

บทที่ 2

สารกึ่งตัวนำ

สารโดยทั่วไปจะมีค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้า (ρ) ที่อุณหภูมิห้อง อยู่ในช่วง $10^{-9} - 10^{12}$ $\Omega\text{-cm}$. จากสมบัติดังกล่าวเราอาจจะสามารถจำแนกประเภทของสารเรียงลำดับตามค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าจากน้อยไปมากได้ดังนี้คือ โลหะ (ซึ่งเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี $\rho = 10^{-9}$ $\Omega\text{-cm}$.), สารกึ่งโลหะ, สารกึ่งตัวนำ, และฉนวน (ซึ่งเป็นตัวนำไฟฟ้าที่เลว $\rho = 10^{12}$ $\Omega\text{-cm}$.)

สำหรับสารกึ่งตัวนำจะมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าอยู่ในช่วง $10^{-3} - 10^6$ $\Omega\text{-cm}$. ที่อุณหภูมิห้อง แล้วยังมีสมบัติที่แตกต่างไปจากสารอื่น ๆ อีกดังนี้คือ [6]

1. ค่าสัมประสิทธิ์อุณหภูมิของความต้านทานเป็นลบ (negative temperature coefficient of resistance) กล่าวคือเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นความต้านทานของสารกึ่งตัวนำจะลดลง
2. มีสมบัติที่ย่อมให้กระแสไฟฟ้าผ่านได้สะดวกทิศทางเดียว (rectifying effects)
3. ตอบสนองต่อแสงโดยมีแรงเคลื่อนไฟฟ้าเกิดขึ้น หรือความต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไป (sensitive to light—either producing a photo-voltage or changing in resistance)
4. ให้กำลังไฟฟ้าเนื่องจากความร้อนมีค่าสูง (high thermoelectric power)

5. สามารถเติมอะตอมสิ่งเจือปนที่เรียกว่า "การโด๊ป" (Doping) ทำให้ความต้านทานเปลี่ยนแปลง และปรับระดับพลังงานเฟอร์มิ (Fermi energy level) ของสารกึ่งตัวนำได้

สมบัติเหล่านี้สามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎีแถบพลังงาน สำหรับสารกึ่งตัวนำที่เป็นผลึก อะตอมของสารจะเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ ทำให้สนามศักย์ในผลึกมีลักษณะเป็นคาบ (periodic potential) ตามการจัดเรียงตัวของอะตอม พฤติกรรมของอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่อยู่ในผลึกดังกล่าว สามารถอธิบายได้ด้วยกลศาสตร์ควอนตัม โดยใช้ทฤษฎีของบลอค [7] (Bloch's theorem) จากแบบจำลองง่าย ๆ ของโครนิคและเพนนี่ (Kronig and Penny model) แสดงให้เห็นถึงการเกิดแถบพลังงานโดยที่อิเล็กตรอนทั้งหมดจะมีระดับพลังงานอยู่ในแถบพลังงานเท่านั้น และมีช่องว่างแถบพลังงานเกิดขึ้นซึ่งอิเล็กตรอนไม่สามารถมีค่าพลังงานอยู่ในช่วงนี้ได้ ลักษณะของแถบพลังงานดังกล่าวจึงมีความสำคัญต่อการเข้าใจสมบัติของสารกึ่งตัวนำ โดยเฉพาะอย่างยิ่งแถบพลังงานแถบบนสุดที่มีอิเล็กตรอนอยู่ซึ่งเรียกว่า "แถบวาเลนซ์" (Valence band) และแถบพลังงานที่อยู่ถัดขึ้นไปซึ่งว่างไม่มีอิเล็กตรอนอยู่ เราเรียกว่า "แถบนำ" (Conduction band) แถบพลังงานทั้งสองนี้จะถูกคั่นด้วยช่องว่างแถบพลังงาน (energy gap) ที่มีขนาดประมาณไม่เกิน 3 eV หรือน้อยกว่า

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารกึ่งตัวนำดังกล่าวมีอยู่เป็นจำนวนมาก ทั้งที่เป็นธาตุเดี่ยว และสารประกอบ, เป็นผลึก (crystal), พหุผลึก (polycrystal), และอสัณฐาน (amorphous), ทั้งที่มีอยู่ในธรรมชาติและที่มนุษย์สร้างขึ้น สารกึ่งตัวนำที่ได้รับความสนใจมากและได้ทำการศึกษาค้นคว้ากันมานาน เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีลักษณะโครงสร้างผลึกคล้ายเพชร (Diamondlike structure) ซึ่งเราจะได้กล่าวถึงรายละเอียดของสารกึ่งตัวนำกลุ่มนี้ต่อไป

2.1 ชนิดของสารกึ่งตัวนำ

สารกึ่งตัวนำในกลุ่มที่มีโครงสร้างคล้ายเพชร เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมจับกันเป็นแบบพันธะสี่หน้า (tetrahedral bond) อาจประกอบด้วยอะตอมของธาตุชนิดเดียวหรือหลายชนิดก็ได้ ซึ่งโดยเฉลี่ยแล้วอะตอมแต่ละตัวจะมีอิเล็กตรอนวาเลนซ์อยู่ 4 ตัว หรือสอดคล้องกับกฎที่ว่า

$$\frac{\text{ผลรวมของจำนวนอิเล็กตรอนวาเลนซ์ทุกอะตอม}}{\text{จำนวนอะตอมในสารประกอบชนิดนั้น}} = 4 \frac{\text{อิเล็กตรอน}}{\text{ตำแหน่งอะตอม}}$$

โดยสามารถแยกเป็นประเภทต่าง ๆ ได้ดังนี้

2.1.1 ผลึกกึ่งตัวนำของธาตุเดี่ยว

ธาตุกึ่งตัวนำประเภทนี้คือธาตุในหมู่ IV ของตารางธาตุ คือ ซิลิกอน (Si) และเจอร์มาเนียม (Ge) สำหรับเพชรซึ่งเป็นสารอันธรูปของธาตุคาร์บอน (C) จัดว่าเป็นฉนวน เนื่องจากที่อุณหภูมิห้องเพชรมีช่องว่างแถบพลังงานกว้างถึง 5 eV [8]

2.1.2 ผลึกกึ่งตัวนำของสารประกอบเชิงคู่ (binary compounds)

ผลึกกึ่งตัวนำประเภทนี้จะประกอบด้วยอะตอมของธาตุสองชนิด ซึ่งสามารถแยกออกเป็นกลุ่มสำคัญ ๆ 2 กลุ่ม คือ

2.1.2.1 กลุ่ม II-VI เป็นสารประกอบกึ่งตัวนำที่เกิดจากการรวมตัวของธาตุหมู่ II และ VI ของตารางธาตุ ได้แก่ ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, และ CdTe

2.1.2.2 กลุ่ม III-V เป็นสารประกอบกึ่งตัวนำที่เกิดจากการรวมตัวของธาตุหมู่ III และ V ของตารางธาตุ ได้แก่ AlP, AlAs, GaP, GaAs, InP, InAs, และ InSb

2.1.3 ผลึกกึ่งตัวนำของสารประกอบเชิงสาม [5] (Ternary compounds)
ผลึกกึ่งตัวนำประเภทนี้จะประกอบด้วยอะตอมของธาตุสามชนิด ซึ่งสามารถแยกออกเป็น
กลุ่มที่สำคัญ ๆ ได้ 2 กลุ่ม เช่นกันคือ

2.1.3.1 กลุ่ม I-III-VI₂ ได้จากการนำสารประกอบเชิงคู่ กลุ่ม
II-VI มาสองหน่วยเซลล์แล้วแทนธาตุในหมู่ II สองอะตอมด้วยธาตุในหมู่ I และ III
อย่างละหนึ่งอะตอม สารกึ่งตัวนำในกลุ่มนี้จะประกอบด้วยธาตุในหมู่ I คือ Cu, Ag หมู่
III คือ Al, Ga, In และหมู่ VI คือ S, Se, Te

2.1.3.2 กลุ่ม II-IV-V₂ ได้จากการนำสารประกอบเชิงคู่กลุ่ม
III-V มาสองหน่วยเซลล์แล้วแทนที่ธาตุในหมู่ III สองอะตอมด้วยธาตุในหมู่ II และ
IV อย่างละหนึ่งอะตอม สารกึ่งตัวนำในกลุ่มนี้จะประกอบด้วยธาตุในหมู่ II คือ Cd, Mg,
Zn หมู่ IV คือ Si, Ge, Sn หมู่ V คือ P, As, Sb

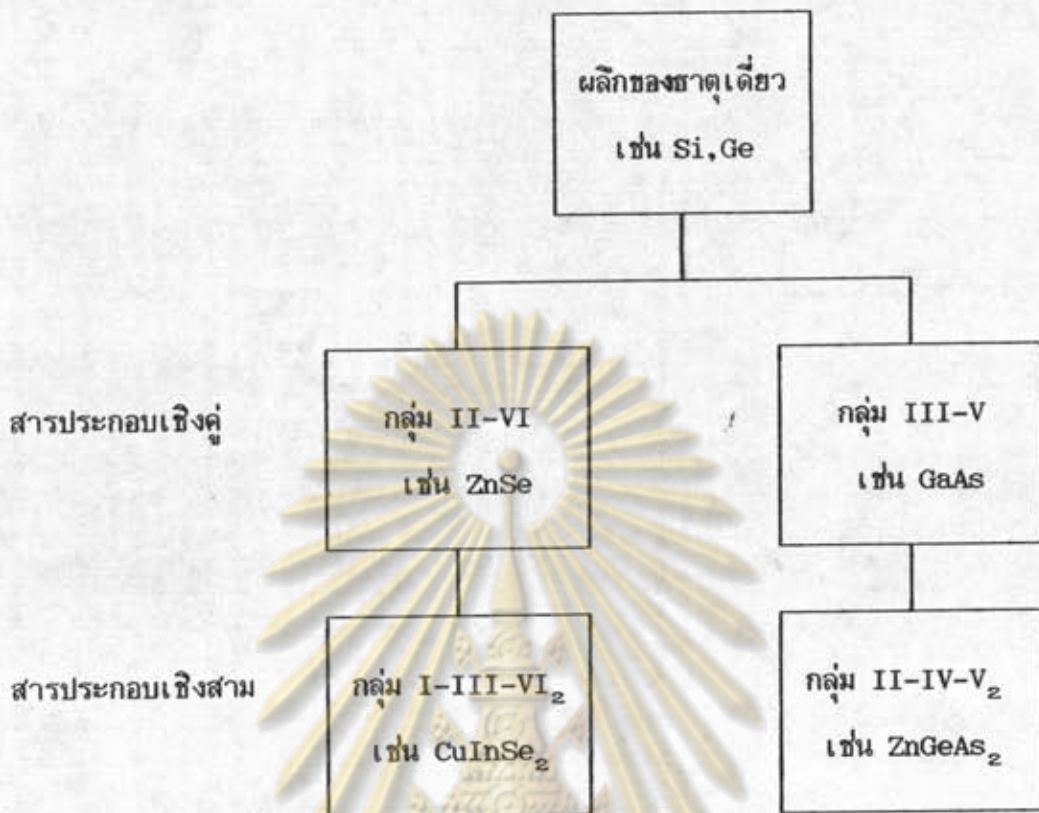
2.1.4 โลหะผสมกึ่งตัวนำ

สารกึ่งตัวนำประเภทนี้ได้จากการนำสารกึ่งตัวนำประเภทต่าง ๆ ทั้งที่
เป็นธาตุและสารประกอบมาแทนที่ธาตุในสารกึ่งตัวนำนั้นด้วยธาตุในหมู่เดียวกัน ในลักษณะของ
โลหะผสม เช่น

1. ชนิดเป็นธาตุ ได้แก่ $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$

2. ชนิดเป็นสารประกอบเชิงคู่ ได้แก่ $\text{Ga}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{As}$,
 $\text{ZnS}_{(1-x)}\text{Se}_x$ เป็นต้น

3. ชนิดเป็นสารประกอบเชิงสาม ได้แก่ $\text{AgIn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{Te}_2$,
 $\text{AgIn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{Te}_{2(1-z)}\text{Se}_{2z}$, $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{Se}_{2(1-z)}\text{Te}_{2z}$ เป็นต้น



รูปที่ 2.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างผลึกคล้ายเพชรในกลุ่มต่าง ๆ

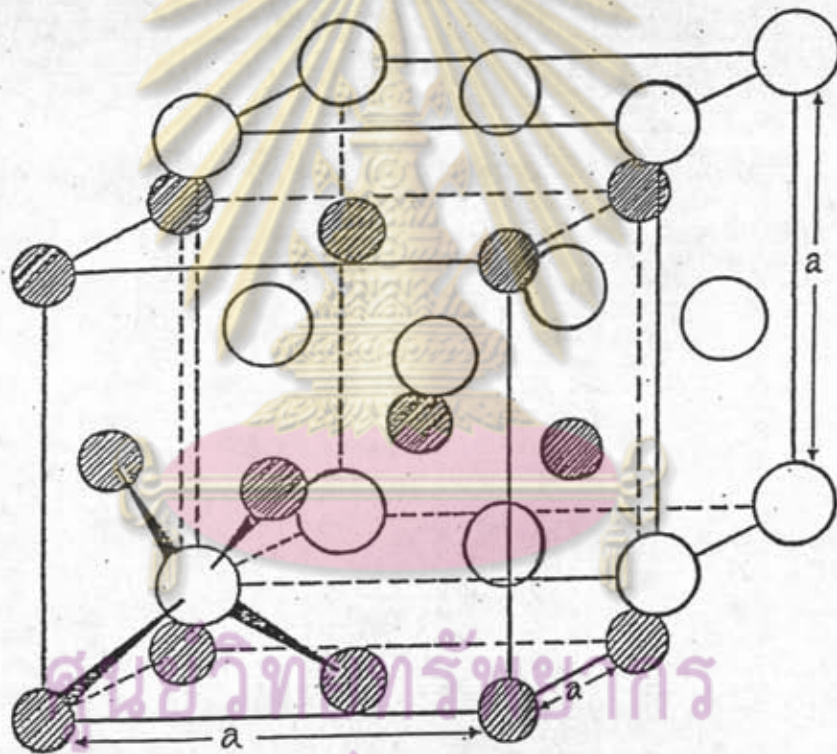
2.2 โครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำ

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วว่า สารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างผลึกคล้ายเพชรนี้ อดอมจับกันเป็นแบบพันธะสี่หน้า แต่เนื่องจากสารกึ่งตัวนำแบบนี้ทั้งชนิดที่เป็นธาตุเดี่ยวและชนิดที่ประกอบด้วยธาตุหลายธาตุรวมกัน จึงทำให้ลักษณะโครงสร้างผลึกมีลักษณะที่แตกต่างกันออกไป ซึ่งอาจแบ่งออกได้ดังนี้

2.2.1 โครงสร้างแบบเพชร (diamond structure)

โครงสร้างแบบนี้เป็นโครงสร้างของธาตุในกลุ่ม IV หรือของผลึกกึ่งตัวนำของธาตุเดี่ยว ได้แก่ Si, Ge เราอาจพิจารณาได้ว่าโครงสร้างแบบเพชรนี้เกิดจากการนำโครงสร้างผลึกแบบกึ่งกลางผิวหน้ารูปลูกบาศก์ (face-centered cubic

lattices) สองหน่วยเซลล์มาวางซ้อนเชื่อมกันด้วยการขจัด $(1/4, 1/4, 1/4)$ ดังรูปที่ 2.2 ผลที่ได้คือในหนึ่งหน่วยเซลล์ของผลึกแบบเพชรจะมีอะตอมอยู่แปดอะตอม แต่ละอะตอมในหน่วยเซลล์เป็นอะตอมชนิดเดียวกันอยู่ที่ตำแหน่ง $0\ 0\ 0, 0\ 1/2\ 1/2, 1/2\ 0\ 1/2, 1/2\ 1/2\ 0, 1/4\ 1/4\ 1/4, 1/4\ 3/4\ 3/4, 3/4\ 1/4\ 3/4, 3/4\ 3/4\ 1/4$ โดยที่แต่ละอะตอมมีพันธะกับอะตอมข้างเคียงซึ่งเป็นอะตอมของธาตุเดียวกัน โครงสร้างแบบนี้จึงมีสมมาตรมากที่สุด ในจำนวนโครงสร้างทั้งหมดของสารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างคล้ายเพชร โดยมีสมมาตรของผลึกเป็นแบบ $Fd3m$



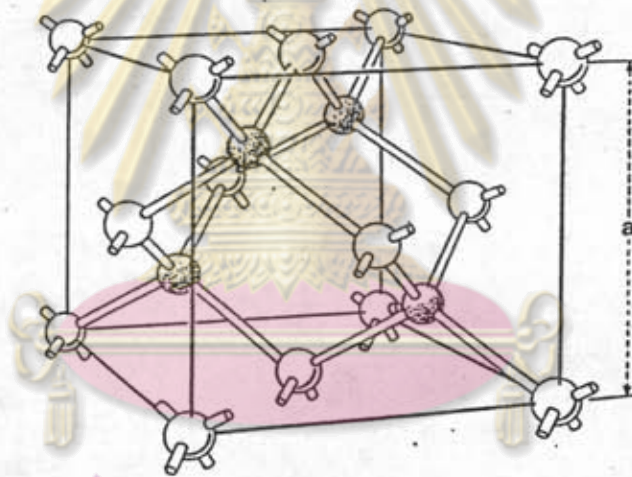
รูปที่ 2.2 แสดงโครงสร้างผลึกแบบเพชร ที่เกิดจากการนำโครงสร้างผลึกแบบกึ่งกลางผิวหน้ารูปลูกบาศก์มาวางซ้อนเชื่อมกันด้วยการขจัด $(1/4, 1/4, 1/4)$

รูปที่ 2.2 แสดงโครงสร้างผลึกแบบเพชร ที่เกิดจากการนำโครงสร้างผลึกแบบกึ่งกลางผิวหน้ารูปลูกบาศก์มาวางซ้อนเชื่อมกันด้วยการขจัด $(1/4, 1/4, 1/4)$

2.2.2 โครงสร้างแบบสฟาเลอร์หรือแบงคิงค์เบลนด์ (sphalerite or zineblende structure)

โครงสร้างแบบนี้จะมีลักษณะเช่นเดียวกับโครงสร้างแบบเพชร ต่างกัน

ตรงที่การนำโครงสร้างผลึกแบบกึ่งกลางผิวหน้ารูปลูกบาศก์มาวางเหลื่อมกันนั้น โครงสร้างผลึกแต่ละหน่วยเป็นโครงสร้างของอะตอมต่างชนิดกัน ผลึกที่มีโครงสร้างแบบนี้ได้แก่ผลึกกึ่งตัวนำของสารประกอบเชิงคู่ ทั้งกลุ่ม II-VI และ III-V ดังนั้นในหนึ่งหน่วยเซลล์จะประกอบไปด้วยอะตอมของธาตุสองชนิดแต่ละชนิดมีสี่อะตอม ตัวอย่างเช่น ผลึกซิงค์ซีลีไนด์ (ZnSe) ; จะมีอะตอมของธาตุสังกะสี (Zn) อยู่ที่ตำแหน่ง $0\ 0\ 0$, $0\ 1/2\ 1/2$, $1/2\ 0\ 1/2$, $1/2\ 1/2\ 0$ และมีอะตอมของซีลีเนียม (Se) อยู่ที่ตำแหน่ง $1/4\ 1/4\ 1/4$, $1/4\ 3/4\ 3/4$, $3/4\ 1/4\ 3/4$, $3/4\ 3/4\ 1/4$ อะตอมของ Zn จะจับอยู่กับอะตอมของ Se อย่างเดียวสี่อะตอม ในทำนองเดียวกันอะตอมของ Se ก็จะจับอยู่กับอะตอมของ Zn อย่างเดียวสี่อะตอมเช่นกัน ดังนั้นโครงสร้างผลึกแบบนี้จึงมีสมมาตรน้อยกว่าโครงสร้างแบบเพชร โดยมีสมมาตรของผลึกเป็นแบบ $F\bar{4}3m$



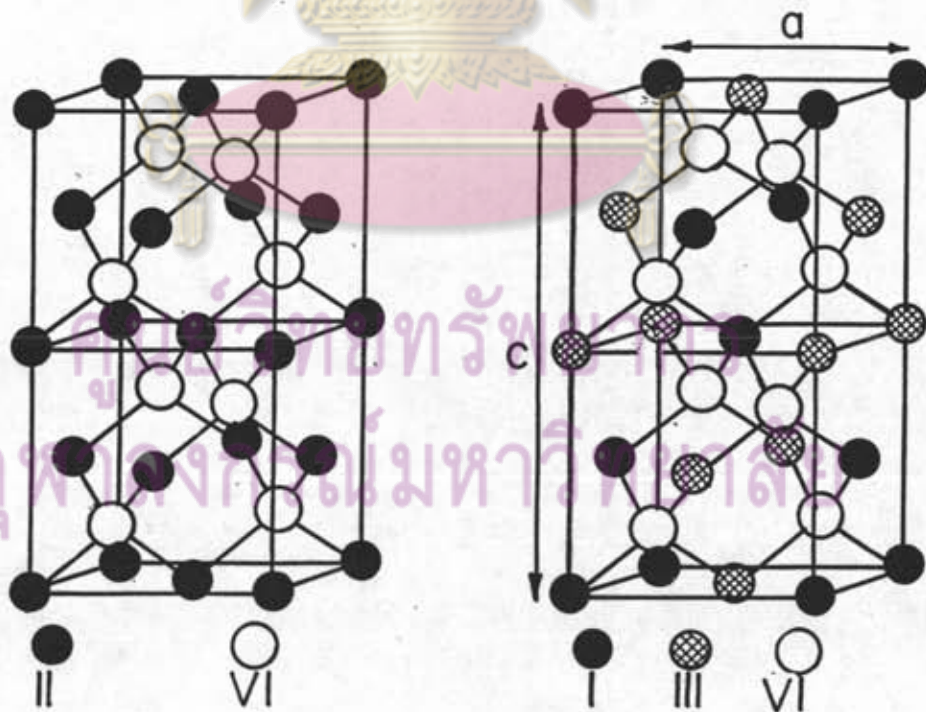
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 2.3 แสดงโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ของ ZnSe

2.2.3 โครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ (chalcopyrite structure)

โครงสร้างแบบนี้เป็นโครงสร้างของผลึกสารกึ่งตัวนำเชิงสาม ทั้งกลุ่ม I-III-VI₂ และกลุ่ม II-IV-V₂ ซึ่งมีความสัมพันธ์กับโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ โดยการนำหน่วยเซลล์ของซิงค์เบลนด์มาสองหน่วยวางซ้อนกันตามแกนผลึกซี (c-axis) ดังนั้น

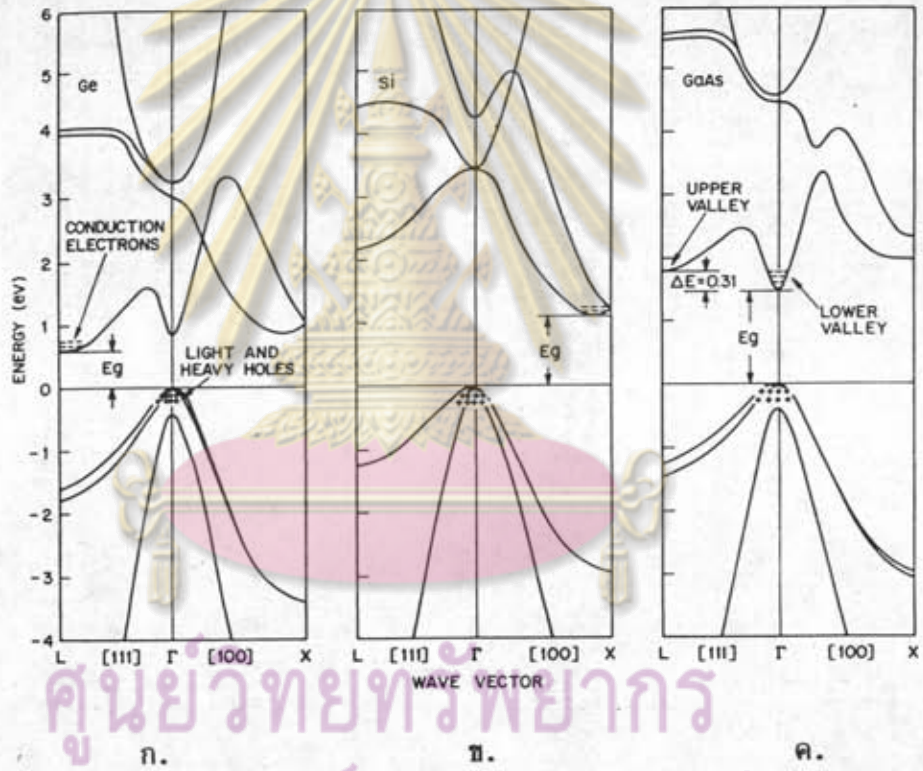
หนึ่งหน่วยเซลล์ของ โครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์จึงมีขนาดเป็นสองเท่าของโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ และในหนึ่งหน่วยเซลล์จะมีสี่บะตอม ตัวอย่างเช่น สารกึ่งตัวนำคอปเปอร์อินเดียมไดซีลีไนด์ (CuInSe_2) ในหนึ่งหน่วยเซลล์จะมีอะตอมของทองแดง Cu อยู่สี่อะตอมที่ตำแหน่ง $0\ 0\ 0$, $0\ 1/2\ 3/4$, $1/2\ 1/2\ 1/2$, $1/2\ 0\ 1/4$ มีอะตอมของอินเดียม (In) อยู่สี่อะตอมที่ตำแหน่ง $0\ 0\ 1/2$, $0\ 1/2\ 1/4$, $1/2\ 1/2\ 0$, $1/2\ 0\ 3/4$ และมีอะตอมของ Se อยู่แปดอะตอมที่ตำแหน่ง $x\ 1/4\ 3/8$, $x\ 1/4\ 7/8$, $3/4\ x\ 1/8$, $1/4\ \bar{x}\ 1/8$, $\bar{x}\ 3/4\ 3/8$, $\bar{x}\ 3/4\ 7/8$, $1/4\ \bar{x}\ 5/8$, $3/4\ x\ 5/8$ โดยที่ $x = 1/4 + u$ และ $\bar{x} = 3/4 + u$ u คือ การเลื่อนของแอนไอออน (anion displacement) ซึ่งเกิดขึ้นจากการที่อะตอมของ Se จับกับอะตอมของธาตุ Cu และ In อย่างละสองอะตอมทำให้ความยาวพันธะ (bond length) ยาวไม่เท่ากัน และจะส่งผลให้แรงดึงดูดระหว่างอะตอมในแกนที่ตั้งฉากและขนานกับแกนที่ไม่เท่ากัน (tetragonal distortion) ทำให้อัตราส่วนความยาวของแกนผลึกที่ต่อแกนผลึกเอ (a-axis) มีค่าต่างจากค่าสองเล็กน้อย โครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์ที่มีสามาตรของผลึกเป็นแบบ $I\bar{4}2d$



รูปที่ 2.4 เปรียบเทียบโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์กลุ่ม II-VI กับโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์กลุ่ม I-III-VI₂

2.3 โครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ

ดังได้กล่าวมาแล้วว่า กลศาสตร์ควอนตัม โดยทฤษฎีของบลอคและแบบจำลองอย่างง่ายของโครนิคและเพนนี่ สามารถแสดงให้เห็นได้ว่าโครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำมีลักษณะเป็นแถบพลังงานสลับกับช่องว่างแถบพลังงาน จากการคำนวณจริงโครงสร้างแถบพลังงานของผลึก ยังมีลักษณะที่แตกต่างกันออกไปขึ้นกับอะตอมของผลึก, โครงสร้างผลึก และระยะห่างระหว่างอะตอม ดังนั้นโครงสร้างแถบพลังงานจึงสามารถแบ่งออกเป็นกลุ่มใหญ่ ๆ ที่มีลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานคล้ายคลึงกันได้ตามลักษณะโครงสร้างผลึก



รูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานของ ก. Ge ข. Si ค. GaAs ในรีติวซ์โซน

2.3.1 โครงสร้างแถบพลังงานของโครงสร้างผลึกคล้ายเพชร

โครงสร้างแถบพลังงานแบบนี้มีลักษณะเป็นแบบเฉียง คือจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์อยู่ไม่ตรงกับจุดต่ำสุดของแถบนำ เช่น Si มีจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์อยู่ที่จุด Γ และจุดต่ำสุดของแถบนำอยู่ที่จุด X ของบริลลันโซน หรือ Ge มีจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์อยู่ที่จุด

Γ และมีจุดต่ำสุดของแถบนำอยู่ที่จุด L ของบริลลันโซน ซึ่งมีขนาดช่องว่างแถบพลังงานเท่ากับ 1.12 และ 0.66 eV ที่อุณหภูมิ 300 K ตามลำดับ [3] นอกจากนี้ทั้ง Si และ Ge ยังมีการแยกของแถบวาเลนซ์เนื่องจากอันตรกิริยาของสปินกับออร์บิต (spin-orbit interaction) เท่ากับ 0.044 และ 0.29 eV ตามลำดับ

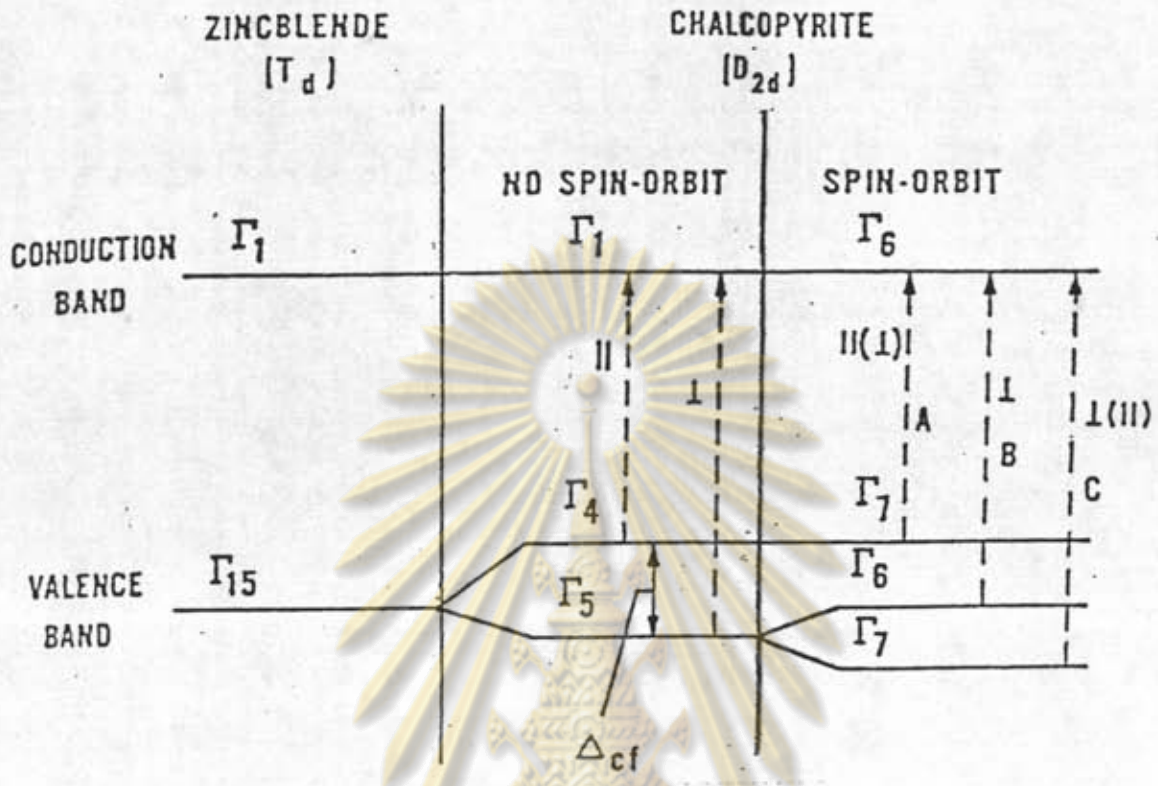
2.3.2 โครงสร้างแถบพลังงานของผลึกแบบซิงค์เบลนด์

โครงสร้างแถบพลังงานแบบนี้เป็นแบบตรง คือทั้งจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์และจุดต่ำสุดของแถบนำต่างก็อยู่ที่จุด Γ ของบริลลันโซน เช่นโครงสร้างแถบพลังงานของแกลเลียมอาร์ซีไนด์ ซึ่งจะมีขนาดช่องว่างแถบพลังงานเท่ากับ 1.424 ที่อุณหภูมิ 300 K และมีการแยกของแถบวาเลนซ์เท่ากับ 0.33 eV เนื่องจากอันตรกิริยาของสปินกับออร์บิต

2.3.3 โครงสร้างแถบพลังงานของผลึกแบบซาลโคไฟไรต์

เนื่องจากโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรต์มีลักษณะโครงสร้างผลึกคล้ายคลึงกับผลึกแบบซิงค์เบลนด์ ดังนั้นจึงมีลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานที่คล้ายคลึงกัน คือมีโครงสร้างแถบพลังงานเป็นแบบตรง มีการแยกของแถบวาเลนซ์เนื่องจากอันตรกิริยาจากสปินกับออร์บิต นอกจากนี้เนื่องจากผลึกแบบซาลโคไฟไรต์ประกอบด้วยอะตอมของธาตุ 3 ชนิดด้วยกันดังได้กล่าวแล้วในหัวข้อ 2.2.3 ทำให้เกิดอันตรกิริยาจากสนามของผลึกซึ่งไม่เป็นรูปลูกบาศก์ (noncubic crystalline field) นอกเหนือไปจากอันตรกิริยาจากสปินกับออร์บิต ผลรวมจากอันตรกิริยาทั้งสองที่เกิดขึ้นภายในผลึกแบบซาลโคไฟไรต์นี้ ทำให้แถบวาเลนซ์แยกออกเป็นสามระดับด้วยกัน

ศูนย์วิจัยที่ปรึกษา
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.6 แสดงการแยกของแถบวาเลนซ์ของผลึกแบบซาลโคไพไรต์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย