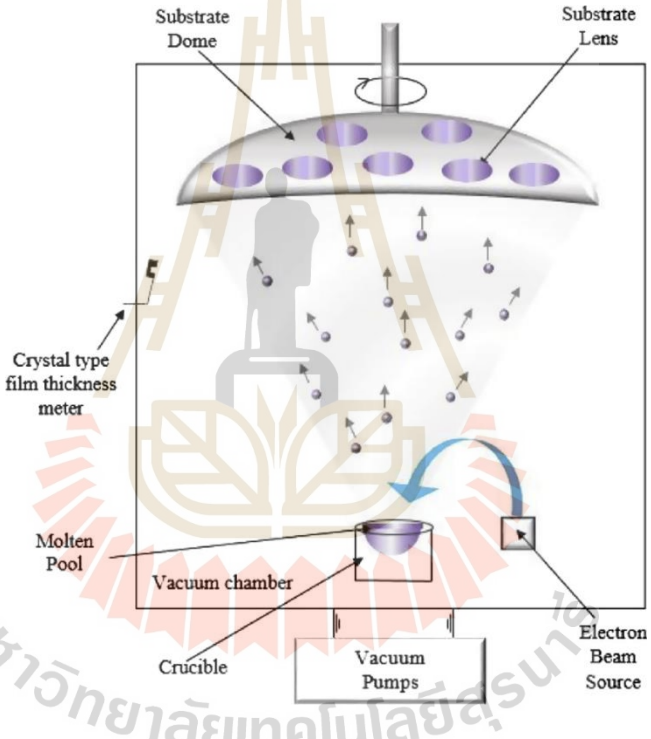


รูปที่ 2.6 ระบบการเคลือบฟิล์มบางด้วยไอระเหยความร้อน (Martín-Palma and Lakhtakia, 2016)

2.4.3 การเคลือบฟิล์มบางแบบไอระเหยด้วยลำอิเล็กตรอน

การเคลือบฟิล์มบางแบบไอระเหยด้วยลำอิเล็กตรอนเป็นอีกหนึ่งในเทคนิคการเคลือบฟิล์มบางทางกายภาพ โดยหลักการทำงานจะต่างจากการเคลือบฟิล์มบางด้วยไอระเหยความร้อนเพียงเล็กน้อย โดยจะแหล่งกำเนิดความร้อนที่แตกต่างกันออกไป โดยจะมีแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron source) ที่สามารถปลดปล่อยลำอิเล็กตรอนไปยังวัสดุสารเคลือบตั้งต้นในเบ้าหลอม (crucible) เพื่อทำให้เกิดความร้อนที่สูงมาก ๆ จนทำให้อิเล็กตรอนของวัสดุสารเคลือบตั้งต้นหลุด

ออกมาได้ จากนั้นอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจะถูกควบคุมด้วยแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าความเข้มสูง เพื่อให้ไปตกสะสมบนในตำแหน่งของวัสดุรองรับที่ต้องการจะเคลือบและเกิดเป็นฟิล์มบางขึ้นมา การเคลือบฟิล์มบางแบบไอระเหยด้วยลำอิเล็กตรอนมีอัตราการตกสะสมเคลือบอยู่ระหว่าง 0.1 ถึง 100 นาโนเมตรต่อนาที ขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุสารเคลือบที่ใช้ แต่อย่างไรก็ตามอัตราการตกสะสมเคลือบดังกล่าวนี้ ถือว่าสูงกว่าเทคนิคการเคลือบฟิล์มบางทางกายภาพแบบอื่น ๆ นอกจากนี้ ยังสามารถควบคุมปริมาณพลังงานเพื่อให้ความร้อนกับวัสดุสารเคลือบตั้งต้นได้อย่างจำเพาะและแม่นยำ โดยที่ไม่เกิดความร้อนบริเวณรอบ ๆ ที่จะทำให้เบ้าหลอมและวัสดุรองรับเสียหาย โดยแผนภาพระบบการเคลือบฟิล์มบางแบบไอระเหยด้วยลำอิเล็กตรอนแสดงดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 ระบบการเคลือบฟิล์มบางแบบไอระเหยด้วยลำอิเล็กตรอน (Urbina *et al*., 2018)

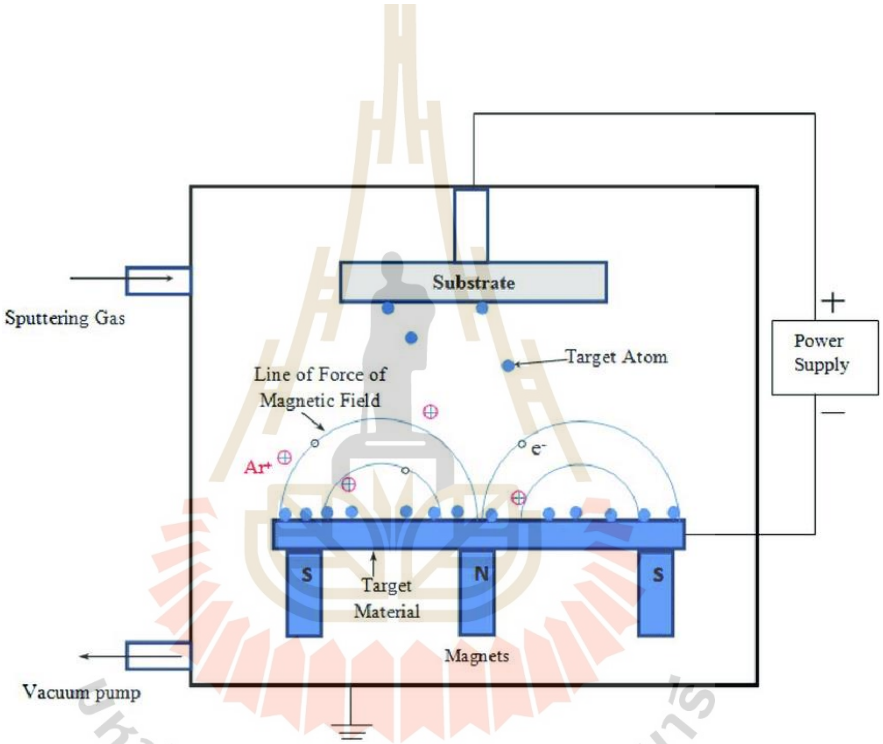
2.4.4 การเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

กระบวนการสปัตเตอริงเป็นหนึ่งในเทคนิคการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีทางกายภาพที่เกิดขึ้นเมื่ออะตอมผิวหน้าของวัสดุที่ต้องการใช้เคลือบทำฟิล์มบาง ถูกชนด้วยอนุภาคพลังงานสูง จนเกิดการหลุดออก กระบวนการนี้จะเกิดขึ้นจากการแลกเปลี่ยน ถ่ายทอดพลังงานและโมเมนตัมระหว่างอนุภาคพลังงานสูงที่วิ่งเข้าชนกับอะตอมที่ผิววัสดุที่ต้องการใช้เคลือบดังกล่าว ทำให้อะตอมที่ผิวสารเคลือบหลุดออกมาแล้วไปเคลือบบนแผ่นวัสดุรองรับ กระบวนการสปัตเตอริงสามารถแบ่งได้เป็น 2 วิธี คือ วิธีดีซีสปัตเตอริง (direct current sputtering) จะใช้ไฟฟ้ากระแสตรงในการเคลือบ

ฟิล์มซึ่งเหมาะกับสารเคลือบที่เป็นตัวนำไฟฟ้า และวิธีอาร์เอฟสปัตเตอริง (radio frequency sputtering) ใช้ไฟฟ้ากระแสสลับย่านความถี่วิทยุให้กับขั้วแคโทดและขั้วแอโนด เหมาะกับสารเคลือบที่เป็นฉนวน โดยในงานวิจัย เลือกใช้วิธีดีซีสปัตเตอริงในการเคลือบฟิล์มเนื่องจากฟิล์มที่ต้องการเคลือบเป็นโลหะซึ่งนำไฟฟ้าได้ดี

2.4.4.1 วิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีดีซีสปัตเตอริง เป็นหนึ่งในวิธีการเคลือบฟิล์มบางโดยไฟฟ้ากระแสตรง ซึ่งระบบสปัตเตอริงประกอบไปด้วยคู่ของขั้วไฟฟ้าแบบระนาบ แสดงดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 ระบบสปัตเตอริง (Jain *et al*., 2016)

โดยขั้วไฟฟ้าหนึ่งเป็นแคโทดเย็น (cold cathode) ที่ผิวหน้าของแคโทดจะถูกปิดด้วยสารที่เป็นเป้า สารเคลือบ และอีกขั้วหนึ่งเป็นแอโนด (anode) ซึ่งจะมีส่วนของชิ้นงานที่ต้องการเคลือบจะวางอยู่ มีอุปกรณ์ทำความร้อนอยู่ด้านล่างเพื่อใช้เพิ่มอุณหภูมิให้แก่ฐานในขณะเคลือบชั้นฟิล์ม ภายในห้องเคลือบ (chamber) จะถูกดูดอากาศออกจนมีสภาวะสุญญากาศ จากนั้นจะถูกเติมด้วยก๊าซเฉื่อยโดยใช้ความดันก๊าซต่ำ ซึ่งก๊าซเฉื่อยมักจะใช้ก๊าซอาร์กอนเนื่องจากเป็นธาตุที่มีน้ำหนักอะตอมค่อนข้างมากจึงเหมาะแก่การระดมยิงเป้าสารเคลือบ เมื่อเริ่มให้ความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทดและแอโนดในช่วงที่มีศักย์ไฟฟ้าต่ำ อิเล็กตรอนที่อยู่ระหว่างขั้วไฟฟ้าจะมีพลังงานสูงไม่เพียง

พอที่จะไอออไนซ์อะตอมของก๊าซได้ และเมื่อความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้นอิเล็กตรอนที่ถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้าจะมีพลังงานสูงขึ้นจนสามารถชนกับอะตอมของก๊าซเฉื่อยได้และจะถ่ายโอนพลังงานให้กับอะตอมของก๊าซเฉื่อย (A) ทำให้ก๊าซเฉื่อยแตกตัวเป็นไอออนบวก (A^+) และอิเล็กตรอน (e^-) เรียกว่าสภาวะพลาสมา ดังสมการที่ 2.6

$$e^- + A \longrightarrow 2e^- + A^+ \qquad (2.6)$$

อิเล็กตรอน 2 ตัวที่เกิดขึ้นจะถูกเร่งภายใต้สนามแม่เหล็กไฟฟ้า ไปยังขั้วแอโนดและชนกันกับอะตอมของก๊าซเฉื่อย 2 ตัว เป็นการเพิ่มจำนวนไอออนและอิเล็กตรอน ในขณะเดียวกันไอออนบวกจะถูกเร่งเข้าชนขั้วแคโทดเกิดการปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่ 2 (secondary electron) เรียกว่ากระบวนการอะวาลานซ์ (avalanche) การชนกันระหว่างอิเล็กตรอนกับอะตอมก๊าซเฉื่อยจะเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งมีปริมาณไอออนและอิเล็กตรอนคงที่ และรักษาสภาพสมดุลของการดิสชาร์จได้ โดยที่ไม่ต้องอาศัยแหล่งกำเนิดจากภายนอก เรียกกระบวนการช่วงนี้ว่าทาวน์เซนด์ดิสชาร์จ (townsend discharge) จากนั้นกระแสดิสชาร์จจะมีค่าเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ จนถึงค่า ๆ หนึ่ง จึงเริ่มเกิดการเรืองแสงขึ้นเรียกว่า ดีซีโกลว์ดิสชาร์จ (dc glow discharge) แรงดันไฟฟ้าที่ตกคร่อมจะมีค่าลดลงค่ายีลด์จะต่ำในช่วงเริ่มต้นของการเรืองแสง การชนกันของไอออนบนแคโทดจะเกิดขึ้นในบางบริเวณและมีความไม่สม่ำเสมอ ความเข้มของการเรืองแสงจะเกิดขึ้นตามแนวหรือมุมของแคโทดที่มีสนามไฟฟ้าสูง เมื่อกระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นแนวการชนของไอออนจะค่อย ๆ ขยายตัวเพิ่มขึ้นจนครอบคลุมเต็มพื้นที่ของแคโทดจนกระทั่งมีความหนาแน่นของกระแสสม่ำเสมอ และแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโทรดจะคงที่ด้วย จากนั้นการเพิ่มกำลังไฟฟ้าเข้าสู่ระบบจะทำให้ทั้งแรงดันและกระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้น การเรืองแสงจะเปล่งจ้าขึ้น ซึ่งเป็นช่วงที่นิยมใช้ในระบบสปัตเตอริง ในชั่วขณะนี้ถ้าไม่มีการระบายความร้อนให้กับแคโทด เมื่อความหนาแน่นของกระแสแคโทดเพิ่มสูงขึ้น ความร้อนที่เกิดขึ้นจากการชนกันของไอออนบวกบนผิวแคโทดจะมากจนเกิดกระบวนการปลดปล่อยอิเล็กตรอนแบบเทอร์มิออนิค (thermionic electron emission) เสริมกับการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองและกระบวนการอะวาลานซ์ ทำให้ความนำไฟฟ้าของก๊าซในระบบสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว แรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรดจะตกลงมากในขณะที่กระแสไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นสูง และเกิดการเปล่งแสงประกายจ้าของการอาร์ค (arc discharge)

นอกจากนี้เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการทำงาน ได้มีการนำระบบแมกนีตรอนสปัตเตอริงมาใช้ ซึ่งเป็นการใส่สนามแม่เหล็กไฟฟ้าเข้าไปในระบบเพื่อเพิ่มปริมาณไอออน โดยเพิ่มระยะทางในการเคลื่อนที่ของอนุภาคที่มีประจุ เนื่องจากแรงลอร์เลนซ์ทำให้อนุภาคมีการเคลื่อนตัวเป็นเกลียวหรือเป็นวงกลม เมื่ออนุภาคเคลื่อนที่ทำมุมกับสนามแม่เหล็ก ทำให้อนุภาคมีโอกาสที่จะไปชนกับอนุภาคอื่น ๆ มากขึ้น จึงเพิ่มอัตราการเคลือบฟิล์มได้มากถึง 10 ถึง 100 เท่า และช่วยลดความ

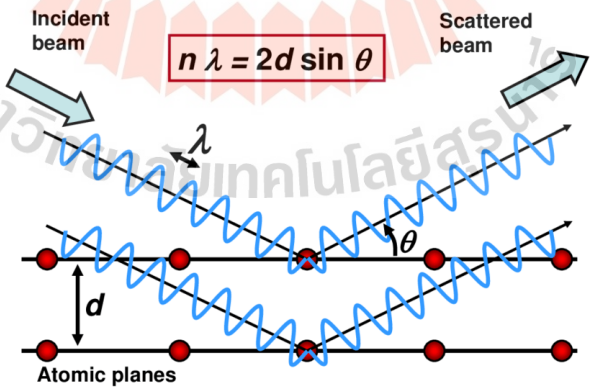
ดันของก๊าซเฉื่อยเมื่อทำการเคลือบได้มาก ทำให้ฟิล์มที่เคลือบได้มีความสะอาดสูง จึงเป็นที่นิยมใช้แพร่หลายในปัจจุบัน

2.5 การวิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์มบาง

2.5.1 การวิเคราะห์เฟสองค์ประกอบด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (x-ray diffractometer; XRD)

เครื่องเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุขั้นพื้นฐาน ซึ่งเป็นการวิเคราะห์แบบไม่ทำลายตัวอย่าง (non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและในเชิงปริมาณ โดยอาศัยหลักการกระเจิงและการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และความรู้เกี่ยวกับระบบโครงสร้างผลึก

ทฤษฎีพื้นฐานของเครื่องเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ อาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ Bragg's law เมื่อลำรังสีตกกระทบกับวัตถุหรืออนุภาค จะเกิดการหักเหของรังสีที่สะท้อนทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบดังรูปที่ 2.9 ในปี ค.ศ. 1912 William Lawrence Bragg ได้นำทฤษฎีดังกล่าวมาศึกษารูปแบบโครงสร้างผลึกของแร่ต่าง ๆ ต่อมาได้มีการประดิษฐ์คิดค้น เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ขึ้นในปี 1948 หลังจากนั้นได้มีการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง จนสามารถนำคอมพิวเตอร์มาประยุกต์ใช้ในการควบคุมการทำงาน และวิเคราะห์ประมวลผลเพื่อให้เกิดความรวดเร็วแม่นยำยิ่งขึ้น

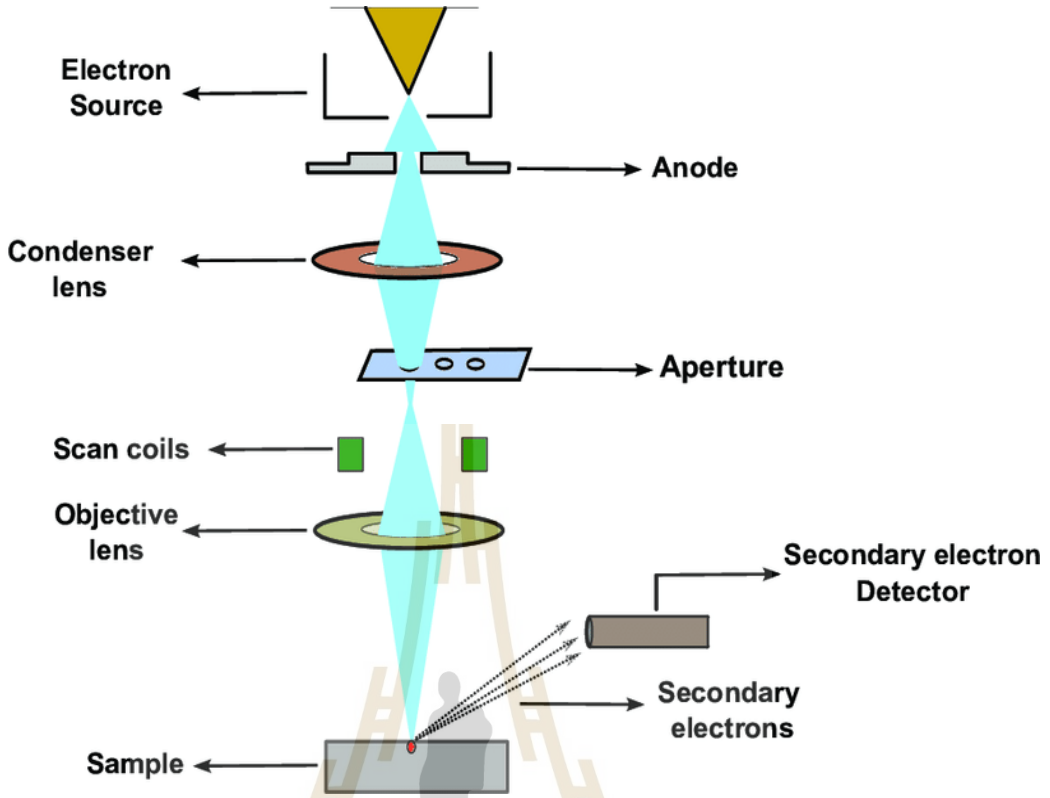


รูปที่ 2.9 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึก (Nasir, *et al*., 2019)

2.5.2 การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้อิเล็กตรอนเป็นแหล่งกำเนิดแสง เป็นเครื่องมือที่ใช้ศึกษาลักษณะสัณฐานของวัสดุในระดับจุลภาค ซึ่งเป็นรายละเอียดที่เล็กมาก โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนจะมีกำลังขยายที่สูง มีค่าความละเอียดของภาพที่ได้สูง เนื่องจากมีความยาวคลื่นสั้น เพื่อช่วยในการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานของวัสดุ โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีกำลังขยายมากกว่า 3000 เท่า จนถึง 100000 เท่า ซึ่งขึ้นกับลักษณะตัวอย่าง ทั้งยังสามารถใช้งานร่วมกับเทคนิคการวิเคราะห์อื่นได้ เช่น energy dispersive spectrometry (EDS) และ wavelength dispersive spectrometry (WDS) เป็นต้น ซึ่งช่วยในการระบุชนิด ปริมาณ และการกระจายขององค์ประกอบธาตุของวัสดุที่ศึกษาได้ออกมาในรูปแบบเฉพาะจุดหรือเลือกตำแหน่งพื้นที่ที่สนใจได้

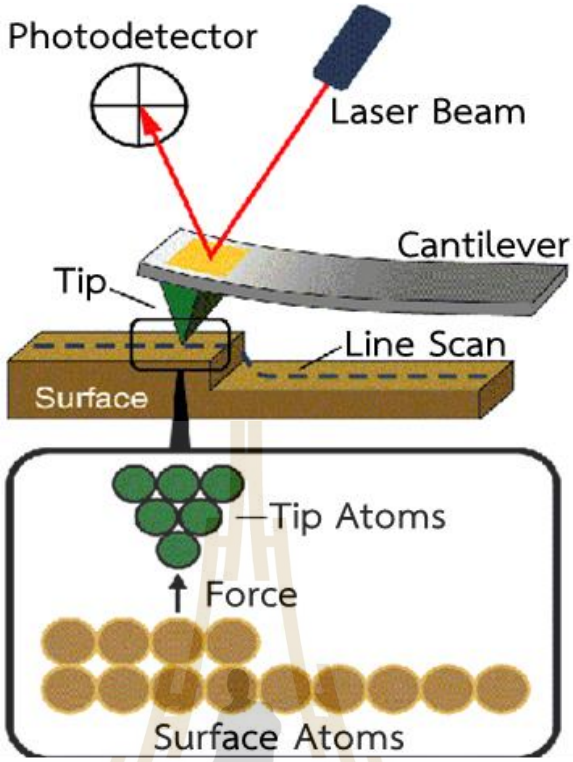
ส่วนประกอบและหลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงดังรูปที่ 2.10 ตัวกล้องจะประกอบไปด้วย แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน ซึ่งทำหน้าที่ในการผลิตอิเล็กตรอน เพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ลงมาในระบบสุญญากาศผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ โดยปริมาณของอิเล็กตรอนจะถูกควบคุมโดยช่องเปิด (aperture) ซึ่งมีขนาดต่าง ๆ กัน หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะต้องปรับลำอิเล็กตรอนให้มีขนาดเล็กลง หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) โดยมีสแกนคอยส์ (scan coil) ทำหน้าที่กราดลำอิเล็กตรอนไปบนพื้นผิวตัวอย่าง หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนตัวอย่างจะทำให้เกิดสัญญาณต่าง ๆ ขึ้น ซึ่งจะถูกตัวจับสัญญาณด้วยอุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณ (detector) และถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอแสดงผล และสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอแสดงผลได้ทันที



รูปที่ 2.10 แสดงส่วนประกอบและหลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Marturi, 2013)

2.5.3 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (atomic force microscope; AFM)

กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม เป็นกล้องจุลทรรศน์ชนิดหัวอ่านส่องกราด (scanning probe microscopes, SPMs) ชนิดหนึ่ง หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์ชนิดหัวอ่านส่องกราดแสดงดังรูปที่ 2.11 โดยมีการใช้หัวเข็มซึ่งเป็นเข็มขนาดเล็กประมาณ 10 นาโนเมตร เป็นตัววัดแรงดึงดูดหรือแรงผลักที่เกิดขึ้นระหว่างหัวเข็มกับพื้นผิวที่ต้องการวิเคราะห์เพื่อสร้างเป็นภาพ โดยเมื่อกดหัวเข็มลงบนพื้นผิวที่ต้องการจะตรวจวัด จะเกิดแรงที่กระทำต่อก้าน (cantilever) ของหัวเข็ม ทำให้หัวเข็มเอียงด้วยมุมต่างกันไปมาตามสภาพความสูงต่ำของพื้นผิว ซึ่งสามารถตรวจวัดได้จากมุมสะท้อนของลำแสงเลเซอร์ที่ยิงลงไปยังก้านของหัวอ่าน จากนั้นคอมพิวเตอร์ก็จะแปลงสัญญาณออกมาเป็นภาพของพื้นผิวที่ลากผ่านได้ กล้องจุลทรรศน์ชนิดหัวอ่านส่องกราด สามารถใช้ได้กับตัวอย่างหลากหลายทั้งที่เป็นฉนวนและพื้นผิวที่นำไฟฟ้าได้ ข้อเสีย คือใช้เวลาในการเกิดภาพนานกว่ากล้องจุลทรรศน์แบบอื่น ๆ เนื่องจากจะใช้วิธีสแกนแบบ raster scan ทีละเส้น จากซ้ายไปขวา และจากบนลงล่าง จนครบระยะ scan size แล้วจึงจะเกิดเป็นภาพพื้นผิวของชิ้นงานขึ้นมา



รูปที่ 2.11 แสดงส่วนประกอบและหลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Agarwal *et al*., 2012)

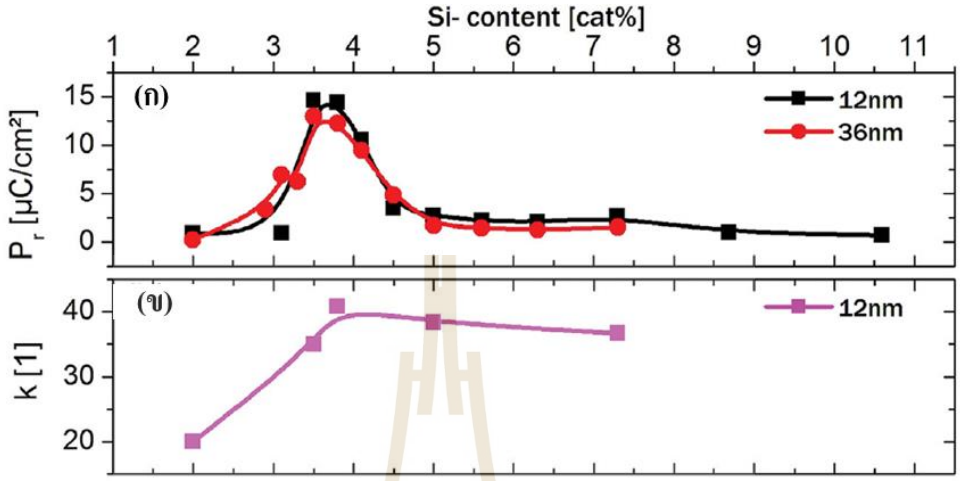
2.6 การทบทวนเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากแนวคิดในการศึกษาและปรับปรุงคุณสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ด้วยการเติมสารเจือต่าง ๆ เข้าไปในระบบ ผู้วิจัยได้ศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องดังนี้

2.6.1 ผลการเติมสารเจือซิลิคอน (silicon; Si)

สมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยซิลิคอน ถูกค้นพบครั้งแรกในปี 2011 โดย Boscke และคณะ (Boscke *et al*., 2011) ซิลิคอนเป็นวัสดุพื้นฐานที่ใช้กันทั่วไปในอุตสาหกรรมสารอิเล็กทรอนิกส์ ในส่วนของสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) มีเลขออกซิเดชัน 4+ เหมือนกับฮาฟเนียม มีขนาดอะตอมเท่ากับ 110 พิโคเมตร ซึ่งเล็กกว่าฮาฟเนียม ที่มีขนาดอะตอม 155 พิโคเมตร (Slater, 1964) ดังนั้นจึงเป็นสารเจือชนิดแรก ๆ ที่ได้รับความสนใจ รูปที่ 2.12 (ก) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาไรเซชันคงค้างของฟิล์มบาง 12 และ 36 นาโนเมตร กับปริมาณสารเจือซิลิคอน พบว่า ความหนาที่แตกต่างกันมีผลต่อสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกน้อยมาก ค่าที่วัดได้ใกล้เคียงกัน และประมาณสารเจือ 3.8 เปอร์เซ็นต์ แสดงสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกได้ดีที่สุด วัดค่า P_r ได้ 14 $\mu C \cdot cm^{-2}$ ส่วนในรูป 2.12 (ข) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับปริมาณสารเจือ

Si ของฟิล์มบาง 12 นาโนเมตร นั้นพบว่ามีความสอดคล้องกับผลการทดลองในรูป 2.9 (ก) ที่ปริมาณสารเจือ 3.8 เปอร์เซ็นต์ ค่า *k* ของฟิล์มสูงถึง 40 (Schrorder *et al*., 2016)



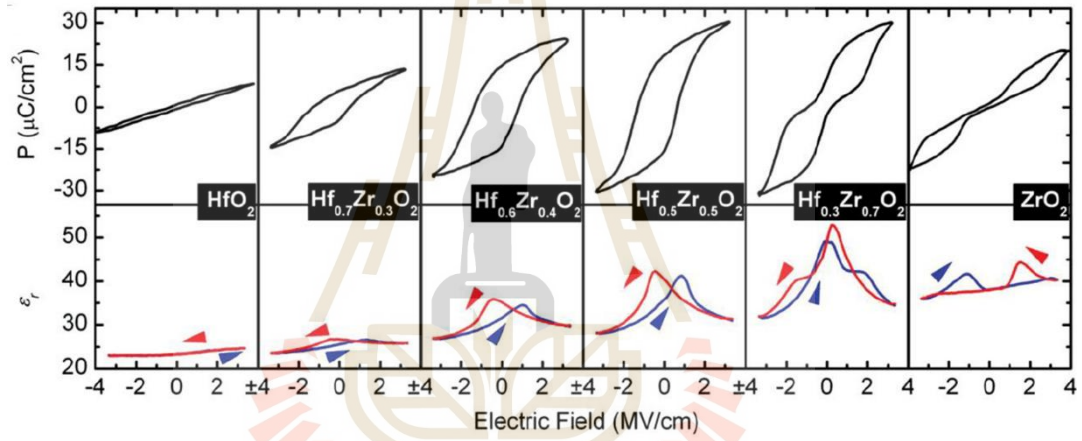
รูปที่ 2.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง (ก) ค่าโพลาไรเซชันคงค้างของฟิล์มบาง 12 และ 36 นาโนเมตร (ข) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของฟิล์มบาง 12 นาโนเมตร กับปริมาณสารเจือซิลิคอนของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ (Schrorder *et al*., 2016)

จากการศึกษาผลของสารเจือซิลิคอน ในฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ แม้ว่าฟิล์มจะแสดงสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกออกมา แต่อย่างไรก็ตามค่าที่ได้นั้นยังถือว่าน้อยกว่าฟิล์มที่ใช้งานอยู่ในปัจจุบันอย่าง PZT ที่มีค่า P_r อยู่ที่ 40 μC·cm^{-2} (Park *et al*., 2015) อยู่มาก ดังนั้นการพัฒนาสารเจือชนิดใหม่จึงมีมาอย่างต่อเนื่องเช่นกัน

2.6.2 ผลการเติมสารเจือเซอร์โคเนียม (zirconium; Zr)

เซอร์โคเนียมเป็นอีกหนึ่งในตัวเลือกแรก ๆ ที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในการนำมาเจือในฮาฟเนียมออกไซด์ เพื่อศึกษาการเกิดสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริก เนื่องจากเซอร์โคเนียมและฮาฟเนียมมีคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีใกล้เคียงกันมาก ไม่ว่าจะเป็นเลขออกซิเดชันที่เท่ากับ 4 และขนาดอะตอม 155 พิโคเมตร เท่ากัน รวมไปถึงโครงสร้างผลึกที่เท่ากัน ซึ่งในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ เซอร์โคเนียมออกไซด์และฮาฟเนียมออกไซด์ถูกนำมาใช้งานอย่างแพร่หลายในการผลิต high-k gate dielectric ใน metal-oxide semiconductor field effect transistors (MOSFET) และใช้งานเป็นตัวเก็บประจุในอุปกรณ์ DRAM อีกด้วย Müller และคณะ ได้รายงานคุณสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์ม $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ ว่ามีค่า P_r เท่ากับ 16 μC·cm^{-2} และค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง E_c เท่ากับ 1 MV·cm^{-1} (Müller *et al*., 2011) จากรูปที่ 2.13 เมื่อเติมสารเซอร์โคเนียมเข้าไปในระบบฮาฟเนียมออกไซด์ จากเดิมที่แสดงสมบัติพาราอิเล็กทริก เปลี่ยนไปแสดงสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกโดยที่ปริมาณ

สารเจือ 0.5 โมล พบว่า เกิดวงวนโพลาไรเซชันฮีสเทอรีซีสอิ่มตัวสมบูรณ์ที่สุด และเมื่อปริมาณสารเจือเพิ่มเป็น 0.7 โมล พบว่าฟิล์มเกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติไปเป็นแอนติเฟร์โรอิเล็กทริกแทน ซึ่งเป็นผลมาจากการเติมปริมาณสารเจือที่มากเกินไป โดยค่าค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ε_r ของฟิล์มที่แสดงสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกวัดได้อยู่ในช่วง 28 ถึง 33 ส่วนฟิล์มที่แสดงสมบัติแอนติเฟร์โรอิเล็กทริกวัดได้อยู่ในช่วง 32 ถึง 42 โดยประมาณ เมื่อเปรียบเทียบระหว่างระบบที่เจือสารซิลิคอนและเซอร์โคเนียมแล้วนั้น พบว่า คุณสมบัติของฟิล์มไม่แตกต่างกันมาก แต่จุดหนึ่งที่เป็นข้อได้เปรียบของเซอร์โคเนียม คือ อุณหภูมิในการแอนนีลที่ต่ำกว่าอยู่ในช่วง 400 ถึง 600 องศาเซลเซียส (Park *et al*., 2014) นอกจากซิลิคอนและเซอร์โคเนียมที่ได้รับความนิยมแล้วนั้น ยังมีการศึกษาผลของสารเจือชนิดอื่นอีกหลายตัวด้วยกัน

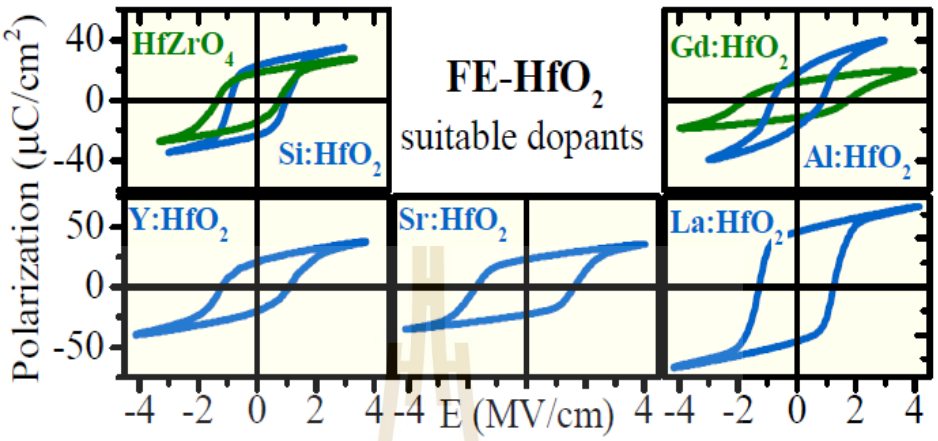


รูปที่ 2.13 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาไรเซชันและค่าสภาพยอมสัมพัทธ์กับสนามไฟฟ้าของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยเซอร์โคเนียม (Park *et al*., 2014)

2.6.3 ผลการเติมสารเจือแลนทานัม (Lanthanum; La)

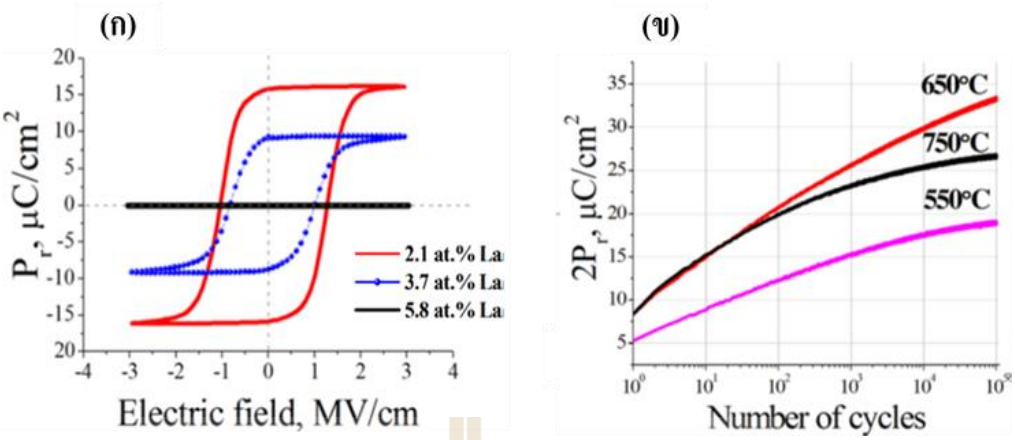
ในปี 2013 Müller และคณะ ได้ทำการศึกษาสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่ใช้ในการผลิตอุปกรณ์หน่วยความจำ โดยศึกษาชนิดของสารเจือที่แตกต่างกัน ได้แก่อิตเทรียม อะลูมิเนียม แกโดลิเนียม สตรอนเซียม เซอร์โคเนียม และแพลทินัม ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์โดยจำนวนโมล ที่มีผลต่อสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์ม ความหนาของฟิล์มบางที่เตรียมอยู่ที่ประมาณ 8 ถึง 10 นาโนเมตร พบว่าฮาฟเนียมออกไซด์แสดงสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกได้เมื่อเติมสารเจือชนิดต่าง ๆ เข้าไปในโครงสร้าง โดยค่า P_r ของฟิล์มที่วัดได้แตกต่างกันออกไปตามชนิดของสารเจือที่ใช้ ทั้งนี้ฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมมีค่าสูงที่สุด วัดค่าได้ 45 $\mu C \cdot cm^{-2}$

ดังแสดงในรูปที่ 2.14 (Müller *et al*., 2013) ซึ่งจากงานวิจัยดังกล่าวนี้ส่งผลให้แลนทานัม กลายเป็นสารเจือที่ได้รับการสนใจในเวลาต่อมา



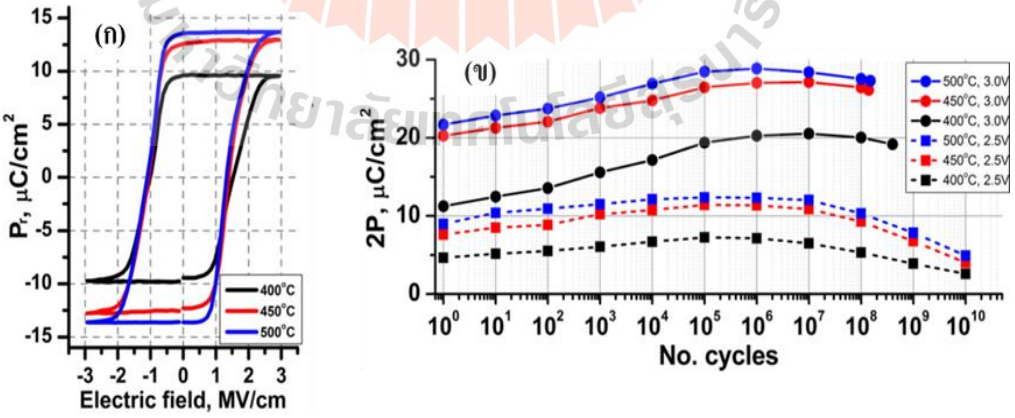
รูปที่ 2.14 ความสัมพันธ์ระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยสารต่าง ๆ (Müller *et al*., 2013)

ในปี 2016 Chernikoval และคณะ ได้ศึกษาผลของสารเจือแลนทานัม ที่ปริมาณสารเจือต่างกัน ได้แก่ 2.1, 3.7 และ 5.8 เปอร์เซ็นต์โดยจำนวนอะตอมและที่อุณหภูมิการเผาต่างกัน 550 ถึง 750 องศาเซลเซียส ต่อสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ พบว่าค่า P_r ลดลงเมื่อปริมาณสารเจือเพิ่มขึ้น โดยค่า P_r ของฟิล์มที่เจือด้วยแลนทานัม 2.1 เปอร์เซ็นต์โดยจำนวนอะตอม และเผาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส มีค่าสูงที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 2.15 (ก) นอกจากนี้ฟิล์มสามารถทนต่อสนามไฟฟ้าที่จ่ายให้ ±3 MV·cm^{-1} ได้ถึง 3 x 10^8 รอบ ก่อนเกิดการ breakdown โดยที่ค่า P_r ระหว่างที่ทดสอบความล้าไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงดังแสดงในรูปที่ 2.15 (ข) (Chernikoval *et al*., 2016)



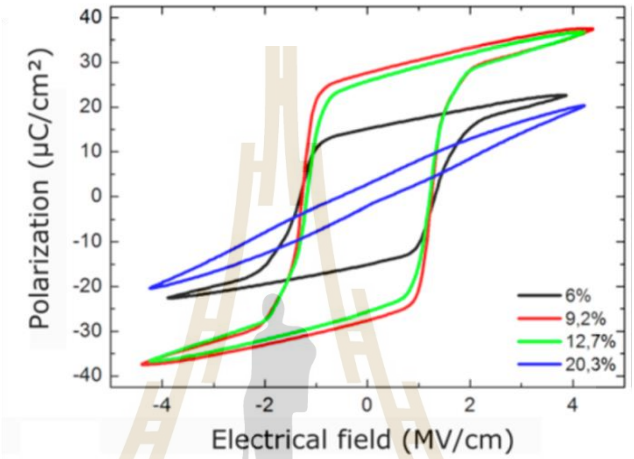
รูปที่ 2.15 ความสัมพันธ์ระหว่างโพลาไรเซชันกับ (ก) สนามไฟฟ้า (ข) จำนวนรอบในการทดสอบความล้าของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม 2.1 เปอร์เซ็นต์โดยจำนวนอะตอม(Chernikoval *et al*., 2016)

ในปี 2017 Kozodaev และคณะ ศึกษาผลของสารเจือแลนมานัมที่ปริมาณสารเจือ 1 เปอร์เซ็นต์โดยจำนวนโมลต่อสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ ด้วยวิธีการตกสะสมในระดับอะตอม และเผาที่ช่วงอุณหภูมิ 400 ถึง 500 องศาเซลเซียส พบว่าอุณหภูมิการเผามีผลต่อสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์ม เมื่ออุณภูมิการเผาสูงขึ้นค่า $2P_r$ จะสูงขึ้นด้วยเช่นกัน โดยที่อุณหภูมิการเผา 500 องศาเซลเซียส วัดค่า $2P_r$ ได้สูงสุดประมาณ 27 μC·cm^{-2} แสดงดังรูปที่ 2.16 (Kozodaev *et al*., 2017)



รูปที่ 2.16 ความสัมพันธ์ระหว่างโพลาไรเซชันกับ (ก) สนามไฟฟ้า (ข) จำนวนรอบในการทดสอบความล้าของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม 1 เปอร์เซ็นต์โดยจำนวนโมล (Kozodaev *et al*., 2017)

ในปี 2019 Schroeder และคณะ ศึกษาผลของสารเจือแลนทานัมต่อสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกและความล้าทางไฟฟ้าของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ ด้วยวิธีการตกสะสมในระดับอะตอม และเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส จากการศึกษาพบว่าค่า P_r ของฟิล์มที่เจือด้วยแลนทานัม มีค่าสูงที่สุดวัดได้ 27 $\mu C \cdot cm^{-2}$ ดังแสดงในรูปที่ 2.17 นอกจากนี้ประมาณสารเจือที่เพิ่มขึ้นยังส่งผลให้ฟิล์มสามารถทนต่อความล้าทางไฟฟ้าได้ดีขึ้น (Schroeder *et al*., 2018)



รูปที่ 2.17 ความสัมพันธ์ระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมในปริมาณที่ต่างกัน (Schroeder *et al*., 2018)

2.6.4 ผลการเติมสารเจืออื่น ๆ

Müller และคณะได้ศึกษาโครงสร้างและสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยอิตเทรียมออกไซด์ (yttrium oxide; Y_2O_3) ในปริมาณ 2.3 ถึง 12.3 เปอร์เซ็นต์โดยจำนวนโมล สังเคราะห์ด้วยวิธีตกสะสมในระดับอะตอม พบว่าสูตรที่เจือด้วยอิตเทรียมออกไซด์ ปริมาณ 5.2 เปอร์เซ็นต์โดยจำนวนโมล แสดงสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกดีที่สุด ค่า P_r เท่ากับ 24 $\mu C \cdot cm^{-2}$ และค่า E_c เท่ากับ 1 $MV \cdot cm^{-1}$ (Müller *et al*., 2011) Olsen และคณะก็ได้ทำการศึกษาโครงสร้างและสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยอิตเทรียมเช่นเดียวกัน แต่ใช้วิธีการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคสปัตเตอริง จากการสังเคราะห์สมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกเกิดขึ้นดีที่สุดเมื่อเจืออิตเทรียมออกไซด์ปริมาณ 0.9 ถึง 1.9 เปอร์เซ็นต์โดยจำนวนโมล ค่า P_r เท่ากับ 15 $\mu C \cdot cm^{-2}$ (Olsen *et al*., 2012) ซึ่งน้อยกว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกสะสมในระดับอะตอม

Mueller และคณะก็ได้ทำการศึกษาฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยอะลูมิเนียมออกไซด์ (aluminium oxide; Al_2O_3) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกสะสมในระดับอะตอม เผาที่

อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความหนาของฟิล์ม 16 นาโนเมตร พบว่าโครงสร้างของฟิล์มที่ได้เป็นแบบออร์โธรอมบิกในกลุ่มปริภูมิแบบ $Pbc2_1$ สูตรที่เจือด้วยอะลูมิเนียมออกไซด์ 4.8 เปอร์เซ็นต์แสดงวงวนโพลาไรเซชันสมบูรณ์ที่สุด วัดค่า P_r ได้เท่ากับ 6 $\mu C \cdot cm^{-2}$ (Mueller *et al*., 2012)

Schenk และคณะได้ศึกษาสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยสตรอนเชียมออกไซด์ (strontium oxide; SrO) วัดค่า P_r ได้สูงสุด 23 $\mu C \cdot cm^{-2}$ และค่า E_c เท่ากับ 2 $MV \cdot cm^{-1}$ ซึ่งถือได้ว่าเป็นค่าที่สูงในขณะนั้น นอกจากนี้ฟิล์มที่ได้ยังทนต่อความล้าได้ดี หลังจากผ่านการทดสอบความล้าทางไฟฟ้าจำนวน 10^6 รอบ ค่าโพลาไรเซชันยังสูงถึงร้อยละ 80 โดยฟิล์มมีความหนา 10 นาโนเมตร สังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีตกสะสมในระดับอะตอม ใช้ไทเทเนียมไนไตรด์ (titanium nitride; TiN) เป็นอิเล็กโทรด (Schenk *et al*., 2013)

Noffmann และคณะได้ทำการสังเคราะห์ฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแกโดลิเนียมออกไซด์ (gadolinium oxide; Gd_2O_3) ด้วยวิธีตกสะสมในระดับอะตอม เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิการเผาและชนิดของอิเล็กโทรดต่อสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบาง พบว่าที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และชนิดอิเล็กโทรดแสดงสมบัติทางด้านเฟร์โรอิเล็กทริกได้ดีคือแทนทาลัมไนไตรด์ (tantalum nitride; TaN) โดยวัดค่า P_r ได้สูงถึง 35 $\mu C \cdot cm^{-2}$ (Noffmann *et al*., 2015)

จากการศึกษางานวิจัยข้างต้น มีหลายปัจจัยด้วยกันที่มีผลต่อสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ ได้แก่ โครงสร้างผลึกของฟิล์ม ความหนาของฟิล์ม ชนิดของอิเล็กโทรด อุณหภูมิในการเผา วิธีการสังเคราะห์ฟิล์ม และปัจจัยสำคัญที่น่าสนใจคือ ชนิดและปริมาณของสารเจือที่ใช้ในการสังเคราะห์ จากงานวิจัยต่าง ๆ สามารถสรุปผลของสารเจือได้ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยสารต่าง ๆ

Dopant	Valence	Atomic radius (pm)	P_r ($\mu C \cdot cm^{-2}$)	E_c ($MV \cdot cm^{-1}$)	Dopping concentration (%)	Ref.
Si	+4	110	8-15	0.8-1.0	4	Schrorder *et al*., 2016
Zr	+4	155	16	1.0	50	Müller *et al*., 2011
Y	+3	180	24	1.2-1.5	5.2	Müller et al., 2011

ตารางที่ 2.1 สมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยสารต่าง ๆ (ต่อ)

Dopant	Valence	Atomic radius (pm)	P_r ($\mu C \cdot cm^{-2}$)	E_c ($MV \cdot cm^{-1}$)	Dopping concentration (%)	Ref.
Al	+3	125	6	1.3	4.8	Mueller *et al.*, 2012
Gd	+3	180	35	1.75	2	Noffmann *et al.*, 2015
Sr	+2	200	23	2.0	9.9	Schenk *et al.*, 2013
La	+3	195	17-45	1.2-3.0	1-20	Müller *et al.*, 2013

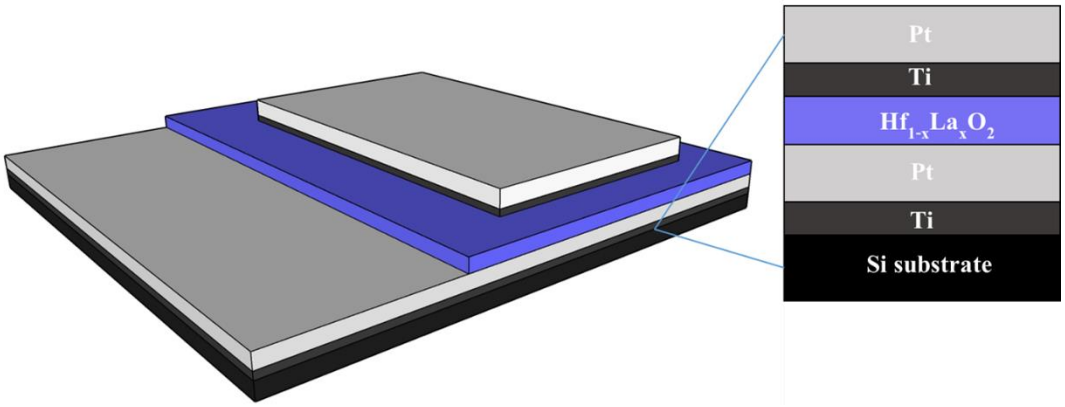
จากข้อมูลข้างต้นที่กล่าวมานั้น วัสดุเฟร์โรอิล์กทริกมีลักษณะเฉพาะและคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นต่างจากวัสดุชนิดอื่น อีกทั้งยังมีความสามารถในการเปลี่ยนทิศทางของโพลาไรเซชันภายในผลึกได้เอง จึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านอิเล็กทริกนิกส์มากมาย และเพื่อลดการใช้งานวัสดุที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ ซึ่งส่งผลกระทบต่อร่างกายและสิ่งแวดล้อมแล้วนั้น งานวิจัยนี้จึงได้มุ่งเน้นศึกษาวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกชนิดไร้สารตะกั่วขึ้นมาทดแทนวัสดุกลุ่มเดิม

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

บทที่ 3
วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 บทนำ

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม การสังเคราะห์ฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมถูกเตรียมด้วยเทคนิคโซล-เจล สารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ ได้แก่ ฮาฟเนียมเตตระคลอไรด์ (hafnium (IV) chloride; $HfCl_4$) และแลนทานัมไตรคลอไรด์ (lanthanum (III) chloride; $LaCl_3$) เจลที่ได้จากการสังเคราะห์จะถูกนำไปทำการหมุนปั่นเคลือบลงบนวัสดุรองรับซึ่ง ได้แก่ แผ่นซิลิคอนเวเฟอร์ (silicon wafer) และนำเข้าเผาในเตาเผาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อให้เจลเปลี่ยนสภาพเป็นฟิล์มบาง แต่เนื่องจากฟิล์มบางที่เตรียมนั้นเป็นวัสดุเซรามิกที่ไม่นำไฟฟ้า ดังนั้นการที่จะนำฟิล์มบางไปวัดสมบัติทางด้านไฟฟ้าได้นั้นจะต้องสร้างชั้นอิเล็กโทรดหรือขั้วไฟฟ้า ที่เป็นวัสดุตัวนำไฟฟ้า เพื่อให้กระแสไฟฟ้าสามารถไหลผ่านเข้าออกฟิล์มบางขณะที่ทำการวัดสมบัติทางไฟฟ้าต่าง ๆ ได้ โดยวัสดุที่นำมาใช้ทำเป็นอิเล็กโทรดมีหลากหลายชนิดด้วยกัน โดยในงานวิจัยนี้เลือกใช้ไทเทเนียม (titanium; Ti)/แพลทินัม (platinum; Pt) เป็นวัสดุที่ใช้เป็นอิเล็กโทรด ชั้นอิเล็กโทรดถูกสร้างขึ้นทั้งด้านบนและด้านล่างของฟิล์มบางด้วยการเคลือบฟิล์มบางแบบไอระเหยด้วยความร้อน การเคลือบฟิล์มบางแบบระเหยด้วยลำอิเล็กตรอน และการเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง ดังนั้นตัวชิ้นงานจะประกอบไปด้วย 4 ชั้นหลัก ๆ ด้วยกัน ได้แก่ ชั้นแรก คือ วัสดุรองรับ ชั้นที่สอง อิเล็กโทรดด้านล่าง (bottom electrode) ชั้นที่สาม ฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม และชั้นสุดท้าย อิเล็กโทรดด้านบน (top electrode) ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 3.1(ก) และ (ข) และในบทนี้จะทำการอธิบายขั้นตอนและวิธีการในการศึกษาผลของสารเจือแลนทานัมต่อสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมอย่างละเอียด โดยจะกล่าวถึงรายละเอียดของสารเคมี อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ทดสอบฟิล์มบาง วิธีดำเนินงานวิจัยเริ่มตั้งแต่การเตรียมสารตั้งต้น การเตรียมวัสดุรองรับ การสร้างชั้นอิเล็กโทรด การเตรียมฟิล์มบาง ตลอดจนการทอสอบวัดคุณสมบัติต่าง ๆ ของฟิล์มบาง และสถานที่ทำการศึกษาในครั้งนี้ได้ทำการทดลอง ณ ห้องปฏิบัติการสำหรับสร้างชิ้นส่วนจุลภาค (micromachining and wet chemical laboratory) และห้องปฏิบัติการสะอาด (clean room) ระบบลำเลียงแสงที่ 6 DXL (deep X-ray lithography) สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ห้องปฏิบัติการสาขาวิศวกรรมเซรามิก โดยมีขั้นตอนการศึกษาวิจัย แสดงรูปที่ 3.1

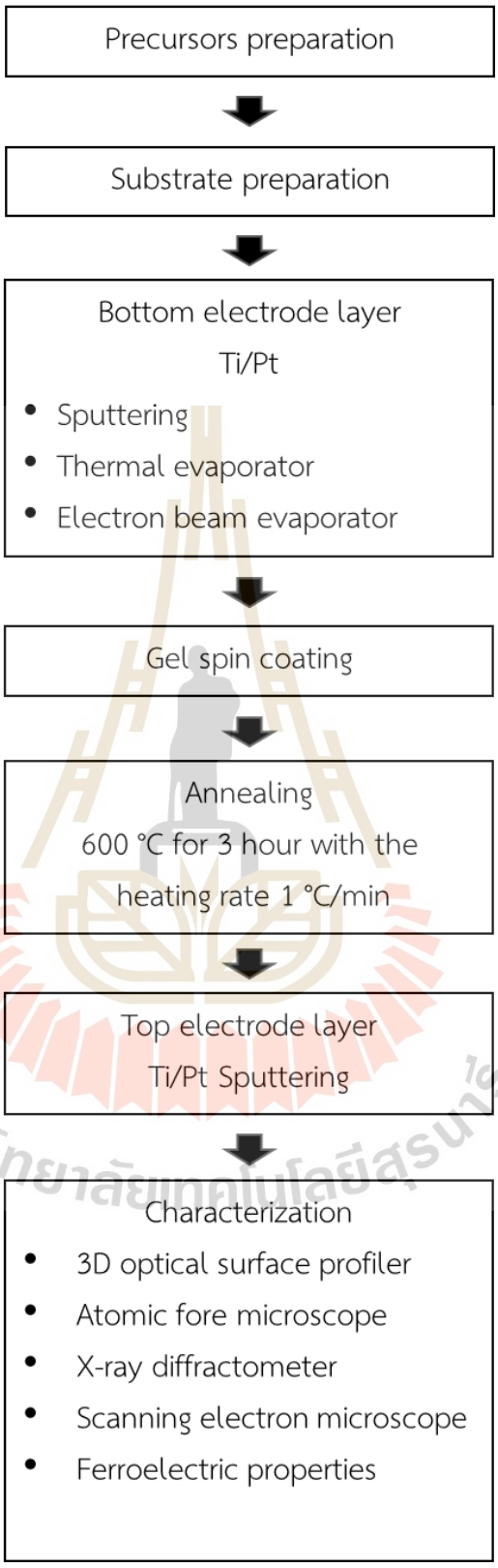


รูปที่ 3.1 แบบร่างโครงสร้างแต่ละชั้นของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์

3.2 วิธีดำเนินงานวิจัย

ในการดำเนินงานวิจัยได้แบ่งขั้นตอนการทดลอง ดังแสดงในรูปที่ 3.2 ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

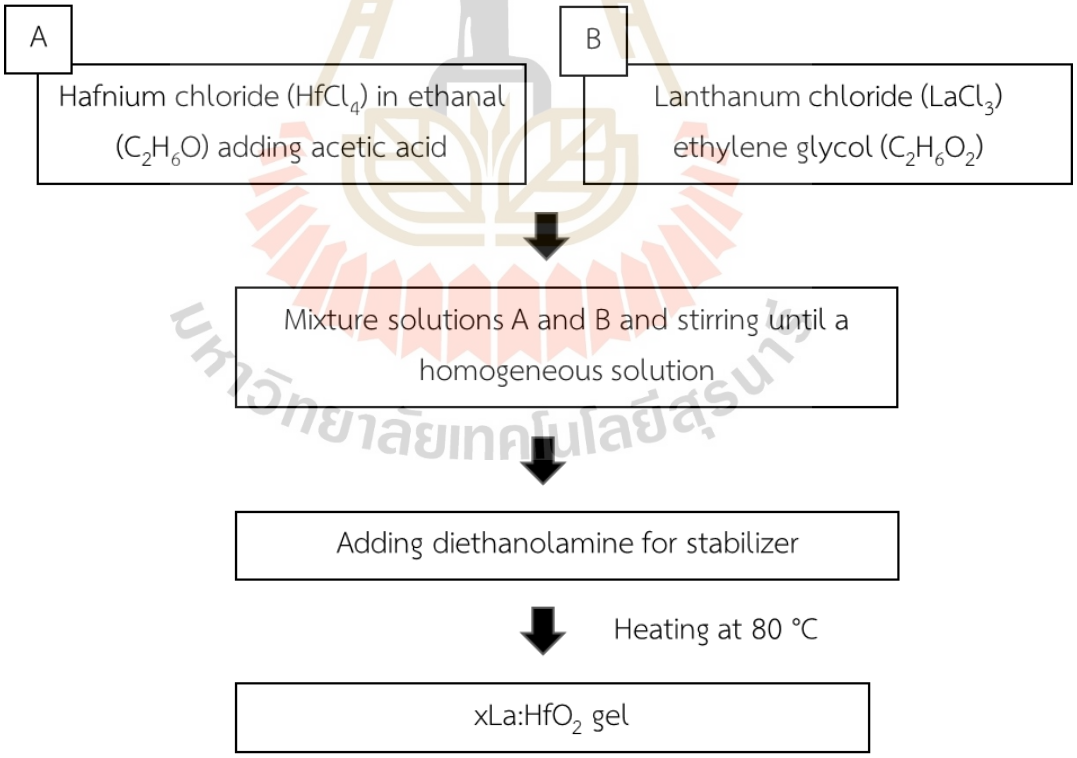
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



รูปที่ 3.2 แผนภาพแสดงขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.2.1 การเตรียมสารตั้งต้น

เจลฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมถูกเตรียมด้วยวิธีโซล-เจล โดยขั้นตอนในการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 3.3 สารเคมี วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมการสังเคราะห์แสดงดังตารางที่ 3.1 และ 3.2 ตามลำดับ สารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ ได้แก่ ฮาฟเนียมเตตระคลอไรด์และแลนทานัมไตรคลอไรด์ ผสมสารตั้งต้นฮาฟเนียมเตตระคลอไรด์ในตัวทำละลายเอทานอลลงในขวดแก้ว ผสมให้เข้ากันโดยใช้เครื่องหมุนผสมสารแบบแม่เหล็ก จากนั้นเติมกรดอะซิติกลงไป กวนผสมต่อให้เข้ากัน เตรียมขวดแก้วอีกหนึ่งใบเพื่อผสมแลนทานัมไตรคลอไรด์ในตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล แล้วผสมให้เข้ากันโดยใช้เครื่องหมุนผสมสารแบบแม่เหล็ก เมื่อส่วนผสมเข้ากันดีแล้ว นำสารละลายทั้งสองขวดผสมเข้าด้วยกันจนกลายเป็นเนื้อเดียวกัน เติมไดเอทาโนลามีนลงไปเพื่อให้เกิดความคงตัว จากนั้นปรับเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 80 องศาเซลเซียส กวนผสมทิ้งไว้เพื่อให้สารละลายเปลี่ยนสภาพจากโซลไปเป็นเจลในที่สุด โดยเจลที่ได้มีลักษณะเป็นเจลสีใส ดังรูปที่ 3.4 เจลที่ได้จากการสังเคราะห์นั้นจะถูกกรองผ่านตัวกรองสารละลายเคมีขนาดเล็กสำหรับหลอดฉีดยา (filter syringe) เก็บใส่ไว้ในขวดแก้ว แช่ไว้ในตู้เย็นก่อนที่จะถูกนำออกมาใช้ในกระบวนการเคลือบฟิล์ม



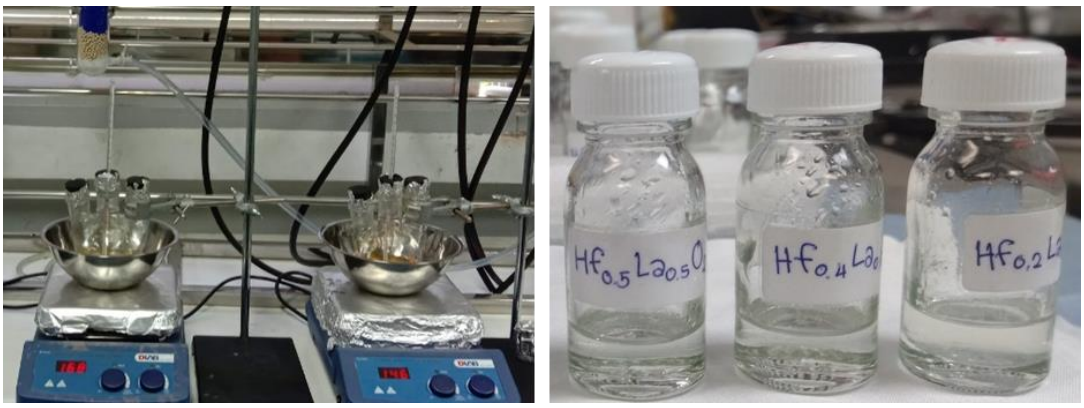
รูปที่ 3.3 ขั้นตอนการเตรียมเจลฮาฟเนียมออกไซด์

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์เจลฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม

Chemical name	Chemical formula	Source
hafnium (IV) chloride	$HfCl_4$	ACROS ORGANICS
lanthanum (III) chloride	$LaCl_3$	ACROS ORGANICS
ethylene glycol	$C_2H_6O_2$	RCI Labscan Limited
acetic acid	$C_2H_4O_2$	CARLO ERBA Reagent
diethanolamine	$C_4H_{11}NO_2$	Labscan Limited
deionize water	H_2O	-

ตารางที่ 3.2 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์เจลฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม

Materials and Equipments
ขวดแก้วใสสำหรับผสมสารเคมี จำนวน 2 ใบ
บีกเกอร์แก้ว จำนวน 2 ใบ
เทอโมมิเตอร์ (thermometer) จำนวน 1 อัน
เครื่องชั่งดิจิตอล ทศนิยม 3 ตำแหน่ง
ช้อนตักสาร
กระบอกตวง
หลอดฉีดยา (syringe) ขนาด 5 มิลลิลิตร
ตัวกรองสารละลายเคมีขนาดเล็กสำหรับหลอดฉีดยาขนาด 45 ไมครอน
น้ำมันซิลิโคน (silicone oil)
ขวดใสสำหรับใส่เจล ขนาด 25 มิลลิลิตร
เครื่องหมุนผสมสารแบบแม่เหล็กพร้อมให้ความร้อน (hot plate & stirrer) ยี่ห้อ Torrey Pines Scientific รุ่น HP611A-2



รูปที่ 3.4 เจลฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล

3.2.2 การเตรียมวัสดุรองรับ

วัสดุรองรับที่นำมาใช้ในงานวิจัย ได้แก่ แผ่นซิลิคอน ซึ่งเป็นหนึ่งในวัสดุสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) ที่มีความสำคัญและถูกนำมาใช้งานอย่างแพร่หลายในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ลักษณะทั่วไปของแผ่นซิลิคอนมีผิวที่เรียบ มันวาว มีความเปราะ จึงทำอาจเกิดความเสียหายแตกหักได้ง่าย แผ่นซิลิคอนที่นำมาใช้ในงานวิจัยเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type semiconductor) ที่มีการจัดเรียงตัวของผลึกเป็นแบบ (100) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 50 มิลลิเมตร ความหนา 275 ± 25 ไมครอน โดยก่อนที่จะนำแผ่นซิลิคอนไปใช้งานจะต้องทำความสะอาดด้วยสารเคมีที่มีความบริสุทธ์สูงก่อน เพื่อเป็นการกำจัดสิ่งแปลกปลอมทั้งในรูปแบบของสารอินทรีย์และออกไซด์ที่อาจจะเกาะอยู่บริเวณบนผิวหน้าของแผ่นซิลิคอน จึงต้องมีการทำความสะอาดก่อนนำไปใช้งาน สารเคมี วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำความสะอาดแผ่นซิลิคอนแสดงดังตารางที่ 3.3 และ 3.4 ตามลำดับ

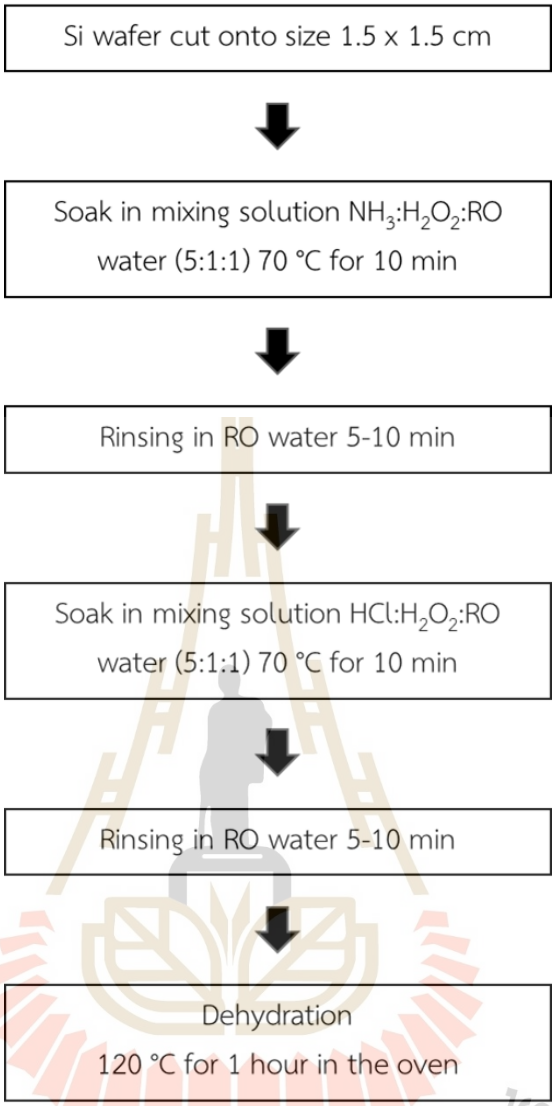
ตารางที่ 3.3 สารเคมีที่ใช้ในการทำความสะอาดแผ่นซิลิคอน

Chemical name	Chemical formula	Source
ammonia	NH_3	CARLO ERBA Reagents
hydrochloric acid	HCl	CARLO ERBA Reagents
hydrogen peroxide	H_2O_2	Ajax Finechem
RO (reverse osmosis) water	H_2O	-
nitrogen gas	N_2	-

ตารางที่ 3.4 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำความสะอาดแผ่นซิลิคอน

Materials and Equipments
แผ่นซิลิคอน
เทอโมมิเตอร์ จำนวน 2 อัน
ปากคีบพลาสติก PTFE
ผ้าซับทำความสะอาดชิ้นงาน (bluesorb)
จานเพาะเชื้อแก้ว (petri dish) จำนวน 2 ใบ
บีกเกอร์แก้ว (beaker) ขนาด 25 หรือ 50 มิลลิลิตร จำนวน 12 ใบ
บีกเกอร์แก้ว ขนาด 250 หรือ 500 มิลลิลิตร จำนวน 2 ใบ
ปากกาหัวเพชรสำหรับตัดแผ่นซิลิคอน
ไม้บรรทัด
พลาสติกแรป (plastic wrap)
เตาอบไฟฟ้า (electric oven)
เครื่องหมุนผสมสารแบบแม่เหล็กพร้อมให้ความร้อน (hot plate & stirrer) ยี่ห้อ Torrey Pines Scientific รุ่น HP611A-2 จำนวน 2 เครื่อง

วิธีการทำความสะอาดแผ่นซิลิคอนแสดงดังรูปที่ 3.5 เริ่มต้นจากการใช้ปากกาหัวเพชรตัดผัดซิลิคอนให้ได้ขนาดกว้างประมาณ 1.5 เซนติเมตร และยาวประมาณ 1.5 เซนติเมตร เตรียมสารละลายด่าง NH_3:H_2O_2:RO water ในอัตราส่วน 1:1:5 ลงในบีกเกอร์ นำสารละลายที่ได้วางบนเครื่องหมุนผสมสารแบบแม่เหล็กพร้อมให้ความร้อน ปรับอุณหภูมิให้เพิ่มไปที่ 70 องศาเซลเซียส นำแผ่นซิลิคอนจุ่มลงช้า ๆ ในสารละลาย แช่ทิ้งไว้เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นล้างสารละลายดังกล่าวออกจากแผ่นซิลิคอนด้วยน้ำ RO เป็นเวลา 5 ถึง 10 นาที ระหว่างนั้นทำการเตรียมผสมสารละลายกรด HCl H_2O_2:RO water ในอัตราส่วน 1:1:5 ลงในบีกเกอร์ นำสารละลายกรดที่ได้วางบนเครื่องหมุนผสมสารแบบแม่เหล็กพร้อมให้ความร้อน ปรับอุณหภูมิให้เพิ่มไปที่ 70 องศาเซลเซียส นำแผ่นซิลิคอนจุ่มลงช้า ๆ ในสารละลาย แช่ทิ้งไว้เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นล้างสารละลายดังกล่าวออกจากแผ่นซิลิคอนด้วยน้ำ RO เป็นเวลา 5 ถึง 10 นาที นำแผ่นซิลิคอนวางบนผ้าซับทำความสะอาดชิ้นงานเพื่อตรวจสอบว่าไม่มีสารละลายตกค้างอยู่บนแผ่นซิลิคอน หากกรดถูกล้างออกไม่หมด ผ้าซับทำความสะอาดชิ้นงาน bluesorb จะเปลี่ยนจากสีน้ำเงินเป็นสีแดง หากแผ่นซิลิคอนสะอาดแล้ว ทำการล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนซ้ำอีกครั้ง แล้วเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน นำเข้าอบในเตาอบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่งโมง



รูปที่ 3.5 ขั้นตอนการเตรียมวัสดุรองรับ

3.2.3 การสร้างชั้นอิเล็กโทรด

เนื่องจากฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมเป็นวัสดุที่ไม่นำไฟฟ้า ดังนั้นจึงต้องมีการสร้างขั้วไฟฟ้าหรือว่าอิเล็กโทรดให้แก่ฟิล์มบางก่อนที่จะนำไปทดสอบค่าทางไฟฟ้าได้ ชั้นอิเล็กโทรดจะถูกเตรียมขึ้นในรูปแบบของฟิล์มบางเช่นเดียวกัน โดยชั้นฟิล์มไทเทเนียม/แพลทินัม อิเล็กโทรดได้ทำการเตรียมด้วยวิธีการที่แตกต่างกันทั้งหมด 3 วิธีการด้วยกัน ได้แก่ การเคลือบฟิล์มบางด้วยไอระเหยความร้อน การเคลือบฟิล์มบางแบบไอระเหยด้วยลำอิเล็กตรอน และการเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง เพื่อเปรียบเทียบและหาวิธีการเคลือบฟิล์มที่เหมาะสม โดยก่อนที่จะนำแผ่นซิลิคอนเข้าเครื่องเคลือบด้วยวิธีการต่าง ๆ จะต้องทำการเตรียม

ผิวสำหรับการตกสะสมผิวเคลือบ เพื่อให้การยึดติด (adhesion) ระหว่างผิวของแผ่นซิลิคอนและวัสดุที่เป็นสารเคลือบแน่นยิ่งขึ้น โดยการทำความสะอาดผิวด้วยเครื่องทำความสะอาดด้วยพลาสมา โดยใช้แก๊สออกซิเจนในการทำความสะอาดผิว นำชิ้นงานเข้าเครื่องทำความสะอาดด้วยพลาสมาดังแสดงในรูปที่ 3.6 วางชิ้นงานบริเวณกึ่งกลางของห้องใส่ตัวอย่าง จ่ายแก๊สออกซิเจนเข้าสู่ห้องใส่ต้องอย่าง ปรับความดันในการทำงานให้อยู่ในช่วง 0.6 ถึง 0.8 มิลลิบาร์ ตั้งค่าเวลาในการทำงานเป็น 5 นาที และตั้งค่ากำลังไฟฟ้าที่จะใช้ในการทำงานให้เป็น 100 เปอร์เซ็นต์ (กำลังไฟฟ้าสูงสุด 100 เปอร์เซ็นต์ มีค่าเท่ากับ 300 วัตต์) เมื่อตั้งค่าเสร็จเรียบร้อยแล้วกดปุ่ม generator เครื่องทำความสะอาดด้วยพลาสมาจะเริ่มทำงานตามคำสั่งที่ตั้งค่าไว้ โดยการตั้งค่าดังกล่าวจะปรับได้โดยตรงบนแผงควบคุมด้านหน้าของตัวเครื่องดังแสดงในรูปที่ 3.7 หลังจากนั้นรอจนครบตามกำหนดเวลาแล้วจึงนำแผ่นซิลิคอนออกจากเครื่องพลาสมาแล้วนำไปทำชั้นอิเล็กโทรดด้วยวิธีการต่าง ๆ ต่อไป

รูปที่ 3.6 แสดงเครื่องทำความสะอาดด้วยพลาสมา

รูปที่ 3.7 แสดงแผงควบคุมการทำงานของเครื่องทำความสะอาดผิวด้วยพลาสมา

3.2.3.1 การสร้างอิเล็กโทรดโดยวิธีการเคลือบฟิล์มบางด้วยไอระเหยความร้อน

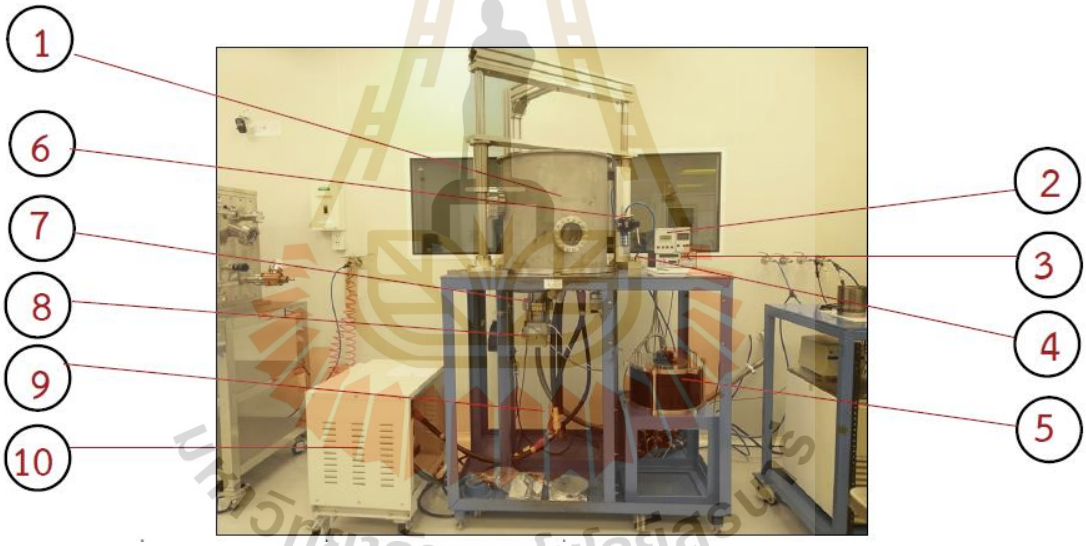
การเคลือบฟิล์มบางด้วยไอระเหยความร้อนเป็นวิธีการที่ใช้ลวดโลหะเป็นวัสดุในการเคลือบ โดยใช้เครื่องเคลือบฟิล์มบางด้วยไอระเหยความร้อน ก่อนทำการเคลือบจะต้องทำความสะอาดลวดโลหะชนิดที่ต้องการเคลือบก่อน ทั้งนี้ลวดโลหะที่ใช้ ได้แก่ ไทเทเนียมและแพลทินัม โดยสารเคมี วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมเคลือบฟิล์มบางด้วยไอระเหยความร้อนแสดงดังตารางที่ 3.5 และ 3.6 ตามลำดับ ขั้นตอนในการทำความสะอาดลวดโลหะ เริ่มต้นจากการตัดลวดโลหะให้มีขนาดเล็กความยาวประมาณ 1 ถึง 2 มิลลิเมตร ทำความสะอาดด้วยเอทานอล โดยการนำลวดจุ่มแช่ลงในเอทานอล จากนั้นนำเข้าเครื่องทำความสะอาดความถี่สูง (ultrasonic cleaner) ปรับระดับความถี่ให้อยู่ที่ระดับ 9 ตั้งเวลาในการทำงานของเครื่อง 15 นาที เพื่อทำความสะอาดอนุภาคแปลกปลอมขนาดเล็กที่อาจจะเกาะผิวของลวดโลหะ เมื่อครบเวลาที่ตั้งไว้ให้เปลี่ยนนำลวดแช่ในน้ำ RO แล้วนำเข้าเครื่องทำความสะอาดความถี่สูงอีก 15 นาที จากนั้นเป่าชิ้นงานให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน นำเข้าอบในเตาอบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที แล้วเตรียมนำเข้าเครื่องเคลือบฟิล์มบางด้วยไอระเหยความร้อน ดังแสดงในรูปที่ 3.8 ในลำดับถัดไป โดยส่วนประกอบสำคัญของเครื่องแสดงดังตารางที่ 3.7

ตารางที่ 3.5 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมเคลือบฟิล์มบางด้วยไอระเหยความร้อน

Chemical name	Chemical formula	Source
Ethanol	C_2H_5OH	Ecochem
RO (Reverse Osmosis) water	H_2O	-
Nitrogen gas	N_2	-

ตารางที่ 3.6 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมเคลือบฟิล์มบางด้วยไอระเหยความร้อน

Materials and Equipments
ลวดโลหะไทเทเนียมและแพลทินัม
คีมตัดลวด
ปากคีบพลาสติก PTFE
บีกเกอร์แก้วขนาด 50 มิลลิลิตร จำนวน 4 ใบ
แผ่นรองชิ้นงาน
เทปทนความร้อนหรือแคปตันเทป (kapton tape)
Evaporation boat
เตาอบไฟฟ้า (electric oven)
เครื่องเคลือบฟิล์มบางด้วยไอระเหยความร้อน (thermal evaporator)



รูปที่ 3.8 เครื่องเคลือบฟิล์มบางด้วยไอระเหยความร้อน

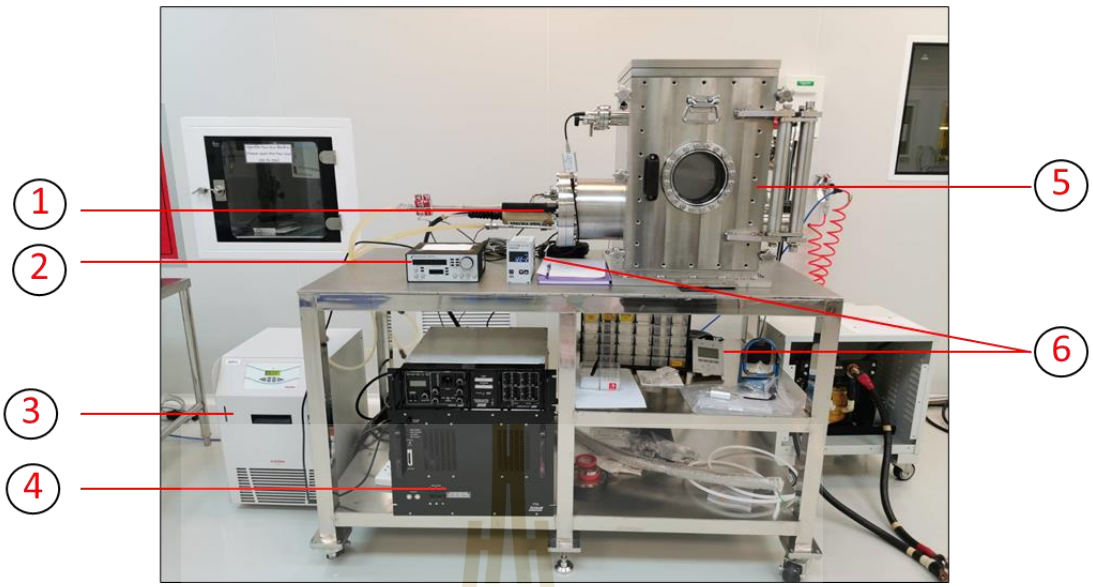
ตารางที่ 3.7 ส่วนประกอบของเครื่องเคลือบฟิล์มบางด้วยไอระเหยความร้อน

No.	Machine components	Function
1	ห้องเคลือบ	ติดตั้งชิ้นงาน และลวดโลหะ
2	pressure Gauge	อ่านค่าความดันที่อยู่ภายในห้องเคลือบ
3	thickness monitor	แสดงความหนาของฟิล์มที่เคลือ
4	turbo pump	ควบคุมความดันของระบบสุญญากาศ
5	variac	ปรับแรงดันไฟฟ้า
6	คันโยก	เปิด-ปิดห้องเคลือบ
7	วาล์ว vent	นำอากาศข้างนอกเข้าในห้องเคลือบ
8	dry scroll pump	ปั๊มห้องเคลือบให้เป็นสุญญากาศ
9	ขั้วไฟฟ้า	เชื่อมต่อระหว่าง evaporation boat กับแหล่งจ่ายไฟฟ้า
10	สวิตซ์ on-off	เปิด-ปิดแหล่งจ่ายไฟฟ้า

ขั้นตอนการเตรียมชิ้นงานเข้าเครื่องเคลือบฟิล์มบางด้วยไอระเหยความร้อน หลังจากทำความสะอาดแผ่นซิลิคอนแล้วนั้น นำชิ้นงานติดลงบนแผ่นรองชิ้นงาน นำแผ่นรองชิ้นงานวางภายในห้องเคลือบ โดยแผ่นรองจะถูกยึดติดกับฐานรองที่อยู่ด้านบนของห้องเคลือบ ด้านล่างของห้องเคลือบเป็นตำแหน่งที่ใช้ในการวาง evaporation boat โดยลวดโลหะที่ทำความสะอาดแล้วจะถูกนำมาวางไว้ใน evaporation boat หลังจากนั้นปิดห้องเคลือบแล้วทำการเปิดระบบปั๊มเพื่อดึงอากาศภายในห้องเครื่องออกให้ภายในกลายเป็นระบบสุญญากาศ โดยจะใช้เวลาประมาณ 3 ถึง 4 ชั่วโมง จนกว่าความดันภายในจะลดลงจนถึง 10^{-6} ถึง 10^{-7} ทอร์ จึงเริ่มทำการเคลือบได้ เริ่มจากการเปิดเครื่องวัดความหนาของชั้นฟิล์มที่มีระบบเซนเซอร์ต่อเข้ากับห้องเคลือบ จากนั้นตั้งค่าเลือกชนิดของโลหะและกำหนดพารามิเตอร์ต่าง ๆ ตามข้อมูลโลหะแต่ละชนิด เปิดเบรกเกอร์เครื่องพาวเวอร์ซัพพลายเพื่อเพิ่มแรงดันไฟฟ้า โดยค่อย ๆ หมุนเริ่มจาก 0 แล้วเพิ่มไปเรื่อย ๆ จนโลหะเกิดการหลอมละลาย เมื่อเกิดการหลอมขึ้น ให้สังเกตเครื่องวัดความหนา ค่าความหนาจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นเมื่อได้ความหนาที่ต้องการแล้ว ลดแรงดันไฟฟ้าลงมาจนเป็น 0 ปิดพาวเวอร์ซัพพลาย ปิดระบบปั๊มทั้งหมด รอความดันภายในห้องเคลือบเพิ่มขึ้นประมาณ 2 ชั่วโมง ก่อนเปิดห้องเคลือบแล้วนำชิ้นงานออก

3.2.3.2 การสร้างอิเล็กโทรดโดยวิธีการเคลือบฟิล์มบางแบบระเหยด้วยลำอิเล็กตรอน

วิธีการเคลือบฟิล์มบางแบบระเหยด้วยลำอิเล็กตรอนดังแสดงในรูปที่ 3.9 เป็นอีกหนึ่งในเทคนิคการเคลือบฟิล์มบาง แต่หลักการทำงานจะต่างจากการเคลือบฟิล์มบางด้วยไอระเหยความร้อนเล็กน้อย โดยจะมีแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron source) เป็นตัวปล่อยลำอิเล็กตรอนไปยังวัสดุเคลือบ ส่วนประกอบของเครื่องเคลือบฟิล์มบางแบบระเหยด้วยลำอิเล็กตรอนแสดงดังตารางที่ 3.8 โดยวัสดุที่ใช้เป็นสารเคลือบได้แก่ แท่งโลหะไทเทเนียมและแพลทินัมที่ผ่านการทำความสะอาดด้วยวิธีการเดียวกันกับการทำความสะอาดลวดโลหะ สารเคมี วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมเคลือบฟิล์มบางด้วยไอระเหยความร้อนแสดงดังตารางที่ 3.9 และ 3.10 ตามลำดับ ซึ่งทำความสะอาดแท่งโลหะแล้วนำแท่งโลหะวางไว้ในเบ้าหลอมด้านล่างของห้องเคลือบ ส่วนชิ้นงานแผ่นซิลิคอนที่ทำความสะอาดด้วยออกซิเจนพลาสมาแล้วนั้น นำชิ้นงานติดลงบนแผ่นรองชิ้นงาน และนำแผ่นรองชิ้นงานวางด้านบนของห้องเคลือบ โดยแผ่นรองจะถูกยึดติดกับฐานรองที่อยู่ด้านบนของห้องเคลือบ หลังจากนั้นปิดห้องเคลือบ เปิดระบบปั๊มเพื่อดึงอากาศภายในห้องเครื่องออกให้ภายในกลายเป็นระบบสุญญากาศ โดยจะใช้เวลาประมาณ 4 ถึง 5 ชั่วโมง จนกว่าความดันภายในจะลดลงจนถึง 10^{-6} ถึง 10^{-7} ทอร์ จึงเริ่มทำการเคลือบ เปิดระบบน้ำหล่อเย็น เปิดเครื่องวัดความหนาฟิล์ม และเปิดระบบแหล่งจ่าย power supply controller ตามลำดับ โดย power supply controller จะอยู่ในโหมด annual control พารามิเตอร์ที่ต้องปรับในการทำงานได้แก่ แรงดันไฟฟ้า (voltage) โดยใช้ที่ 8 กิโลโวลต์ ตำแหน่งของลำอิเล็กตรอน (electron beam position) ต้องปรับให้ลำอิเล็กตรอนตกในตำแหน่งกึ่งกลางของเบ้าหลอม และค่อย ๆ ปรับเพิ่มค่า emission current ครั้งละ 5 มิลลิแอมป์ จนกว่าความหนาเริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลง เนื่องจากวัสดุแต่ละชนิดมีจุดหลอมตัวที่อุณหภูมิต่างกัน ดั้งนั้นจึงใช้พลังงานในการทำให้หลอมที่แตกต่างกันออกไป จึงต้องค่อย ๆ ปรับเพิ่ม emission current นั่นเอง เมื่อได้ความหนาตามที่ต้องการแล้ว ค่อย ๆ ลด emission current จนมีค่าเป็น 0 ปิดระบบแหล่งจ่าย power supply controller ปิดระบบปั๊ม รอความดันภายในห้องเคลือบเพิ่มขึ้นประมาณ 2 ชั่วโมง ก่อนเปิดห้องเคลือบแล้วนำชิ้นงานออก



รูปที่ 3.9 เครื่องเคลือบฟิล์มบางแบบไอระเหยด้วยลำอิเล็กตรอน

ตารางที่ 3.8 ส่วนประกอบของเครื่องเคลือบฟิล์มแบบไอระเหยด้วยลำอิเล็กตรอน

No.	Machine components	Function
1	แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน	ทำให้เกิดความร้อนที่สูงมากแก่วัสดุสารเคลือบ
2	thickness monitor	แสดงความหนาของฟิล์มที่เคลือบ
3	ระบบน้ำหล่อเย็น	ช่วยลดปริมาณความร้อนขณะทำการเคลือบฟิล์ม
4	power supply controller	ควบคุมแรงดันไฟฟ้า, electron beam position และ emission current
5	ห้องเคลือบ	ติดตั้งชิ้นงาน และแท่งโลหะวัสดุสารเคลือบ
6	turbo pump, dry scroll pump	ควบคุมความดันภายในห้องเคลือบ

ตารางที่ 3.9. สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมเคลือบฟิล์มบางแบบระเหยด้วยลำอิเล็กตรอน

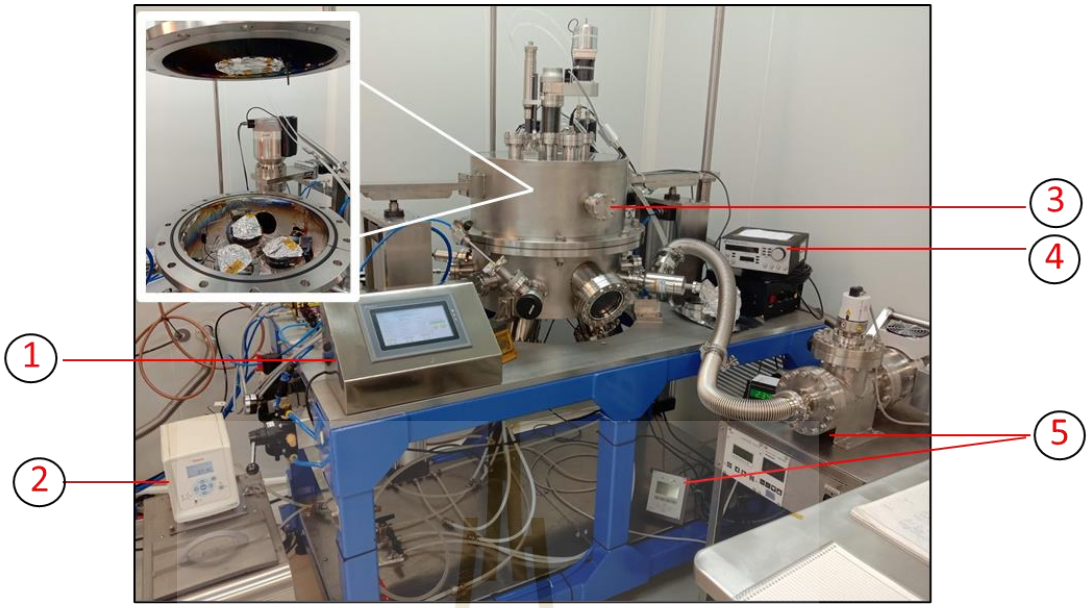
Chemical name	Chemical formula	Source
ethanol	C_2H_5OH	Ecochem
RO (reverse osmosis) water	H_2O	-
nitrogen gas	N_2	-

ตารางที่ 3.10 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมเคลือบฟิล์มบางแบบระเหยด้วยลำอิเล็กตรอน

Materials and Equipments
แท่งโลหะไทเทเนียมและแพลทินัม
ปากคีบพลาสติก PTFE
บีกเกอร์แก้วขนาด 50 มิลลิลิตร จำนวน 4 ใบ
แผ่นรองชิ้นงาน
เทปทนความร้อน
เบ้าหลอม
เตาอบไฟฟ้า
เครื่องเคลือบฟิล์มบางด้วยไอระเหยความร้อน (electron beam evaporator)

3.2.3.2 การสร้างอิเล็กโทรดโดยวิธีการเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

การเตรียมฟิล์มด้วยกระบวนการดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง ชิ้นงานแผ่นซิลิคอนที่ผ่านทำความสะอาดด้วยออกซิเจนพลาสมาแล้วนั้น นำเทปทนความร้อนติดยึดชิ้นงานลงบนฐานรองชิ้นงาน ซึ่งคือฝั่งของขั้วแอโนด (anode) ที่อยู่ด้านบนของห้องเคลือบ โดยขั้วไฟฟ้าฝั่งด้านล่างของห้องเคลือบจะเป็นขั้วแคโทดเย็น (cold cathode) ซึ่งต่อเข้ากับระบบน้ำหล่อเย็น ที่ผิวหน้าของแคโทดจะถูกปิดด้วยเป้าสารเคลือบ ได้แก่ ไทเทเนียมและแพลทินัม โดยเครื่องเคลือบที่ใช้เป็นระบบ 3 หัว สามารถเคลือบวัสดุ 3 ชนิดได้แบบต่อเนื่อง ดังแสดงในรูปที่ 3.10 โดยส่วนประกอบสำคัญของเครื่องและระบบควบคุมต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 3.11 หลังจากติดชิ้นงานและใส่เป้าสารเคลือบภายในห้องเคลือบเรียบร้อยแล้ว ทำการปิดห้องเคลือบและเปิดระบบปั๊มทั้งหมด รอความดันภายในห้องเคลือบลดลงเหลือประมาณ 10^{-6} ถึง 10^{-7} ทอร์ แล้วเริ่มทำการเคลือบ โดยเปิดระบบน้ำหล่อเย็น เปิดเครื่องวัดความหนา เปิดแก๊สอาร์กอนให้เข้าสู่ห้องเคลือบ จนได้ความดันที่เหมาะสมในการเคลือบฟิล์มประมาณ 2×10^{-2} ทอร์ ซึ่งโลหะแต่ละชนิดจะมีค่าที่เหมาะสมแตกต่างกัน เปิดแหล่งจ่ายดีซีพาวเวอร์ซัพพลาย ตั้งค่ากำลังไฟฟ้าที่จะให้เครื่องทำงาน เริ่มการเคลือบฟิล์มตามเวลาและความหนาที่ต้องการ โดยเงื่อนไขการเคลือบฟิล์มแสดงดังตารางที่ 3.12 เมื่อเริ่มเกิดการตกสะสมเคลือบเกิดขึ้นภายในห้องเคลือบจะปรากฏสีของพลาสมาดังแสดงในรูปที่ 3.11 โดยสีของพลาสมาจะแตกต่างกันตามชนิดของเป้าสารเคลือบที่ใช้ หลังจากที่ได้ฟิล์มชั้นอิเล็กโทรดแล้วจะทำความสะอาดผิวด้วยออกซิเจนพลาสมาอีกครั้ง ก่อนที่จะเคลือบผิวด้วยเจลฮาฟเนียมออกไซด์ในขั้นตอนต่อไป



รูปที่ 3.10 เครื่องเคลือบฟิล์มแบบดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

ตารางที่ 3.11 ส่วนประกอบของเครื่องเคลือบฟิล์มแบบดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

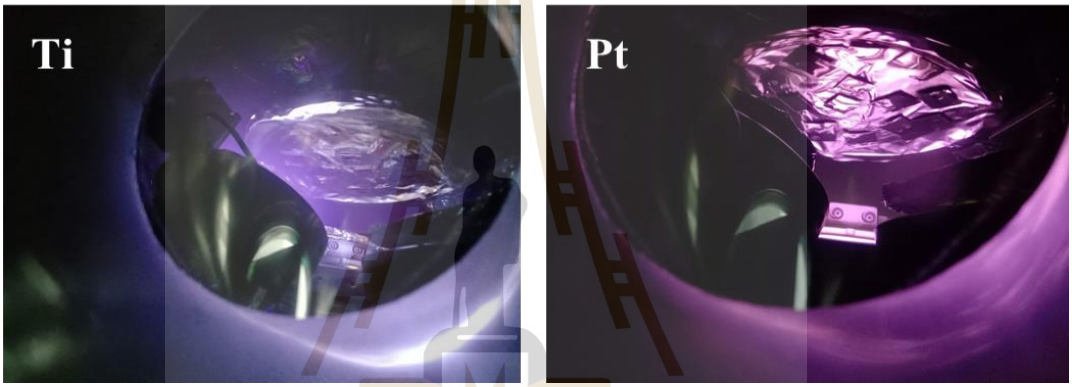
No.	Machine components	Function
1	ระบบ gas controller	ควบคุมปริมาณแก๊สที่จ่ายเข้าสู่ห้องเคลือบ
2	ระบบน้ำหล่อเย็น	ช่วยลดปริมาณความร้อนขณะทำการเคลือบฟิล์ม
3	ห้องเคลือบ	ติดตั้งชิ้นงาน และวัสดุเป้าสารเคลือบ
4	thickness monitor	แสดงความหนาของฟิล์มที่เคลือบ
5	turbo pump, dry scroll pump	ควบคุมความดันภายในห้องเคลือบ

ตารางที่ 3.12 เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มด้วยกระบวนการดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

Film growth conditions	
เป้าสารเคลือบ	ไทเทเนียม (บริสุทธิ์ 99.95 เปอร์เซ็นต์) แพลทินัม (บริสุทธ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์)
วัสดุรองรับ	แผ่นซิลิคอน
ระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับ	8 เซนติเมตร
ความดันเริ่มต้น	~10^{-6} ทอร์

ตารางที่ 3.12 เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มด้วยกระบวนการดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง (ต่อ)

Film growth conditions	
ความดันระหว่างทำงาน	$2x10^{-2}$ ทอร์
แก๊ส	อาร์กอน : 3 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที มาตรฐาน
กำลังไฟฟ้า	150 วัตต์
เวลา	5 นาที/7 นาที
ความหนา	10 นาโนเมตร/100 นาโนเมตร



รูปที่ 3.11 สีของพลาสมาขณะเกิดการตกสะสมเคลือบด้วยกระบวนการดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

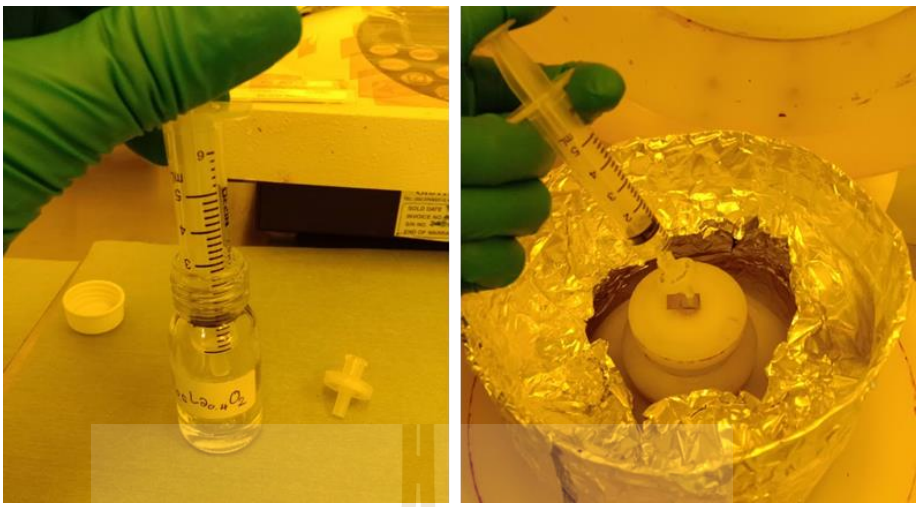
3.2.4 การเตรียมฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม

การเตรียมฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม ทำโดยกระบวนการหมุนปั่นเคลือบ โดยเตรียมอุปกรณ์ดังแสดงในรูปที่ 3.12 รายละเอียดวัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมด้วยกระบวนการหมุนปั่นเคลือบแสดงดังตารางที่ 3.13 โดยการเตรียมเริ่มจากนำแผ่นซิลิคอนที่ผ่านการทำชั้นอิเล็กโทรดมาแล้ว ทำความสะอาดผิวด้วยออกซิเจนพลาสมา จากนั้นใช้เทปทนความร้อนติดเข้ามาบนผิวของชิ้นงานประมาณ 0.5 เซนติเมตร ใช้หลอดฉีดยาดูดเจลออกมาจากขวดเพียงเล็กน้อย ต่อตัวกรองสารละลายเคมีขนาดเล็กสำหรับหลอดฉีดยาเข้าด้วยกัน นำชิ้นงานวางบนแท่นวางชิ้นงาน หยดเจลฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมลงบนชิ้นงาน ดังแสดงในรูปที่ 3.13 ปิดฝาเครื่องแล้วกดปุ่ม Start เพื่อเริ่มทำงาน โดยเงื่อนไขในการเคลือบเป็นไปตามตารางที่ 3.14

รูปที่ 3.12 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการดเคลือบฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมด้วยกระบวนการหมุนปั่นเคลือบ

ตารางที่ 3.13 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการดเคลือบฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมด้วยกระบวนการหมุนปั่นเคลือบ

Materials and Equipment
แผ่นซิลิคอนที่เคลือบด้วยชั้นอิเล็กโทรด
หลอดฉีดยา ขนาด 5 มิลลิลิตร
ตัวกรองสารละลายเคมีขนาดเล็กสำหรับหลอดฉีดยา ขนาด 45 ไมครอน
เทปทนความร้อน
นาฬิกาจับเวลา
ปากคีบโลหะและปากคีบพลาสติก PTFE
ผ้าซับทำความสะอาดชิ้นงาน
จานเพาะเชื้อแก้ว (petri dish) จำนวน 1 ใบ
เครื่องปั่นหมุนเคลือบ (spin coater) ยี่ห้อ Laurell รุ่น WS-650MZ-23NPPB
เครื่องหมุนผสมสารแบบแม่เหล็กพร้อมให้ความร้อน



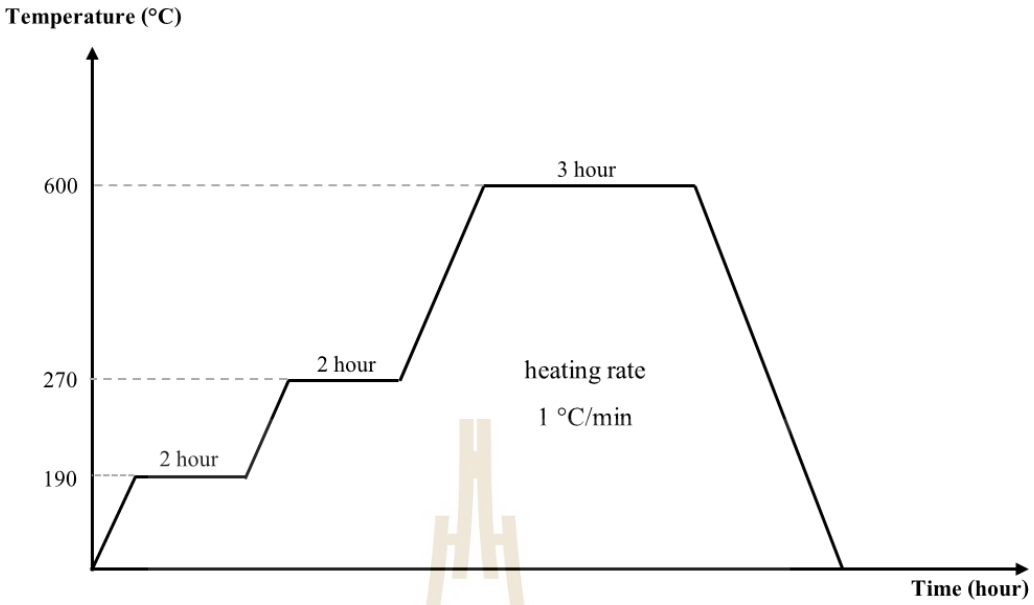
รูปที่ 3.13 เตรียมเจลฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมหยดลงบนชิ้นงาน

ตารางที่ 3.14 เงื่อนไขการเคลือบเจลฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมด้วยกระบวนการหมุนปั่นเคลือบ

Condition	Speed (rpm)	No. of cycle	Time to bake (min)
1	500/1000	5, 6, 7, 8, 9, 10	10, 20, 30, 60
2	500/2000		
3	500/2500		
4	500/3000		
5	500/3500		

หลังจากนั้นนำชิ้นงานที่ได้เข้าเผาเตาไฟฟ้า ทำการเผาฟิล์มที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 1 องศาเซลเซียสต่อนาที ดังรูปที่ 3.14

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

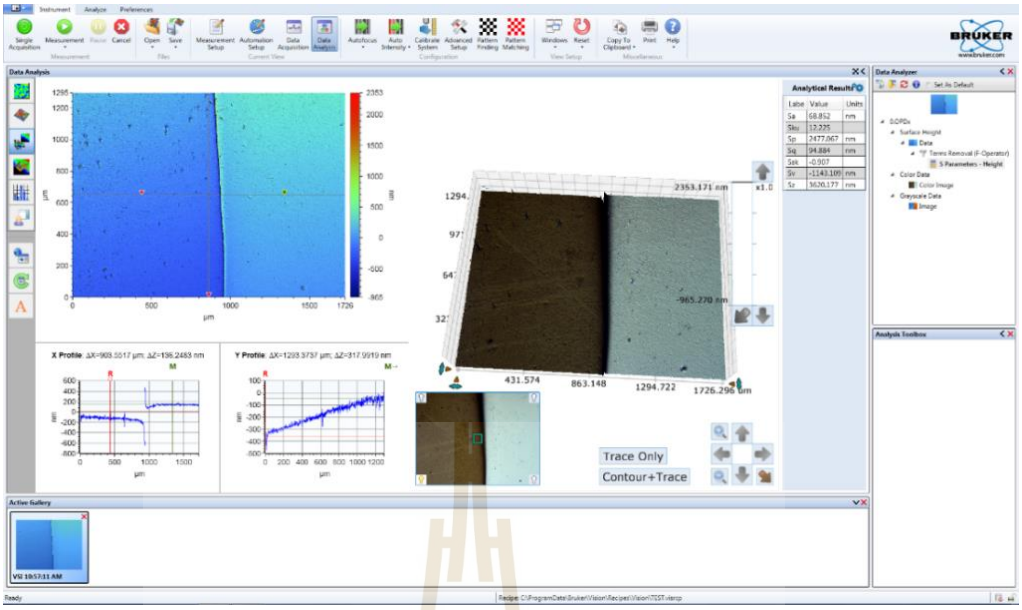


รูปที่ 3.14 แผนภูมิการเผา

3.2.5 การวัดความหนาของฟิล์มบาง

การวัดความหนาของชั้นฟิล์มแต่ละชั้น ทำโดยใช้เครื่องวัดความหนาของพื้นผิวชิ้นงาน 3D optical surface profiler ดังแสดงในรูปที่ 3.15 ซึ่งควบคุมการทำงานของเครื่องและแสดงผลการวัดผ่านโปรแกรม vision 64 ดังแสดงในรูปที่ 3.16

รูปที่ 3.15 เครื่องวัดความหนาของพื้นผิวชิ้นงาน 3D optical surface profiler



รูปที่ 3.16 ตัวอย่างข้อมูลความหนาของชิ้นงานที่วัดด้วย 3D optical surface profiler

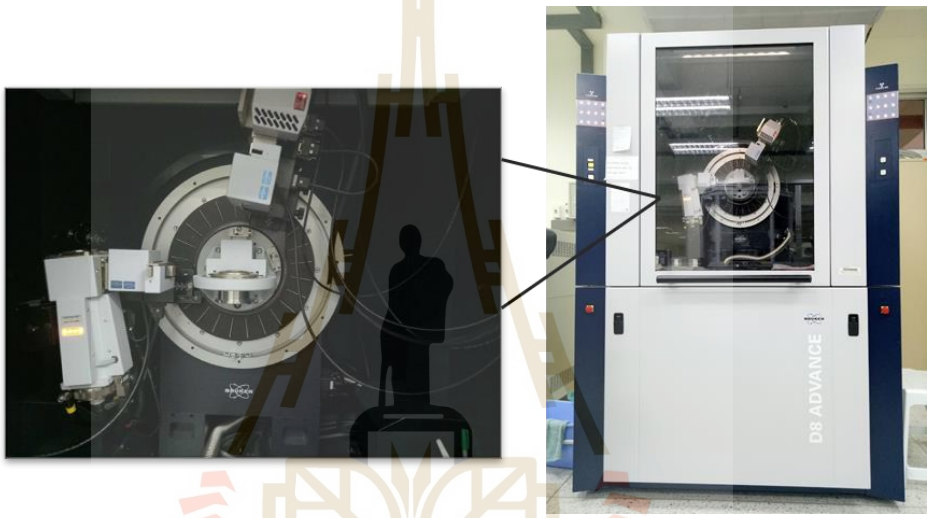
3.2.6 การวัดความหยาบผิวของฟิล์มบาง

การวัดความหยาบผิวของฟิล์มบางทำโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมยี่ห้อ Park systems รุ่น NX10 ซึ่งควบคุมการทำงานของเครื่องและแสดงผลการวัดผ่านโปรแกรม XEI ดังแสดงในรูปที่ 3.17 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง ทำความสะอาดผิวตัวอย่างเพื่อไม่ให้มีฝุ่นเกาะบริเวณผิว ติดชิ้นงานตัวอย่างฟิล์มบางที่ต้องการวัดความหยาบลงบนที่วางตัวอย่าง (sample holder) ก่อนนำเข้าเครื่องและเลือกโหมดในการทำงานของกล้องผ่านทางโปรแกรม

รูปที่ 3.17 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม

3.2.7 การวิเคราะห์เฟสองค์ประกอบของฟิล์มบาง

การวิเคราะห์เฟสองค์ประกอบของฟิล์มบางด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ใช้โหมด grazing incident x-ray diffraction (GIXRD) โดยกำหนดให้มุมตกกระทบเกือบขนานกับผิวของฟิล์มบางอยู่ที่ 1 องศา ด้วยเครื่องมือวัดเอกซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer) บริษัท BRUKER รุ่น D8 ADVANCE ดังแสดงในรูปที่ 3.18 เตรียมชิ้นงานฟิล์มบางตัวอย่าง โดยวางชิ้นงานยึดติดกับที่วางตัวอย่างให้ผิวตัวอย่างขนาดกับที่วางชิ้นงาน นำใส่เข้าเครื่อง จ่ายแรงดันไฟฟ้า 40 โวลต์ และกระแสไฟฟ้า 40 แอมป์ กำหนดช่วงของมุมที่ต้องการตรวจวัด 25 ถึง 50 องศา



รูปที่ 3.18 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์

3.2.8 การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบาง

วิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ยี่ห้อ Zeiss AURIGA ดังแสดงในรูปที่ 3.19 โดยการเตรียมชิ้นงานก่อนนำไปวิเคราะห์มีขั้นตอนดังนี้ ทำการตัดชิ้นงานเป็นชิ้นขนาดเล็ก ดังรูปที่ 3.20 ติดชิ้นงานลงบนแท่นวางชิ้นงาน (stub) โดยใช้คาร์บอนเทป และนำไปเคลือบผิวด้วยทอง โดยใช้วิธีการสปัตเตอริง

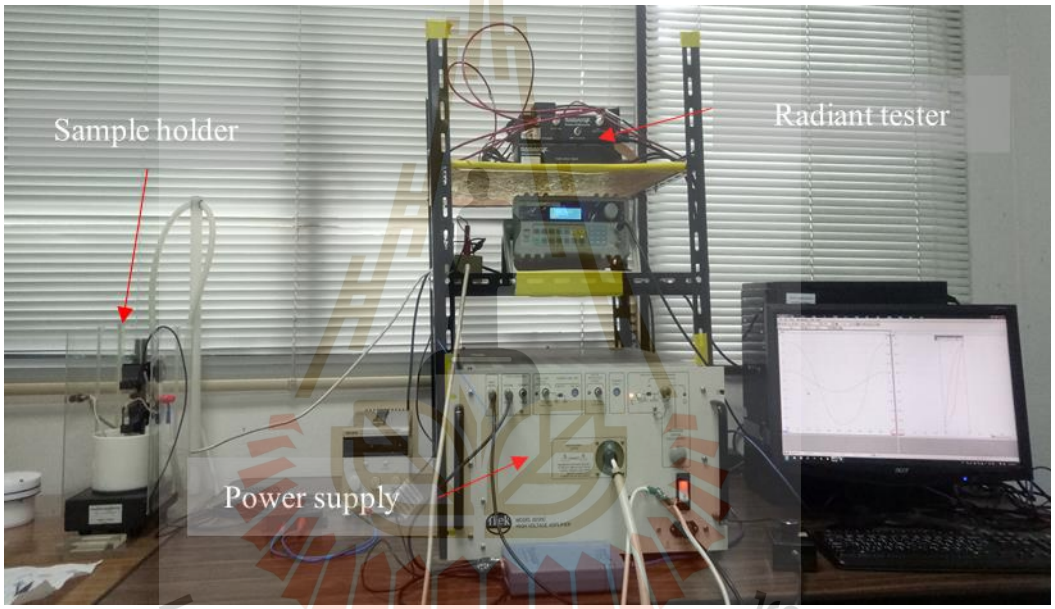
รูปที่ 3.19 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

รูปที่ 3.20 การติดชิ้นงานลงบนแท่นวางชิ้นงานสำหรับวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค

3.2.9 การทดสอบสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบาง

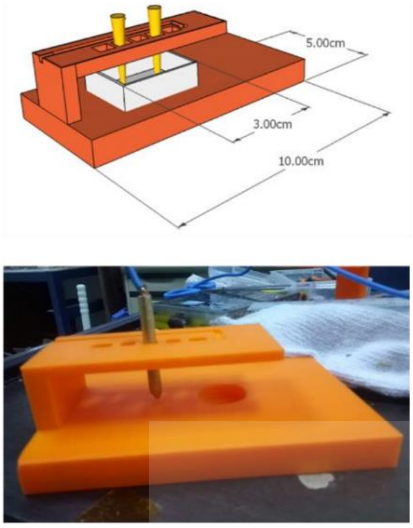
เนื่องจากงานวิจัยได้ทำการศึกษาสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบาง ซึ่งดูได้จากการวัดวงวนโพลไรเซชันฮีสเทอรีซีส การทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าและความล้าทางไฟฟ้าของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วนแลนทานัมถูกตรวจสอบโดยการให้สนามไฟฟ้าจากเครื่องกำเนิดไฟฟ้าความต่างศักย์สูง (Trek, 20/20C, USA) และบันทึกค่าโพลาไรเซชันด้วยวงจรซอว์เยอร์-ทาเวอร์ โดยชุด

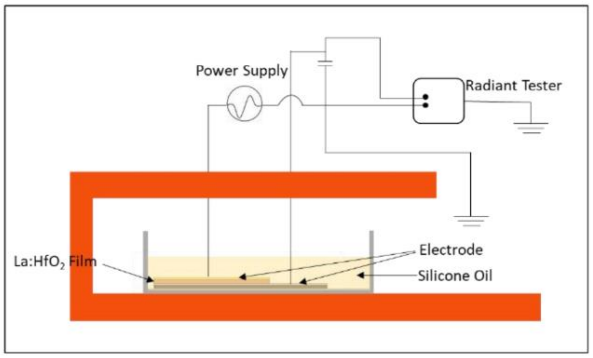
ทดสอบสำหรับใช้วัดวงวนโพลไรเซชันฮีสเทอรีซีสของวัสดุแสดงดังรูปที่ 3.21 ประกอบไปด้วยแหล่งจากไฟฟ้า เครื่อง radiant tester ที่ต่อเข้ากับจอคอมพิวเตอร์ที่ติดตั้งโปรแกรมในการวัดสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุ ก่อนทดสอบจะต้องป้อนข้อมูล ความกว้าง ความยาว ความหนาของชิ้นงานที่ทำการทดสอบให้ครบถ้วน หลังจากที่เริ่มทำการทดสอบ ผลการทดลองที่ได้จะแสดงออกมาที่หน้าจอคอมพิวเตอร์ในรูปแบบของวงวนโพลไรเซชันฮีสเทอรีซีส แต่เนื่องจากชุดทดสอบที่ใช้อยู่เหมาะสำหรับใช้วัดชิ้นงานที่มีลักษณะเป็นส่วนตัน (bulk) ไม่สามารถใช้วัดชิ้นงานที่เป็นฟิล์มบางได้ จึงต้องออกแบบและสร้างอุปกรณ์จับยึดชิ้นงานขึ้นมาใหม่ดังแสดงในรูปที่ 3.22 เพื่อให้มีความเหมาะสมสำหรับใช้วัดตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นฟิล์มบาง



รูปที่ 3.21 ชุดทดสอบสำหรับใช้วัดวงวนโพลไรเซชันฮีสเทอรีซีสของฟิล์มบาง

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี





รูปที่ 3.22 อุปกรณ์จับยึดชิ้นงานสำหรับชิ้นงานประเภทฟิล์มบาง

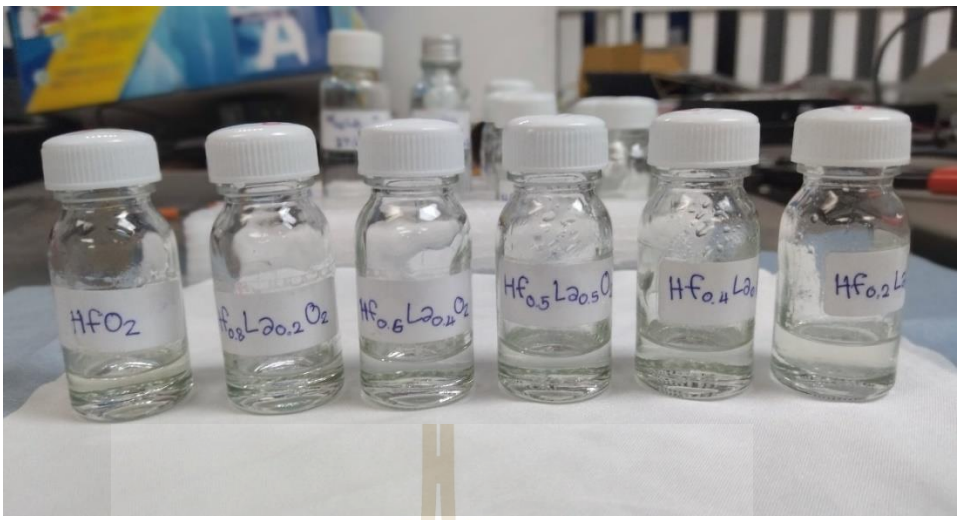
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

บทที่ 4
ผลการวิเคราะห์ข้อมูลและการอภิปรายผล

บทนี้จะนำเสนอการศึกษาวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคโซล-เจล โดยทำการศึกษาผลของการเติมสารเจือแลนทานัมต่อสมบัติของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ ซึ่งประกอบไปด้วย ลักษณะทางกายภาพ การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของเฟสองค์ประกอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เพื่อตรวจสอบว่าฟิล์มบางที่ทำการสังเคราะห์ขึ้นมาได้นั้นมีเฟสและองค์ประกอบเป็นไปตามที่ต้องการ ไม่มีเฟสแปลกปลอมหรือการปนเปื้อนเกิดขึ้น วัดความหนาและวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง ด้วยเครื่อง 3D optical surface profiler และกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ตามลำดับ ศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของฟิล์มบาง ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และศึกษาสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบางด้วยการวัดวงวนวงวนโพลาไรเซชันฮีสเทอรีซีสของฟิล์มบาง

4.1 ผลการศึกษาลักษณะทางกายภาพของเจลและฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม

ลักษณะทางกายภาพของเจลฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมหลังจากผ่านกระบวนการสังเคราะห์เด้วยเทคนิคโซล-เจล ได้ออกมาเป็นเจลสีใส โดยในแต่ละสูตรได้เจลที่มีลักษณะเหมือนกันทั้งหมด แสดงดังรูปที่ 4.1 หลังจากได้เจลออกมาเป็นที่เรียบร้อยแล้วนั้นนำเจลที่ได้ไปผ่านกระบวนการปั่นหมุนเคลือบและนำเข้าเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จนได้ฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมแต่ละสูตรออกมา ดังแสดงในรูปที่ 4.2 โดยพบว่าลักษณะทางกายภาพของฟิล์มบางที่ได้นั้น มีผิวเรียบ สีของฟิล์มขึ้นอยู่กับความหนา ซึ่งความหนาของฟิล์มสามารถควบคุมได้จากการกำหนดจำนวนรอบในการปั่นหมุนเคลือบของเครื่องปั่นหมุนเคลือบ



รูปที่ 4.1 เจลบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซล-เจล

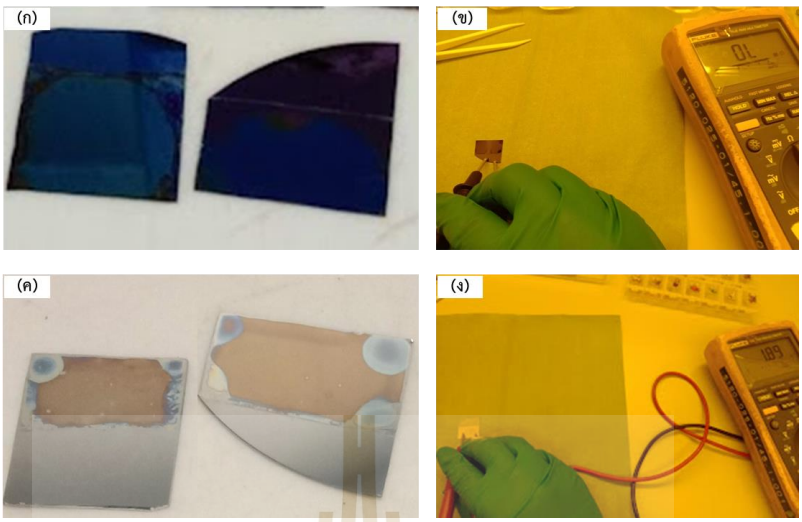
รูปที่ 4.2 ฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ก่อนและหลังเผา

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

4.2 ผลการเตรียมฟิล์มไทเทเนียม/แพลทินัมอิเล็กโทรด

หลังจากเตรียมวัสดุรอบรับแล้วนั้น ฟิล์มชั้นถัดมาที่จะเคลือบลงบนวัสดุรองรับคือชั้นของไทเทเนียม/แพลทินัมอิเล็กโทรด โดยศึกษาการเตรียมฟิล์มบางด้วย 3 วิธี ได้แก่ การเคลือบฟิล์มบางด้วยไอระเหยความร้อน การเคลือบฟิล์มบางแบบระเหยด้วยลำอิเล็กตรอน และการเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง โดยจากการเตรียมเคลือบฟิล์มด้วยทั้ง 3 วิธีพบว่า

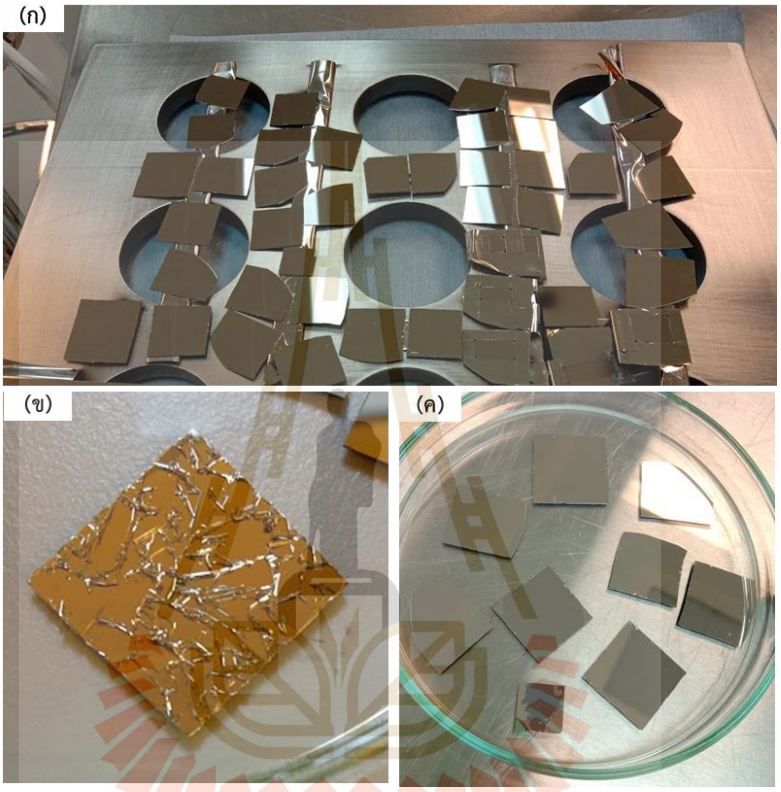
การเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียม/แพลทินัมอิเล็กโทรดด้วยไอระเหยความร้อน ทำการเคลือบฟิล์มไทเทเนียม/แพลทินัมความหนา 10 นาโนเมตร และ 50 นาโนเมตร ตามลำดับ อ่านค่าความหนาของฟิล์มได้จากเครื่องวัดความหนาที่เป็นฟังก์ชันเสริมของเครื่องเคลือบฟิล์มบางด้วยไอระเหยความร้อน โดยพบว่าฟิล์มแต่ละชั้นยึดเกาะกันดี หลังจากที่เคลือบเจลฮาฟเนียมออกไซด์และนำเข้าเผา พบว่า เกิดออกไซด์ขึ้นบริเวณบริเวณผิวด้านบนของฟิล์ม ดังแสดงในรูปที่ 4.3(ก) ซึ่งคาดว่าเป็นออกไซด์ที่เกิดขึ้นจากชั้นซิลิคอนที่เป็นวัสดุรองรับเกิดการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนขณะที่ทำการเผา เนื่องจากชั้นอิเล็กโทรดบางเกินไปจึงทำให้ซิลิคอนสามารถฟอร์มตัวเป็นออกไซด์ขึ้นมาที่ผิวได้ นำฟิล์มบางที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์แบบ EDS (energy dispersive x-ray fluorescence spectrometer; EDXRF) พบปริมาณของซิลิคอนและออกซิเจนสูงมากอยู่ที่ 46.63 และ 53.21 เปอร์เซนต์ตามลำดับ แม้ว่าฟิล์มที่ได้มีลักษณะผิวเรียบแต่ไม่สามารถนำมาทดสอบค่าทางไฟฟ้าได้ เนื่องจากชั้นอิเล็กโทรดที่ได้นั้นไม่นำไฟฟ้า ดังแสดงในรูปที่ 4.3(ข) ดังนั้นจึงเพิ่มความหนาของชั้นฟิล์มแพลทินัมอิเล็กโทรดเป็น 100 นาโนเมตรเพื่อป้องกันการเกิดออกไซด์ที่ผิว จากการทดลองพบว่าจากสีฟิล์มบางที่เกิดออกไซด์สีน้ำเงินดังรูปที่ 4.3(ก) หลังจากที่ฟิล์มมีความหนาเพิ่มมากขึ้นจาก 50 เป็น 100 นาโนเมตร สีของฟิล์มเปลี่ยนไปอย่างเห็นได้ชัดเจนดังแสดงในรูปที่ 4.3(ค) และสามารถใช้เป็นอิเล็กโทรดได้เนื่องจากสามารถนำไฟฟ้าได้ ดังแสดงในรูปที่ 4.3(ง) แต่เมื่อความหนาของชั้นฟิล์มเพิ่มขึ้นการยึดเกาะกันระหว่างชั้นไม่ดีเท่าที่ควร และฟิล์มที่ได้มีความหยาบผิวอยู่ที่ 20 นาโนเมตร โดยได้นำฟิล์มบางที่ได้จากการเตรียมมาทำการวัดความหยาบผิวด้วยเครื่องวัดความหนาและความหยาบผิวชิ้นงาน 3D optical surface profiler อีกครั้ง



รูปที่ 4.3 ฟิล์มที่ได้จากการเตรียมอิเล็กโทรดด้วยวิธีไอระเหยความร้อน (ก) การเกิดออกไซด์ของฟิล์มบางแพลตินัม 10 นาโนเมตรหลังเผา (ข) ทดสอบค่าทางไฟฟ้าของฟิล์มบางแพลตินัม 10 นาโนเมตร หลังเผา (ค) ฟิล์มบางแพลตินัม 100 นาโนเมตรหลังเผา (ง) ทดสอบค่าทางไฟฟ้าของฟิล์มบางแพลตินัม 100 นาโนเมตรหลังเผา

การเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียม/แพลทินัมอิเล็กโทรดแบบระเหยด้วยลำอิเล็กตรอน ทำการเคลือบฟิล์มไทเทเนียม/แพลทินัมความหนา 10 นาโนเมตร และ 100 นาโนเมตร ตามลำดับ พบว่าการเตรียมฟิล์มด้วยวิธีดังกล่าว ฟิล์มที่ได้ออกมายึดเกาะกับผิววัสดุรองรับได้ไม่ดี เกิดการหลุดร่อนออกจากวัสดุรองรับได้โดยง่าย คาดว่าเกิดจากความเครียด (stress) ในเนื้อฟิล์ม ซึ่งเป็นผลมาจากการที่ต้องใช้พลังงานสูงในการทำให้แพลทินัมเกิดการระเหยและเคลือบที่ผิวของวัสดุรองรับ ดังนั้นความร้อนระหว่างกระบวนการเคลือบฟิล์มจึงเพิ่มสูงขึ้น ขณะทำการเคลือบฟิล์มอุปกรณ์วัดอัตราการตกสะสมของฟิล์ม (thin film deposition monitor) อ่านค่าอัตราการเคลือบฟิล์มได้ 0.2 อังสตรอมต่อวินาที จัดว่าเป็นอัตราการเคลือบฟิล์มที่น้อยมากเมื่อเทียบกับโลหะชนิดอื่น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wei และ Yen ที่รายงานว่าความเครียดคงค้าง (residual stress) ในเนื้อฟิล์มเกิดจากหลายปัจจัยด้วยกัน หนึ่งในนั้นเป็นผลมาจากความร้อนที่เกิดขึ้นในกระบวนการเคลือบฟิล์ม หรืออาจเกิดจากความแตกต่างของสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (thermal expansion coefficient) ของสารเคลือบและวัสดุรองรับ (Wei and Yen, 2007) การที่จะทำให้ฟิล์มยึดเกาะกับผิววัสดุรองรับได้ดีจะต้องเพิ่มขั้นตอนการอบอ่อนฟิล์มเพื่อลดความเครียดคงค้างในเนื้อฟิล์มก่อนจะเคลือบเจลฮาฟเนียมออกไซด์เข้ามาอีกหนึ่งขั้นตอน โดยฟิล์มที่ได้จากการเตรียมด้วยการเคลือบฟิล์มแบบระเหยด้วยลำอิเล็กตรอนแสดงดังรูปที่ 4.4 โดยรูปที่ 4.4(ก) แสดงฟิล์มบางไทเทเนียม/แพลทินัมที่ผ่านการเคลือบด้วยลำอิเล็กตรอน ฟิล์มบางที่นำออกมาจากห้องเคลือบมีลักษณะเรียบสม่ำเสมอ แต่เมื่อเวลาภายไป

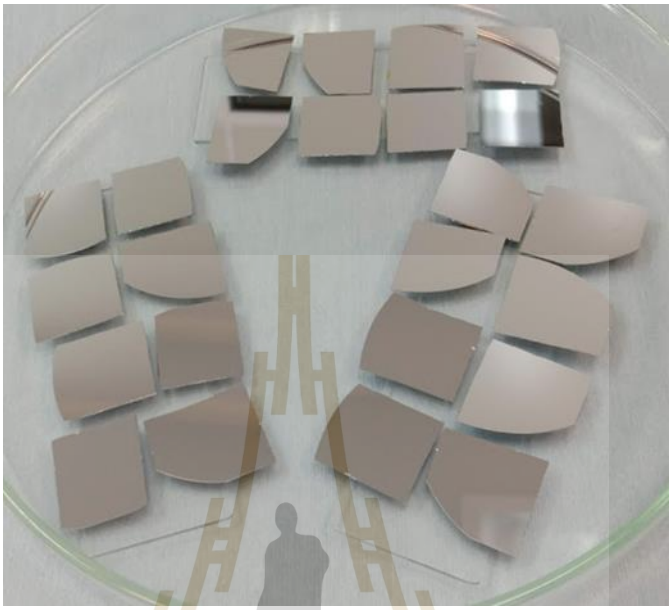
ระยะหนึ่งฟิล์มที่ผิวเรียบในตอนแรก เกิดการหลุดร่อนไม่ยึดเกาะกับวัสดุรองรับ หดตัวเป็นแผ่นเล็ก ๆ ดังรูปที่ 4.4(ข) และบางส่วนที่ไม่หลุดร่อน แต่เมื่อทดสอบการยึดเกาะผิวเบื้องต้น โดยใช้เทปทนความร้อนแปะลงด้านบนผิวของชิ้นงานแล้วลอกเทปออก พบว่าชั้นฟิล์มบางหลุดออกมาจากวัสดุรองรับ ดังรูปที่ 4.4(ค)



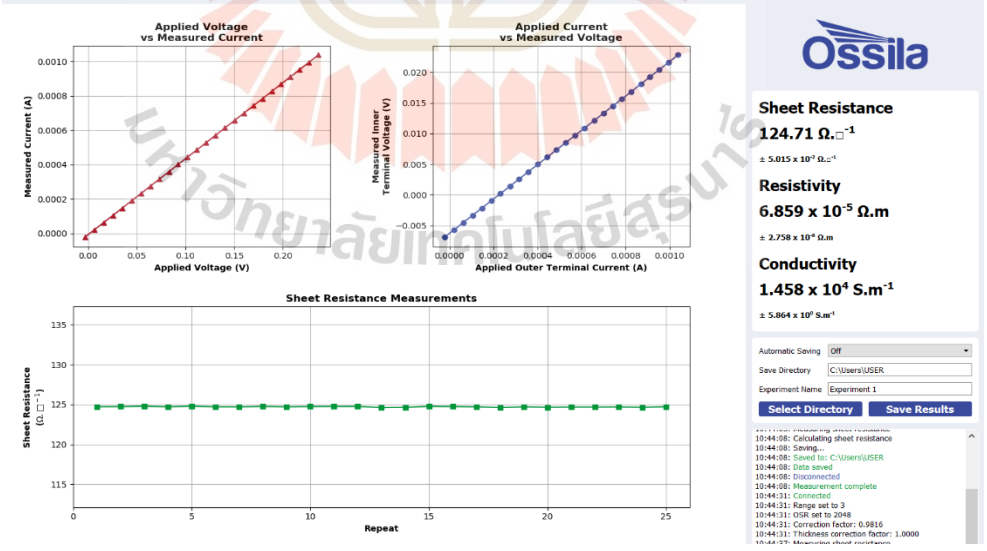
รูปที่ 4.4 ฟิล์มอิเล็กโทรดที่ได้จากการเตรียมแบบระเหยด้วยลำอิเล็กตรอน (ก) ลักษณะของฟิล์มบางหลังเคลือบ (ข) ลักษณะของฟิล์มบางที่หดตัวหลุดร่อนหลังเคลือบ (ค) ลักษณะของฟิล์มบางที่หลุดร่อนหลังจากทดสอบการยึดเกาะผิวเบื้องต้นด้วยเทปกาว

การเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียม/แพลทินัมอิเล็กโทรดด้วยกระบวนการดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง ทำการเคลือบฟิล์มไทเทเนียม/แพลทินัมความหนา 10 นาโนเมตรและ 100 นาโนเมตร ตามลำดับ ได้ฟิล์มที่มีความเรียบ ฟิล์มที่ได้ยึดเกาะกับวัสดุรองรับได้ดี วัดความหยาบผิวได้ 10 นาโนเมตร ฟิล์มที่ได้จากการเตรียมด้วยการเคลือบฟิล์มจากกระบวนการดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง แสดงดังรูปที่ 4.5 จากการศึกษาการเตรียมชั้นอิเล็กโทรดด้วยการเคลือบฟิล์มทั้ง 3 วิธีแล้วนั้น ได้นำวิธีการเคลือบฟิล์มด้วยกระบวนการดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงมาใช้ในการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียม/แพลทินัม

อิเล็กโทรด และวัดค่าการนำไฟฟ้า (electrical conductivity) ของฟิล์มบางแพลทินัมได้ 1.458 x 10^4 ซีเมนส์ต่อเมตรดังแสดงในรูปที่ 4.6



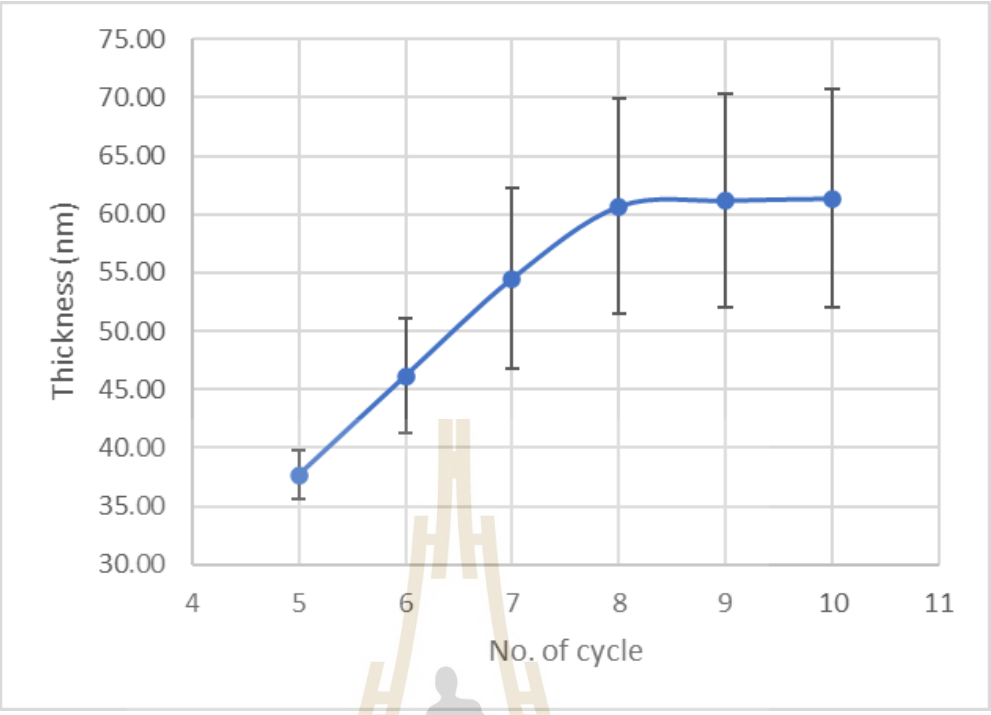
รูปที่ 4.5 ฟิล์มอิเล็กโทรดที่ได้จากการเตรียมด้วยการเคลือบฟิล์มจากกระบวนการดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง



รูปที่ 4.6 ผลการวัดค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางไทเทเนียม/แพลทินัมอิเล็กโทรดด้วยวิธี four-point probe

4.3 ผลการวัดความหนาของพื้นผิวฟิล์มบาง

ความหนาเป็นหนึ่งในลักษณะเฉพาะที่สำคัญอย่างหนึ่งของฟิล์ม สมบัติหลายด้านของฟิล์มจะเกิดการเปลี่ยนแปลงได้เนื่องจากความหนาของฟิล์มที่เปลี่ยนไป เช่น สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสง เป็นต้น ดังนั้นในการเคลือบชั้นฟิล์มจึงต้องให้ความสำคัญกับการควบคุมความหนาของฟิล์ม โดยในงานวิจัยนี้ ความหนาของฟิล์มจะถูกควบคุมในขั้นตอนการปั่นหมุนเคลือบ จากการกำหนดความเร็วและจำนวนครั้งในการเคลือบฟิล์มของเครื่องปั่นหมุนเคลือบ จากการทดลองเมื่อทำการปรับเปลี่ยนความเร็วในการเคลือบในช่วง 1000 ถึง 3500 รอบต่อนาที พบว่า เมื่อตั้งค่าความเร็วของการปั่นหมุนเคลือบอยู่ที่ 3500 รอบต่อนาที เจลฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมสามารถกระจายตัวเคลือบบนผิววัสดุรองรับได้ดี สม่ำเสมอ และที่ความเร็วต่ำกว่า 3500 รอบต่อนาที เจลที่เคลือบลงบนวัสดุรองรับกระจายตัวได้ไม่สม่ำเสมอ ทำให้ฟิล์มบางที่ได้ไม่เรียบ ความหนาของฟิล์มแต่ละบริเวณไม่เท่ากัน และในตำแหน่งที่เจลเคลือบหนามาก ๆ หลังจากกระบวนการเผา ฟิล์มที่ได้จะเกิดการแตกร้าวขึ้นในที่สุดและไม่สามารถนำไปใช้งานต่อได้ ดังนั้นความร็วที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มแต่ละสูตรจะตั้งค่าไว้ที่ 3500 รอบต่อนาที หลังจากได้ความเร็วที่เหมาะสมที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มแล้วนั้น ทำการเคลือบฟิล์มซ้ำโดยปรับเพิ่มจำนวนครั้งในการเคลือบตั้งแต่ 5 ถึง 10 ครั้ง เพื่อให้ฟิล์มมีความหนาเพิ่มขึ้น จากการทดลองความหนาของฟิล์มจะเพิ่มขึ้นเมื่อปรับเพิ่มจำนวนครั้งในการเคลือบจนถึงครั้งที่ 8 หลังจากเคลือบฟิล์มครั้งที่ 8 พบว่าความหนาของฟิล์มจะไม่เพิ่มขึ้นอีก ดังนั้นจำนวนครั้งในการเคลือบฟิล์มในแต่ละสูตรจะเลือกใช้ที่ 8 ครั้ง ซึ่งความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนครั้งของการเคลือบกับความหนาของฟิล์มแสดงดังรูปที่ 4.7 นอกจากจากนี้อีกหนึ่งตัวแปรสำคัญที่มีผลต่อความเรียบและสม่ำเสมอของฟิล์ม ได้แก่ การควบคุมเวลาในการอบอ่อน หลังจากที่เคลือบเจลลงบนวัสดุรองรับในแต่ละครั้ง ก่อนที่จะทำการเคลือบฟิล์มในครั้งถัดไปจะต้องนำชิ้นงานไปอบอ่อนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที โดยเมื่อทำการปรับเปลี่ยนเวลาในการอบอ่อนตั้งแต่ 10 ถึง 60 นาที พบว่าเวลาที่ใช้ในการอบอ่อนที่ดีที่สุดคือ 60 นาที ซึ่งการอบอ่อนก็เพื่อให้ตัวทำละลายที่อยู่ในเจลมีเวลาในการระเหยออกได้ทั้งหมด หลังจากเคลือบเจลลงบนวัสดุรองรับด้วยวิธีการปั่นหมุนเคลือบแล้วนั้น นำเข้าเผาจนได้ออกมาเป็นฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ในที่สุด ซึ่งความหนาของฟิล์มบางแต่ละชั้นถูกตรวจวัดด้วยเครื่อง 3D optical surface profiler ซึ่งเป็นเครื่องมือที่ใช้วัดพื้นผิวของชิ้นงานได้ในรูปแบบ 2 มิติ และ 3 มิติ โดยความหนาของฟิล์มบางหลังเผาวัดค่าเฉลี่ยได้อยู่ในช่วง 54 ถึง 70 นาโนเมตร ดังแสดงในตารางที่ 4.1 โดยพื้นผิวของฟิล์มแต่ละชิ้นมีความเรียบ สม่ำเสมอสังเกตได้จากสีของฟิล์มที่แตกต่างกันตามความหนาที่วัดได้ดังแสดงในตารางที่ 4.2

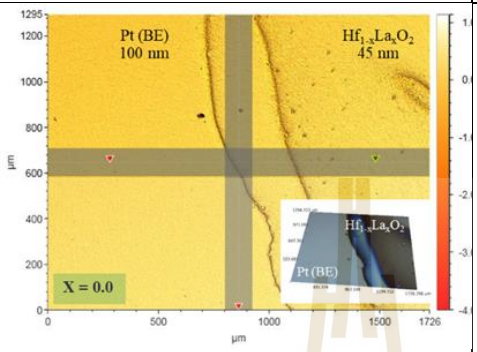
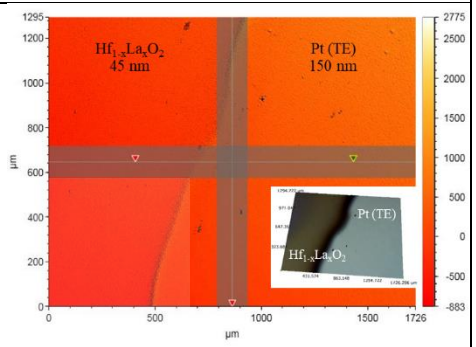
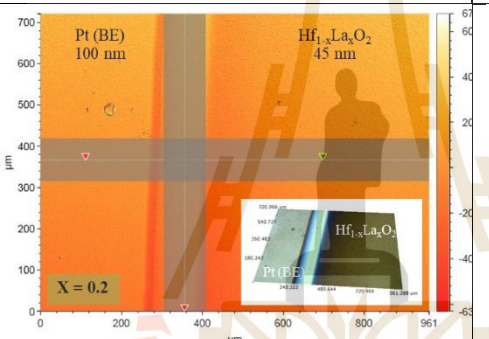
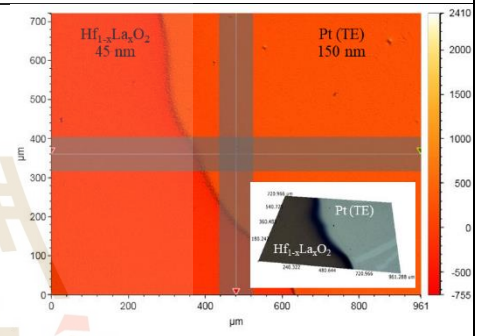
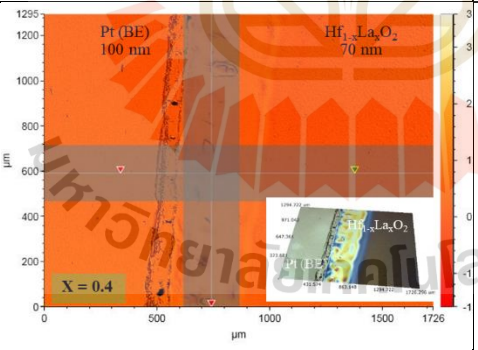
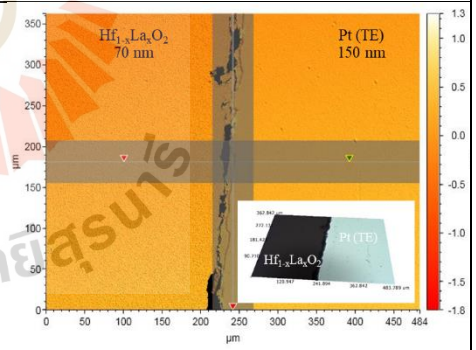
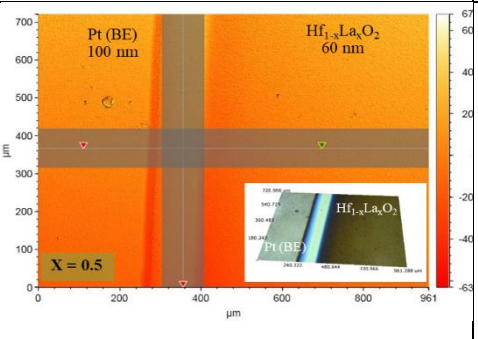
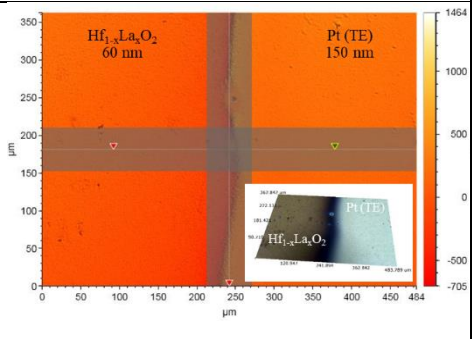


รูปที่ 4.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนรอบในการปั่นหมุนเคลือบกับความหนาของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์

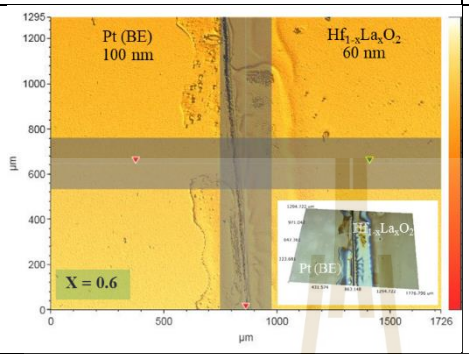
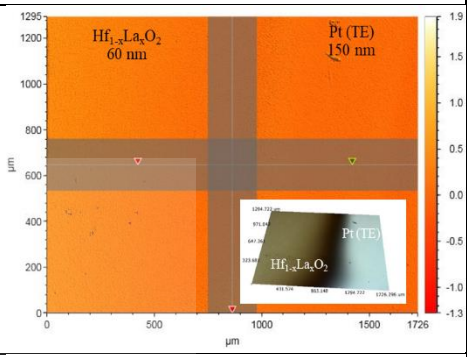
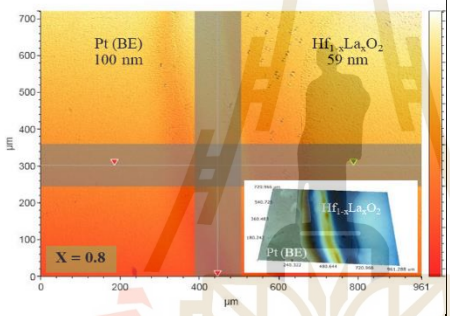
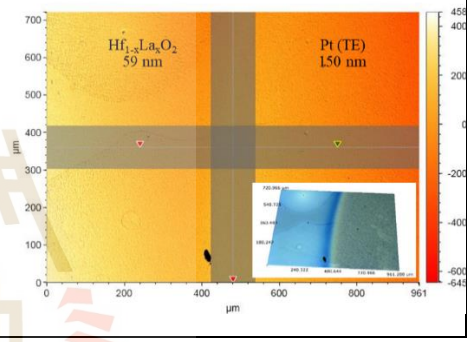
ตารางที่ 4.1 ผลการวัดความหนาของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์

La content	Thickness (nm)		
	Bottom electrode layer	xLa:HfO_2 layer	Top electrode layer
0.0	Ti/Pt 10/100	45.49 ±1.43	Ti/Pt 10/150
0.2		70.98 ± 2.55	
0.4		71.56 ± 2.04	
0.5		59.45 ± 2.23	
0.6		60.27 ± 2.58	
0.8		59.66 ± 2.96	

ตารางที่ 4.2 แสดงพื้นผิวของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์แต่ละชั้น

La content	Topographical images	
	bottom electrode/ xLa:HfO_2 layer	xLa:HfO_2 /top electrode layer
0.0		
0.2		
0.4		
0.5		

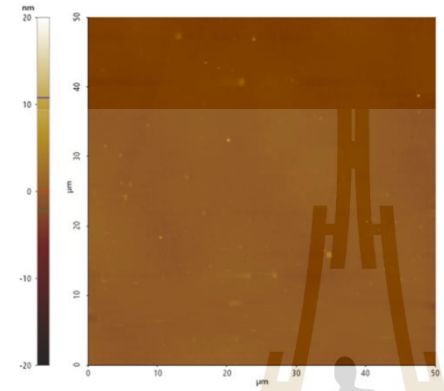
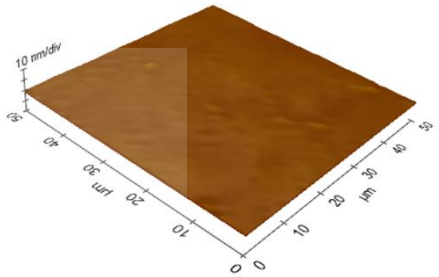
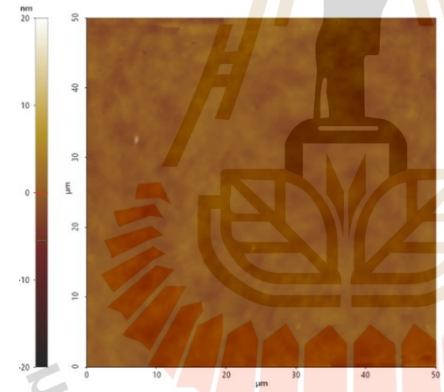
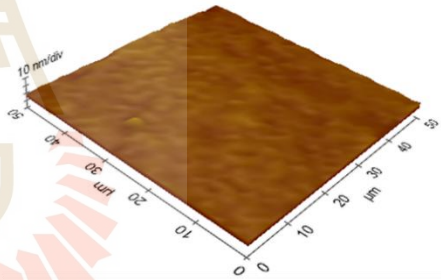
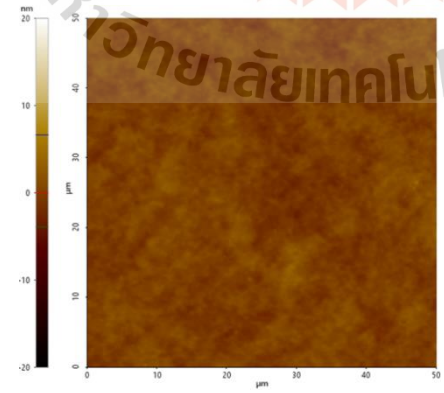
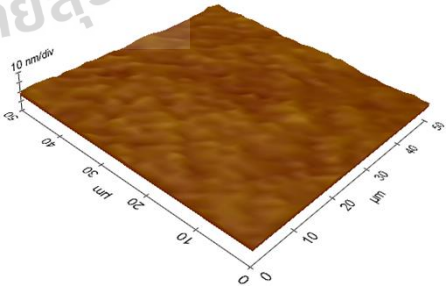
ตารางที่ 4.2 แสดงพื้นผิวของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์แต่ละชั้น (ต่อ)

La content	Topographical images	
	bottom electrode/ xLa:HfO_2 layer	xLa:HfO_2 /top electrode layer
0.6		
0.8		

4.4 ผลการวัดความหยาบของพื้นผิวฟิล์มบาง

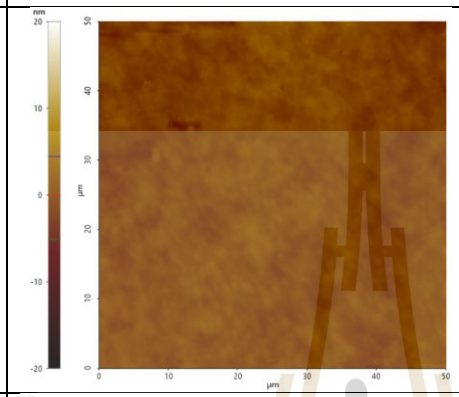
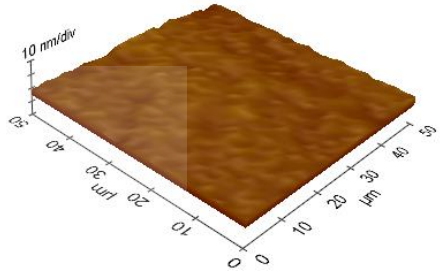
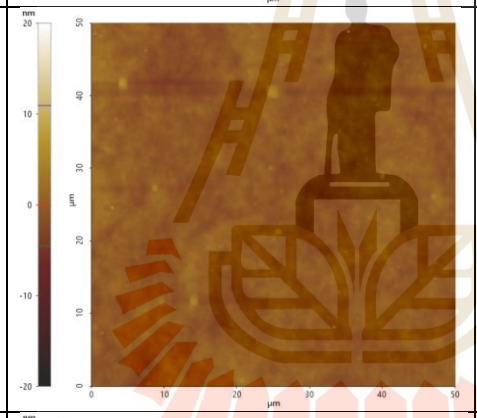
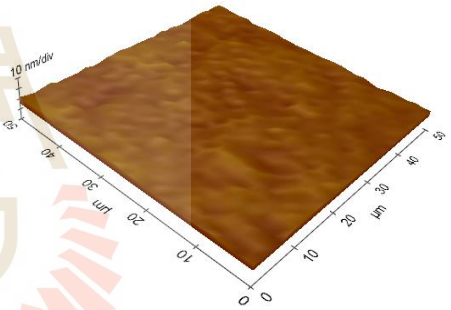
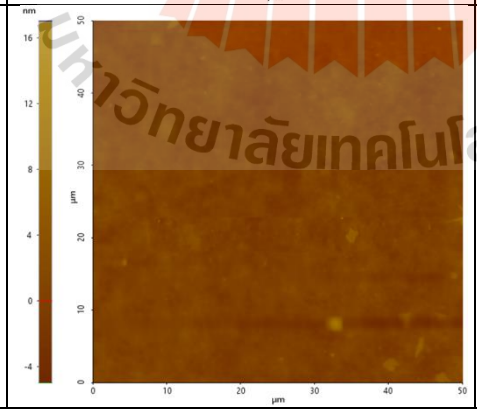
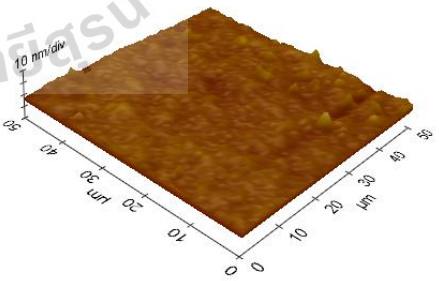
สำหรับพื้นผิวของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมที่ทำการศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแรงอะตอมนั้นแสดงดังตารางที่ 4.3 โดยแสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางในรูปแบบ 2 มิติและ 3 มิติที่แตกต่างกันออกไปตามปริมาณสารเจือในฟิล์มบางแต่ละสูตร จากการศึกษาพบว่าปริมาณสารเจือมีผลต่อลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง ความหยาบผิวของฟิล์มบางเกิดการเปลี่ยนแปลงไปตามปริมาณสารเจือที่เปลี่ยนไปในแต่ละสูตร ฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่ไม่ได้เจือด้วยแลนทามันมีค่าความหยาบผิวเท่ากับ 0.407 นาโนเมตร ซึ่งจากค่าที่ได้แสดงให้เห็นว่าผิวของฟิล์มบางที่เตรียมด้วยการปั่นหมุนเคลือบนั้นมีความเรียบและพื้นผิวของฟิล์มบางมีความสม่ำเสมอมาก ฟิล์มบางในสูตรที่เจือด้วยแลนทานัม 0.2, 0.4, 0.5, 0.6 และ 0.8 โมล พบว่า ค่าความหยาบผิวของฟิล์มบางที่วัดได้มีค่าเท่ากับ 0.447, 0.503, 0.594, 0.712 และ 0.767 นาโนเมตร ตามลำดับ แสดงดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.3 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมที่ศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแรงอะตอม

La content	Topographical images	
	2D	3D
0.0		
0.2		
0.4		

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ตารางที่ 4.3 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมที่ศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแรงอะตอม (ต่อ)

La content	Topographical images	
	2D	3D
0.5		
0.6		
0.8		

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ตารางที่ 4.4 ผลการวัดความหยาบของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม

La content	surface roughness (nm)
0.0	0.407 ± 0.038
0.2	0.447 ± 0.024
0.4	0.503 ± 0.018
0.5	0.594 ± 0.008
0.6	0.712 ± 0.023
0.8	0.767 ± 0.062

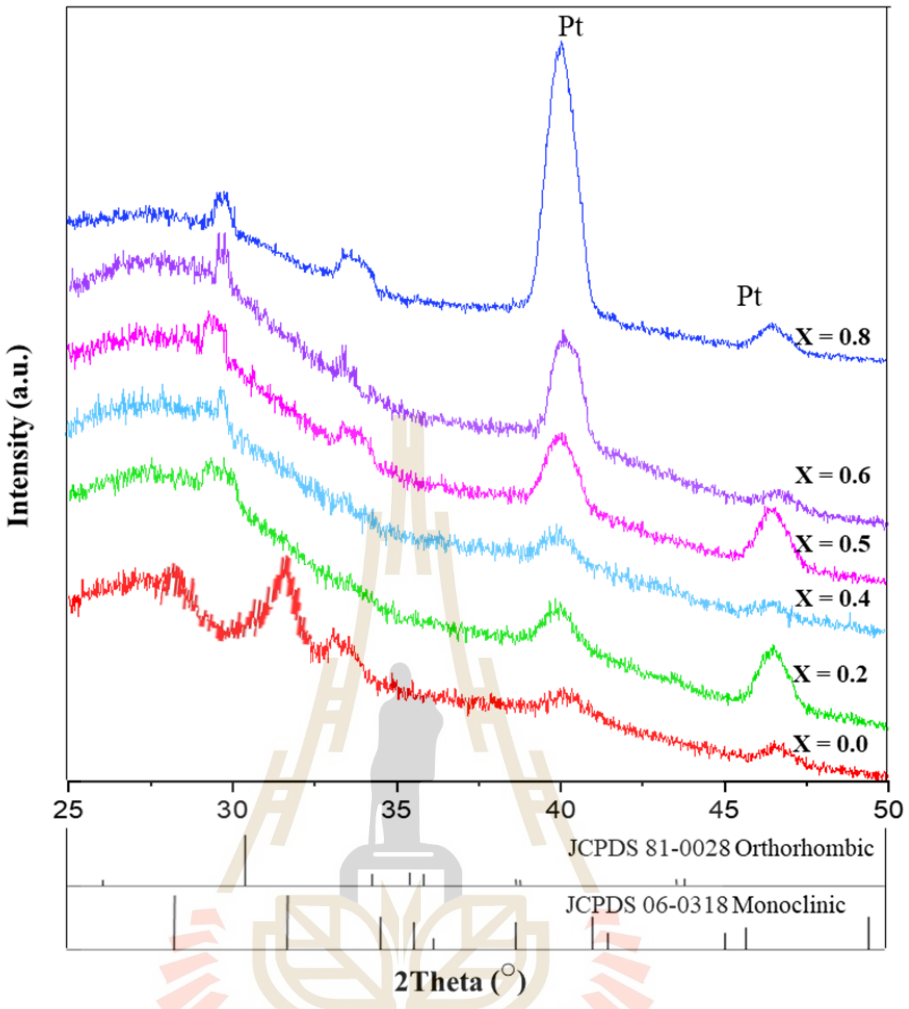
4.5 ผลการศึกษาเฟสองค์ประกอบของฟิล์มบาง

หลังจากสังเคราะห์ได้เจลฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมสูตรต่างๆ เคลือบฟิล์มลงบนวัสดุรองรับที่เตรียมชั้นฟิล์มแพลทินัมอิเล็กโทรดไว้ก่อน อบอ่อนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำเข้าเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศปกติเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จนได้ออกมาเป็นฟิล์มบางแล้วนั้น นำฟิล์มบางที่ได้มาวิเคราะห์หาเฟสองค์ประกอบของฟิล์มบาง ทำการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยใช้โหมด grazing incident x-ray diffraction โดยกำหนดให้มุมตกกระทบเกือบขนานกับผิวของฟิล์มบางอยู่ที่ 1 องศา ทำการวิเคราะห์ที่ 2θ อยู่ในช่วง 25 ถึง 50 องศา ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.8

รูปที่ 4.8 แสดงผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม 0.0 ถึง 0.8 โมล พบว่าฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่ไม่ได้เจือด้วยแลนทานัม ยอดสัญญาณความเข้มแสงเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์อยู่ในตำแหน่งมุมเลี้ยวเบนเท่ากับ 28.23 องศา และ 31.63 องศา ซึ่งใกล้เคียงกับรูปแบบมาตรฐานของสารฮาฟเนียมออกไซด์ ตาม JCPDS หมายเลข 06-0318 ที่แสดงโครงสร้างโมโนคลินิกในกลุ่มปริภูมิแบบ $P2_1/c$ ซึ่งบ่งบอกได้ว่าฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์นั้นมีการจัดเรียงตัวของผลึกในระนาบ ($\bar{1}11$) และ (111) ที่เด่นชัด ตามลำดับ และในตำแหน่งยอดสัญญาณความเข้มแสงเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์อยู่ในตำแหน่งมุมเลี้ยวเบนเท่ากับ 39.70 องศา และ 46.32 องศา พบว่าตรงกับรูปแบบมาตรฐานของสารแพลทินัม อ้างอิงตาม JCPDS หมายเลข 70-2057 ซึ่งเฟสของแพลทินัมที่พบคาดว่าเป็นของชั้นอิเล็กโทรดที่อยู่ด้านล่างของชั้นฟิล์มฮาฟเนียมออกไซด์ แม้ว่าจะทำการวัดโดยเลือกใช้โหมด grazing incident x-ray diffraction แต่รังสีเอกซ์ในขณะที่ตกกระทบลงบนผิวของฟิล์มที่ทำการวิเคราะห์ก็อาจเกิดการทะลุลงไปเจอชั้นอิเล็กโทรดได้เพราะชั้นฟิล์มบางเพียง 50 ถึง 70 นาโนเมตร ทำให้ตรวจวิเคราะห์เจอเฟสของแพลทินัมที่มียอดสัญญาณสูงปรากฏขึ้นมาด้วย ใน

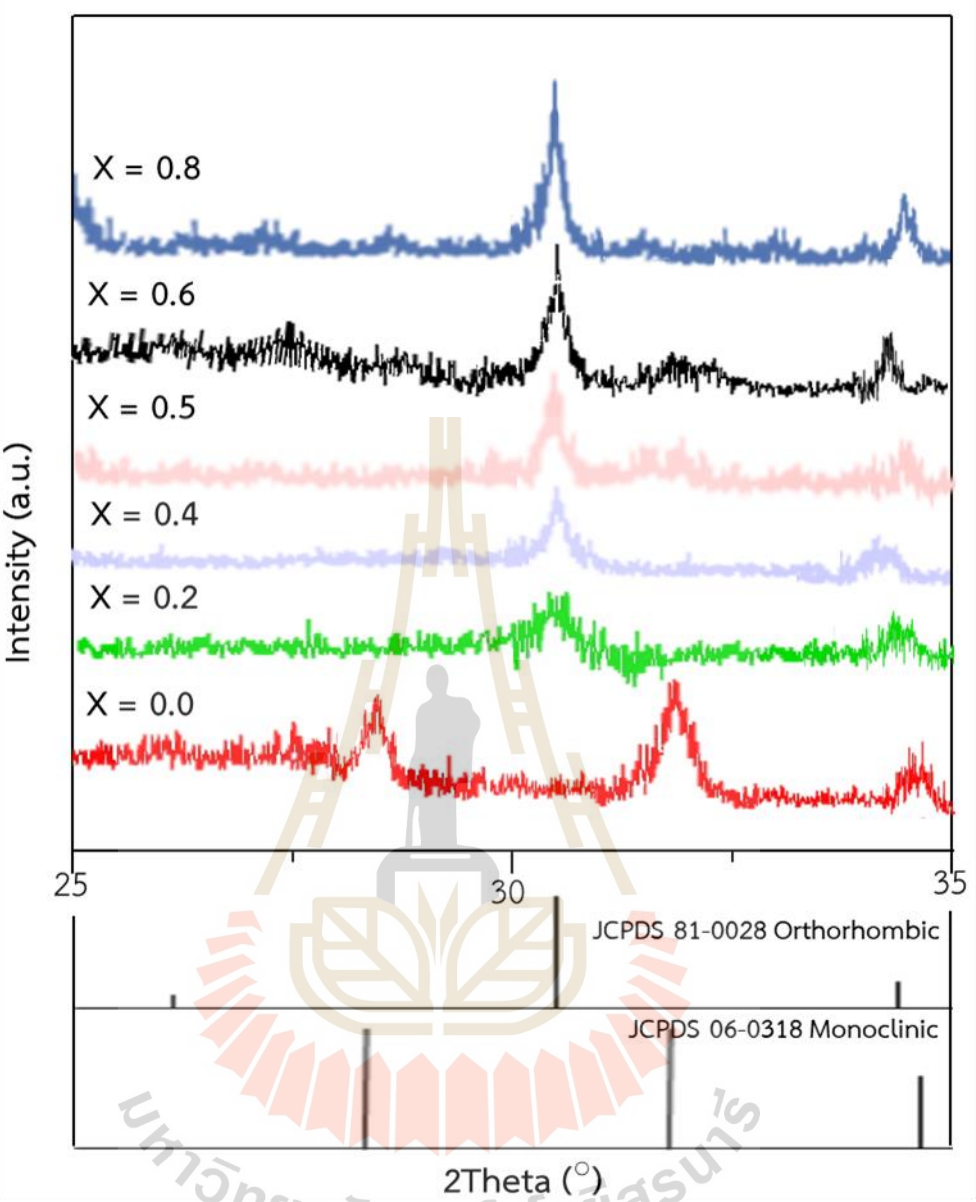
ส่วนของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมพบว่าฟิล์มบางที่ได้มีเฟสองค์ประกอบที่แตกต่างออกไปจากฟิล์มที่ไม่เจือด้วยแลนทานัม โดยจากผลการตรวจวิเคราะห์ยอดสัญญาณความเข้มแสงของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์อยู่ในตำแหน่งมุมการเลี้ยวเบนประมาณ 29 ถึง 31 องศา และ 33 ถึง 34 องศา ตามลำดับ แม้ว่าสัญญาณความเข้มแสงของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมที่ตรวจพบมีค่าข้อนข้างต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับสัญญาณความเข้มแสงของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแพลทินัมที่ตรวจพบ แต่อย่างไรก็ตามเมื่อทำการเปรียบเทียบผลการตรวจวิเคราะห์ที่ได้กับฐานข้อมูล JCPDS พบว่าผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับข้อมูลอ้างอิงเลขที่ 81-0028 ซึ่งแสดงข้อมูลโครงสร้างผลึกแบบออโธรอมบิก (orthorhombic) ของสารฮาฟเนียมออกไซด์ในกลุ่มปริภูมิแบบ PbCa ซึ่งเพื่อยืนยันผลการทดลองนี้ได้ทำการตรวจวิเคราะห์ผลซ้ำอีกครั้ง โดยเลือกวิเคราะห์เฉพาะช่วง 2θ ระหว่าง 25 ถึง 35 องศา เพื่อตัดช่วง 2θ ที่ตรวจเจอแพลทินัมออก และเจาะจงเฉพาะช่วงที่คาดว่าจะเกิดเฟสออโธรอมบิกของฮาฟเนียมออกไซด์ โดยปรับเวลาในการสแกนให้เพิ่มมากขึ้นเพื่อให้ได้ข้อมูลที่มีความละเอียดสูงกว่าเดิม ผลการตรวจวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.9

รูปที่ 4.9 แสดงผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม 0.0 ถึง 0.8 โมล ทำการวิเคราะห์ในช่วง 2θ ระหว่าง 25 ถึง 35 องศา โดยเมื่อเจือแลนทานัมในฮาฟเนียมออกไซด์พบว่า โครงสร้างผลึกของฮาฟเนียมออกไซด์เกิดการเปลี่ยนแปลงจากโมโนคลินิก (monoclinic) ไปเป็นออโธรอมบิก และเมื่อเจือแลนทานัมเข้าไปในฮาฟเนียมออกไซด์ในปริมาณที่เพิ่มสูงขึ้น ยอดสัญญาณความเข้มแสงของรังสีเอกซ์ที่ตรวจพบมีค่าเพิ่มสูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญตามปริมาณของสารเจือแลนทานัมที่เพิ่มขึ้น อันเนื่องมาจากธาตุแต่ละชนิดมีขนาดอะตอมที่แตกต่างกันออกไป ฮาฟเนียมมีขนาดอะตอมเท่ากับ 155 พิโคเมตร และแลนทานัมมีขนาดอะตอมเท่ากับ 195 พิโคเมตร ดังนั้นการเจือแลนทานัมเข้าไปจึงทำให้โครงสร้างผลึกเกิดการเปลี่ยนแปลง โดยงานวิจัยนี้ในเบื้องต้นต้องการสังเคราะห์ให้ได้ฮาฟเนียมออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบออโธรอมบิก เนื่องจากต้องการศึกษาคุณสมบัติทางด้านเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ จึงได้ศึกษางานวิจัยเพิ่มเติมเพื่อหาชนิดของสารเจือที่จะนำมาใช้ในการสังเคราะห์ จากงานวิจัยของ Park และคณะในปี 2015 การเจือฮาฟเนียมออกไซด์ด้วยแลนทานัมนั้นส่งผลให้สมบัติทางเฟร์โรอิเล็กทริกดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับการเจอด้วยสารเจือชนิดอื่น (Park *et al*., 2015) แต่อย่างไรก็ตามข้อมูลการเติมสารเจือชนิดนี้มีน้อยมาก ดังนั้นการเลือกใช้สารเจือเป็นแลนทานัมจึงยังต้องทำการศึกษาเพิ่มเติมอีกมาก จากผลการวิเคราะห์หาเฟสองค์ประกอบของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมจึงสรุปได้ว่า การสังเคราะห์ฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมด้วยเทคนิคโซล-เจลประสบความสำเร็จ ได้ฟิล์มบางที่มีโครงสร้างผลึกตามที่คาดการณ์ไว้ ไม่พบเฟสแปลกปลอมอื่นใดในโครงสร้างของฟิล์ม



รูปที่ 4.8 ผลการวิเคราะห์เฟสองค์ประกอบของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมช่วง 2θ ระหว่าง 25 ถึง 50 องศา

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

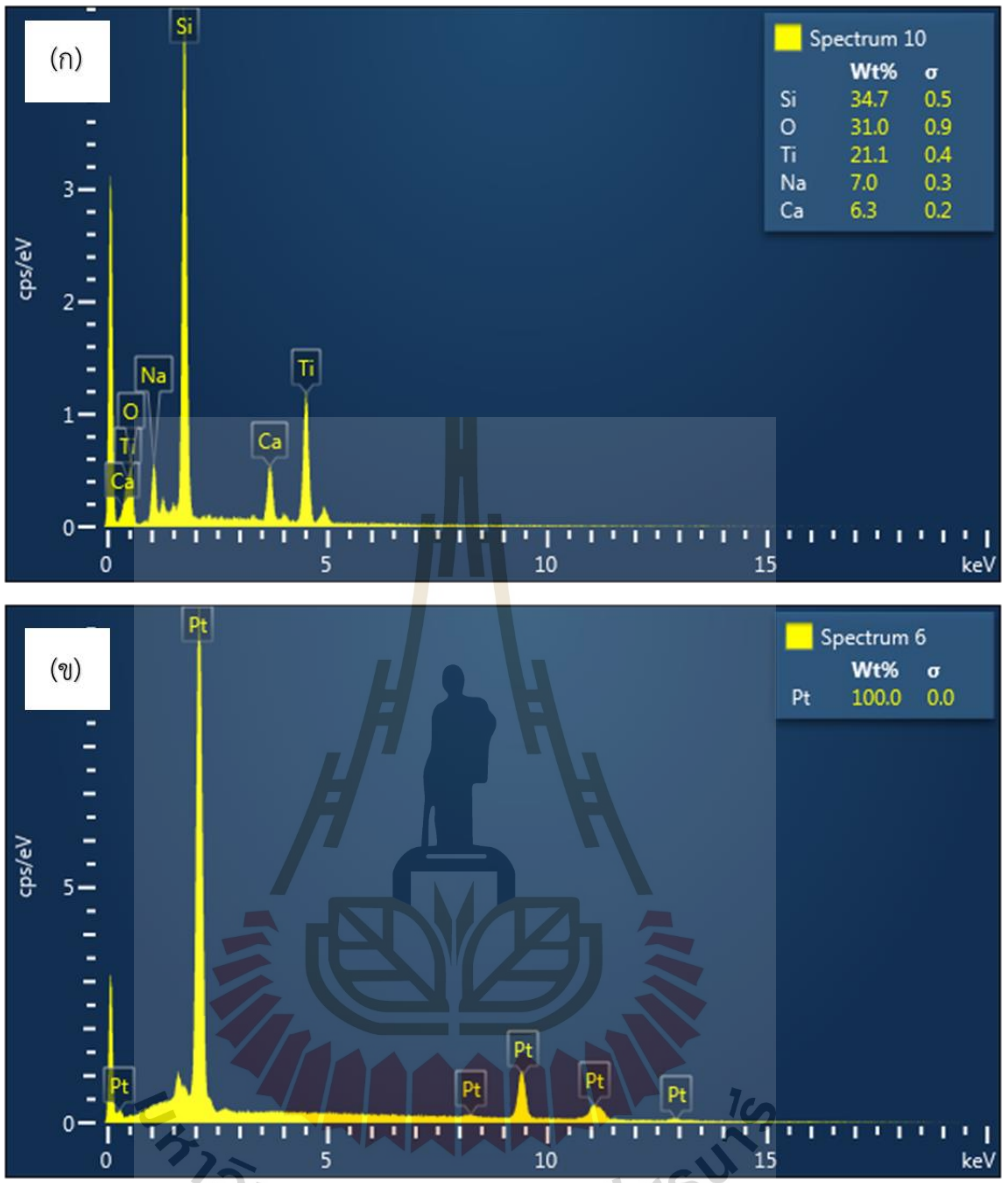


รูปที่ 4.9 ผลการวิเคราะห์เฟสองค์ประกอบของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมช่วง 2Θ ระหว่าง 25 ถึง 35 องศา

4.6 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบาง

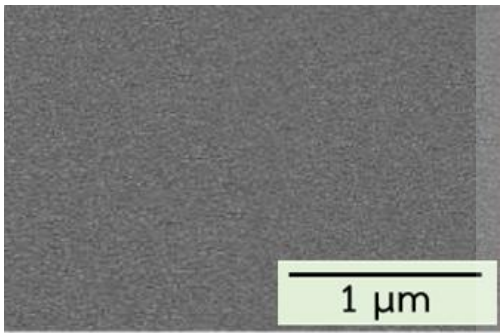
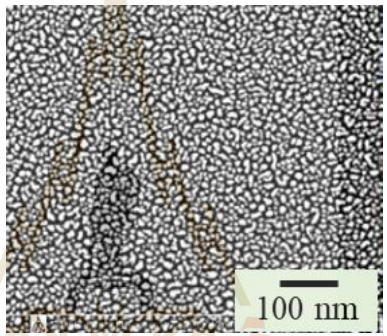
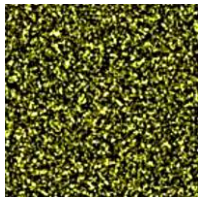
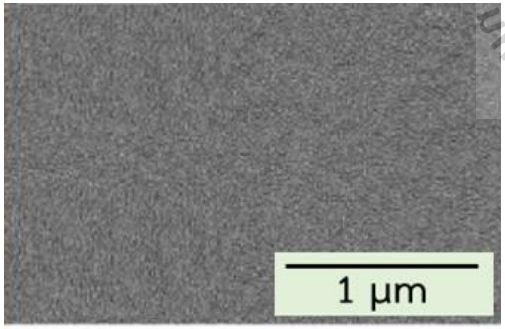
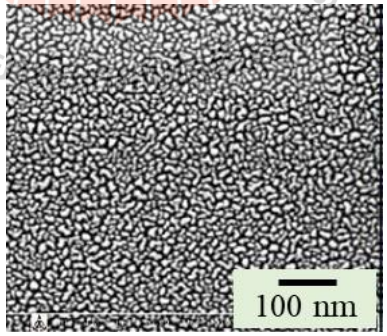
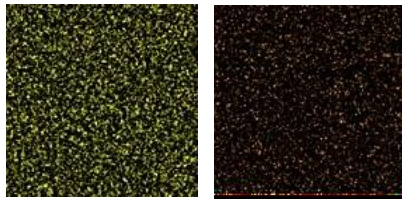
จากรูปที่ 4.10 แสดงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของฟิล์มไทเทเนียมและแพลตินัมอิเล็กโทรดที่เตรียมด้วยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงด้วยเทคนิค energy dispersive X-ray หรือ EDX โดยรูปที่ 4.10 (ก) แสดงชั้นฟิล์มไทเทเนียมซึ่งทำการเคลือบฟิล์มที่มีความหนาเท่ากับ 10 นาโนเมตรเท่านั้น จากรูปจะสังเกตได้ว่าตรวจพบธาตุซิลิคอนในประมาณที่มากกว่าไทเทเนียมเนื่องจากฟิล์มไทเทเนียมที่เตรียมบางมาก ดังนั้นจึงทำให้ตรวจพบธาตุองค์ประกอบของวัสดุรองรับซึ่งก็คือแผ่นซิลิคอนด้านล่างสุด และในรูปที่ 4.10 (ข) แสดงชั้นฟิล์มแพลตินัม ซึ่งเป็นชั้นมาจากชั้นไทเทเนียม ทำการเคลือบฟิล์มให้มีความหนา 100 นาโนเมตร เพื่อใช้เป็นอิเล็กโทรดให้แก่ฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ จากรูปพบว่าฟิล์มบางประกอบไปด้วยธาตุแพลตินัม ได้ฟิล์มบางแพลตินัมที่มีความบริสุทธ์สูง ไม่พบธาตุชนิดอื่นเหมือนของชั้นไทเทเนียม เนื่องจากความหนาของฟิล์มแพลตินัมนั้นหนากว่าชั้นฟิล์มไทเทเนียมถึง 10 เท่า ดังนั้นจึงไม่สามารถตรวจพบไทเทเนียมหรือซิลิคอนที่อยู่ในชั้นล่างลงไปได้ ดังนั้นการเตรียมฟิล์มไทเทียเนียม/แพลตินัมอิเล็กโทรดด้วยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงถือว่าประสบความสำเร็จได้ฟิล์มโลหะที่สามารถนำไฟฟ้าได้ ลักษณะผิวเรียบ พร้อมสำหรับนำไปใช้งานเป็นอิเล็กโทรดให้กับฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์

หลังจากตรวจเฟสองค์ประกอบและวัดความหนาของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์แล้วนั้น ได้เตรียมฟิล์มสำหรับทำการตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเพื่อศึกษาผลของสารเจือแลนทานัมที่มีต่อลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ ซึ่งแสดงออกมาในลักษณะของภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์มแสดงตารางที่ 4.5 จากผลการทดลองพบว่าฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนมานัม ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พื้นผิวของฟิล์มมีความแน่นตัวดี ไม่เกิดรอยแตก จากการวิเคราะห์หาองค์ประกอบธาตุของฟิล์มบางด้วยเทคนิค EDX พบว่ามีการกระจายตัวของธาตุฮาฟเนียมและแลนทานัมเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอในปริมาณที่แตกต่างกันออกไปตามแต่ละสูตรที่ทำการสังเคราะห์ ซึ่งมีความสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ข้างต้นที่ตรวจเจอเฟสโมโนคลินิกของฟิล์มฮาฟเนียมออกไซด์ในสูตรที่ปราศจากการเจือด้วยแลนทานัม เมื่อทำการวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเทคนิค EDX พบว่าฟิล์มบางสูตรดังกล่าวมีฮาฟเนียมเป็นองค์ประกอบหลัก และฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ในสูตรอื่น ๆ ที่เจอด้วยแลนทานัม จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX ตรวจพบองค์ประกอบของแลนทานัมที่เจือเข้าไป โดยจากตารางที่ 4.5 จะสังเกตได้ว่าปริมารณแลนทานัมเพิ่มขึ้นตามสูตรในการสังเคราะห์ ซึ่งการเพิ่มขึ้นของปริมาณสารเจือแลนทานัมในองค์ประกอบของฟิล์มบางนั้นส่งผลให้โครงสร้างของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์เกิดการเปลี่ยนแปลงจากโมโนคลินิกไปเป็นออโธรอมบิก โดยมีความเป็นออธรอมบิกเพิ่มขึ้นตามปริมาณสารเจือที่เจือเข้าไปในโครงสร้าง สังเกตได้จากความเข้มของยอดสัญญาณความเข้มแสงของรังสีเอกซ์ที่ตรวจพบมีค่าเพิ่มสูงขึ้น

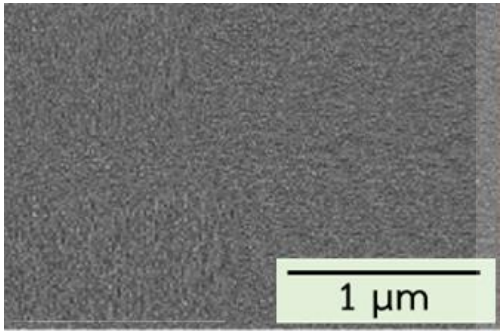
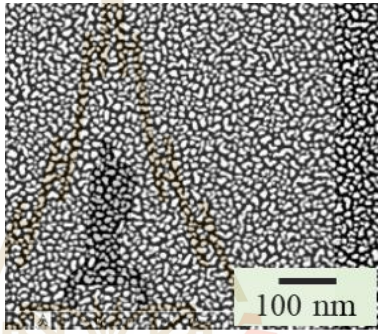
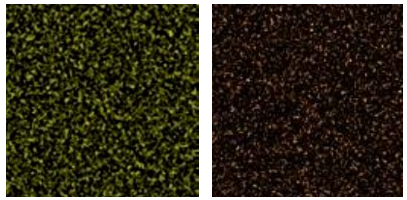
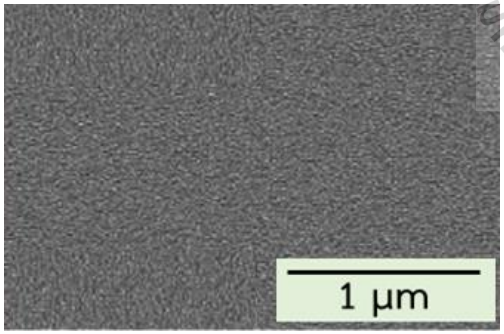
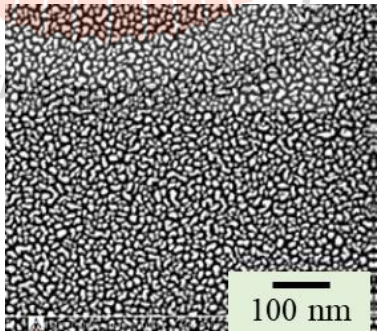
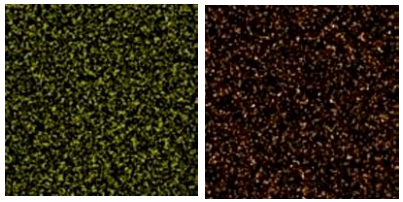


รูปที่ 4.10 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบของฟิล์ม (ก) ไทเทเนียม และ (ข) แพลตินัม อิเล็กโทรดด้วยเทคนิค EDX

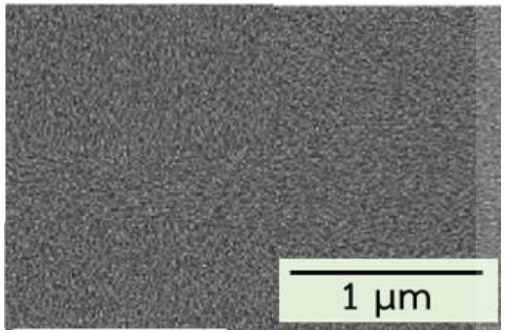
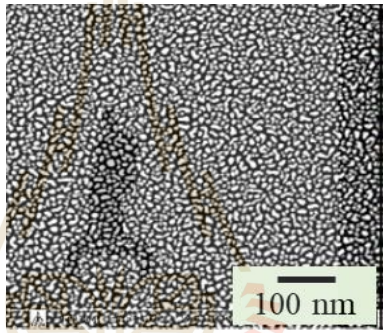
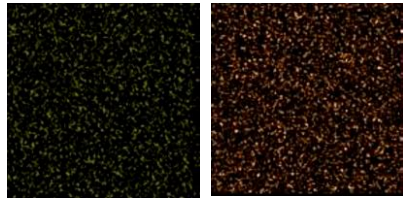
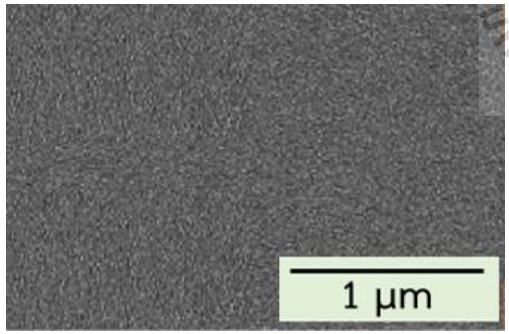
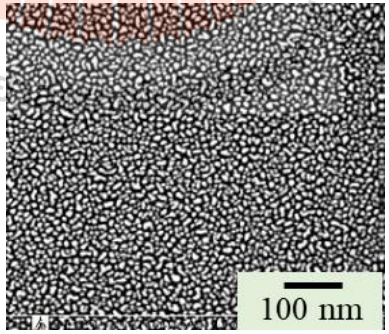
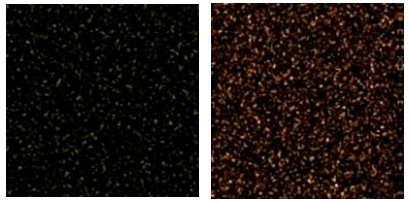
ตารางที่ 4.5 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม

La content	Microstructure		Mapping
	Magnification: 20k	Magnification: 150k	
0.0			 Hf
0.2			 Hf : La = 80.37 % : 19.63 %

ตารางที่ 4.5 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม (ต่อ)

La content	Microstructure		Mapping
	Magnification: 20k	Magnification: 150k	
0.4			 Hf : La = 60.24 % : 39.76 %
0.5			 Hf : La = 51.03 % : 48.97 %

ตารางที่ 4.5 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม (ต่อ)

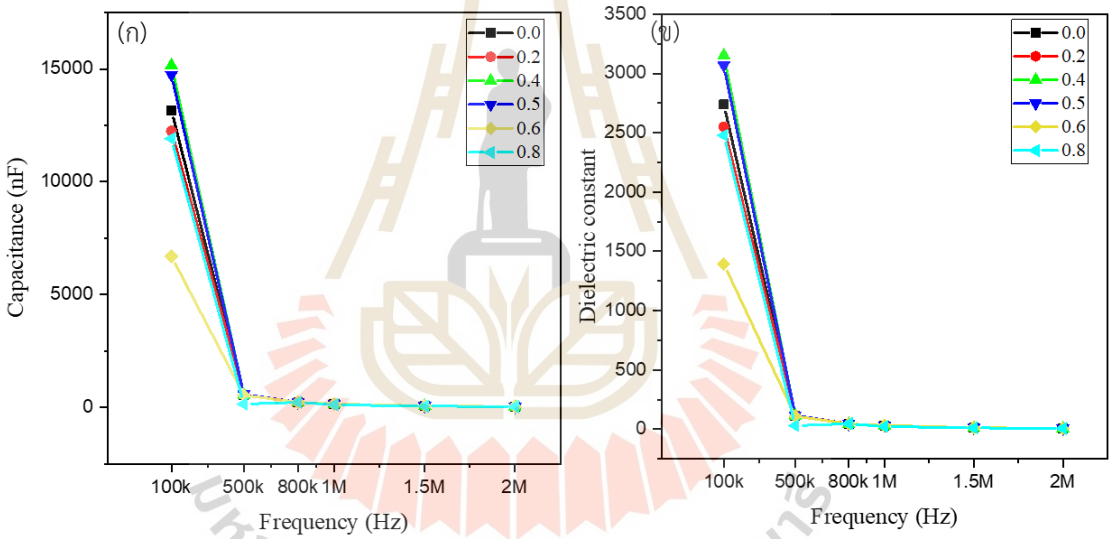
La content	Microstructure		Mapping
	Magnification: 20k	Magnification: 150k	
0.6			 Hf : La = 39.91 % : 60.09 %
0.8			 Hf : La = 18.90 % : 81.10 %

4.7 ผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของฟิล์มบาง

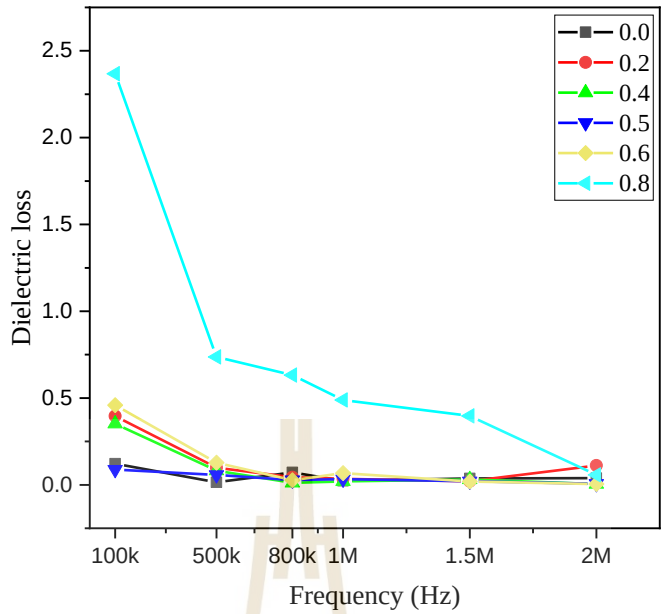
สมบัติไดอิเล็กทริกเป็นอีกหนึ่งคุณสมบัติที่มีความสำคัญเป็นอย่างมากต่อการนำวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกไปใช้งาน วัสดุไดอิเล็กทริกโดยทั่วไปจะไม่นำไฟฟ้า มีความเป็นฉนวนไฟฟ้า โดยแตกต่างจากฉนวนไฟฟ้าทั่วไปคือ มีสมบัติในการเก็บประจุไฟฟ้า หรือที่เรียกว่า ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance) เมื่อทำการจ่ายสนามไฟฟ้าให้แก่สารไดอิเล็กทริกจะทำให้เกิดโพลาไรเซชันขึ้น ดังนั้นหากวัสดุมีค่าความจุไฟฟ้าสูงจะส่งผลให้ค่าโพลาไรเซชันสูงตามไปด้วย (Cheng *et al*., 2019) โดยรูปที่ 4.11(ก) และ (ข) แสดงค่าความจุไฟฟ้าและคงที่ไดอิเล็กทริกที่ความถี่ต่าง ๆ ของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม ทำการวัดค่าด้วยการจ่ายแรงดันไฟฟ้าให้แก่ฟิล์มบางและวัดค่าความจุไฟฟ้าที่ความถี่เท่ากับ 100 kHz 500 kHz 800 kHz 1 MHz 1.5 MHz และ 2 MHz ตามลำดับ และในความถี่เดียวกันทำการวัดค่าซ้ำ 5 ครั้ง แล้วนำมาหาค่าเฉลี่ย จากนั้นคำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของฟิล์มบางออกมา จากการคำนวณพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะแปรผกผันกับความถี่ เมื่อความถี่สูงขึ้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ได้ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ โดยที่ความถี่ 100 kHz ฟิล์มบางทุกสูตรมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงและแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัดและเมื่อความถี่เพิ่มขึ้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของฟิล์มบางทุกสูตรลดลงและเริ่มคงที่ที่ความถี่ 800 kHz เป็นต้นไป

รูปที่ 4.12 แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ความถี่ต่าง ๆ ของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม เมื่อเพิ่มความถี่ให้กับฟิล์มบางค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ได้จะลดลง แสดงให้เห็นว่าค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกแปรผกผันกับความถี่ โดยที่ความถี่ 100 kHz ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของฟิล์มบางในสูตรที่เจือด้วยแลนทานัม 0.8 โมล มีค่าสูงที่สุดพบว่าค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าเท่ากับ 2.37 ± 0.05 ซึ่งการที่มีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมากนี้นั้นสอดคล้องกับผลการวัดสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบางที่ได้ นอกจากนี้ในช่วงความถี่ต่ำ 100 kHz ถึง 500 kHz ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกจะลดลงอย่างรวดเร็ว หลังจากนั้นจะเริ่มลงลดอย่างคงที่มีค่าใกล้เคียงกันที่ความถี่ 800 kHz ถึง 2 MHz โดยเมื่อพิจารณาที่ความถี่ 1 MHz ดังแสดงในรูปที่ 4.13 พบว่าที่ปริมาณสารเจือแลนทานัม 0.0 ถึง 0.6 โมล ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของฟิล์มบางมีค่าใกล้เคียงกันมาก โดยสูตรที่ปริมาณสารเจือแลนทานัม 0.5 โมล เป็นสูตรที่ฟิล์มบางมีค่าความจุไฟฟ้าสูงที่สุดเท่ากับ 146.82 นาโนฟารัด คำนวณค่าคงที่ไดอิเล็กทริกได้เท่ากับ 31.09 และสูตรที่ปริมาณสารเจือแลนทานัม 0.8 โมล เป็นสูตรที่ฟิล์มบางมีค่าความจุไฟฟ้าต่ำที่สุดเท่ากับ 107.78 นาโนฟารัด คำนวณค่าคงที่ไดอิเล็กทริกได้เท่ากับ 22.82 ในส่วนของค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของฟิล์มบางที่วัดได้พบว่าสูตรที่ปริมาณสารเจือแลนทานัม 0.8 โมล เป็นสูตรที่ฟิล์มบางมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกสูงที่สุดเท่ากับ 0.11 และสูตรที่ปริมาณสารเจือแลนทานัม 0.4 โมล เป็นสูตรที่ฟิล์มบางมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำที่สุดเท่ากับ 0.02 โดยจากการทดสอบจะเห็นว่าความถี่ส่งผลต่อค่าความจุไฟฟ้า ค่าคงที่

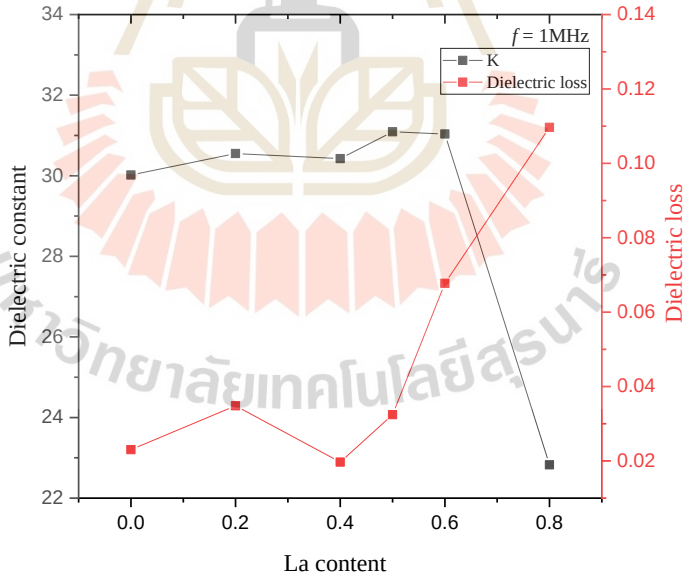
ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของฟิล์มบางเป็นอย่างมาก เนื่องจากในตัววัสดุจะมีประจุอิสระ เช่น อิเล็กตรอนและประจุบนผิว ที่ความถี่ต่ำประจุหรืออิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ระหว่างผิวจากด้านหนึ่งไปยังผิวอีกด้านหนึ่งทำให้เกิดการนำไฟฟ้า วัดค่าความจุไฟฟ้าได้สูง ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงตามไปด้วย เนื่องจากค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะแปรผันตรงกับค่าความจุไฟฟ้าของวัสดุ และทำให้ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าสูง โดยเมื่อความถี่สูงขึ้นประจุหรืออิเล็กตรอนจะตอบสนองต่อความถี่ได้ไม่เต็มที่ การเคลื่อนที่ของประจุหรืออิเล็กตรอนกับความถี่ที่จ่ายให้แก่ชิ้นงานไม่สอดคล้องกัน ทำให้ที่ความถี่สูงขึ้นค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกลดลง (Kasap, S. O., 2006) หากทำการเปรียบเทียบค่าความถี่ต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก พบว่าทั้งค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของฟิล์มบางตอบสนองต่อความถี่ที่เหมือนกันคือค่าทั้งสองแปรผกผันกับค่าความถี่ที่เพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง (ก) ค่าความจุไฟฟ้า และ (ข) ค่าคงที่ไดอิเล็กที่ความถี่ต่าง ๆ ของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม



รูปที่ 4.12 แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ความถี่ต่าง ๆ ของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม



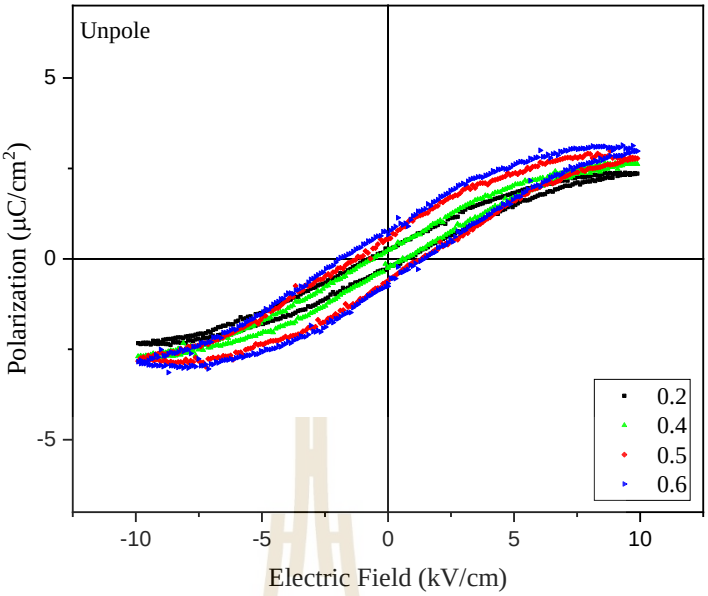
รูปที่ 4.13 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ความถี่ 1 MHz ของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม

4.8 ผลการตรวจสอบสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบาง

สำหรับการตรวจสอบสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมนั้น หลังจากเตรียมฟิล์มบางครบทุกชั้นแล้ว นำฟิล์มบางที่เตรียมไว้วางบนชุดอุปกรณ์จับยึดชิ้นงานก่อนเริ่มทำการทดสอบด้วยการจ่ายสนามไฟฟ้ากระแสสลับจากเครื่องกำเนิดไฟฟ้า ทดสอบฟิล์มบางที่ความถี่ 50 Hz โดยจ่ายสนามไฟฟ้าให้กับฟิล์มบาง ± 10 $kV{\cdot}cm^{-1}$ และทำการวัดวงวนโพลาไรเซชันฮีสเทอรีซีสที่เกิดขึ้นจากการทดสอบ ณ อุณหภูมิห้อง โดยทั่วไปการสลับโดเมนของวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกภายใต้สนามไฟฟ้าสามารถแสดงออกมาในรูปแบบของวนวนโพลาไรเซชันฮีสเทอรีซีส ซึ่งจะเป็นข้อมูลสำคัญที่บ่งชี้ได้ว่าวัสดุที่นำมาทดสอบนั้นมีคุณสมบัติเป็นวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริก จากการทดสอบทำการวัดวงวนโพลาไรเซชันฮีสเทอรีซีสได้ถึงสูตรที่เจือแลนทานัม 0.6 โมล สูตรที่เจือแลนทานัม 0.8 โมล เป็นสูตรเดียวที่ไม่สามารถวัดสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบางออกมาได้ เนื่องจากค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าสูงซึ่งฟิล์มอาจมีการรั่ว ทำให้ชั้นอิเล็กโทดด้านบนและด้านล่างเชื่อมถึงกันได้ ดังนั้นจึงไม่สามารถวัดสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบางได้

รูปที่ 4.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าต่อสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมที่ไม่ผ่านการทำโพล (poling) จากกราฟทำให้ทราบว่าค่า P_r ของฟิล์มบางมีค่าน้อยมากในทุกสูตร ค่าที่ได้อยู่ในช่วง 0.26 ถึง 0.67 $\mu C{\cdot}cm^{-2}$ E_c อยู่ในช่วง 0.79 ถึง 1.48 $kV{\cdot}cm^{-1}$ ซึ่งโดยทั่วไปหากไม่ทำการโพลชิ้นงาน ค่าโพลาไรเซชันของชิ้นงานจะมีค่าเป็นศูนย์ เพราะขั้วมีการกระจายตัวในทุกทิศทาง ค่าคงที่ที่เกี่ยวข้องกับสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบางที่ไม่ผ่านการทำขั้วแสดงดังตารางที่ 4.6 อย่างไรก็ตามค่า P_r และค่า E_c ของฟิล์มบางมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นตามปริมาณสารเจือแลนทานัมที่เพิ่มขึ้นในแต่ละสูตร

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



รูปที่ 4.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าต่อสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมที่ไม่ผ่านการทำโพล

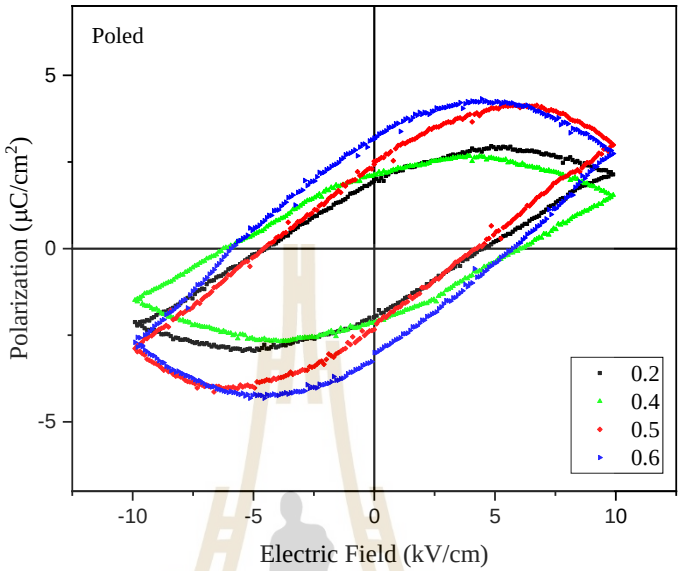
ตารางที่ 4.6 ค่าคงที่ที่เกี่ยวข้องกับสมบัติเฟร์โรเล็กทริกที่วัดได้ของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมที่ไม่ผ่านการทำโพล

La content	P_r+ ($\mu C \cdot cm^{-2}$)	P_r- ($\mu C \cdot cm^{-2}$)	P_s+ ($\mu C \cdot cm^{-2}$)	P_s- ($\mu C \cdot cm^{-2}$)	E_c+ ($kV \cdot cm^{-1}$)	E_c- ($kV \cdot cm^{-1}$)
0.2	0.26	-0.22	2.37	-3.33	0.79	-0.79
0.4	0.24	-0.26	2.68	-2.70	0.79	-0.60
0.5	0.60	-0.57	2.80	-2.83	0.99	-1.28
0.6	0.67	-0.75	3.01	-2.84	1.48	-1.98

รูปที่ 4.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าต่อสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมที่ผ่านการทำโพล โดยนำฟิล์มจุ่มลงในอ่างน้ำมันซิลิโคน (เพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดประกายไฟแรงสูง) และต่อขั้วไฟฟ้ากระแสตรง 1.0 kV/cm^{-1} เป็นเวลา 30 นาที จากการทดสอบพบว่าหลังผ่านการทำโพลฟิล์มบางมีค่า P_r เพิ่มขึ้น วัดค่าออกมาได้อยู่ในช่วง 1.98 ถึง 3.00 $\mu C \cdot cm^{-2}$ ค่า E_c อยู่ในช่วง 4.15 ถึง 6.24 $kV \cdot cm^{-1}$ ค่าคงที่ที่เกี่ยวข้องกับสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์แสดงดังตารางที่ 4.7 โดยจากตารางพบว่าค่า P_r ของฟิล์มบางแปรผันตรงกับปริมาณสารเจือแลนทานัม เมื่อปริมาณสารเจือแลนทานัมเพิ่มขึ้นค่า P_r

ของฟิล์มบางจะมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณสารเจือแลนทานัมที่เพิ่มขึ้นในแต่ละสูตรอย่างมีนัยสำคัญ โดยสูตรที่ค่า P_r ของชิ้นงานสูงที่สุดคือ สูตรที่ปริมาณสารเจือแลนทานัมเท่ากับ 0.6 โมล ค่า P_r ที่วัดได้มีค่าเท่ากับ 3.00 $\mu C \cdot cm^{-2}$ และค่า E_c ที่วัดได้มีค่าเท่ากับ 5.73 $kV \cdot cm^{-1}$ โดยพื้นฐานการเกิดสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของวัสดุจะขึ้นอยู่กับปัจจัยหลัก ๆ ได้แก่ โครงสร้างและความสมมาตร จากการวิเคราะห์เฟสองค์ประกอบของฟิล์มบางหลังจากที่เติมสารเจือแลนทานัมเข้าไปในฮาฟเนียมออกไซด์ อะตอมของแลนทานัมได้เข้าไปแทนที่อะตอมของฮาฟเนียมที่อยู่ในโครงสร้าง ซึ่งทำให้โครงสร้างผลึกของฮาฟเนียมออกไซด์ที่จากเดิมเป็นแบบโมโนคลินิกเปลี่ยนไปเป็นแบบออโธรอมบิก แน่นอนว่าขนาดอะตอมของธาตุมีความเฉพาะตัวและแตกต่างกันจึงทำให้โครงสร้างผลึกเกิดการเปลี่ยนแปลง จากงานวิจัยของ Park และคณะในปี 2015 ฮาฟเนียมออกไซด์จะแสดงสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกได้เมื่อมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออโธรอมบิก (Park *et al*., 2015) แต่อย่างไรก็ตามจากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องค่า P_r ของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมนั้นจะอยู่ในช่วงระหว่าง 17 ถึง 45 $\mu C \cdot cm^{-2}$ ซึ่งฟิล์มบางที่เตรียมได้นั้นยังมีประสิทธิภาพไม่สูงเท่าที่ควร โดยนอกจากโครงสร้างผลึกที่เปลี่ยนแปลงไปแล้วนั้น ยังมีปัจจัยอื่น ๆ อีกหลายปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพทางเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบาง ได้แก่ วิธีการเตรียมฟิล์ม อุณภูมิการเผาฟิล์มความหนาของฟิล์ม ชนิดของอิเล็กโทรด Yurchuk และคณะ ได้รายงานการลดลงของค่า P_r ของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์อันเนื่องมาจากความหนาของฟิล์มที่เพิ่มขึ้นเป็นครั้งแรกในปี 2013 ซึ่งได้รายงานไว้ว่าความหนาที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้การเกิดโครงสร้างผลึกแบบออโธรอมบิกของฟิล์มบางทำได้ยากขึ้น เนื่องจากเมื่อความหนาเพิ่มขึ้นพลังงานพื้นผิว (surface energy) จะอ่อนลง หรือความเค้นเชิงกล (mechanical stress) ไม่เพียงพอในระหว่างการเกิดผลึก ส่งผลให้ค่า P_r ของฟิล์มบางลดลงอย่างมีนัยสำคัญ (Yurchuk *et al*., 2013) โดยฟิล์มบางที่เตรียมได้มีความหนาค่อนข้างมาก 45 ถึง 70 นาโนเมตร ซึ่งการเตรียมฟิล์มให้มีความหนาน้อยลงทำได้ค่อนข้างยาก ด้วยข้อจำกัดในการวัดค่าทางไฟฟ้า หากเตรียมฟิล์มที่บางมากเกินไปจะไม่สามารถวัดค่าทางไฟฟ้าได้ เนื่องจากจะมีการเชื่อมต่อกันในบางตำแหน่งระหว่างชั้นอิเล็กโทรดด้านบนและด้านล่างของฟิล์มบาง การเตรียมฟิล์มด้วยวิธีโซล-เจล ตัวทำละลาย (solvent) จะสลายไปในขั้นตอนการอบอ่อนและการเผา ทำให้เจลกลายเป็นฟิล์มบางได้ ดังนั้นหากเตรียมฟิล์มที่บางมากจนเกินไปในตำแหน่งที่ตัวทำละลายหลุดออกไปจะกลายเป็นตำแหน่งที่เกิดการเชื่อมต่อกันของอิเล็กโทรดและไม่สามารถวัดค่าทางไฟฟ้าของฟิล์มบางออกมาได้ นอกจากนี้จากงานวิจัยของ Cao และคณะในปี 2018 พบว่าชนิดของอิเล็กโทรดมีผลทำให้ค่าโพลาไรเซชันของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์มีค่าต่างกัน โดยค่า P_r ของฟิล์มบางสูงขึ้นในอิเล็กโทรดชนิดที่มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (thermal expansion coefficient) ที่ต่ำ โดยจากงานวิจัยดังกล่าวแพลทินัมมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่สูงกว่าอิเล็กโทรดชนิดอื่นอย่างไทเทเนียมไนไตรด์ แทนทาลัม

ไนไตรด์และทังสเตน (Tungsten; W) ทำให้ค่า P_r ของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่ใช้อิเล็กโทรดเป็นแพลทินัมมีค่าน้อยกว่าอิเล็กโทรดชนิดอื่น ๆ (Cao *et al*., 2018)



รูปที่ 4.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าต่อสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมที่ผ่านการทำโพล

ตารางที่ 4.7 ค่าคงที่ที่เกี่ยวข้องกับสมบัติเฟร์โรเล็กทริกที่วัดได้ของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมที่ผ่านการทำโพล

La content	P_r+ ($\mu C \cdot cm^{-2}$)	P_r- ($\mu C \cdot cm^{-2}$)	Ps+ ($\mu C \cdot cm^{-2}$)	Ps- ($\mu C \cdot cm^{-2}$)	E_c+ ($kV \cdot cm^{-1}$)	E_c- ($kV \cdot cm^{-1}$)
0.2	1.98	-1.95	2.95	-2.95	4.45	-4.45
0.4	2.13	-2.14	2.68	-2.68	6.24	-6.24
0.5	2.33	-2.43	4.12	-4.13	4.15	-4.15
0.6	3.00	-3.19	4.31	-4.31	5.73	-5.63

บทที่ 5
สรุปและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลงานวิจัย

จากการสังเคราะห์เจลฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมด้วยเทคนิคโซล-เจล และเตรียมฟิล์มด้วยวิธีการปั่นหมุนเคลือบจนได้เป็นฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ในแต่ละสูตร ได้ทำการศึกษาลักษณะทางกายภาพ เฟสองค์ประกอบ ลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม โครงสร้างทางจุลภาค ตลอดจนสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบาง สามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังนี้

1. การสังเคราะห์ฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมที่เตรียมด้วยเทคนิคโซล-เจลนั้นประสบความสำเร็จ โดยได้เจลออกมาในรูปแบบของเจลที่มีสีใสในทุกสูตร

2. ชั้นฟิล์มอิเล็กโทรดถูกสร้างขึ้นมาประกบด้านบนและล่างของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ได้สำเร็จ โดยวัสดุที่เลือกใช้ได้แก่ ไทเทเนียม/แพลทินัม ที่มีความหนา 10/100 นาโนเมตร ซึ่งจากการศึกษาวิธีการเคลือบฟิล์มที่แตกต่างกันประกอบด้วย การเคลือบฟิล์มด้วยไอระเหยความร้อน การเคลือบฟิล์มแบบระเหยด้วยลำอิเล็กตรอน และการเคลือบฟิล์มด้วยกระบวนการดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง พบว่าการเตรียมฟิล์มไทเทเนียม/แพลทินัมอิเล็กโทรดด้วยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงนั้นมีความเหมาะสมที่จะนำมาในการเตรียมฟิล์มชั้นอิเล็กโทรดมากที่สุด ได้ฟิล์มที่มีผิวเรียบสม่ำเสมอ ฟิล์มที่ได้มีการยึดเกาะกับชั้นวัสดุรองรับที่เป็นซิลิคอนเวเฟอร์และชั้นฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ได้เป็นอย่างดีไม่หลุดร่อนหรือเกิดการแยกชั้นกันแต่อย่างใด

3. การเตรียมฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมที่ได้จากการนำเจลจากการสังเคราะห์มาเตรียมด้วยวิธีการปั่นหมุนเคลือบนั้น เพื่อให้ได้ฟิล์มบางที่ผิวเรียบ เจลกระจายตัวได้ดีบนวัสดุรองรับ เงื่อนไขในการปั่นหมุนเคลือบนั้นจะต้องควบคุมความเร็วรอบในการปั่นหมุนเคลือบให้เหมาะสมอยู่ที่ 500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 วินาที และตามด้วย 3500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 30 วินาที โดยทำซ้ำทั้งหมดจำนวน 8 ครั้งด้วยกัน ในแต่ละครั้งต้องทำการอบอ่อนฟิล์มที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก่อนนำเข้าเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิครั้งละ 1 องศาเซลเซียสต่อนาที เพื่อให้เจลฟอร์มตัวและได้ออกมาเป็นฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่มีผิวเรียบ ไม่เกิดรอยร้าวหรือความเสียหาย การเตรียมฟิล์มถือว่าประสบความสำเร็จเป็นอย่างดี

4. การวัดความหนาและความหยาบผิวของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ พบว่าความหนาของฟิล์มบางที่เตรียมได้มีค่าอยู่ในช่วง 45 ถึง 70 นาโนเมตร ความหยาบผิวที่วัดได้มีค่าระหว่าง 0.407 ถึง 0.767 นาโนเมตร ซึ่งถือว่าเป็นฟิล์มบางที่มีผิวเรียบมาก

5. จากการศึกษาเฟสองค์ประกอบของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม พบว่าในสูตรของฮาฟเนียมออกไซด์ที่ปราศจากการเจือด้วยแลนทานัม แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับสารฮาฟเนียมออกไซด์ จากฐานข้อมูล JCPDS หมายเลข 06-0318 ที่มีโครงสร้างแบบโมโนคลินิก และพบว่าในสูตรของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมปริมาณ 0.0 ถึง 0.8 โมล แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับสารฮาฟเนียมออกไซด์ จากฐานข้อมูล JCPDS หมายเลข 81-0028 มีโครงสร้างแบบออโธรอมบิก โดยปริมาณสารเจือแลนทานัมในฟิล์มบางที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้พีคสัญญาณความเข้มข้นของแสงเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่แสดงเฟสโครงสร้างแบบออโธรอมบิกเพิ่มสูงขึ้นตามลำดับ

6. จากการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม พบว่าปริมาณสารเจือแลนทานัมไม่มีผลที่เป็นนัยสำคัญต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ โดยในทุกสูตรที่ทำการศึกษาฟิล์มบางที่ได้มีลักษณะผิวเรียบ พบว่ามีการกระจายตัวของอนุภาคเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอทั่วทั้งฟิล์ม ไม่พบรูพรุนหรือรอยแตกร้าวอื่นใด นอกจากนี้จากการวิเคราะห์เพิ่มเติมด้วยเทคนิค EDS ตรวจพบว่าอนุภาคที่กระจายตัวอยู่นั้นเป็นอนุภาคของฮาฟเนียมและแพลทินัม โดยปริมาณมากน้อยแตกต่างกันออกไปตามปริมาณการเจือในแต่ละสูตร

7. การศึกษาผลของสารเจือแลนทานัมต่อสมบัติเฟร์โรอิแล็กทริกของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ พบว่าปริมาณสารเจือแลนทานัมที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าโพลาไรเซชันของฟิล์มบางมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งการเติมสารเจือแลนทานัมทำให้โครงสร้างเฟสของฮาฟเนียมออกไซด์เกิดการเปลี่ยนแปลงจากโมโนคลินิกไปเป็นออโธรอมบิก โครงสร้างแบบออโธรอมบิกเป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้ฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์แสดงสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกออกมาได้

5.2 ข้อเสนอแนะ

แนวทางในการพัฒนาและปรับปรุงงานวิจัยสามารถทำได้ดังต่อไปนี้

1. จากผลการวิจัยพบว่าฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีการปั่นหมุนเคลือบนั้นใช้เคปตันเทปในการปิดทับชั้นอิเล็กโทรดด้านล่างไว้บางส่วนเพื่อให้เหลือพื้นที่ไว้สำหรับชั้นอิเล็กโทรดที่จะต้องจ่ายสนามไฟฟ้าเพื่อวัดสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริก ซึ่งการใช้เคปตันเทปทำให้ขณะที่ปั่นหมุนเคลือบเจลกระจายไปยังบริเวณขอบของเคปตันเทปได้ไม่ดี ไม่สม่ำเสมอทั่วบริเวณ ดังนั้นเพื่อให้ได้ฟิล์มบางที่เรียบทั้งแผ่น อาจต้องใช้วิธีการอื่นแทน เช่น การทำโฟโตลิโธกราฟฟี (photolithography process)

2. ศึกษาปัจจัยหรือเงื่อนไขอื่น ๆ ที่อาจมีผลต่อการปรับปรุงสมบัติเฟร์อิเล็กทริกของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม ความหนาของฟิล์มบาง ชนิดของอิเล็กโทรด เพื่อให้ฟิล์มบางแสดงสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกได้ดีขึ้น

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

รายการอ้างอิง

Adam, J., and Rogers, M. D. (1959). The crystal structure of ZrO_2 and HfO_2. Acta Crystallographica, 12(11), 951-951.

Agarwal, D. H., Bhatt, P. M., Pathan, A. M., Patel, H., and Joshi, U. S. (2012, June). Development of portable experimental set-up for AFM to work at cryogenic temperature. In AIP Conference Proceedings (Vol. 1447, No. 1, pp. 531-532). American Institute of Physics.

Bersch, E., Rangan, S., Bartynski, R. A., Garfunkel, E., and Vescovo, E. (2008). Band offsets of ultrathin high-*k* oxide films with Si. Physical Review B, 78(8), 085114.

Böscke, T. S., Müller, J., Bräuhaus, D., Schröder, U., and Böttger, U. (2011). Ferroelectricity in hafnium oxide thin films. Applied Physics Letters, 99(10), 102903.

Cao, R., Wang, Y., Zhao, S., Yang, Y., Zhao, X., Wang, W., and Liu, M. (2018). Effects of capping electrode on ferroelectric properties of $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ thin films. IEEE Electron Device Letters, 39(8), 1207-1210.

Cheng, P. H., Yin, Y. T., Tsai, I. N., Lu, C. H., Li, L. J., Pan, S. C., and Chen, M. J. (2019). Negative capacitance from the inductance of ferroelectric switching. Communications Physics, 2(1), 1-8.

Chernikova, A. G., Kuzmichev, D. S., Negrov, D. V., Kozodaev, M. G., Polyakov, S. N., and Markeev, A. M. (2016). Ferroelectric properties of full plasma-enhanced ALD TiN/La: HfO_2/TiN stacks. Applied Physics Letters, 108(24), 242905.

Gusev, E. P., Cabral Jr, C., Copel, M., D'emic, C., and Gribelyuk, M. (2003). Ultrathin HfO_2 films grown on silicon by atomic layer deposition for advanced gate dielectrics applications. Microelectronic Engineering, 69(2-4), 145-151.

Han, Y., and Zhu, J. (2013). Surface science studies on the zirconia-based model catalysts. Topics in Catalysis, 56(15), 1525-1541.

Hench, L. L., and West, J. K. (1990). The sol-gel process. Chemical Reviews, 90(1), 33-72

Hoffmann, M., Schroeder, U., Schenk, T., Shimizu, T., Funakubo, H., Sakata, O., and Mikolajick, T. (2015). Stabilizing the ferroelectric phase in doped hafnium oxide. Journal of Applied Physics, 118(7), 072006.

zyumskaya, N., Alivov, Y. I., Cho, S. J., Morkoç, H., Lee, H., and Kang, Y. S. (2007). Processing, structure, properties, and applications of PZT thin films. Critical reviews in solid state and materials sciences, 32(3-4), 111-202.

Jain, N. K., Sawant, M. S., Nikam, S. H., Jhavar, S., and Shohet, L. (2016). Metal deposition: Plasma-based processes. Encyclopedia of Plasma Technology, 722-740.

Ju Lee, H., Hyuk Park, M., Jin Kim, Y., Seong Hwang, C., Hwan Kim, J., Funakubo, H., and Ishiwara, H. (2011). Improved ferroelectric property of very thin Mn-doped $BiFeO_3$ films by an inlaid Al_2O_3 tunnel switch. Journal of Applied Physics, 110(7), 074111.

Kasap, S. O. (2006). Principles of electronic materials and devices (Vol. 2). New York: McGraw-Hill.

Kozodaev, M. G., Chernikova, A. G., Korostylev, E. V., Park, M. H., Schroeder, U., Hwang, C. S., and Markeev, A. M. (2017). Ferroelectric properties of lightly doped La: HfO_2 thin films grown by plasma-assisted atomic layer deposition. Applied Physics Letters, 111, 132903.

Li, G., and Haertling, G. (1995). Dielectric, ferroelectric and electric field-induced strain properties of $(Pb_{1-x}Ba_x)(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$ ceramics. Ferroelectrics, 166(1), 31-45.

Martín-Palma, R. J., and Lakhtakia, A. (2013). Vapor-deposition techniques. In Engineered Biomimicry (pp. 383-398). Elsevier Inc..

Marturi, N. (2013). Vision and visual servoing for nanomanipulation and nanocharacterization in scanning electron microscope. Université de Franche-Comté,

Miikkulainen, V., Leskelä, M., Ritala, M., and Puurunen, R. L. (2013). Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends. Journal of Applied Physics, 113(2), 2.

Mueller, S., Mueller, J., Singh, A., Riedel, S., Sundqvist, J., Schroeder, U., and Mikolajick, T. (2012). Incipient ferroelectricity in Al-doped HfO_2 thin films. Advanced Functional Materials, 22(11), 2412-2417.

Muralidhar, C., and Pillai, P. K. C. (1988). Resistivity behaviour of barium titanate ($BaTiO_3$)/polyvinylidene fluoride (PVDF) composites. Ferroelectrics Letters Section, 9(3), 67-76.

Müller, J., Böscke, T. S., Bräuhaus, D., Schröder, U., Böttger, U., Sundqvist, J., and Frey, L. (2011). Ferroelectric $Zr_{0.5}Hf_{0.5}O_2$ thin films for nonvolatile memory applications. Applied Physics Letters, 99(11), 112901.

Müller, J., Böscke, T. S., Müller, S., Yurchuk, E., Polakowski, P., Paul, J., and Mikolajick, T. (2013, December). Ferroelectric hafnium oxide: A CMOS-compatible and highly scalable approach to future ferroelectric memories. In 2013 IEEE International Electron Devices Meeting (pp. 10-8). IEEE.

Müller, J., Schröder, U., Böscke, T. S., Müller, I., Böttger, U., Wilde, L., and Frey, L. (2011). Ferroelectricity in yttrium-doped hafnium oxide. Journal of Applied Physics, 110(11), 114113.

Nasir, S., Hussein, M. Z., Zainal, Z., Yusof, N. A., Zobir, S. A. M., and Alibe, I. M. (2019). Potential valorization of by-product materials from oil palm: A review of alternative and sustainable carbon sources for carbon-based nanomaterials synthesis. BioResources, 14(1), 2352-2388.

Olsen, T., Schröder, U., Müller, S., Krause, A., Martin, D., Singh, A., and Mikolajick, T. (2012). Co-sputtering yttrium into hafnium oxide thin films to produce ferroelectric properties. Applied Physics Letters, 101(8), 082905.

Park, M. H., Kim, H. J., Kim, Y. J., Jeon, W., Moon, T., and Hwang, C. S. (2014). Ferroelectric properties and switching endurance of $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ films on TiN bottom and TiN or RuO_2 top electrodes. physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters, 8(6), 532-535.

Park, M. H., Lee, Y. H., Kim, H. J., Kim, Y. J., Moon, T., Kim, K. D., and Hwang, C. S. (2015). Ferroelectricity and antiferroelectricity of doped thin HfO_2-based films. Advanced Materials, 27(11), 1811-1831.

Schenk, T., Mueller, S., Schroeder, U., Materlik, R., Kersch, A., Popovici, M., and Mikolajick, T. (2013, September). Strontium doped hafnium oxide thin films: Wide process window for ferroelectric memories. In 2013 Proceedings of the European Solid-State Device Research Conference (ESSDERC) (pp. 260-263). IEEE.

Schroeder, U., Richter, C., Park, M. H., Schenk, T., Pesic, M., Hoffmann, M., and Mikolajick, T. (2018). Lanthanum-doped hafnium oxide: A robust ferroelectric material. Inorganic chemistry, 57 5, 2752-2765.

Schroeder, U., Slesazeck, S., and Mikolajick, T. (2016). Nonvolatile field-effect transistors using ferroelectric doped HfO_2 films. In Ferroelectric-Gate Field Effect Transistor Memories (pp. 57-72). Springer, Dordrecht.

Slater, J. C. (1964). Empirical Atomic Radius. J. Chem. Phys, 39, 3199.

Tripathi, S. K., Kaur, R., and Rani, M. (2015). Oxide Nanomaterials and their Applications as a Memristor. In Solid State Phenomena (Vol. 222, pp. 67-97). Trans Tech Publications Ltd.

Urbina, M., Rinaldi, A., Cuesta-Lopez, S., Sobetkii, A., Slobozeanu, A. E., Szakalos, P., and Largeteau, A. (2018). The methodologies and strategies for the development of novel material systems and coatings for applications in extreme environments-a critical review. Manufacturing Review, 5.

Vorotilov, K. A., Yanovskaya, M. I., Turevskaya, E. P., and Sigov, A. S. (1999). Sol-gel derived ferroelectric thin films: Avenues for control of microstructural and electric properties. Journal of sol-gel science and technology, 16(1), 109-118

Wei, C., and Yen, J. Y. (2007). Effect of film thickness and interlayer on the adhesion strength of diamond like carbon films on different substrates. Diamond and related materials, 16(4-7), 1325-1330.

Yurchuk, E., Müller, J., Knebel, S., Sundqvist, J., Graham, A. P., Melde, T., and Mikolajick, T. (2013). Impact of layer thickness on the ferroelectric behaviour of silicon doped hafnium oxide thin films. Thin Solid Films, 533, 88-92.

ภาคผนวก ก

ผลการวัดสมบัติไดอิเล็กทริกของฟิล์มบาง

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ตัวอย่างการคำนวณค่าคงที่ไดอิเล็กทริก

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสามารถคำนวณได้จากสมาการ

$$\varepsilon_r = Cd / \varepsilon_0 A$$

เมื่อ ε_r คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสารวัสดุ

C คือ ค่าความจุของตัวเก็บประจุ หน่วย ฟารัด

d คือ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก หน่วย เมตร

ε_0 คือ สภาพยอมทางไดอิเล็กทริกของสุญญากาศมีค่า 8.854×10^{-12} ฟารัดต่อเมตร

A คือ พื้นที่หน้าตัดของแผ่นไดอิเล็กทริก หน่วย ตารางเมตร

ตัวอย่างการคำนวณ ที่สารเจือแลนทานัม 0.2 โมล ความถี่ 100 kHz

C = 12254.84×10^{-9} ฟารัด

d = 7.27×10^{-7} เมตร

A = 4.00×10^{-5} ตารางเมตร

$$\varepsilon_r = \frac{(12254.84 \times 10^{-9}) \times (7.27 \times 10^{-7})}{(8.854 \times 10^{-12}) \times (7.27 \times 10^{-7})}$$

ε_r = 2550.21

ตารางที่ ก.1 ผลของความถี่ต่อค่าความจุไฟฟ้า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญสียไดอิเล็กทริกของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม

La content	Frequency (Hz)	Capacitance (nF)	Dielectric constant	Dielectric loss
0.0	100k	13159.18 ± 463.50	2738.40 ± 96.45	0.12 ± 0.09
	500k	550.93± 3.37	113.09 ± 0.69	0.02 ± 0.01
	800k	211.11 ± 2.43	43.16 ± 0.50	0.07 ± 0.01
	1M	141.74 ± 0.57	30.02 ± 0.12	0.02

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ตารางที่ ก.1 ผลของความถี่ต่อค่าความจุไฟฟ้า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญสียไดอิเล็กทริกของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม (ต่อ)

La content	Frequency (Hz)	Capacitance (nF)	Dielectric constant	Dielectric loss
0.0	1.5M	63.12 ± 0.46	13.35 ± 0.10	0.04
	2M	35.88 ± 0.10	7.09 ± 0.02	0.04
0.2	100k	12254.84 ± 601.16	2550.21 ±125.10	0.40 ± 0.07
	500k	570.01 ± 3.89	117.01 ± 0.8	0.10 ± 0.01
	800k	221.61 ± 1.72	45.30 ± 0.35	0.04 ± 0.04
	1M	144.26 ± 0.43	30.55 ± 0.09	0.03 ± 0.01
	1.5M	63.47 ± 0.04	13.42 ± 0.01	0.02
	2M	34.70 ± 0.10	6.86 ± 0.02	0.01 ± 0.01
0.4	100k	15158.6 ± 553.66	3154.47 ± 115.21	0.35 ± 0.09
	500k	563.72 ± 3.81	115.72 ± 0.78	0.08 ± 0.01
	800k	220.89 ± 0.27	45.16 ± 0.06	0.01
	1M	143.67 ± 0.17	30.42 ± 0.04	0.02
	1.5M	63.44 ± 0.07	13.42 ± 0.02	0.03
	2M	35.67 ± 0.02	7.05	0.005
0.5	100k	14740.12 ± 429.55	3067.39 ± 89.39	0.09 ± 0.10
	500k	566.22 ± 0.92	116.23 ± 0.19	0.06 ± 0.01
	800k	222.06 ± 0.42	45.40 ± 0.08	0.03
	1M	146.82 ± 0.25	31.09 ± 0.05	0.03
	1.5M	63.17 ± 0.04	13.36 ± 0.01	0.02 ± 0.01
	2M	35.60 ± 0.01	7.04	0.01
0.6	100k	6692.82 ± 3750.94	1392.76 ± 780.56	0.46 ± 0.16
	500k	539.98 ± 10.51	110.84 ± 2.16	0.13 ± 0.01
	800k	221.80 ± 0.81	45.34 ± 0.17	0.03
	1M	146.55 ± 0.21	31.04 ± 0.05	0.07
	1.5M	63.10 ± 0.03	13.34 ± 0.01	0.02
	2M	35.65 ± 0.01	7.05	0.005

ตารางที่ ก.1 ผลของความถี่ต่อค่าความจุไฟฟ้า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญสียไดอิเล็กทริกของฟิล์มบางฮาฟเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัม (ต่อ)

La content	Frequency (Hz)	Capacitance (nF)	Dielectric constant	Dielectric loss
0.8	100k	11906.46 ± 463.50	2477.71 ± 459.39	2.37 ± 0.05
	500k	145.71 ± 3.37	29.91 ± 0.52	0.74 ± 0.11
	800k	223.35 ± 2.43	45.66 ± 0.05	0.63 ± 0.03
	1M	107.78 ± 0.57	22.83 ± 1.14	0.49
	1.5M	53.22 ± 0.46	11.26 ± 0.01	0.4 ± 0.32
	2M	33.04 ± 0.10	6.53	0.06

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ภาคผนวก ข

บทความทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

รายชื่อบทความทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา

วารสารวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์

Tongpeng, S., Makbun, K., Peanporm, P., Sangkorn, R., Namsar, O., Janphuang, P., Pojprapai. S., and Jainsirisomboon, S. (2019). Fabrication characterization of hafnium oxide thin films. *Materials Today: Proceedings, 17*, 1555-1560.

Tongpeng, S., Makbun, K., Janphuang, P., Wannapaiboon, S., Pattanakul, R., Pojprapai, S., and Jiansirisomboon, S. (2022). Synthesis and characterization of La-doped hafnium oxide thin films by sol–gel method. Integrated Ferroelectrics, 222(1), 102-115.

การนำเสนอผลงานวิชาการ

Makbun, K. , Tongpeng, S. , Janphuang, P. , Patanakul, R., Pojprapai. S., and Jainsirisomboon, S. (2020, February). Effect of La dopant on ferroelectric properties of hafnium oxide thin films. The 37th International Conference of the Microscopy Society of Thailand, Nakhon Ratchasima, Thailand [นำเสนอด้วยโปสเตอร์]

Makbun, K., Tongpeng, S., Janphuang, P., Pojprapai. S., and Jainsirisomboon, S. (2020, December). Ferroelectric properties of La doped HfO_2 thin films. The 5th International Conference on Smart Materials and Nanotechnology, Pattaya, Thailand [นำเสนอด้วยโปสเตอร์]

Makbun, K., Tongpeng, S., Janphuang, P., Pojprapai. S., and Jiansirisomboon, S. (2021, February). Effect of La dopant on phase formation, surface morphology and ferroelectric properties of HfO_2 thin films. The 21st International Union of Materials Research Societies - International Conference in Asia, Thailand [นำเสนอออนไลน์]

Makbun, K., Tongpeng, S., Janphuang, P., Pojprapai. S., and Jiansirisomboon, S. (2022, March). Preparation and characterization of lanthanum-doped hafnium oxide

thin films. The 39th International Conference of the Microscopy Society of Thailand, Thailand [นำเสนอออนไลน์]

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Materials Today: Proceedings 17 (2019) 1555–1560

materialstoday: PROCEEDINGS

www.materialstoday.com/proceedings

MRS-Thailand 2017

Fabrication and characterization of hafnium oxide thin films

Suparat Tongpeng[a], Kornwipha Makbun[a], Panadda Peanporm[a], Rattiyawan Sangkorn[a], Orapim Namsar[a], Pattanapong Janphuang[b], Soodkhet Pojprapai[a], and Sukanda Jainsirisomboon[a,*]

[a]*School of Ceramic Engineering, Suranaree University of Technology, 111 University Avenue, Muang, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand*
[b]*Synchrotron Light Research Institute, 111 University Avenue, Muang District, Nakhon Ratchasima, 30000 Thailand*

Abstract

Ferroelectric materials are commonly used in electronic devices such as memories, transistors, capacitors, sensors and actuators. Lead zirconate titanate ($Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ or PZT)-based ferroelectrics are a popular material for these applications due to their large dielectric constant, high polarization responses and superior piezoelectric properties. However, they contain toxic lead. Currently, the industry is looking for new ferroelectric materials with excellent electrical properties materials and that are also environmentally friendly. Hafnium oxide (Hafnai or HfO_2)-based materials have become attractive candidates because they are a simple binary oxide (non-perovskite structure) but exhibit ferroelectric properties and do not pollute to the environment. Therefore, this work aims to fabricate HfO_2 thin films by using a sol-gel method. The mole ratio of nitric acid (HNO_3) and deionized water (DI) was varied between 0.03:0.05, 0.05:0.05, and 0.10:0.05. After the spin-coated, thin films were annealed at 700, 800, and 900 °C for 3 hours. In addition, phase formation and microstructure of HfO_2 thin films were also investigated by using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) techniques, respectively. XRD investigation suggested that the HfO_2 thin films with 0.03:0.05 and 0.05:0.05 mole ratios exhibited a monoclinic phase. In addition, a homogenous surface was found in all compositions. The experimental results implied that the mole ratio of HNO_3:DI water and annealing temperatures played a significant role in the formation of the HfO_2 thin films.
© 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.
Selection and/or Peer-review under responsibility of The First Materials Research Society of Thailand International Conference.

Keywords: Hafnium oxide; thin film; sol-gel; spin coating

* Corresponding author. Tel.: +66 4422 4459; fax: +66 4422 4612.
E-mail address: sukanda.jian@sut.ac.th

2214-7853 © 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.
Selection and/or Peer-review under responsibility of The First Materials Research Society of Thailand International Conference.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

1. Introduction

Hafnium oxide (HfO_2) is an electrical insulator which is used in optical coatings, capacitors and transistors, etc. In addition, HfO_2 –based materials have aroused widespread interest in the field of ferroelectric, because they are the simple binary oxide (non-perovskite structure) but exhibit ferroelectric properties after being doped with various dopants, such as Si, Zr, Al, and La [1]. Ferroelectric thin film has generated great interest in the last decades. Most ferroelectric thin film research focuses on perovskite structure materials, such as PZT, PLZT and $BaTiO_3$, which are considered to be popular materials for electronic devices such as memories, transistors, capacitors and actuators [2]. However, this conventional ferroelectric suffers from various problems including contain toxic lead and large physical thickness. Currently, electronic industry is looking for new ferroelectric materials with excellent electrical properties and are also environmental friendly. In recent year, HfO_2 thin films can be prepared by many methods such as atomic layer deposition [3], pulsed laser deposition [4], chemical vapor deposition [5], radio frequency sputtering [6], plasma oxidation of Hf film [7], spin-coating [8], and sol–gel techniques [9-11].

The synthesis of HfO_2 by a sol-gel method has been reported, K. Suzuki et al. has prepared HfO_2 using hafnium isopropoxide in ethylene glycol monomethyl ether as starting material. The smooth surface morphology and higher refractive index were obtained in the HfO_2 films deposited using diethanolamine (DEA) modified precursor solution [12]. M.G. Blanchin et al. used hafnium ethoxide in alcohol as a starting material for synthesis HfO_2. Thin film was deposited by dip coating on silicon wafer substrates [13]. M. Zaharescu et al. studied different precursors such as hafnium ethoxide, hafnium 2,4-pentadionate and hafnium chloride. Thin films on silicon wafer substrates have been realized by dip coating. The samples prepared from ethoxide and pentadionate precursors are homogenous and uniform in thickness [14]. K. Tetzner et al. [15] and H. Shimizu et al. [16] also used $HfCl_4$ in ethanol as precursor and spin coating on silicon wafer. The HfO_2 film was found to be crystallized in a monoclinic fcc (face centered cubic) structure.

From previous work, the present paper focused on preparation and characterization of films obtained by sol-gel route due to their multiple application fields and their low fabrication cost with respect to other method. Since, the sol-gel method is a wet-chemical technique that is widely used in materials science and ceramic engineering [17]. Its advantages include simplicity, low cost, flexibility of fabrication, and possible for a mass production. This research, thus aims to synthesize HfO_2 thin films using a sol-gel and spin coating techniques. Typical precursors are metal alkoxides and metal chlorides, which undergo hydrolysis and polycondensation reactions to form a colloid. After thin film processing, phase formation and microstructure of the HfO_2 thin films are also investigated.

2. Experimental details

Synthesis of HfO_2 by the sol gel method was conducted by preparing a solution of each metal ion before mixing them together with HNO_3:H_2O. The nitric acid (HNO_3, 65% v/v, CARLO ERBA Reagents) and deionized water (DI) was varied between 0.03:0.05, 0.05:0.05, and 0.10:0.05 mole ratio. The details of the experimental method are described in Fig. 1. Firstly, preparing a solution A, which stoichiometric amount of Hafnium chloride ($HfCl_4$, 99% w/w, Acros Organics) was dissolved in 2-methoxyethanol ($C_3H_8O_2$, 99+% v/v, Acros Organics). Solution B was prepared by dissolving hexadecyl trimethyl ammonium bromide ($C_{19}H_{42}BrN$ (CTAB), 99+%w/w, Acros Organics) in 2-methoxyethanol ($C_3H_8O_2$). The next step was mixing solutions A and B while acetyl acetone solution ($C_5H_8O_2$ (ACAC), 99% v/v, CARLO ERBA Reagents) was added. After mixing, stirring under nitrogen gas atmosphere for 6 hours until a homogenous solution was obtained. Then, a solution was prepared by adding nitric acid (HNO_3) and deionized water (DI) to mole ratio of 0.03:0.05,

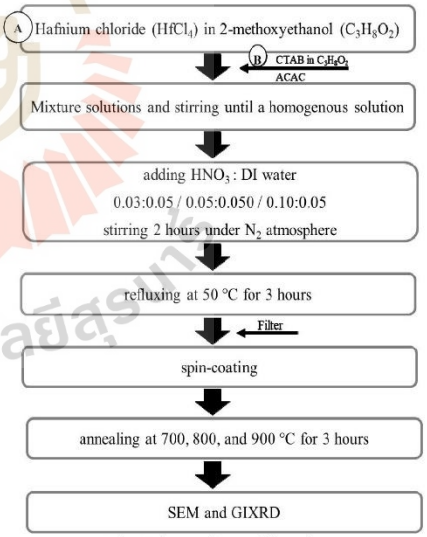


Fig. 1 The experimental flow chart.

0.05:0.05, and 0.10:0.05 and stirred for 2 hours under nitrogen gas atmosphere. The resulted solution was refluxed at 50 °C for 3 hours. All solutions were subsequently filtered using a 0.2 mm PTFE filter prior to deposition. Then, HfO_2 sol-gel of each condition was deposited on silicon wafer substrates by spin-coating (LAURELL, WS-400B-6NPP/LITE) techniques in two steps of 500 rpm for 10 seconds and 3000 rpm for 30 seconds, baked on a hotplate at 50 °C for solvent removal, and repeat spin-coated for 3 cycles. Finally, the spin-coated thin films were annealed at 700, 800, and 900 °C for 3 hours, with a heating rate of 3 °C/min, in order to study the effect of annealing time on the formation of the HfO_2 phase. The phase structures of the thin films were investigated by Grazing Incidence X-ray diffraction (GIXRD) using a Bruker D8 X-ray diffractometer with CuKα radiation (λ = 0.154178 nm). The particle size and morphology of the powders was observed in a JEOL, 6010LV scanning electron microscope (SEM).

3. Results and discussions

Surface microstructures of the HfO_2 thin films with different mole ratios of HNO_3:DI water are investigated as shown in Fig. 2. The results revealed that the HfO_2 particles existed in the surface of the samples with $0.03HNO_3$ and $0.05HNO_3$, as shown in Fig. 2(a) and (b), respectively. The particle size in the $0.03HNO_3$ sample was larger than that the sample with $0.05HNO_3$ and cracked or porous around HfO_2 surface. Fig.2(c), there were no HfO_2 particles on the surface for $0.10HNO_3$ condition. This SEM images result of $0.05HNO_3$:0.05DI water was in good agreement with the SEM investigations. The samples prepared from $0.05HNO_3$:0.05DI water condition is homogenous and uniform in thickness. The uniformity is maintained in the case of the crystallized films due to the morphology of the as received samples appeared as small particles equally distributed.

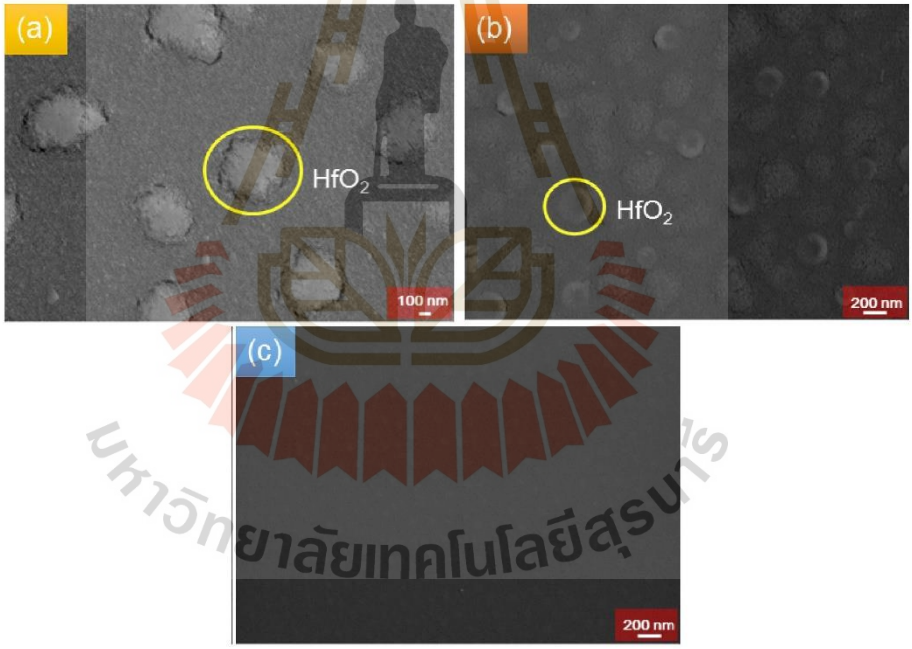


Fig. 2 SEM micrographs of HfO_2 thin films with different mole ratios of HNO_3:DI water, when (a) 0.03:005, (b) 0.05:0.05, and (c) 0.10:0.05. These thin films were annealed at 800 °C.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

Therefore, the SEM results suggested that the mole ratio of HNO_3:DI water had a significant effect on the microstructure of the HfO_2 thin films. Because, complete hydrolysis often requires an excess of water and the use of a hydrolysis catalyst (nitric acid). The metal alkoxide under acidic conditions led to the formation of HfO_2 in the form of thin films, the process is shown in Fig. 4.

Moreover, energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) technique was used to analyze percentage of elements in sample. This observation was obtained Hf, O, and Si elements. When adding the 0.03 and $0.05HNO_3$, it was obtained Hf elements, while in the $0.10HNO_3$ condition had no Hf element as present in Table 1. Moreover, the percentage of elements increased while the mole of HNO_3 increased. From EDS result, atomic ratio of elements may be corresponded to the HfO_2 and SiO_2 structures, while the SiO_2 is come from the silicon wafer substrate.

Table 1 EDS data of HfO_2 thin films were annealed at 800 °C.

Elements	% Atomic of HNO_3: DI water conditions		
	0.03:0.05	0.05:0.05	0.10:0.05
Hf	12.06	13.45	-
O	43.26	45.53	30.36
Si	44.68	41.02	69.64

To confirm SEM results, the Grazing Incidence X-ray diffraction (GIXRD) was then used to investigate phase formation of the HfO_2 thin films for a condition with $0.03HNO_3$ and $0.05HNO_3$ after annealing at different temperatures from 700 °C to 900 °C, as illustrated in Fig. 3. The HfO_2 thin films annealed at 700°C to 800°C exhibited 3 major peaks of monoclinic HfO_2 phase (JCPDS 06-0318), this results are shown in Fig. 3(a) and (b), respectively. Then, GIXRD results suggested that the HfO_2 might not form at temperature higher than 800 °C. Fig. 3(c), the results of HfO_2 at temperatures 900 °C demonstrated that the pattern for all samples matched well with the pattern of SiO_2 phase (JCPDS 27-0605). When temperatures were more than 800°C, a cubic SiO_2 and a small concentration of HfO_2 coexisted in the XRD pattern, suggesting that the HfO_2 might almost evaporate. The experimental results suggested that the annealing temperature played a significant role in phase formation of HfO_2 thin films. As annealing temperature increased, a small amount of HfO_2 was observed on the film surfaces. In addition, the HfO_2 particles were not observed in the sample with $0.10HNO_3$ by SEM investigation, the phase evolution of this sample thus was not determined.

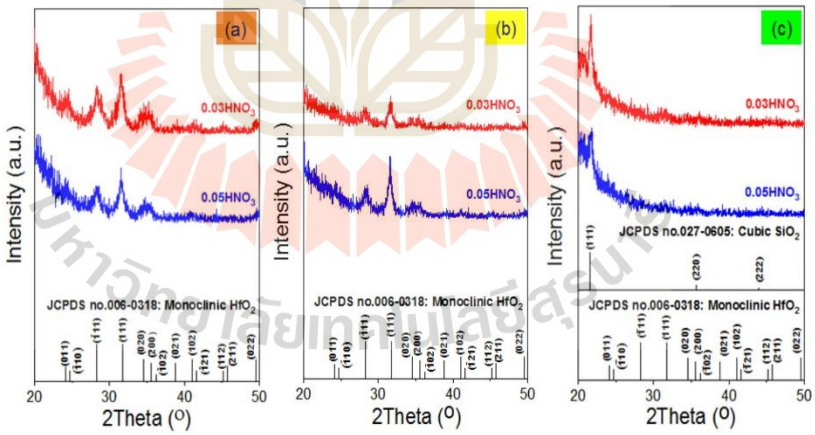


Fig. 3 XRD patterns of HfO_2 thin films prepared by the sol-gel process and annealed at different temperatures, when (a) 700 °C, (b) 800 °C and (c) 900 °C.

The formation of HfO_2 by the sol-gel method can be explained by a mechanism shown in Fig. 4. According to the metal chlorides (precursors) were dissolved in organic solvent to form metal alkoxide as presented in equation (a) [18]. Then, it is believed that all metals were integrated into the HfO_2 compound by equation (b-e). The metal alkoxide under acidic conditions led to the formation of HfO_2 in the form of thin films. Alkoxides are ideal chemical precursors for sol-gel synthesis because they react readily with water. The reaction is called hydrolysis, because a hydroxyl ion becomes attached to the hafnium atom as indicated in equation (b). In addition, the intermediate species including $[(OR)_3{-}Hf{-}(OH)]$ or $[(OR)_3{-}Hf{-}(OR)]$ may result as products of partial hydrolysis reactions [19]. The reaction is called water or alcohol condensation, because two partially hydrolyzed monomers $[(OR)_3{-}Hf{-}(OH)]$ or $[(OR)_3{-}Hf{-}(OR)]$ linked with a [Hf−O−Hf] bond, the process is shown in equation (c-d). Finally, the sol evolves then towards the formation of metal continuous network containing a liquid phase, so called gel by polycondensation reactions, this process is shown in equation (e). Formation of the metal oxide involved connecting the metal centres with M-O-M bridges [20]. Therefore, all metal hydroxides are believed to have integrated into the HfO_2 compound according to equations (a-e) in Fig. 4, while to support that the HfO_2 thin films can be prepared by the sol-gel method.

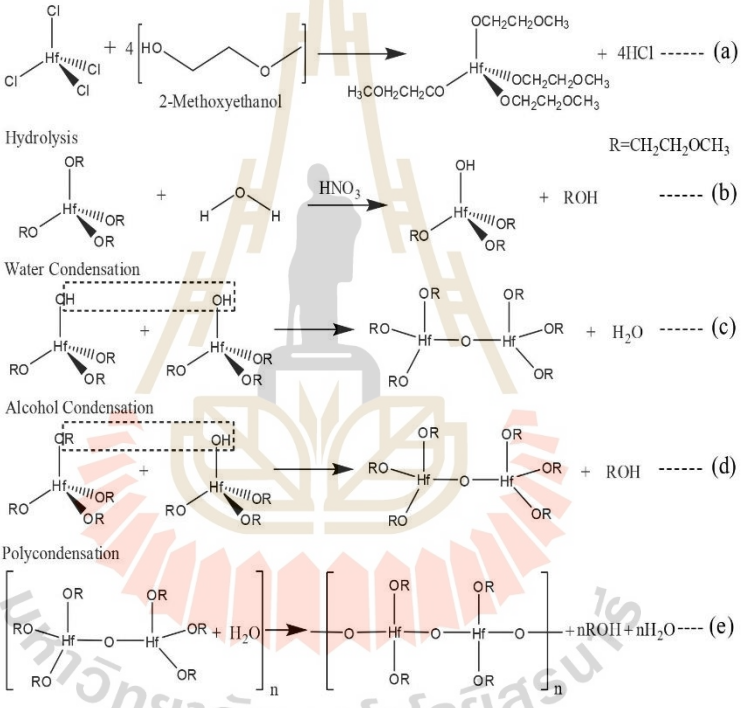


Fig. 4 The mechanism of HfO_2 thin films formation

4. Summary

HfO_2 thin films were successfully synthesized by the sol-gel and spin coated techniques. The monoclinic HfO_2 phase is detected in films after annealed at 700 °C to 800 °C in the samples with 0.03 and 0.05HNO_3. This also

confirmed by particle SEM images. But, there were no HfO_2 particles on the surface of 0.10 HNO_3 composition. The investigations suggested that the mole ratio of HNO_3:DI water and annealing temperature played a significant role in homogeneity and phase formation of HfO_2 thin films.

Acknowledgments

This work is supported by Suranaree University of technology (SUT) and the Thailand Research Fund (TRF). Synchrotron Light Research Institute (Beamline 6A) is also acknowledged.

References

[1] J. Gao, G. He, B. Deng, D. Q. Xiao, M. Liu, P. Jin, C. Y. Zheng, Z. Q. Sun, Microstructure, wettability, optical and electrical properties of HfO_2 thin films: effect of oxygen partial pressure, Journal of Alloys and Compounds, 662 (2016) 339-347.

[2] S. M. A. Durrani, CO-sensing properties of hafnium oxide thin films prepared by electron beam evaporation, Sensors and Actuators B: Chemical, 120 (2007) 700-705.

[3] Q. Zhang, F. Pan, J. Luo, Q. Wu, Z. Wang, Y. Wei, Optical and laser damage properties of HfO_2/Al_2O_3 thin films deposited by atomic layer deposition, Journal of Alloys and Compounds, 659 (2016) 288-294.

[4] P. F. Lee, J. Y. Dai, H. L. W. Chan, C. L. Choy, Two-step interfacial reaction of HfO_2 high-k gate dielectric thin films on Si, Ceramics International, 30 (2004) 1267-1270.

[5] J. Q. He, A. Teren, C. L. Jia, P. Ehrhart, K. Urban, R. Waser, R. H. Wang, Microstructure and interfaces of HfO_2 thin films grown on silicon substrates, Journal of crystal growth, 262 (2004) 295-303.

[6] H. Grüger, C. Kunath, E. Kurth, S. Sorge, W. Pufe, T. Pechstein, High quality r.f. sputtered metal oxides (Ta_2O_5, HfO_2) and their properties after annealing, Thin Solid Films, 447 (2004) 509-515.

[7] G. He, Q. Fang, M. Liu, L. Q. Zhu, L. D. Zhang, The structural and interfacial properties of HfO_2/Si by the plasma oxidation of sputtered metallic Hf thin films, Journal of Crystal Growth, 268 (2004) 155-162.

[8] Y. Yuan, G. Giri, A. L. Ayzner, A. P. Zoombelt, S. C. B. Mannsfeld, J. Chen, D. Nordlund, M. F. Toney, J. Huang, Z. Bao, Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-centre spin-coating method, Nature Communications, 5 (2014) 1-9.

[9] H. Shimizu, T. Sato, S. Konagai, M. Ikeda, T. Takahashi, T. Nishide, Temperature-Programmed Desorption Analyses of Sol–Gel Deposited and Crystallized HfO_2 Films, Japanese Journal of Applied Physics, 46 (2007) 4209.

[10] J. Tardy, M. Erouel, A. L. Deman, A. Gagnaire, V. Teodorescu, M. G. Blanchin, B. Canut, A. Barau, M. Zaharescu, Organic thin film transistors with HfO_2 high-k gate dielectric grown by anodic oxidation or deposited by sol–gel, Microelectronics Reliability, 47 (2007) 372-377.

[11] Y. H. Kim, J. S. Heo, T. H. Kim, S. Park, M. H. Yoon, J. Kim, M. S. Oh, G. R. Yi, Y. Y. Noh, S. K. Park, Flexible metal-oxide devices made by room-temperature photochemical activation of sol-gel films, Nature, 489 (2012) 128-132.

[12] K. Suzuki, K. Kato, Characterization of high-k HfO_2 films prepared using chemically modified alkoxy-derived solutions, Journal of Applied Physics, 105 (2009) 061631.

[13] M. G. Blanchin, B. Canut, Y. Lambert, V. S. Teodorescu, A. Barău, M. Zaharescu, Structure and dielectric properties of HfO_2 films prepared by a sol–gel route, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 47 (2008) 165-172.

[14] M. Zaharescu, V. S. Teodorescu, M. Gartner, M. G. Blanchin, A. Barau, M. Anastasescu, Correlation between the method of preparation and the properties of the sol–gel HfO_2 thin films, Journal of Non-Crystalline Solids, 354 (2008) 409-415.

[15] K. Tetzner, K. A. Schroder, K. Bock, Photonic curing of sol–gel derived HfO_2 dielectrics for organic field-effect transistors, Ceramics International, 40 (2014) 15753-15761.

[16] H. Shimizu, K. Asayama, N. Kawai, T. Nishide, Material microcharacterization of sol–gel derived HfO_2 thin films on silicon wafers, Japanese Journal of Applied Physics, 43 (2004) 6992.

[17] N. Asakuma, H. Hirashima, H. Imai, T. Fukui, M. Toki, Crystallization and reduction of sol-gel-derived zinc oxide films by irradiation with ultraviolet lamp, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 26 (2003) 181-184.

[18] L. L. Hench, J. K. West, The sol-gel process, Chemical Reviews, 90 (1990) 33-72.

[19] J. Zhang, Q. Zheng, C. Gao, X. YI, The Polymer/Inorganic Composites Prepared through Sol-Gel Process, Journal of Functional, 31 (2000) 357-360.

[20] M. Niederberger, Nonaqueous sol–gel routes to metal oxide nanoparticles, Accounts of Chemical Research, 40 (2007) 793-800.

Integrated Ferroelectrics
An International Journal

ISSN: (Print) (Online) Journal homepage: https://www.tandfonline.com/loi/ginf20

Synthesis and Characterization of La-Doped Hafnium Oxide Thin Films by Sol–Gel Method

S. Tongpeng, K. Makbun, P. Janphuang, S. Wannapaiboon, R. Pattanakul, S. Pojprapai & S. Jiansirisomboon

To cite this article: S. Tongpeng, K. Makbun, P. Janphuang, S. Wannapaiboon, R. Pattanakul, S. Pojprapai & S. Jiansirisomboon (2022) Synthesis and Characterization of La-Doped Hafnium Oxide Thin Films by Sol–Gel Method, Integrated Ferroelectrics, 222:1, 102-115, DOI: 10.1080/10584587.2021.1961520

To link to this article: https://doi.org/10.1080/10584587.2021.1961520

Published online: 27 Dec 2021.

Submit your article to this journal

Article views: 195

View related articles

View Crossmark data

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

Full Terms & Conditions of access and use can be found at
https://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=ginf20

INTEGRATED FERROELECTRICS
2022, VOL. 222, 102–115
https://doi.org/10.1080/10584587.2021.1961520

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

Check for updates

Synthesis and Characterization of La-Doped Hafnium Oxide Thin Films by Sol–Gel Method

S. Tongpeng[a], K. Makbun[a], P. Janphuang[b], S. Wannapaiboon[b], R. Pattanakul[b], S. Pojprapai[a], and S. Jiansirisomboon[a]

[a]School of Ceramic Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand; [b]Synchrotron Light Research Institute, Nakhon Ratchasima, Thailand

ABSTRACT

In this article, the effect of lanthanum-doped HfO_2 structure is investigated in order to verify the ferroelectric property as a candidate for the next generation of FeRAM. The *x*La-doped HfO_2 thin films with *x* equals to 0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, and 0.8 were prepared by sol–gel method. Hafnium chloride and lanthanum chloride were employed as starting materials which were initially dissolved in ethanol and ethylene glycol, respectively. Diethanolamine was applied as a stabilizer. The ratio between moles of metals, solvent, and stabilizer was initially varied to obtain gel and it was found that 1:80:4 is the most suitable ratio. After spin coated on a substrate (Si), the gel of La-doped HfO_2 was annealed to make thin films at 300–1000 °C under atmosphere. Phase formation and microstructure were characterized using Grazing Incidence X-ray diffraction and Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM). XRD results showed that a monoclinic phase of HfO_2 was found when the films were annealed at 600 °C for 3 and 5 h. Homogenous surfaces were observed in SEM images. Distribution of Hf and La existed on the surface of all samples were also revealed by EDS. The experimental results showed that La-doped HfO_2 thin films were successfully synthesized using the sol–gel method. Mole ratios and annealing temperature played a significant role in phase formation and homogeneity of La-doped HfO_2 thin films.

ARTICLE HISTORY
Received 14 December 2020
Accepted 16 March 2021

KEYWORDS
Hafnium oxide; thin film; sol–gel; spin coating

1. Introduction

Metal oxides are commonly used as ferroelectric nonvolatile access memory (FeRAM). Ferroelectric materials have a high potential as a storage layer for FeRAM applications. Hafnium oxide (HfO_2) is an electrical insulator that is used in optical coatings, capacitors, transistors, etc. In addition, HfO_2-based materials have sparked widespread interest in the field of ferroelectric, due to their simple binary oxide (non-perovskite structure) with the exhibition of ferroelectric properties after being doped with various dopants, such as Si, Zr, Al, Gd, and La [1]. Ferroelectric thin film has generated great interest in the last decades. Most ferroelectric thin film research focuses on perovskite structure materials, such as PZT, PLZT, and $BaTiO_3$, which are considered to be popular

CONTACT S. Jiansirisomboon sukanda.jian@sut.ac.th
© 2021 Taylor & Francis Group, LLC

materials for electronic devices such as memories, transistors, capacitors, and actuators [2]. However, this conventional ferroelectric suffers from various issues, including toxic lead composition and large physical thickness. Currently, the electronic industry is looking for new ferroelectric materials with excellent electrical properties that are also environmentally friendly. An obvious alternative material is HfO_2, due to its high dielectric constant, wide bandgap, good thermal stability on a silicon substrate, and no environmental pollution. Recently, HfO_2 thin films can be prepared by various methods such as atomic layer deposition [3], pulsed laser deposition [4], chemical vapor deposition [5], radio frequency sputtering [6], plasma oxidation of Hf film [7], spin-coating [8], and sol–gel techniques [9].

Suzuki et al. reported a sol–gel method design of HfO_2 thin film processes by preparing HfO_2 using hafnium isopropoxide in ethylene glycol monomethyl ether as the starting material. The smooth surface morphology and higher refractive index were obtained in the HfO_2 films deposited using diethanolamine (DEA) modified precursor solution [10]. Blanchin et al. used hafnium ethoxide in alcohol as a starting material for HfO_2 synthesis. The thin film was deposited by dip-coating on silicon wafer substrates [11]. Zaharescu et al. studied different precursors such as hafnium ethoxide, hafnium 2,4-pentadionate and hafnium chloride. Thin films on silicon wafer substrates have been realized by dip coating. The samples prepared from ethoxide and pentadionate precursors are homogenous and uniform in thickness [12]. Tetzner et al. [13] and Shimizu et al. [14] also used $HfCl_4$ in ethanol as a precursor and spin coating on a silicon wafer. The HfO_2 film was found to be crystallized in a monoclinic fcc (face-centered cubic) structure. Since the sol–gel method is a wet-chemical technique that is widely used in materials science and ceramic engineering [15], this method can mix colloidal solvents and precursor compounds when metal halides are hydrolyzed under controlled conditions. In the sol–gel process, hydrolysis, condensation, and polymerization steps take place to form metal oxide networks. These reactions play crucial roles in modifying the final material's properties. The most interesting feature of sol–gel processing is its ability to synthesize new types of materials that are known as "inorganic–organic hybrids." The film formation with a spin coating is simple method due to its cheaper precursor and tool, the flexibility of fabrication, and possible for mass production.

Previous studies reported that the formation of ferroelectric characteristics in doping HfO_2 thin film was induced by a phase transition. The La dopants with an ionic radius larger than Hf revealed that ferroelectric and anti-ferroelectric characteristics in the narrow range. Larger dopants exhibited only ferroelectric behavior but have a wider process window. The polar orthorhombic phase ($Pca2_1$) was suggested as the origin of ferroelectric properties [16]. Among different dopants for ferroelectric hafnia, La showed the high remnant polarization ($P_r > 30\ \mu C/cm^2$) [17], excellent endurance ($\sim 10^9$ cycles) [18] and a wide process window, according to the doping concentration (about 12 cat%) [19]. Crystallographic structure changes in the films, it was possible to improve the performance of ferroelectric [20]. These results obtained with other dopants in previous studies, new insight on the general issue of stabilizing the ferroelectric phase in doped HfO_2 was developed. This work focuses on the effect of doping La concentration into the HfO_2 structure on phase formation and microstructure using sol–gel and spin-coating techniques. Typical precursors are metal alkoxides and metal chlorides, which

undergo hydrolysis and polycondensation reactions to form a colloid. After thin film processing, phase formation and microstructure of the HfO_2 thin films are also investigated. Large La dopant in the ferroelectric phase is performed to gain more insights into the root causes for ferroelectric in HfO_2.

2. Material and Methods

Synthesis of xLa-doped HfO_2 ($x = 0.0$, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, and 0.8) via the sol–gel method was conducted by separate preparation of each metal solution, before mixing with various mole ratios of the metal precursor, solvent, and stabilizer. The mole ratio of the metal precursor with solvent and stabilizer were studied as given in Table 1. Firstly, hafnium chloride ($HfCl_4$, 99% w/w, Acros organics) used as the starting material was dissolved in ethanol (99.9%v/v, Lab scan). Ethylene glycol (99.9% v/v, J.T.Baker) was used to prepare the lanthanum solution, using lanthanum chloride (99.9%w/w, Sigma-Aldrich) as the precursor. Lanthanum solution was then heated to 180 °C while stirring for 30 min. Heat treatment was performed to increase the solubility. Next, the solution of each metal was prepared by adding a stabilizer (diethanolamine (99.8%w/w, Sigma-Aldrich)). All the solutions were then mixed together and stirred until a homogenous gel was obtained.

The xLa-doped HfO_2 ($x = 0.0$, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, and 0.8) gels were spin-coated to form $15 \times 15\,mm^3$ film. The sample of each condition was deposited on silicon wafer substrates by spin-coating (LAURELL, WS-400B-6NPP/LITE) at 500 rpm for 10 sec, 3000 rpm for 30 sec, and baked on a hotplate at 150 °C for solvent removal. The spin-coating was repeated for 5 cycles. Finally, the films of La-doped HfO_2 were annealed at 197 °C for 1 h and 271 °C for 1 h at a heating rate of 1 °C/min, to allow for the removal of water and organic solvents. Then the temperature was increased to 600 °C and held for 1, 3, and 5 h with the same heating rate under atmosphere.

XRD patterns of spin-coated films were recorded using a D8 Advance (Bruker, Germany) diffractometer using Cu Kα radiation ($\lambda = 1.5406$ Å) at a scanning speed of 0.10°/min in the 20–60° 2θ range inside an in-situ cell accessory at 300–1000 °C temperature range. The heating rate of the sample was 10 °C/min and the samples were kept for 10 min at the set temperature before collecting the diffractogram. In addition, phases of thin films were characterized by Grazing Incidence X-ray diffraction (GIXRD, BL1.1 Synchrotron Light Research Institute). Morphology, microstructure, and elemental composition of the films were characterized using a Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM, Carl Zeiss (Aurica), Germany) equipped with EDS (OXFORD

Table 1. The mole ratio of the metal precursor with solvent and stabilizer.

Metal precursor (mole)	Solvent (mole)	Stabilizer (mole)	Results
1	60	0	Precursor less soluble
1	60	2	Precipitate
1	60	4	Precipitate
1	80	0	Sol
1	80	2	Sol
1	80	3	Sol
1	80	4	Gel
1	80	6	Gel (precipitate)

instrumental) at an accelerating voltage of 15 kV and energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF, XGT-5200 Horiba, France). Chemical functional groups investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra using a Perkin Elmer spectrum GX. The spectra were measured in the specular reflectance mode in the wavenumber range of 400–3000 cm^{-1}. X-ray diffraction (XRD) analysis for powders was carried out using a D2 phaser (Bruker, Germany) with a scanning range of 20–60° in 2θ scale and a scan rate of 0.02°/s using Cu Kα radiation ($\lambda = 1.5406$ Å) as a radiation source.

3. Results and Discussions

Multiple studies demonstrated that various dopants in HfO_2 resulted in a different crystallization temperature depending on the dopant content. Accordingly, annealing study is essential to find the optimal parameters to form ferroelectric phase in doped HfO_2. Phase identification of samples was obtained by XRD from as-received HfO_2 thin films after annealing at different temperatures from 300 to 1000 °C as presented in Figure 1. Spectra from 300–1000 °C of 33.49°, 45.90°, 47.55°, 54.48°, 55.34°, 56.26°, and 57.06° are identified peaks same as-spin sample, which correspond to diffraction pattern of substrate. The diffraction patterns of as-spin samples were not discovered from HfO_2 phase, with no characteristic diffraction peaks. Thin films grown by sol–gel show an amorphous phase in an absence of annealing process. Crystallization rate of the film is clearly dependent on the annealing temperature. As an annealing temperature increased, amorphous returned to crystalline structures. The XRD results showed that a monoclinic phase was found, which demonstrated the crystallization of HfO_2 was only observed after annealing at 600–1000 °C.These samples showed broad distinctive peaks

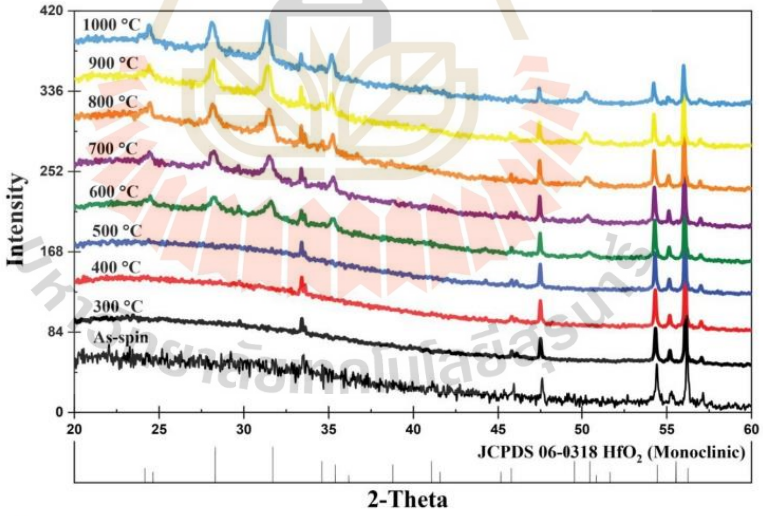


Figure 1. XRD patterns of HfO_2 thin films prepared by sol–gel process and annealed at different temperatures (300–1000 °C).

at $2\theta = 24.16°$, 24.64°, 28.31°, 31.70°, 34.60°, 35.59°, 36.19°, and 50.46° corresponding to (110), (−110), (−111), (111), (020), (200), (−102), and (−220) crystalline planes of the monoclinic structure of space group $P2_1/c$ [21].

The experimental results suggested that the annealing temperature played a significant role in phase formation of HfO_2 thin films. From the XRD results, it was found that the optimum temperature to prepare the La-doped HfO_2 compound was at 600 °C. This sample was then further heat-treated under an atmosphere at 600 °C for 1, 3, and 5 h to study the effect of heating time on the formation of the La-doped HfO_2 compound. Figure 2 shows SEM micrographs of the xLa-doped HfO_2 ($x = 0.0$, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, and 0.8) products following heat treatment at 600 °C for 1, 3, and 5 h in atmosphere. The results revealed that the particles existed on the surface of the film samples. All samples appeared equally distributed particles of Hf and La atoms. Similar microstructure was observed in the other samples with varying La concentration. Uniform surface morphology was crack-free and smooth. Crystalline in the surface cannot be clearly observed, because of their small size. The white rectangle indicated the dispersion of Hf atoms (yellow color) and La atoms (orange color) by Energy dispersive X-ray (EDX) mapping analysis.

The Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analysis and mapping obtained from the particles confirm that the particles consisted of La and Hf elements with different La concentration. La atoms were doped into the Hf sites in HfO_2 structure. It was observed from Hf:La ratio that the La content increased while the Hf content decreased as increasing La content (Table 2).

The sol–gel synthesis of metal oxides is based on the polymerization (polycondensation) of molecular precursors and hydrolysis/gelation is strongly dependent on the electrophilicity of the metal center. For instance, alkoxide groups make metal highly prone to nucleophilic attack by water, and the tendency for condensation is a function of the atomic number of elements with the same valence [22]. Therefore, the formation of La-doped HfO_2 by the sol–gel method can be explained as follows.

First, the metal precursors dissolved in an organic solvent to become metal hydroxide as presented in equations (a-d). As ethylene glycol ($C_2H_6O_2$) was heated, it decomposed into an aldehyde (–CHO) [23], as shown in equation (a). Then, aldehyde reacted with hafnium and lanthanum precursors to become hafnium and lanthanum hydroxide (Hf–OH and La–OH) for condensation reactions, as shown in Equations (b and c).

Second, hydrolysis proceeded by the removal of a proton from an aqua ion to form a hydroxo (M–OH), as presented in Equation (d and e). Typically, the alkoxide was dissolved in alcohol and hydrolyzed by an addition of water under acidic, neutral, or basic conditions. Hydrolysis thus resulted in the replacement of an alkoxide with a hydroxyl ligand.

Thirdly, alcohol and water condensation reactions involving the hydroxyl ligands produced M–O–M (or M–OH–M) bonds as shown in Equation (f–h). Equation (f and g) show alcohol condensation reaction involving alcohol elimination. The metal alkoxide or metal hydroxo transformed into an oxide network (i.e. formation of bridging oxygen atoms). Equation (f), the metal alkoxides contained two hydroxides through the mutual dehydration. Since, the repulsion between the negative charges was large, as is the potential energy [24], the hydroxyls combined with H^+, become H_2O, and then

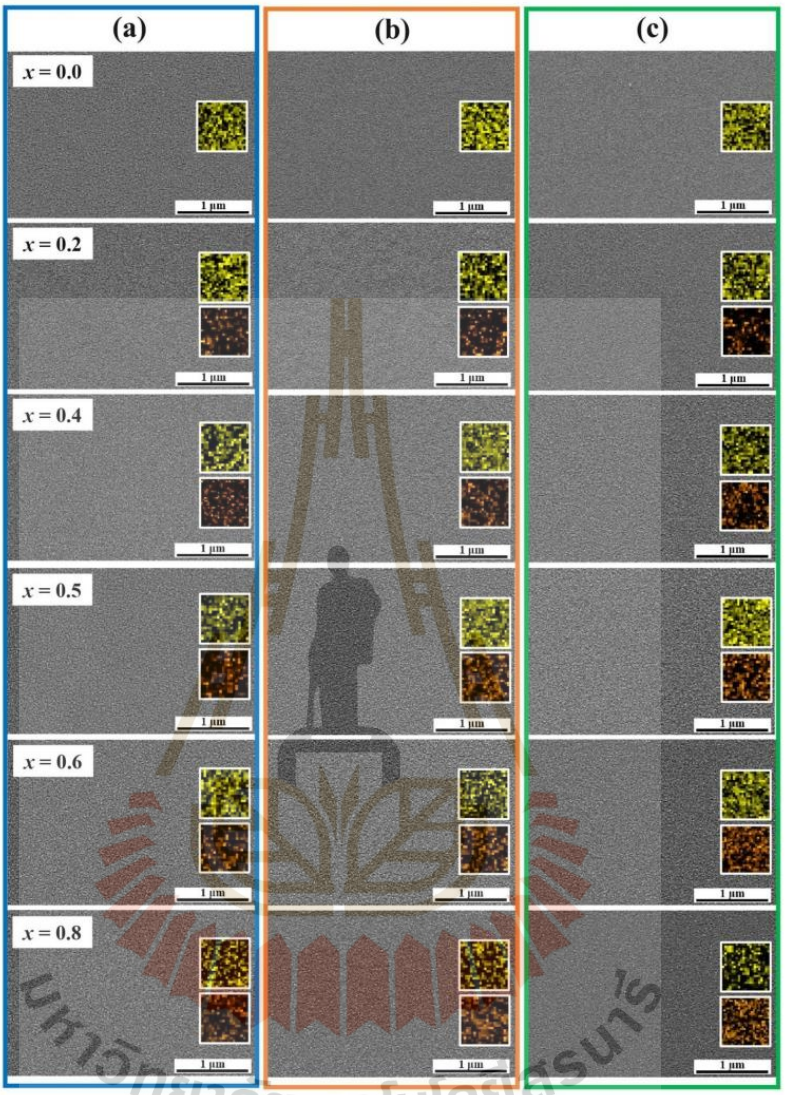


Figure 2. SEM micrographs of *x*La-doped HfO_2 ($x = 0.0$, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, and 0.8) particles with different *x* values, when (a) 1 h, (b) 3 h, and (c) 5 h annealed at 600 °C. The white square pictures were shown Energy dispersive X-ray (EDX) mapping of Hf and La atoms distribution.

disappeared, decreasing the potential energy of the system. Then, polycondensation reactions involving hydroxo ligands resulted in inorganic polymers in which metal centers were bridged by oxygen or hydroxyls. Large dimension growth units grow to be

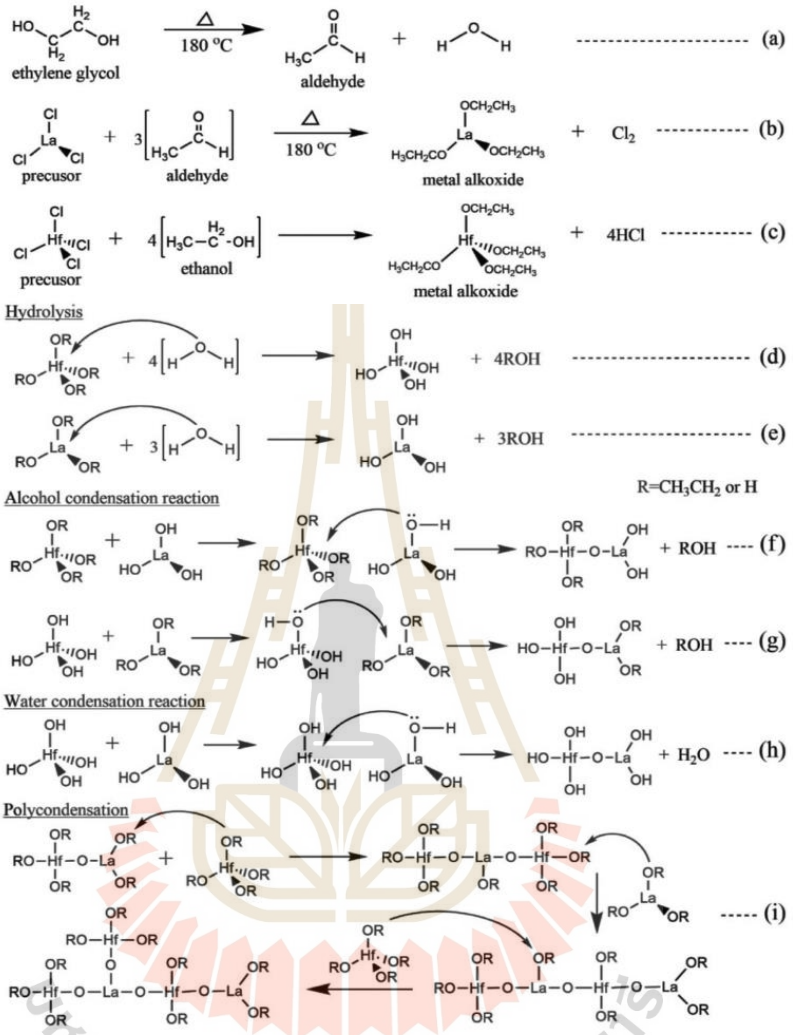


Figure 3. The mechanism of La-doped HfO_2 by sol–gel method [22–24].

La-doped HfO_2 crystals from 3-dimensional direction (*a*, *b*, and *c* axis), as shown in equation (i).

Chemical groups in the La-doped HfO_2 material were identified from FTIR measurements. Figure 4 portrays the FTIR spectrum of a hybrid film measured in the 400–3000 cm^{-1} wavenumber range. The composite of each sample shows the fundamental vibration modes. Additionally, the 2800 cm^{-1} band has to be attributed to hydroxyl groups (OH) and to OH from water and ethanol in the prepared gel. The weak peaks

Table 2. Atomic proportion of *x*La-doped HfO_2 ($x = 0.0$, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, and 0.8) annealed for 1, 3, and 5 h.

Condition (La content)		Hf:La ratio	
		SEM-EDS	XRF
0.0	1 h	1.00 : 0.00	1.00 : 0.00
	3 h	1.00 : 0.00	1.00 : 0.00
	5 h	1.00 : 0.00	1.00 : 0.00
0.2	1 h	0.76 : 0.24	0.75 : 0.25
	3 h	0.77 : 0.23	0.78 : 0.22
	5 h	0.79 : 0.21	0.78 : 0.22
0.4	1 h	0.56 : 0.44	0.54 : 0.46
	3 h	0.57 : 0.43	0.56 : 0.44
	5 h	0.58 : 0.42	0.57 : 0.43
0.5	1 h	0.49 : 0.51	0.51 : 0.49
	3 h	0.50 : 0.50	0.50 : 0.50
	5 h	0.50 : 0.50	0.51 : 0.49
0.6	1 h	0.36 : 0.64	0.43 : 0.57
	3 h	0.37 : 0.63	0.39 : 0.61
	5 h	0.38 : 0.62	0.38 : 0.62
0.8	1 h	0.17 : 0.83	0.18 : 0.82
	3 h	0.17 : 0.83	0.18 : 0.82
	5 h	0.18 : 0.82	0.19 : 0.81

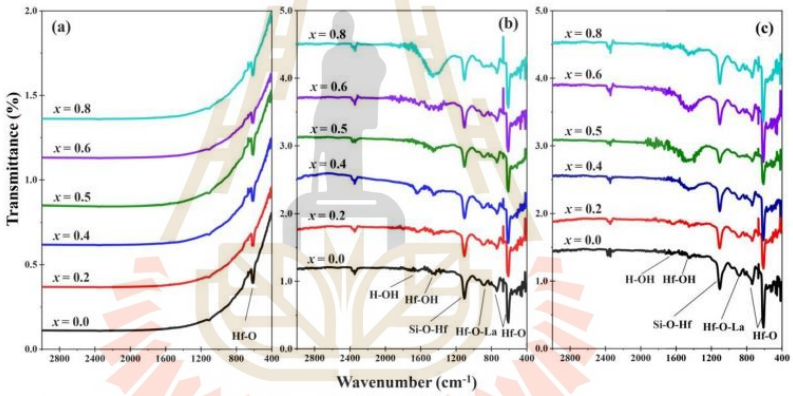


Figure 4. FTIR of *x*La-doped HfO_2 ($x = 0.0$, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, and 0.8) thin films with different *x* values, when (a) 1 h, (b) 3 h, and (c) 5 h annealed at 600 °C.

at 1635 and 1544 cm^{-1} are due to H–OH bending and Hf–OH stretching vibrations, whereas the strong, sharp narrow peak at 1126 cm^{-1} and a weak peak at 700 cm^{-1} is related to Si–O–Hf and Hf–O vibration modes, respectively, in the inorganic component of the hybrid material [25]. However, an absorption peak of La–O–Hf linkage is observed at 925 cm^{-1}. The distinct broad and asymmetric peak, observed in the range of 580–630 cm^{-1}, is related to an amorphous and crystalline nature of HfO_2 films, whereas the rest of the peaks (738 cm^{-1} and 783 cm^{-1}) correspond to HfO_2 monoclinic phase [26]. These results are well agreed with the XRD studies. Therefore, the FTIR analysis shows the formation of the La–HfO_2 hybrid network by condensing of HfO_2 and linking to La groups. The peak of hydroxyl groups resulting from an incomplete

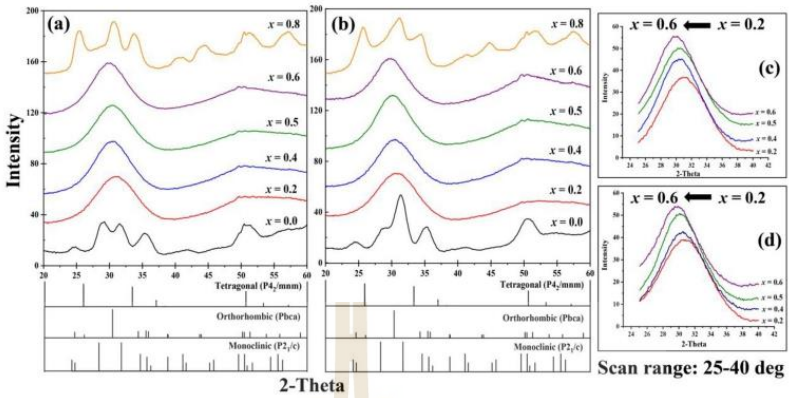


Figure 5. GI-XRD patterns of *x*La-doped HfO_2 ($x = 0.0$, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, and 0.8) thin films at 600 °C for (a) 3 h and (b) 5 hrs. The selected ranges showing the diffraction peaks shifted to the lower angel for (c) 3 h and (d) 5 h.

condensation of Hf–OH groups or adsorbed water on the surface of the hybrid film. The analysis of the FTIR shows that most of the Hf–OH functional groups formed during the sol–gel process, transformed into Hf–O and Hf–O–Si groups in the hybrid network by a successful inorganic condensation process.

La-doped HfO_2 films were deposited within the Si substrate using various La content ($x = 0.0$, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, and 0.8). Interestingly, the La-doped HfO_2 films after being annealed at 600 °C for 3 and 5 hrs in an atmosphere revealed visible uniform La content in the HfO_2 films as shown in Figure 5. GIXRD patterns of La-doped HfO_2 films derived after annealing for 3 and 5 h are shown in Figure 5a and b, respectively. The $x = 0.0$ film shows peaks corresponding to 2θ about 24.64°, 28.86°, 31.52°, 35.27°, 41.48°, 50.31°, and 51.27° of a monoclinic structure of space group $P2_1/c$. With the increase in La doping concentration, the diffraction peaks become broader in sample ($x = 0.2$, 0.4, 0.5, and 0.6) and attains complete crystallization in sample with further increase in doping concentration ($x = 0.8$). The broader peak of HfO_2 lattice is primarily attributed to the effects of Hf substitution with La atoms. This GIXRD patterns contain a much broader peak centered about 30° corresponding to the orthorhombic phase, with the much broader peak from the $x = 0.2$ to 0.6 sample indicative of smaller crystal grains. However, expanding the pattern in scan range of 25–40° (Figure 5c and d, which correspond to 30.35° (211) crystallographic planes of orthorhombic phase, revealed a slight peak shift to lower angles – evidence of a substitution of large La atoms in some of the Hf positions in the HfO_2 structure and a subsequent increase in unit cell dimension. When x increased to 0.8, an obvious crystalline structure mixed with orthorhombic and tetragonal is shown in Figure 5. Diffraction peak of $2\theta = 25.40°$, 30.60°, 33.73°, 44.36°, and 50.58° was observed very close to the reflection for the orthorhombic and tetragonal phases of HfO_2 structure. After annealing for 3 and 5 h, the same composition monoclinic, orthorhombic, and tetragonal phase were detected. A completely polycrystalline structure transformation of the monoclinic to the tetragonal phase at high La

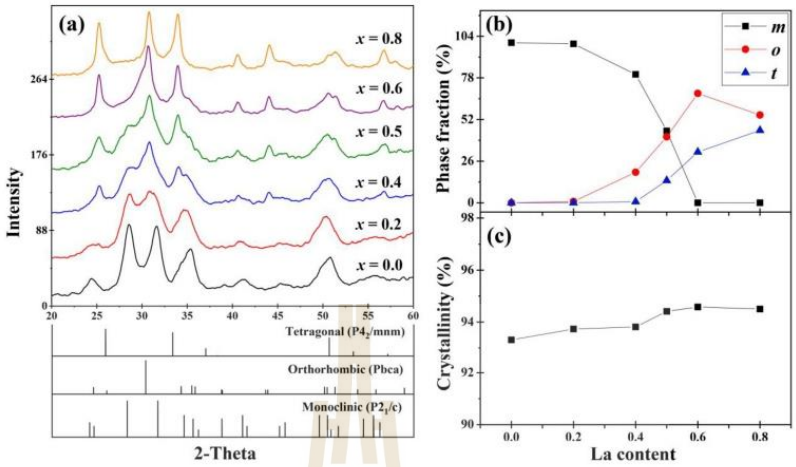


Figure 6. GIXRD patterns of xLa-doped HfO_2 ($x = 0.0$, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, and 0.8) at 600 °C for (a) powders of 3 h, (b) refinement of XRD patterns determined phase fraction, and (c) crystallinity.

concentration. In addition, different orientations of crystallites in this film are observed, compared to xLa-doped HfO_2 ($x = 0.0$). This result clearly indicates that the structure of the HfO_2 films is closely dependent on amount of La content. However, we could not observe any measurable changes in the XRD patterns upon La addition into HfO_2 at $x = 0.2$–0.6 because of diffraction peak show a much broader in the diffraction angles at ~28–35°. In this case, structure have confirmed that the structure stability of xLa-doped HfO_2 ($x = 0.0$, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, and 0.8) depends on the different La content. This indicated that the effect of La insertion on the structural or crystalline property of HfO_2 films was negligible. To confirm that La atoms replaced Hf atoms in the HfO_2 structure by powder sample. Plausible variation in the crystalline properties structure upon La addition was investigated in the powders by XRD technique, and the results are discussed in the following sections.

Changes in crystal structure powders were further investigated by X-ray diffraction (XRD). Figure 6a shows the indexed crystal planes for sol–gel synthesized xLa-doped HfO_2 nanoparticles which were undoped and doped with La content ($x = 0.0$, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, and 0.8). The changes in the crystal structure were also apparent in the lanthanum-doped samples. In the case of pure HfO_2 powder, the crystalline phase was typically the monoclinic phase. Higher La doping content, the relative fraction of the monoclinic phase significantly decreased, and strong diffraction peaks from the orthorhombic or tetragonal phase could be clearly observed. Derived from the diffraction peak at a 2θ angle of 24.59°, 26.05°, 30.35°, 34.28°, 35.45°, 35.82°, 50.14°, 50.42°, and 51.29°, the crystalline phase should have orthorhombic phase fraction. Although a sharp diffraction peak from the tetragonal phase can be also observed at 2θ angle of 25.93°, 33.34°, 36.99°, and 50.65°. Figure 6a, undoped HfO_2 and La dopant concentration of 0.2 mol ratio shows predominantly monoclinic phase without the orthorhombic or tetragonal phases, a continuous transition into the orthorhombic phase could be detected

with an increasing concentration of La dopant. The sample of $x = 0.4–0.5$ show the coexistence of monoclinic and orthorhombic phases. The 2θ values of 24.43°, 30.20°, 34.02°, 35.37°, 50.08°, and 51.08° refer to the location of orthorhombic diffraction peaks. This peak is suggested as an important indication of the orthorhombic phase. With increasing La content, the intensity of the diffraction peaks of monoclinic phase further decreased. The dominant crystalline phase is believed to be the orthorhombic and tetragonal phases. For La doping concentration of $x = 0.6–0.8$, monoclinic diffraction peaks were disappeared. The diffraction peaks at ~25°, ~34°, and ~51° can be seen up to 0.8 mole ratio La-doped HfO_2 films, but they are disappeared when the La content decreased beyond 0.2 mole ratio. These diffraction peaks indicated the tetragonal phase, in which case the monoclinic phase could not be observed. Such changes could be attributed to the transition from the orthorhombic to the tetragonal phase. The La doping concentration affected the transformation of monoclinic to tetragonal phase, demonstrating a potential of ferroelectric performance.

The suggests changes of unit cell parameters, which could be calculated from locations of diffraction peaks, this provides useful information to estimate crystalline phase in La-doped HfO_2 thin films. Lattice parameter refers to the physical dimension of unit cells in a crystal lattice [27]. Especially, the lattice parameters using the equation which gives them a, b, and c as follows.

$$Monoclinic \quad \frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2\beta}\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2\sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hlcos\beta}{ac}\right)$$

$$Orthorhombic \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$Tetragonal \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Since the radius of La (195 pm) is larger than that of Hf (155 pm) [28], the lattice parameter and the interplanar distances were expected to increase for higher La doping concentration. Unit cell was assumed to enhance due to the larger La dopant size into

Table 3. Lattice parameters of xLa-doped HfO_2 ($x = 0.0$, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, and 0.8) powder for 3 h.

Condition	Structure	Lattice parameters (Å) a	b	c	β (°)	ν (Å3)	Phase fraction (%)	Crystallinity (%)
0.0	Monoclinic	5.1141	5.1564	5.2787	98.6	137.6	100	93.3
0.2	Monoclinic	5.1366	5.1648	5.2927	98.5	138.6	99.2	93.7
	Orthorhombic	9.8257	5.1522	5.0887	90.0	257.6	0.8	
0.4	Monoclinic	5.1344	5.1783	5.2511	98.3	138.1	80.2	93.8
	Orthorhombic	9.7820	5.1702	5.0337	90.0	254.6	19.1	
	Tetragonal	4.7592	4.7592	3.2227	90.0	73.0	0.7	
0.5	Monoclinic	5.1356	5.1720	5.2565	97.8	138.3	44.9	94.4
	Orthorhombic	9.7943	5.1745	5.0648	90.0	256.6	41.2	
	Tetragonal	4.8117	4.8117	3.2099	90.0	74.3	13.9	
0.6	Orthorhombic	9.8001	5.1976	5.0674	90.0	258.1	68.3	94.5
	Tetragonal	4.8546	4.8546	3.2233	90.0	75.9	31.7	
0.8	Orthorhombic	9.8256	5.1997	5.0536	90.0	258.2	54.8	94.5
	Tetragonal	4.8965	4.8965	3.2337	90.0	77.5	45.2	
JCPDS 06-0318	Monoclinic	5.1200	5.1800	5.2500	98.0	137.8	–	–
JCPDS 81-0028	Orthorhombic	10.0172	5.2276	5.0598	90.0	264.9	–	–
mp-776532	Tetragonal	4.8590	4.8590	3.2250	90.0	76.1	–	–

the Hf site in the HfO_2 structure. However, the volume of the unit cell increased within increasing La doping concentration in the range from 0.2 to 0.8 mole ratio (Table 3), which could be understood from a dopant size effect. The volume of the unit cell could be calculated from the lattice constant lengths and angles according to the Equation (1)–(3).

$$Monoclinic\ v = abcsin\beta \cdots \quad (1)$$

$$Orthorhombic\ v = abc \cdots \quad (2)$$

$$Tetragonal\ v = a^2c \cdots \quad (3)$$

From the XRD patterns in Figure 6a, it can be noticed that various crystalline phases such as monoclinic (space group $P2_1/c$), orthorhombic (space group Pbca), and tetragonal (space group $P4_2/mnm$) phases [29] were mixed in our polycrystalline powder. To quantitatively analyze phase fractions in La-doped HfO_2 powders, Rietveld refinement was conducted on the XRD patterns. Figure 6b summarizes a change of relative fractions of each phase as a function of La doping concentration. The gradual increase in the crystallinity of HfO_2 lattice was primarily attributed to the effects of Hf substitution with La atoms, as shown in Figure 6c. When La content was less than 0.2 mole ratio, the monoclinic fraction was 100%. However, when the La doping concentration was increased from 0.4 to 0.5 mole ratio, a relative fraction of monoclinic phase strongly decreased, and an orthorhombic fraction enhanced to 54% with increasing La content. In contrast, the powder coprecipitated counterpart displayed a mixture of tetragonal, orthorhombic, and monoclinic phases. With further enlargement of La concentration from 0.6 to 0.8 mole ratio, the tetragonal phase fraction increased from 10 to 45%. Nevertheless, the powder presented phase content composed of tetragonal, orthorhombic, and monoclinic phases. The phases present in all samples are summarized in Table 3. In summary, dominant crystalline phase change from the monoclinic to the orthorhombic and tetragonal phase is visible for increasing dopant La content. Then, the La concentration plays on important role during the process of crystalline structure transformation. The stable phase of thin film HfO_2 is the monoclinic phase which is centrosymmetric and thus incapable of supporting ferroelectricity. Another important metastable phase in thin film HfO_2 is the tetragonal phase, and it is well-known that this metastable phase can be stabilized for various dopants or due to surface/interfacial energy effects. In 2011, the unexpected ferroelectricity was first reported at the morphotropic phase boundary of the two phases. Various factors affecting the formation of the orthorhombic phase have been reported. The ferroelectric orthorhombic phase is the most prominent phase in doped HfO_2 films. This fact points out that a structural transformation from the monoclinic to the cubic phase should induce the increase of the dielectric constant. A theoretical calculation on HfO_2 also expects a higher dielectric constant for the cubic phase than that for the monoclinic phase [30].

4. Conclusions

The xLa-doped HfO_2 ($x = 0.0$, 0.2, 0.4, 0.6, 0.6, and 0.8) was successfully synthesized using mole ratio of metal precursor: solvent: organic solvent (1:80:4). In addition, the films and powders of La-doped HfO_2 were obtained by annealing at 600 °C in the

atmosphere for 3 and 5 h. XRD patterns showed the introduction of the relatively HfO_2 phase could change its structure. Morphology appeared as homogenous surfaces for all samples. Distribution of Hf and La were found on the film surfaces. The phase was transformed from monoclinic to orthorhombic and tetragonal phases with increasing amount of La content. Lattice parameters and the interplanar distances increased for higher La doping concentration. Thus, the unit cell was assumed to be enhanced due to larger dopant size of La atom into the Hf site in HfO_2 structure. Thus, a volume of unit cell increased with increasing La doping concentration. This investigation suggested that the mole ratios of metal precursor: solvent: organic solvent, annealing temperatures, and doping concentration played a significant role on phase formation and crystallization of the La-doped HfO_2 thin films. The resulting large La dopant showed orthorhombic phase, which has been generally known to present ferroelectric behavior.

Acknowledgments

This work was supported by the Suranaree University of technology (SUT) by Office of the Higher Education Commission under NRU Project of Thailand and Synchrotron Light Research Institute (Public Organization) at BL 6A, SLRI, Thailand, for all facilities and financial supports. The authors also acknowledging the XRD at BL1.1W scientists and technicians for their help throughout the experiment.

Funding

This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

References

1. U. Böttger *et al.*, *Dopants in Chemical Solution-Deposited HfO2 Films, Ferroelectricity in Doped Hafnium Oxide: Materials, Properties and Devices* (Woodhead Publishing, 2019), p. 127. DOI: 10.1016/b978-0-08-102430-0.00010-3.
2. S. K. Gupta *et al.*, On comparison of luminescence properties of $La_2Zr_2O_7$ and $La_2Hf_2O_7$ nanoparticles, *J. Am. Ceram. Soc.* **103** (1), 235 (2020). DOI: 10.1111/jace.16693.
3. T. Smirnova *et al.*, Phase composition of nanosized oxide film structures based on lanthanum and scandium doped HfO_2, *J. Struct. Chem.* **58** (8), 1573 (2017). DOI: 10.1134/S0022476617080145.
4. P. Lee *et al.*, Two-step interfacial reaction of HfO_2 high-k gate dielectric thin films on Si, *Ceram. Int.* **30** (7), 1267 (2004). DOI: 10.1016/j.ceramint.2003.12.048.
5. J. He *et al.*, Microstructure and interfaces of HfO_2 thin films grown on silicon substrates, *J. Cryst. Growth* **262** (1-4), 295 (2004). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2003.10.026.
6. L. Wang *et al.*, Effects of hot-isostatic pressing and annealing post-treatment on HfO_2 and Ta_2O_5 films prepared by ion beam sputtering, *Optik* **142**, 33 (2017). DOI: 10.1016/j.ijleo.2017.05.047.
7. G. He *et al.*, The structural and interfacial properties of HfO_2/Si by the plasma oxidation of sputtered metallic Hf thin films, *J. Cryst. Growth* **268** (1-2), 155 (2004). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2004.05.038.
8. Y. Yuan *et al.*, Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-centre spin-coating method, *Nat. Commun.* **5**, 3005 (2014). DOI: 10.1038/ncomms4005.

9. S. Sivakumar, F. C. van Veggel, and M. Raudsepp, Sensitized Emission from lanthanide-doped nanoparticles embedded in a semiconductor sol–gel thin film, *Chemphyschem* **8** (11), 1677 (2007). DOI: 10.1002/cphc.200700283.
10. K. Suzuki, and K. Kato, Characterization of high-k HfO_2 films prepared using chemically modified alkoxy-derived solutions, *J. Appl. Phys.* **105** (6), 061631 (2009). DOI: 10.1063/1.3055340.
11. M. G. Blanchin *et al.*, Structure and dielectric properties of HfO_2 films prepared by a sol-gel route, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **47** (2), 165 (2008). DOI: 10.1007/s10971-008-1758-4.
12. M. Zaharescu *et al.*, Correlation between the method of preparation and the properties of the sol-gel HfO_2 thin films, *J. Non-Cryst. Solids* **354** (2-9), 409 (2008). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2007.07.097.
13. K. Tetzner, K. A. Schroder, and K. Bock, Photonic curing of sol-gel derived HfO_2 dielectrics for organic field-effect transistors, *Ceram. Int.* **40** (10), 15753 (2014). DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.07.099.
14. H. Shimizu *et al.*, Material microcharacterization of sol-gel derived HfO_2 thin films on silicon wafers, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (10), 6992 (2004). DOI: 10.1143/JJAP.43.6992.
15. M. Niederberger, Nonaqueous sol-gel routes to metal oxide nanoparticles, *Acc. Chem. Res.* **40** (9), 793 (2007). DOI: 10.1021/ar600035e.
16. M. Pešić *et al.*, Physical mechanisms behind the field-cycling behavior of HfO_2-based ferroelectric capacitors, *Adv. Funct. Mater.* **26** (25), 4601 (2016). DOI: 10.1002/adfm.201600590.
17. J. Müller *et al.*, Ferroelectric hafnium oxide: A CMOS-compatible and highly scalable approach to future ferroelectric memories, IEEE International Electron Devices Meeting, 2013, IEEE, 2013, pp. 10.18.1-10.18.4. DOI: 10.1109/IEDM.2013.6724605.
18. M. Kozodaev *et al.*, Ferroelectric properties of lightly doped La: HfO_2 thin films grown by plasma-assisted atomic layer deposition, *Appl. Phys. Lett.* **111** (13), 132903 (2017). DOI: 10.1063/1.4999291.
19. U. Schroeder *et al.*, Lanthanum-doped hafnium oxide: A robust ferroelectric material, *Inorg. Chem.* **57** (5), 2752 (2018). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b03149.
20. T. V. Perevalov *et al.*, Structure of $Hf_{0.9}La_{0.1}O_2$ Ferroelectric Films Obtained by the Atomic Layer Deposition, *Jetp Lett.* **109** (2), 116 (2019). DOI: 10.1134/S0021364019020115.
21. R. Materlik *et al.*, La-doping effects favoring intrinsic and field induced ferroelectricity in HfO_2: A first principles study, *J. Appl. Phys.* **123** (16), 164101 (2018)., and DOI: 10.1063/1.5021746.
22. C. J. Brinker, and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (Academic Press, Inc., San Diego, 1990), pp. 21–58.
23. I. U. Arachchige, and S. L. Brock, Sol-gel methods for the assembly of metal chalcogenide quantum dots, *Acc. Chem. Res.* **40** (9), 801 (2007). DOI: 10.1021/ar600028s.
24. S. Sakka, and H. Kozuka, *Handbook of Sol-Gel Science and Technology. 1. Sol-gel Processing* (Kluwer Academic Publishers, Boston, 2005), Vol. 1, pp. 3–55.
25. M. S. Rao *et al.*, Sol-gel derived low temperature HfO_2-GPTMS hybrid gate dielectric for a IGZO thin-film transistors (TFTs), *Ceram. Int.* **44** (14), 16428 (2018). DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.06.056.
26. A. Bahari, and A. Ramzannejad, Nanostructural properties of La_2O_3/HfO_2 gate dielectrics, *Int. J. Mod. Phys. B.* **26** (14), 1250080 (2012). DOI: 10.1142/S0217979212500804.
27. M. Hart, High precision lattice parameter measurements by multiple Bragg reflexion diffractometry, *Proc. Royal Soc. London. A. Math. Phys. Sci.* **309**, 281 (296). (1969). DOI: 10.1098/rspa.1969.0042.
28. R. P. Haggerty *et al.*, Thermal expansion of HfO_2 and ZrO_2, *J. Am. Ceram. Soc.* **97** (7), 2213 (2014). DOI: 10.1111/jace.12975.
29. R. Terki *et al.*, Cubic-to-tetragonal phase transition of HfO_2 from computational study, *Mater. Lett.* **62** (10-11), 1484 (2008). DOI: 10.1016/j.matlet.2007.09.006.
30. A. Toriumi *et al.*, Doped HfO_2 for higher-k dielectrics, *ECS Trans.* **1** (5), 185 (2006). DOI: 10.1149/1.2209268.

ประวัติผู้เขียน

นางสาวกรวิภา มากบุญ เกิดเมื่อวันที่ 8 พฤษภาคม พ.ศ. 2539 ณ จังหวัดสุราษฎร์ธานี สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาที่โรงเรียนมัธยมพัชรกิติยาภา ๓ สุราษฎร์ธานี จังหวัดสุราษฎร์ธานี ในปีการศึกษา 2557 และเข้าศึกษาในระดับอุดมศึกษา จนสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา เมื่อปี พ.ศ. 2561 ตลอดระยะเวลาในการศึกษาได้รับทุนเรียนดี หลังจากนั้นเข้าศึกษาในระดับปริญญาโท สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี โดยได้รับทุนการศึกษาสำหรับผู้มีผลการเรียนดีเด่นระดับบัณฑิตศึกษาจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในขณะที่ศึกษาอยู่ได้ปฏิบัติงานในตำแหน่งผู้ช่วยสอนและผู้ช่วยวิจัยในวิชาเชิงปฏิบัติการณ์ทางเซรามิก ของสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก ซึ่งช่วยให้ผู้วิจัยได้นำความรู้ และประสบการณ์ที่ได้จากการเป็นผู้ช่วยสอนและผู้ช่วยวิจัยมาประยุกต์ใช้กับงานวิจัยได้เป็นอย่างดี นอกจากนี้ในระหว่างศึกษาได้นำเสนอผลงานในงานประชุมวิชาการและมีผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในวารสารทางวิชาการดังปรากฏในภาคผนวก

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี