



บทที่ 1

บทนำ

ความเป็นมา

สารกึ่งตัวนำ (semiconductor) จัดประเททเป็นสารที่มีคุณสมบัติต่างๆ ดังด่อไปนี้ ที่อุณหภูมิห้องสภาพต้านทานไฟฟ้า (electrical resistivity) มีค่าอยู่ในช่วง 10^{-3} - $10^6 \Omega\text{cm}$ สภาพน้ำไฟฟ้า (electrical conductivity) ขึ้นกับอุณหภูมิตั้งนี้ ที่ 0°K จะประพฤติตัวเป็น ฉนวน (insulator) เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นสภาพนำไฟฟ้าจะมีค่าสูงขึ้นด้วย แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นมากๆ สภาพน้ำไฟฟ้าจะกลับลดลง และสภาพนำไฟฟ้าจะขึ้นกับพลังงานแสงด้วย นอกจากนี้ยังมีลักษณะที่ สำคัญอีกอย่างหนึ่ง คือ เรายสามารถโดป (doped) ได้ กล่าวคือ เมื่อเติมสิ่งเจือปนเข้าไปจะทำ ให้สภาพนำไฟฟ้าเปลี่ยนไปได้ ถ้าพิจารณาแบบพลังงาน (energy band) จะพบว่าแบบห้าม (forbidden band) หรือที่นิยมเรียกว่า ช่องว่างแบบพลังงาน (band gap) แคบมาก เมื่อเทียบ กับฉนวน

สารกึ่งตัวนำที่เรา熟悉的กันมาซ้านานและได้รับการศึกษาจนถึงขั้นสามารถผลิตประยุกต์ใช้ เป็นอุปกรณ์กึ่งตัวนำกันอย่างแพร่หลายขณะนี้ ได้แก่ ซิลิกอน (Si) เยอร์มาเนียม (Ge) ทั้งสอง ตัวที่กล่าวมีเป็นธาตุในกลุ่ม IV ของตารางธาตุมีอิเล็กตรอนava เลนซ์ 4 อิเล็กตรอน พากนี้จัดเป็น สารกึ่งตัวนำธาตุเดียว (monoelements) ซึ่งผลึกกึ่งตัวนำมีลักษณะโครงสร้างพื้นฐาน เชิงลีบแบบ ไดโอมอนต์ (diamond lattice structure) ด้วยเหตุผลที่ว่าสารประกอบที่มีโครงสร้างคล้ายกับ โครงสร้างแบบไดโอมอนต์ของสารกึ่งตัวนำธาตุเดียว อาจจะมีคุณสมบัติทางพิสิกส์ที่คล้ายๆ กันได้ [1] จากความคิดดังกล่าวมีได้นำไปสู่การศึกษาสารประกอบธาตุคู่ (binary compounds) ของกลุ่ม III-V และ II-VI ตามลำดับ ซึ่งสารประกอบเหล่านี้ก็จะมี 4 อิเล็กตรอนava เลนซ์ต่ออะตอม เช่นกัน จากการศึกษาพบว่าสารประกอบพวกนี้มีโครงสร้างแบบชิงค์เบลนด์ (Zincblende structure) ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีความสัมพันธ์โดยตรงกับโครงสร้างแบบไดโอมอนต์ หรืออาจจะมีโครงสร้าง แบบเวอร์ทไชท์ (wurtzite structure) ก็ได้ นอกจากนี้ยังพบว่ามีคุณสมบัติทางพิสิกส์ที่คล้าย กับลักษณะของสารกึ่งตัวนำธาตุเดียว กล่าวคือ มีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำนั่นเอง สารประกอบกึ่งตัวนำ ตัวแรกที่ได้รับการศึกษาอย่างกว้างขวาง คือ อินเติมแอนด์ไนต์ (InSb) และต่อมาก็แกลเลียม- อาร์เซนิค (GaAs) แคดเมียมชลไฟฟ์ (CdS)

เริ่มจากสารประกอบกึ่งตัวนำธาตุคู่กลุ่ม III-V และ II-VI ถ้าเราขยายขนาดโมเลกุลออกเป็น 2 เท่า แล้วแทนที่ธาตุกลุ่ม III ของ $(III-V)_2$ ด้วยธาตุในกลุ่ม II และ IV แทนที่ธาตุในกลุ่ม II ของ $(II-VI)_2$ ด้วยธาตุในกลุ่ม I และ III จะได้สารประกอบกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุเดียวสามชนิด (ternary compounds) 2 กลุ่ม คือ กลุ่ม $II-IV-V_2$ และกลุ่ม $I-III-VI_2$ ตามลำดับ ซึ่งจะยังคงให้จำนวนอิเล็กตรอนว่าเลนซ์ 4 อิเล็กตรอนต่อหนึ่งอะตอม เช่นกัน สำหรับสารประกอบกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุเดียวสามชนิดที่ได้รับความสนใจนั้นจะ เป็นพากที่มีโครงสร้างแบบชาลโคไฟโรท (chalcopyrite structure) ตัวอย่างเช่น $ZnGeAs_2$ และ $CuGaS_2$

สารกึ่งตัวนำสามารถนำไปประยุกต์ใช้ทำอุปกรณ์ต่างๆ ได้เช่น ไดโอดกระเจียดแสงได้แดง (infrared light emitting diode), เลเซอร์, เครื่องบันทึกแสงได้แดง (infrared - detector), เซลล์แสงอาทิตย์ ฯลฯ โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่เรารู้สักและคุ้นเคยอย่างดีก็คือเซลล์แสงอาทิตย์ ซึ่งเป็นอุปกรณ์กึ่งตัวนำที่ใช้สำหรับเปลี่ยนรูปพลังงานแสง เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง เมื่อจากวิถีการณ์ทางด้านพลังงานที่เกิดขึ้น จึงทำให้หัวใจมนุษย์ที่ต้องการหาพลังงานที่ยั่งยืน ให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น เพื่อที่จะให้เป็นแหล่งผลิตพลังงานสำหรับใช้งานในอนาคตให้ได้อย่างจริงจัง

หลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์นั้นอาศัยการอุดกลืนพลังงานไฟด้วยสารกึ่งตัวนำ กระบวนการอุดกลืนพลังงานไฟด้วยแสงแบบหนึ่งที่เกิดขึ้นในสารกึ่งตัวนำคือ การกระตุ้น อิเล็กตรอนจากแผลบวามเลนซ์ไปยังแผลบน พร้อมกับมีอนุภาคไฮล (hole) เทลือตั้งไว้ในแผลบวามเลนซ์ อนุภาคทั้งคู่ที่เกิดขึ้นจะทำหน้าที่เป็นพาหะ (carrier) สำหรับนำกระแสไฟฟ้าต่อไป ถึงขั้นตอนนี้เราอาจสื่อได้ว่าได้มีการเปลี่ยนรูปพลังงานแสง เป็นพลังงานไฟฟ้าแล้ว ขั้นตอนต่อไปก็คือ การแยกอิเล็กตรอนและไฮลออกจากกันก่อนที่อนุภาคทั้งคู่จะรวมกัน (recombination) สุ่มภาวะเดิม การแยกอนุภาคทั้งคู่สามารถทำได้โดยการมีหัวต่อ (junction) แบบใดแบบหนึ่งในบริเวณใกล้เคียงกับบริเวณที่มีการอุดกลืนแสง สนามไฟฟ้าในบริเวณหัวต่อจะแยกอิเล็กตรอนและไฮลในทิศทางตรงกันข้าม ทำให้มีกระแสไฟฟ้าไหลในวงจรภายนอกต่อไป ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์จะมากหรือน้อยขึ้นอยู่ กับส่วนประกอบสองประการคือ

ประการแรก เกี่ยวกับคุณสมบัติทางพิสิกส์ของสารกึ่งตัวนำที่นำมาประดิษฐ์ เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ คุณสมบัติที่ว่านี้ก็คือ จะต้องสามารถอุดกลืนแสงอาทิตย์ได้เป็นประการแรก ก่อนที่จะต้องมีสักษณะโครงสร้างและช่องว่างแผลพลังงาน (band structure and band gap) ที่เหมาะสม จากการวิเคราะห์ของโลเฟอร์สกี [2] สารกึ่งตัวนำที่เหมาะสมสำหรับการประดิษฐ์เป็นเซลล์-

แสงอาทิตย์ จะต้องมีช่องว่างแบบพลังงานระหว่าง 1-2 eV และจะตีสูตรที่ 1.5 eV ขณะเดียวกันสักษณะแบบพลังงานแบบตรง (direct band gap) จะสามารถดูดกลืนแสงได้ดีกว่าแบบเมียง (indirect band gap) นอกจากนี้พาหะที่เกิดขึ้นจะต้องอยู่ได้นานพอด้วยช่วงเวลา (long life time) และเคลื่อนที่ได้ดี (high mobility)

ประการที่สอง สักษณะการออกแบบอุปกรณ์กึ่งตัวนำที่สามารถแยกพาหะทั้งคู่ออกจากกันได้ดี ความต้านทานภายในตัวนำ พร้อมกับความสามารถส่งพลังงานไฟฟ้าแก่ช่วงจราภัยนอกได้ดี

เชลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้กันแพร่หลายอยู่ขณะนี้ ประดิษฐ์ขึ้นจากสารกึ่งตัวนำที่ได้รับการศึกษาข้อมูลต่างๆ มาข้างนานแล้ว และมีข้อดี ข้อเสีย แตกต่างกันไป เช่น ชิลิกอนมีข้อได้เปรียบตรงที่ได้รับการศึกษาไว้ยามาข้านานจนกระทั่งเทคโนโลยีเกี่ยวกับธาตุนี้ได้พัฒนาจนเป็นอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ การออกแบบให้เป็นอุปกรณ์กึ่งตัวนำแบบใดแบบหนึ่งสามารถทำได้ง่ายกว่า ขณะเดียวกันก็มีข้อเสีย ตรงที่มีช่องว่างแบบพลังงาน 1.12 eV ซึ่งตัวไปเล็กน้อยและสักษณะแบบพลังงาน เป็นแบบเมียงทำให้การดูดกลืนแสงด้อยลง แกล เสี่ยม อาร์ เซอร์ไนด์ มีช่องว่างแบบพลังงาน 1.43 eV สักษณะแบบพลังงาน เป็นแบบตรง ทำให้สามารถดูดกลืนพลังงานแสงได้ดีกว่าแต่ราคาสูงกว่าชิลิกอนมาก แคต-เมียมชัลไฟฟ์ มีช่องว่างแบบพลังงาน 2.42 eV สักษณะแบบพลังงาน เป็นแบบตรง การดูดกลืนแสงด้อยกว่าทั้งสองชนิดที่กล่าว สรุปได้ว่าประสิทธิภาพของเชลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้กันอยู่ขณะนี้ยังไม่เป็นที่น่าพอใจ บางชนิดยังมีราคาแพงอยู่มากไม่คุ้มกับการลงทุน ดังนั้นจึงทำให้มีการศึกษาและวิจัยเพื่อที่จะพัฒนาประสิทธิภาพของ เชลล์แสงอาทิตย์ให้ดียิ่งขึ้น แนวทางการศึกษามีทั้งการวิจัยเพื่อหาสารกึ่งตัวนำอื่นๆ ที่มีคุณสมบัติที่เหนือกว่า สารกึ่งตัวนำพากหนึ่งที่ได้รับความสนใจและประสบความสำเร็จได้แก่ สารประกอบในกลุ่ม ชาลโคไฟไรท์ (chalcopyrite compounds) โดยเฉพาะกลุ่มที่มีสูตรเคมี I-II₂-VI₂ อีกแนวทางหนึ่งก็คือ การพัฒนารูปแบบของ เชลล์แสงอาทิตย์เพื่อให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น รูปแบบที่เป็นไปได้แบบหนึ่งก็คือ การนำสารกึ่งตัวนำชนิดหนึ่งประกอบกับสารกึ่งตัวนำอีกชนิดหนึ่ง วิธีการนี้ต้องเลือกใช้สารกึ่งตัวนำที่มีสักษณะและขนาดของช่องว่างแบบพลังงานที่เหมาะสมสมควรในการดูดกลืนพลังงานแสงอาทิตย์ พร้อมกันนั้นจะต้องมีขนาดของโครงสร้าง (crystal lattices) เหมาะสมกับสารกึ่งตัวนำอีกชนิดหนึ่งที่จะใช้ เป็นข้อต่อร่วมกัน เงื่อนไขลำทับอุปกรณ์กึ่งตัวนำรูปแบบนี้จึงต้องการสารกึ่งตัวนำสองชนิดที่มีขนาดของโครงสร้างที่เหมาะสมกัน แต่ขนาดของช่องว่างแบบพลังงานที่ต่างกัน ชนิดของสภาพน้ำไฟฟ้า (conductivity type) ที่ต่างกัน หรืออาจเหมือนกัน [3, 4] ตัวอย่าง เชลล์แสงอาทิตย์แบบนี้ได้จากการนำคิวปรัลซัลไฟต์ (Cu_2S) ประกอบกับแคดเมียมชัลไฟต์ [5] แต่ประสิทธิภาพยังต่ำอยู่ (9 %) เนื่องจากสารกึ่งตัวนำทั้งคู่นี้ยังไม่เหมาะสมกันทุกเงื่อนไขที่ต้องการ

จึงจำเป็นต้องมองหาสารกึ่งตัวนำที่มีความพอเหมาะกันให้มากที่สุด

ความสำคัญของปัจจัยที่ริสัย

จากความต้องการสารกึงตัวนำที่มีลักษณะตามเงื่อนไขดังกล่าว จึงจำเป็นต้องมีสารกึงตัวนำหลายๆ ชนิดที่ทราบรายละเอียดเกี่ยวกับโครงผลึก และลักษณะโครงสร้างแบบพลังงาน ตลอดจนขนาดของช่องว่างแบบพลังงาน เพื่อใช้เป็นข้อมูลในการเลือกหาสารกึงตัวนำที่เหมาะสม การขยาย�性จกรของสารกึงตัวนำให้กว้างขวางออกไปนั้น สามารถทำได้โดยการพิจารณาศึกษาโลหะผสมระหว่างสารประกอบกึงตัวนำในกลุ่มเดียวกัน [3] ซึ่งก็จะยังคงมีโครงสร้างแบบชาลโคไฟไว้อยู่ เมื่อทำการแปรเปลี่ยนอัตราส่วนผสมไป จะทำให้ขนาดของช่องว่างแบบพลังงานและขนาดของโครงผลึกแปรเปลี่ยนตามไปด้วย ทำให้ได้สารกึงตัวนำมายที่มีขนาดช่องว่างแบบพลังงานและโครงผลึกค่าต่างๆ ที่ต่อเนื่อง ซึ่งจะมีประโยชน์ในการเลือกใช้ประยุกต์สร้างอุปกรณ์กึงตัวนำต่างๆ ได้อย่างดี

การศึกษาโลหะผสมของสารประกอบกึงตัวนำนั้นได้มีการศึกษากันมาข้านานแล้ว โดยเริ่มตั้งแต่กลางปี ค.ศ.1950 ได้มีการศึกษาโลหะผสมของสารประกอบกลุ่ม III-V ชนิดของโลหะผสมที่ศึกษาเป็นโลหะผสมที่ประกอบด้วยธาตุเดียวสามชนิด (III-V ternary alloys) ซึ่งมีสูตรเคมี $D^{III} E^{V}_{(1-x)} F^V_X$ หรือ $D^{III}_{(1-x)} E^{III}_X F^V$ [6, 7] ต่อมาก็ได้มีการศึกษาโลหะผสมที่ประกอบด้วยธาตุเดียวสี่ชนิด (III-V quaternary alloys) ซึ่งมีสูตรเคมี $D^{III}_{(1-y)} E^{III}_Y F^V_{(1-x)} G^V_X$ ทำนองเดียวกันโลหะผสมของสารประกอบกลุ่ม II-VI ก็ได้รับการศึกษาเข่นเดียวกัน โลหะผสมที่ประกอบด้วยธาตุเดียวห้าชนิด (pentenary chalcopyrite alloys) ที่ได้รับความสนใจศึกษานั้น เป็นโลหะผสมของสารประกอบที่ประกอบด้วยธาตุเดียวสามชนิด โดยเฉพาะอย่างยิ่งของกลุ่ม I-III-VI₂ ตัวอย่างของโลหะผสมที่เคยได้รับการศึกษามาแล้ว เช่น $Cu_{(1-y)} Ag_y In S_{2(1-x)} Se_{2x}$ จุดประสงค์เพื่อที่จะเลือกหาสารกึงตัวนำที่เหมาะสมที่สุดที่จะนำไปประกอบกับแคดเมียมชัลไฟด์ที่มีอยู่แล้ว

สำหรับในการวิจัยครั้งนี้ เราเลือกศึกษาโลหะผสมของสารประกอบกึงตัวนำชาลโคไฟไว้ที่มีสูตรเคมี $Ag Ga_y In_{(1-y)} Te_{2(1-z)} Se_{2z}$ เมื่อกำหนดให้ y มีค่าคงที่ $y = 0.8$, เนื่องจากโลหะผสมกลุ่มนี้ยังคงได้รับความสนใจศึกษาน้อยมาก

แนวเหตุผลทฤษฎี

สารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม I-III-VI₂ จะมีสักษณะโครงสร้างแบบพลังงานเป็นแบบตรง [8]

ดังนั้นจึงทำให้โลหะผสมของสารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่มนี้ ซึ่งมีความสมพันธ์ทางโครงสร้างอย่างใกล้ชิด กับสารประกอบกึ่งตัวนำทั้งแบบมีสักษณะโครงสร้างแบบพลังงานเป็นแบบตรงด้วย โลหะผสมกึ่งตัวนำชั้นนำคือไไฟโรท์ $\text{Ag Ga}_{0.8} \text{In}_{0.2} \text{Te}_{2(1-Z)} \text{Se}_{2Z}$ ซึ่งมีด้านแบบมาจากสารกลุ่ม I-III-VI₂ ก็จะมีโครงสร้างแบบพลังงานเป็นแบบตรงเช่นกัน

สารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบพลังงานเป็นแบบตรงจะเป็นสารที่เราต้องการมาก เพราะว่าจะมีความสามารถในการอุดกสินแสงได้ดี โลหะผสมกึ่งตัวนำชั้นนำคือไไฟโรท์ $\text{Ag Ga}_{0.8} \text{In}_{0.2} \text{Te}_{2(1-Z)} \text{Se}_{2Z}$ นอกจากจะมีโครงสร้างแบบพลังงานเป็นแบบตรงแล้ว ยังพบว่าค่าคงที่ของโครงสร้างและช่องว่างแบบพลังงานจะแปรเปลี่ยนอย่างสมการกำลังสอง (parabolic variation) กับค่า Z ที่เปลี่ยนไป [9, 10] และมีแนวโน้มว่าความสามารถที่จะเตรียมสารตัวอย่างเพื่อการศึกษาครั้งนี้ได้ทุกสิ่งด้วยส่วนของโลหะผสม [11, 12] ก็ล่าวคือ เราสามารถเตรียมโลหะผสมขึ้นมาได้ทุกค่าของ Z ที่อยู่ในช่วงจาก 0 ถึง 1 ดังนั้นในการวิเคราะห์ค่าคงที่ที่ทราบรายละเอียดเกี่ยวกับข้อมูลของค่าคงที่ของโลหะผสม แหล่งที่มาของสารกึ่งตัวนำอีกหลายชนิด ซึ่งจะเป็นประโยชน์สำหรับการเลือกหาสารกึ่งตัวนำที่เหมาะสมยิ่งขึ้น

รดดุประสงค์ของการวิจัย

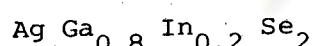
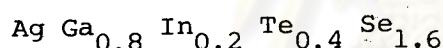
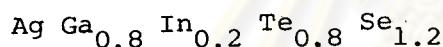
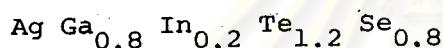
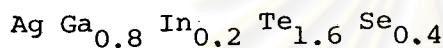
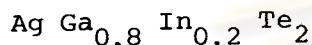
ในการศึกษาวิจัยโลหะผสมของสารประกอบกึ่งตัวนำชั้นนำคือไไฟโรท์ $\text{Ag Ga}_{0.8} \text{In}_{0.2} \text{Te}_{2(1-Z)} \text{Se}_{2Z}$ เราจะศึกษาคุณสมบัติทางโครงสร้างของโลหะผสมกึ่งตัวนำกลุ่มนี้ ซึ่งมีสักษณะโครงสร้างเป็นแบบเทตراجอนอล (tetragonal) $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ โดยจะทำการวัดหาค่า a และ c ซึ่งเป็นค่าคงที่ของโครงสร้างของโลหะผสมกึ่งตัวนำที่ยั่งยืนส่วนผสมต่างๆ ที่เตรียมขึ้นด้วยวิธีการเสียบเน้นรังสีเอ็กซ์ และจะศึกษาคุณสมบัติทางทัศนศาสตร์โดยทำการวัดทางนาดช่องว่างแบบพลังงานด้วยเทคนิควิธีการอุดกสินแสง

ปัญหาที่มักพบอยู่เสมอในการเตรียมสารตัวอย่างขึ้นมาศึกษา คือ เรื่องเวลาที่ใช้ในการเตรียม เพื่อให้ได้สารที่ต้องการ ปรากฏว่าต้องใช้เวลานานหลักเดือนบางชั้ตราช่วงส่วนผสมต้องใช้เวลานานมากซึ่งจะได้สารที่ต้องการ และอีกปัญหานึงก็คือ สารตัวอย่างที่เตรียมได้ซึ่งอยู่ในรูปผลึกพหุพันธ์ (polycrystalline) มักจะเปราะและแตกง่าย เอียดได้ง่าย ทำให้การศึกษาคุณสมบัติทางทัศนศาสตร์

ซึ่งต้องนิ่ำสารที่เตรียมได้มาติดเป็นแผ่นบางๆ เพื่อศึกษาการอุดกลืนแสงทำให้ล้ำบาก เพราะจะแตกและเสียดเสียก่อน ดังนั้นในการศึกษาวิจัยครั้งนี้จะศึกษาหาเทคนิคที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมสารด้วย

วิธีค้นคว้าและการวิจัย

1. เตรียมโลหะผสมของสารประกอบกึ่งตัวนำชั้นโคไฟร็อก $\text{Ag Ga}_{0.8} \text{In}_{0.2}$ $\text{Te}_{2(1-z)} \text{Se}_{2z}$ จากธาตุเดียวกันที่มีอยู่ในโลหะผสม Ag In Te Se โดยนำธาตุเหล่านี้มาหลอมรวมกันเป็นโลหะผสม กоличество z มีค่า $0.00, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80$ และ 1.00 ก็จะได้โลหะผสมกึ่งตัวนำ 6 ชนิด คือ



2. รัดค่าคงที่ของโครงสร้าง (a, c) ของโลหะผสมกึ่งตัวนำทั้ง 6 ชนิด ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

3. นำโลหะผสมกึ่งตัวนำที่ศึกษารัดค่าคงที่ของโครงสร้างแล้วนี้ ไปทำการวัดทางนาฬช่องว่างแคนพลังงาน ด้วยเทคนิควิธีการอุดกลืนแสง

4. นำข้อมูลในข้อ 2 และข้อ 3 มาสรุปเพื่อใช้เป็นข้อมูลในการพัฒนาอุปกรณ์กึ่งตัวนำต่างๆ และในการวิจัยประยุกต์ด้านอื่นๆ ต่อไป

ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

จากการศึกษาโลหะผสมกึ่งตัวนำ ทำให้ทราบเทคนิคในการเตรียมสาร วิธีค้นคว้าและการคัดเลือกสารมาสร้างอุปกรณ์กึ่งตัวนำ ตลอดจนยังเป็นการศึกษาทางวิชาการเพื่อพัฒนาทางด้านทฤษฎีอีกด้วย และยังเป็นแนวทางในการวิจัยขั้นสูงต่อไป