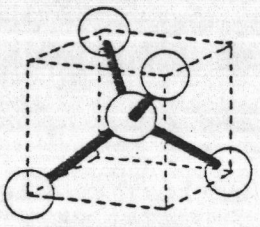
หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

สารที่มีสมบัติในการนำไฟฟ้าได้ดีหรือยอมให้ประจุไฟฟ้าเคลื่อนที่ผ่านไปได้โดยสะดวก เรียกสารจำพวกนี้ว่า "ตัวนำไฟฟ้า" (conductor) ตัวอย่างของสารที่มีสมบัติเป็นตัวนำไฟฟ้าได้แก่ โลหะ สารละลายที่เป็นกรด ด่างและเกลือเป็นต้น ส่วนสารที่ไม่มีสมบัติในการนำไฟฟ้าคือไม่ยอมให้ประจุไฟฟ้าเคลื่อนที่ผ่านไปได้เลย เราเรียกสารจำพวกนี้ว่า "ฉนวนไฟฟ้า" (insulator) ตัวอย่างของสารที่มีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดีได้แก่ ยาง กระเบื้องเคลือบ แต่ยังมีสารจำพวกหนึ่งที่มีสมบัติในการนำไฟฟ้าอยู่ระหว่างตัวนำและฉนวนไฟฟ้า เรียกสารจำพวกนี้ว่า "สารกึ่งตัวนำ" (semiconductor) สารกึ่งตัวนำโดยทั่วไปจะมีลักษณะเป็นแบบพันธะเชิงสี่ (tetrahedral bond) กล่าวคือทุก ๆ อะตอมในผลึกจะมีอะตอมอื่น ๆ ที่อยู่ใกล้เคียงที่สุดล้อมรอบอยู่ 4 อะตอม พันธะเชิงสี่เกิดจากการรวมตัวของวงโคจร s และ p ในอะตอมของสารกึ่งตัวนำ การรวมตัวของวงโคจรทั้งสองนี้เรียกว่า "การไฮบริไดเซชัน" (hybridization) เป็นผลทำให้สารกึ่งตัวนำเกิดพันธะ sp^3 ขึ้น แต่ละพันธะ sp^3 นี้จะเกิดการอภินาท (resonance) กับพันธะ sp^3 อื่น ๆ ของสารกึ่งตัวนำเกิดการขยายตัวออกไป เป็นผลทำให้เกิดพันธะเชิงสี่ขึ้นในผลึก แต่ละพันธะของพันธะเชิงสี่จะประกอบด้วยอิเลคตรอนเวเลนซ์ (valence electron) 2 ตัว ลักษณะของพันธะเชิงสี่แสดงดังรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 แสดงลักษณะพันธะเชิงสี่ของสารกึ่งตัวนำ

ดังนั้นแต่ละอะตอมที่มีพันธะเชิงสี่จะประกอบด้วยอิเลคตรอนเวเลนซ์ 8 ตัว ซึ่งจะเป็นลักษณะที่อะตอมมีเสถียรภาพมากที่สุด แต่ถ้าเติมสารเจือปน (impurity)ที่มีอิเลคตรอนเวเลนซ์ 3 หรือ 5 ตัว เช่น Ga และ As ตามลำดับ แต่ละอะตอมของสารเจือปนที่เติมเข้าไปนี้จะเข้าไปแทนที่อะตอมในแลตทิซ โดยมีพันธะกับอะตอมของสารกึ่งตัวนำที่อยู่ใกล้ที่สุด 4 อะตอมเพื่อคงลักษณะพันธะเชิงสี่ไว้ ในกรณีของสารเจือปนที่มีอิเลคตรอนเวเลนซ์ 3 ตัว เมื่อมีพันธะเชิงสี่กับอะตอมอื่น 4 อะตอมจะทำให้เกิดการขาดหรือต้องการอิเลคตรอนเวเลนซ์มาเพิ่มอีก 1 ตัว ส่วนในกรณีของสารเจือปนที่มีอิเลคตรอนเวเลนซ์ 5 ตัว เมื่อมีพันธะเชิงสี่กับอะตอมข้างเคียง 4 อะตอม แล้วจะยังคงมีอิเลคตรอนเวเลนซ์เหลืออยู่อีก 1 ตัว อิเลคตรอนที่เหลืออยู่นี้อาจเคลื่อนที่เร่ร่อนไปภายในผลึกของสารกึ่งตัวนำ สภาพที่อิเลคตรอนสามารถเคลื่อนที่ไปมาได้อย่างสะดวกนี้ ทำให้ผลึกมีสมบัติเป็นตัวนำไฟฟ้าได้ เราสามารถจำแนกสารกึ่งตัวนำออกเป็นประเภทต่าง ๆ ได้ดังนี้ (1,2)

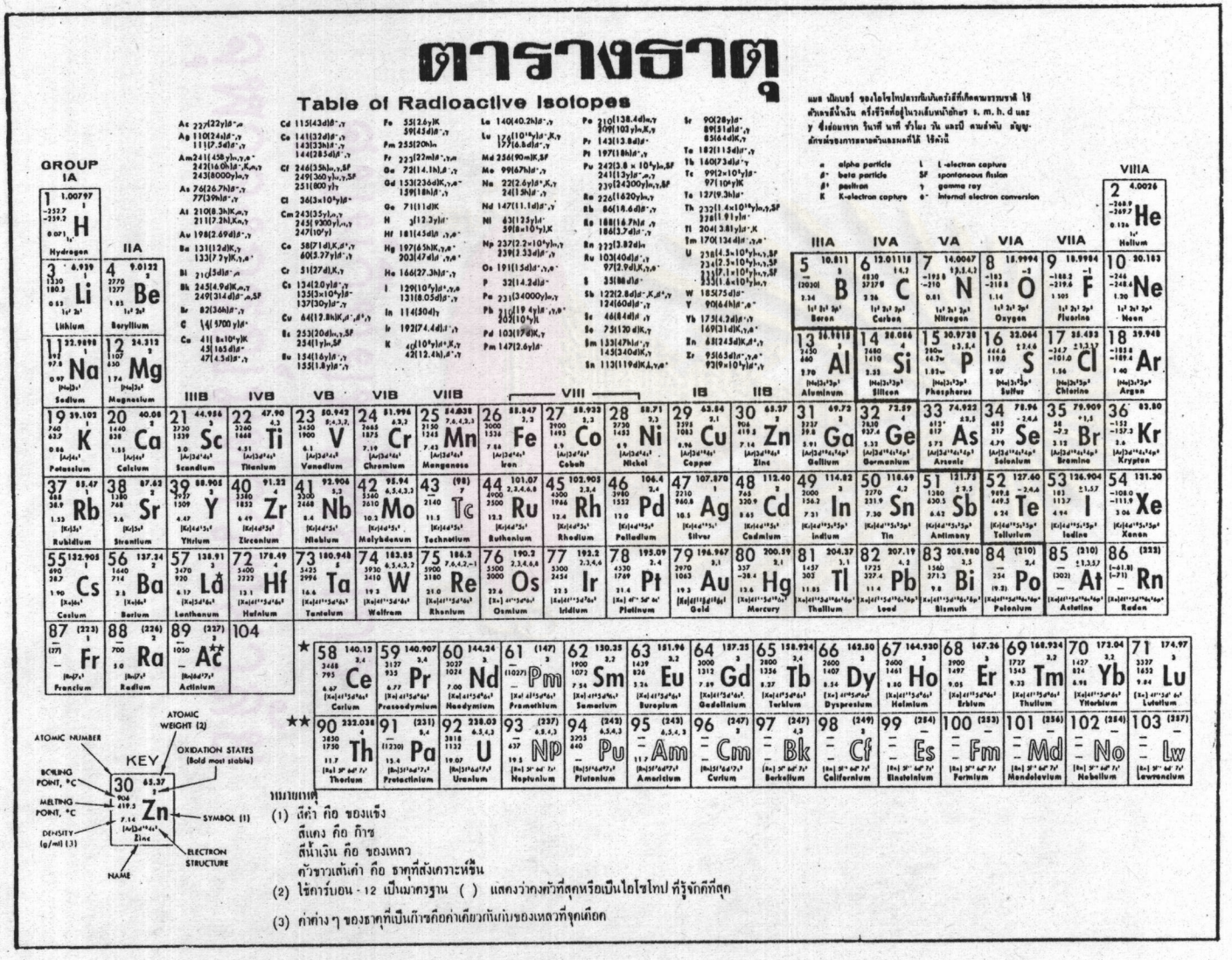
1. สารกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุเดี่ยว (monoelements) ได้แก่ ธาตุในหมู่ (group) IV ของตารางธาตุที่มีอิเลคตรอนเวเลนซ์ 4 ตัว เช่น คาร์บอน (C) ซิลิกอน (Si) เยอร์มาเนียม (Ge) ดีบุก (Sn)และตะกั่ว (Pb) ดังแสดงในตารางที่ 1.1 แต่ที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายได้แก่ เยอร์มาเนียมและซิลิกอน สารกึ่งตัวนำประเภทนี้จะยังคงมีพันธะเชิงสี่คือ แต่ละอะตอมจะจับคู่กับอะตอมที่อยู่ใกล้ที่สุด 4 อะตอม

2. สารกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุเดี่ยวสองชนิดเรียกสารประกอบคู่ (binary compounds) ซึ่งยังสามารถจำแนกย่อยออกเป็น 2 กลุ่มคือ

2.1 กลุ่ม II-VI เกิดจากการรวมตัวกันของธาตุหมู่ II ซึ่งมีอิเลคตรอนเวเลนซ์ 2 ตัวและธาตุในหมู่ VI ซึ่งมีอิเลคตรอนเวเลนซ์ 6 ตัว ได้แก่ CdS, CdTe, ZnSe และ ZnS เป็นต้น

2.2 กลุ่ม III-V เกิดจากการรวมตัวกันของธาตุหมู่ IIIซึ่งมีอิเลคตรอนเวเลนซ์ 3 ตัวและธาตุในหมู่ V ซึ่งมีอิเลคตรอนเวเลนซ์ 5 ตัว ได้แก่ GaAs, GaP และ InAs เป็นต้น

ตารางที่ 1.1 แสดงตารางธาตุของธาตุต่าง ๆ



หมายเหตุ

(1) สีดำ คือ ของแข็ง
สีแดง คือ ก๊าซ
สีน้ำเงิน คือ ของเหลว
ตัวขาวเส้นดำ คือ ธาตุที่สังเคราะห์ขึ้น

(2) ใช้คาร์บอน - 12 เป็นมาตรฐาน ( ) แสดงว่าคงตัวที่สุดหรือเป็นไอโซโทป ที่รู้จักดีที่สุด

(3) ค่าต่าง ๆ ของธาตุที่เป็นก๊าซคือค่าเดียวกันกับของเหลวที่จุดเดือด

3. สารกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุเดี่ยวสามชนิดเรียกว่าสารประกอบสาม (ternary compounds) สามารถแบ่งย่อยออกได้เป็นสองกลุ่มคือ

3.1 กลุ่ม $I-III-VI_2$ ได้จากการนำกลุ่ม II-VI มาขยายเป็น 2 เท่าของสูตรสารประกอบสอง นั่นคือขยายเป็น II_2-VI_2 แล้วแทนที่อะตอมของธาตุหมู่ II ทั้ง 2 อะตอมด้วยธาตุในหมู่ I และ III อย่างละอะตอม เช่น $AgGaTe_2$, $AgInSe_2$, $CuInS_2$ และ $CuInTe_2$ ฯลฯ

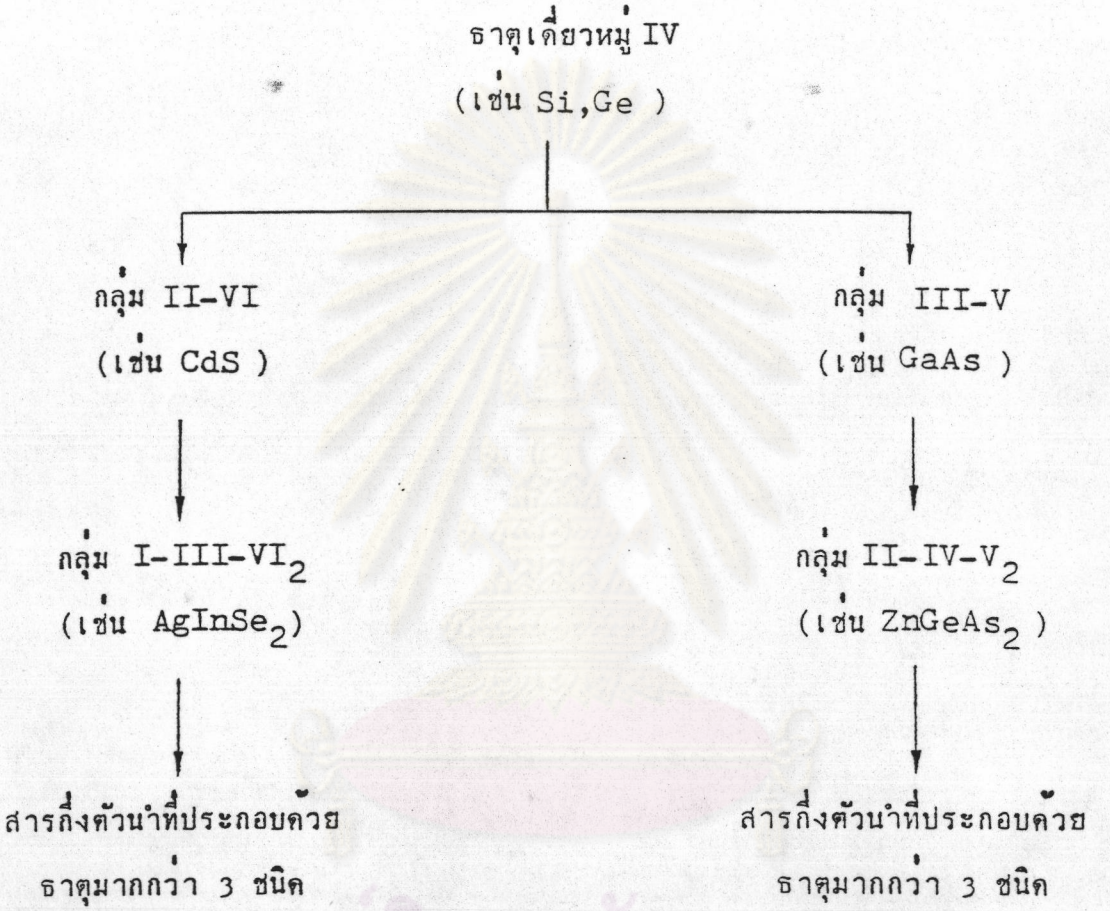
3.2 กลุ่ม $II-IV-V_2$ ได้จากการนำกลุ่ม III-V มาขยายเป็น 2 เท่าของสูตรสารประกอบสอง นั่นคือขยายเป็น III_2-V_2 แล้วแทนที่อะตอมของธาตุหมู่ III ทั้ง 2 อะตอมด้วยธาตุในหมู่ II และ IV อย่างละอะตอม เช่น $ZnGeAs_2$, $CdSnAs_2$ ฯลฯ

4. สารกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุมากกว่าสามชนิด สารกึ่งตัวนำประเภทนี้เกิดจากการนำสารกึ่งตัวนำในกลุ่ม $I-III-VI_2$ หรือ $II-IV-V_2$ มาทำเป็นโลหะผสม(alloy) ทำให้ได้สารกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุมากกว่าสามชนิดขึ้นไป ตัวอย่างคือ ถ้าเรานำธาตุในกลุ่ม $I-III-VI_2$ มาตัวหนึ่งสมมติว่าเป็น $CuInTe_2$ ถ้าแทนอะตอมของ Cu ด้วยอะตอมของธาตุในหมู่เดียวกัน เช่น Ag ที่สัดส่วนต่าง ๆ กันจะกลายเป็น $Cu_{1-x}Ag_xInTe_2$ เมื่อ x เป็นสัดส่วนของอะตอม (fractional atom) สารกึ่งตัวนำที่ได้จะเป็นสารกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุ 4 ชนิด (quaternary compounds) ในทำนองเดียวกันเราอาจแทนที่อะตอม In ด้วยอะตอมของ Ga ที่สัดส่วนต่าง ๆ กันกลายเป็น $Cu_{1-x}Ag_xIn_{1-y}Ga_yTe_2$ ซึ่งจะได้สารกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุ 5 ชนิด (pentanary compounds) โดยอาศัยหลักการอันเดียวกันเราอาจแทนที่อะตอม Te ด้วยอะตอมของ S ที่สัดส่วนต่าง ๆ กันกลายเป็น $Cu_{1-x}Ag_xIn_{1-y}Ga_yTe_{2(1-z)}S_2$ จะได้สารกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุ 6 ชนิด (hexanary compounds)

ถึงแม้ว่าสารกึ่งตัวนำจะแบ่งออกเป็นหลายประเภท แต่ก็ยังคงรักษาโครงสร้างของผลึกเป็นแบบพันธะเชิงสี่ แม้ว่าลักษณะหนึ่งหน่วยเซลล์ของผลึกจะแตกต่างกันไปก็ตาม แต่คงว่าทุกอะตอมจะมีอิเลคตรอนเวเลนซ์ทั้งหมด 4 คู่ หรืออาจกล่าวอีกนัยหนึ่งก็คือจะต้องสอดคล้องตามกฎที่ว่า

$$\frac{\text{ผลรวมของจำนวนอิเลคตรอนเวเลนซ์ของทุกอะตอม}}{\text{จำนวนอะตอมในสารประกอบตระกูลนั้น}} = 4 \quad \frac{\text{อิเลคตรอน}}{\text{ตำแหน่งอะตอม}}$$

สารกึ่งตัวนำประเภทต่าง ๆ ที่กล่าวมาแล้วข้างต้น สามารถเขียนแสดงได้ดังรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสารกึ่งตัวนำประเภทต่าง ๆ

ในปัจจุบันมีการศึกษาค้นคว้าเพื่อแสวงหาสารกึ่งตัวนำชนิดใหม่ เพื่อนำมาใช้ประดิษฐ์อุปกรณ์สารกึ่งตัวนำชนิดใหม่ที่มีประสิทธิภาพดีกว่าหรือแตกต่างไปจากเดิม แต่เนื่องจากสารกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุเดี่ยวและสารกึ่งตัวนำประเภทสารประกอบคู่ได้มีการศึกษาค้นคว้าจนทราบคุณสมบัติต่าง ๆ กันมานานแล้ว ในปัจจุบันจึงได้มุ่งความสนใจไปที่สารกึ่งตัวนำประเภทสารประกอบสามทั้งกลุ่ม $I-III-VI_2$ และกลุ่ม $II-IV-V_2$ ตลอดจนสารประกอบที่มากกว่าสาม ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างแบบ

ชาลโคไพไรท์ (chalcopyrite structure) ทั้งนี้เพราะข้อมูลต่าง ๆ ของสารประกอบสามบางตัวยังไม่มีการศึกษากันโดยละเอียด โดยเฉพาะทางด้านการหาโครงสร้างผลึก นอกจากนี้ยังพบอีกว่าสารประกอบสามสามารถนำมาพัฒนาอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำได้ เช่น เซลล์แสงอาทิตย์ (solar cell) แต่ก็มีปัญหาอยู่ที่ว่าสารประกอบสามมีลักษณะโครงสร้างบางอย่างที่แตกต่างไปจากสารประกอบคู่และทฤษฎีที่ใช้ในการศึกษาอธิบาย ก็อาศัยทฤษฎีของสารประกอบคู่มาประยุกต์ ลักษณะโครงสร้างที่สำคัญของสารประกอบสามที่แตกต่างไปจากสารประกอบคู่คือ ตำแหน่งอะตอมของธาตุหมู่ V และ VI ในสารประกอบสาม ซึ่งถือเป็นพวกไอออนลบหรือแอนไอออน (anion) นั้น มีการเลื่อนไปจากตำแหน่งที่ควรจะเป็นเมื่อเทียบกับสารประกอบคู่ การเลื่อนตำแหน่งของอะตอมไปจากตำแหน่งที่ควรจะเป็นนี้ เราเรียกว่า " การชจัดของไอออนลบ "(anion displacement) ถ้ากำหนดให้ u เป็นพารามิเตอร์ตำแหน่งของไอออนลบ (anion position parameter) ในกรณีของสารประกอบสามนั้น ถ้าตำแหน่งของไอออนลบไม่มีการเลื่อนไปเมื่อเทียบกับตำแหน่งอะตอมของสารประกอบคู่แล้ว จะได้ค่าของ $u = \frac{1}{4}$ แต่เนื่องจากมีการเลื่อนตำแหน่งไป ดังนั้นการชจัดของไอออนลบจะหาได้จาก $u - \frac{1}{4}$

ในการศึกษาวิจัยนี้ จะศึกษาสารประกอบสามในกลุ่ม $I\text{-}III\text{-}VI_2$ และที่สนใจคือ $AgGaTe_2$, $AgInSe_2$, $AgInTe_2$ และ $CuInTe_2$ โดยจะทำการศึกษาหาค่าคงที่แลตทิซ (lattice constants) และทำการปรับโครงสร้างของผลึกโดยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ เพื่อทำการหาค่าพารามิเตอร์ตำแหน่งของไอออนลบ (u) ทั้งนี้เพราะค่า u เป็นแฟกเตอร์(factor) ที่สำคัญตัวหนึ่ง เนื่องจากได้มีการเสนอทฤษฎีที่ใช้ในการคำนวณหาค่า u ดังจะได้กล่าวโดยละเอียดในบทที่ 2 แต่ผลที่ได้จากการคำนวณและการทดลองยังคงมีความแตกต่างกันอยู่ ถ้าได้มีการทดลองหาค่าของ u ก็จะทำให้ทราบตำแหน่งที่ถูกต้องของอะตอมในโครงสร้างผลึกและผลที่ได้จากการทดลอง ก็จะใช้ในการตรวจสอบความถูกต้องของทฤษฎีได้ด้วย เพราะถ้านักทฤษฎีมีข้อมูลที่ดี สามารถทำการปรับปรุงทฤษฎีที่ใช้จนแน่ใจว่ามีความถูกต้องหรือใกล้เคียงที่สุด เราก็สามารถใช้ทฤษฎีในการคำนวณหาค่า u ของสารต่าง ๆ ได้ โดยไม่ต้องเสียเวลาในการทดลอง ผลที่ตามมาอีกอย่างหนึ่งก็คือ เราสามารถที่จะควบคุมกระบวนการในการผลิตสารประกอบสาม ให้มีช่วงกว้างของ

แถบพลังงาน (energy band gap) ตามที่เราต้องการได้ เพราะค่าของ u - $\frac{1}{4}$ และช่วงกว้างของแถบพลังงานก็มีความสัมพันธ์กัน

ขอบเขตและขั้นตอนของการศึกษาวิจัย สามารถที่จะแบ่งออกเป็นขั้นตอนต่าง ๆ รายละเอียดและผลการทดลองของแต่ละขั้นตอนนั้น จะได้กล่าวเป็นตอน ๆ ไปดังต่อไปนี้

1. ทำการศึกษาเพื่อหาค่าคงที่แลตทิซของสารทั้งสี่ ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์โดยผลึกผงจากกล้องกีเนียร์ - เฮกก์ (Guinier-Hägg) โดยนำฟิล์มภาพถ่ายผลึกผงจากกล้องนี้ เข้าเครื่องอ่านฟิล์มที่ควบคุมด้วยคอมพิวเตอร์ที่เรียกว่า " ระบบฟิล์มสแกนเนอร์ " (film scanner system) เพื่อวัดข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ต้องการใช้ในการคำนวณออกมา แล้วนำไปคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซอย่างละเอียดด้วยโปรแกรม CELNE และปรับโครงสร้างของผลึกด้วยโปรแกรม UPALS โดยวิธีกำลังสองน้อยที่สุดเพื่อหาค่า u

2. ทำการศึกษาการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์โดยผลึกผงของสารทั้งสี่ ด้วยเครื่องดิฟแฟรกโตมิเตอร์ผลึกผง (powder diffractometer) แล้วนำข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่บันทึกได้จากเครื่อง นำไปคำนวณและปรับโครงสร้างของผลึกด้วยโปรแกรม UPALS เพื่อหาค่า u

3. นำผลึกของสารทั้งสี่มาทำการเลือกหาผลึกเดี่ยวด้วยการถ่ายภาพออสซิลเลชัน (oscillation photographing) โดยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ใช้กล้องไวซ์เซนเบอร์ก (Weissenberg camera) ผลึกเดี่ยวที่สามารถทำการเลือกได้เป็นของสาร $AgGaTe_2$ และ $AgInSe_2$ ส่วนสาร $AgInTe_2$ และ $CuInTe_2$ เลือกหาผลึกเดี่ยวแล้วไม่พบ จากนั้นจึงนำผลึกเดี่ยวที่หาได้ไปทำการศึกษาโดยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากกล้องไวซ์เซนเบอร์กอย่างละเอียด ด้วยการถ่ายภาพโดยวิธีออสซิลเลชัน , โรเตชันและไวซ์เซนเบอร์ก (oscillation, rotation and Weissenberg methods) ทำให้ทราบค่าคงที่แลตทิซโดยประมาณ ระบบผลึกและหมู่สมมาตรสามมิติ (space group) ของผลึก ส่วนการหาโครงสร้างของผลึกจะต้องทำการวัดค่าความเข้มของจุดสะท้อนของรังสีเอกซ์ ที่ปรากฏบนฟิล์มภาพถ่าย

ไวซ์เซนเบอร์กเทียบกับสเกลความเข้มมาตรฐาน(standard intensity scale) ที่สร้างขึ้น แล้วนำข้อมูลที่ได้ไปคำนวณหาโครงสร้างและปรับโครงสร้างโดยวิธีกำลังสองน้อยที่สุดด้วยโปรแกรม UPALS ซึ่งจะทำให้ทราบค่า u

4. เปรียบเทียบผลที่ได้จากการทดลองและที่คำนวณได้จากสูตรทางทฤษฎี ว่ามีผลใกล้เคียงหรือแตกต่างกันอย่างไร โดยจะกล่าวถึงทฤษฎีที่ใช้ในการคำนวณแต่พอสังเขปเท่านั้น แต่จะไม่ทำการศึกษาในรายละเอียดหรือวิเคราะห์ที่มาของสูตร เพราะอยู่นอกเหนือขอบเขตของการศึกษาวิจัยครั้งนี้

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย