



บทที่ 1

บทนำ

### ความเป็นมา

งานวิจัยเกี่ยวกับสารกึ่งตัวนำได้รับการศึกษามาช้านานแล้วก่อนที่นักวิทยาศาสตร์จะรู้จักสารประเภทนี้เสียด้วยซ้ำไป ในปี ค.ศ. 1874 F. Braun และ A. S. Cluser<sup>1</sup> ได้วิจัยและประดิษฐ์ระบบการแปลงไฟฟ้ากระแสสลับเป็นกระแสตรงโดยใช้ผลึกของ PbS และ CuO นับเป็นอุปกรณ์กึ่งตัวนำชนิดแรกที่ได้รับการประดิษฐ์ขึ้นใช้งาน ในปี ค.ศ. 1883 Faraday<sup>1</sup> ได้ค้นพบว่าสัมประสิทธิ์อุณหภูมิของความต้านทาน (temperature coefficient of resistance) ของ AgS เป็นลบซึ่งเป็นคุณสมบัติที่สำคัญของสารกึ่งตัวนำ การศึกษาและวิจัยเกี่ยวกับสารกึ่งตัวนำในลักษณะที่เป็นระบบได้รับการพัฒนามาพร้อม ๆ กับการค้นพบทฤษฎีทางฟิสิกส์ยุคใหม่ เช่น ฟิสิกส์ควอนตัมและฟิสิกส์เชิงสถิติ เป็นต้น จนถึงขั้นที่สามารถพัฒนาสารกึ่งตัวนำให้ใช้งานได้ในที่สุดคือ Bardeen<sup>1</sup> ได้ประดิษฐ์ทรานซิสเตอร์ (transistor) ในปี ค.ศ. 1949

ธาตุซิลิกอน (Si) และเจอร์มาเนียม (Ge) ซึ่งเป็นธาตุในกลุ่ม IV ของตารางธาตุได้รับความสนใจและศึกษากันมากที่สุด ส่วนใหญ่แล้วสารกึ่งตัวนำทั้งสองชนิดนี้ใช้ประดิษฐ์อุปกรณ์กึ่งตัวนำที่ใช้ในปัจจุบัน ลักษณะที่สำคัญซึ่งทำให้ธาตุทั้งคู่มีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำก็คือผลึกของธาตุทั้งคู่มีโครงสร้างผลึกแบบเพชร (diamond structure)<sup>1</sup> และมีโครงสร้างพันธะเป็นแบบพันธะเชิงสี่ สารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม III - V มีโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ (zincblende structure)<sup>1</sup> ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีความสัมพันธ์โดยตรงกับโครงสร้างแบบเพชรดังกล่าวข้างต้น สารในกลุ่มนี้ส่วนใหญ่จึงเป็นสารกึ่งตัวนำ Blum , Goryunova และ Obukhov<sup>2</sup> ได้รายงานว่าเป็นสารกึ่งตัวนำ InSb และ GaAs เป็นสารกึ่งตัวนำ 2 ตัวแรกในกลุ่มนี้ที่ได้รับการศึกษาอย่างกว้างขวางในช่วงเวลาต่อมา Welker<sup>2</sup> เป็นคนแรกที่จัดสารประกอบกลุ่ม III - V ให้เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดใหม่ ในขณะที่เดียวกันก็มีการศึกษาสารประกอบ

กึ่งตัวนำกลุ่ม II - VI ซึ่งมีโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์หรือเวอร์ทไซต์ (wurtzite structure) เช่น ZnS และ CdS เป็นต้น ต่อมา Hahn , Goodman และ Douglas<sup>2</sup> ได้วิจัยสารกึ่งตัวนำชนิดใหม่ คือสารประกอบกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุ 3 ชนิด (ternary compounds) I-III-VI<sub>2</sub> และ II-IV-V<sub>2</sub> ซึ่งมีโครงสร้างคล้ายโครงสร้างแบบเพชร (diamond-like structure)<sup>1</sup> หรือที่เรียกว่าโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ (chalcopyrite structure) และมีโครงสร้างพันธะเป็นแบบพันธะเชิงสี่ นักวิจัยหลายคนได้เตรียมสารประกอบกึ่งตัวนำดังกล่าวมากกว่าสี่สิบชนิดการศึกษาและวิจัยคุณสมบัติทางฟิสิกส์ของสารหลายชนิดในกลุ่มนี้แสดงให้เห็นแนวโน้มที่จะสามารถพัฒนาขึ้นเพื่อการประยุกต์ต่อไป นอกจากนี้โลหะผสมของสารกึ่งตัวนำในกลุ่มเดียวกันซึ่งประกอบด้วยสารกึ่งตัวนำมากกว่าสองชนิดก็ได้รับการศึกษาทั้งในแง่วิชาการและแนวทางที่จะนำไปประยุกต์ต่อไปเช่น Chapman และผู้ร่วมงาน<sup>3</sup> ได้ศึกษาลักษณะของโครงสร้างผลึกและช่องว่างแถบพลังงานของโลหะผสมกึ่งตัวนำ  $(Cu_{1-x}Ag_x)In(Se_{1-z}S_z)_2$  John C. Woolley และผู้ร่วมงาน<sup>3</sup> ได้ศึกษาลักษณะของโครงสร้างผลึกและคุณสมบัติทางแสงของโลหะผสมกึ่งตัวนำ  $(Cu_{1-x}Ag_x)(Ga_{1-y}In_y)(Se_{1-z}Te_z)_2$  เป็นต้น

จะเห็นว่างานวิจัยทางด้านสารกึ่งตัวนำทั้งในแง่รายละเอียดของสารกึ่งตัวนำที่ได้รับการค้นพบมาแล้ว และการที่เสาะแสวงหาสารกึ่งตัวนำใหม่ ๆ เพื่อการใช้งานในอนาคต เป็นงานวิจัยที่ไม่มีที่สิ้นสุด งานวิจัยนี้ก็ เป็นส่วนหนึ่งของการเสาะแสวงหาสารกึ่งตัวนำใหม่ ซึ่งเป็นการขยายอาณาจักรของสารกึ่งตัวนำให้กว้างออกไปอีก

#### ความสำคัญของปัญหาที่ทำการวิจัย

สารกึ่งตัวนำที่เคยมีการศึกษามากแล้วมีประโยชน์มากสามารถนำไปสร้างอุปกรณ์กึ่งตัวนำหลายชนิด<sup>4</sup> เช่น ทรานซิสเตอร์, เซลล์แสงอาทิตย์, ไดโอดกระจายแสงใต้แดง (infrared light-emitting diodes), ไดโอดกระจายแสงที่มองเห็นได้ (visible light-emitting diodes), เครื่องบันทึกแสงใต้แดง (infrared detectors), ไดโอดเลเซอร์ (laser diodes) และอุปกรณ์ไมโครเวฟ (microwave devices) เป็นต้น ในปัจจุบันทั่วโลกกำลังตื่นตัวเรื่องพลังงานมาก โดยเฉพาะการแสวงหาพลังงานทดแทนเพื่อนำมาใช้ทดแทนพลังงานที่ใช้กันอยู่ตามปกติ พลังงานแสงอาทิตย์ก็เป็นพลังงานทดแทน

ชนิดหนึ่งในหลาย ๆ ชนิดของพลังงานที่มีอยู่ตามธรรมชาติ เป็นที่ทราบว่าประเทศไทยใช้พลังงานไฟฟ้าที่เปลี่ยนรูปมาจากน้ำมันปิโตรเลียมซึ่งต้องสั่งซื้อมาจากต่างประเทศเป็นมูลค่าสูงและราคาน้ำมันสูงขึ้นทุกปี ดังนั้นจึงต้องเสาะหาแหล่งพลังงานใหม่ซึ่งลงทุนน้อยกว่า เช่น พลังงานแสงอาทิตย์โดยใช้เซลล์แสงอาทิตย์เปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้า การพัฒนาสารกึ่งตัวนำเพื่อการประยุกต์ทางด้านนี้ที่ได้มีการศึกษากันมาก เช่น โลหะผสมกึ่งตัวนำ

$(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)\text{In}(\text{Se}_{1-z}\text{S}_z)_2$  ก็กำลังพัฒนาเพื่อการประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ โลหะผสมกึ่งตัวนำ  $\text{AgGaTe}_2(1-z)\text{Se}_{2z}$  (1) จากการคาดคะเนก่อนการวิจัยนี้และจากการศึกษาที่ผ่านมาก็เป็นสารที่มีแนวโน้มที่จะสามารถพัฒนาเป็นเซลล์แสงอาทิตย์หรืออุปกรณ์กึ่งตัวนำชนิดอื่นได้

#### แนวเหตุผลทฤษฎีที่สำคัญหรือสมมุติฐาน

สารกึ่งตัวนำที่เคยได้รับการศึกษาและนำมาพัฒนาเป็นอุปกรณ์กึ่งตัวนำก็มีจำนวนมากดังที่เคยกล่าวมาแล้ว ในการวิจัยนี้เป็นการศึกษาโลหะผสมกึ่งตัวนำ  $\text{AgGaTe}_2(1-z)\text{Se}_{2z}$  ซึ่งยังได้รับการศึกษาน้อยและคิดว่ามีแนวโน้มที่จะนำไปพัฒนาอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำได้ ในการคัดเลือกสารกึ่งตัวนำมาสร้างอุปกรณ์กึ่งตัวนำนั้นต้องทราบคุณสมบัติทางฟิสิกส์ เช่น ค่าคงที่ของโครงผลึกและช่องว่างแถบพลังงาน เป็นต้น<sup>4</sup> ค่าคงที่ของโครงผลึกเป็นข้อมูลในการคัดเลือกสาร 2 ชนิดมาเชื่อมต่อกันจนกลายเป็นอุปกรณ์กึ่งตัวนำได้ ส่วนช่องว่างแถบพลังงานมีส่วนทำให้ประสิทธิภาพของอุปกรณ์กึ่งตัวนำมีค่าน้อยได้ จากเหตุผล 2 ประการดังกล่าวจึงต้องศึกษาค่าคงที่ของโครงผลึกและช่องว่างแถบพลังงานสำหรับการวิจัยนี้

เซลล์แสงอาทิตย์ก็เป็นอุปกรณ์กึ่งตัวนำชนิดหนึ่งที่ได้รับการศึกษามาแล้วและพบว่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์จะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบต่างๆ ด้วยดังนี้คือ<sup>4</sup>

1. ประสิทธิภาพของเซลล์นี้จะมากเมื่อช่องว่างของแถบพลังงานมีค่าอยู่ระหว่าง 1 ถึง 2 eV และจากวิเคราะห์ของ Loferski<sup>4</sup> พบว่าเซลล์นี้จะมีประสิทธิภาพสูงสุดเมื่อช่องว่างของแถบพลังงานมีค่าประมาณ 1.5 eV
2. ลักษณะของโครงสร้างแถบพลังงานแบบตรงจึงจะดูดกลืนแสงได้ดีกว่าแบบเฉียง
3. การที่นำสาร 2 ชนิดมาต่อกันจนกระทั่งเกิดรอยต่อขึ้นจะต้องมีค่าคงที่ของโครงผลึกเหมาะสมกัน



4. พาทะที่เกิดขึ้นจะต้องอยู่ได้นานพอ เคลื่อนที่ได้ดีและสภาพนำไฟฟ้ามีค่าสูง

5. ความสามารถในการแยกพาหะทั้งคู่ออกจากกันได้ดีและลักษณะการออกแบบ

วงจรจะต้องสามารถส่งพลังงานไฟฟ้าให้แก่วงจรภายนอกได้ดี

สารกึ่งตัวนำที่เคยนำมาสร้างเป็นเซลล์นี้แล้ว ได้แก่ Si, GaAs,  $Ga_{1-x}Al_xAs/GaAs$   $Cu_2S/CdS$  และ  $p-CuInSe_2/n-CdS$  เป็นต้น ซึ่งองค์ประกอบดังกล่าวจะเป็นแนวทางในการวิจัยครั้งนี้ โลหะผสมกึ่งตัวนำ  $AgGaTe_{2(1-z)}Se_{2z}$  ที่ได้รับการวิจัยนี้คาดว่ามีความเป็นไปได้ที่จะพัฒนาอุปกรณ์กึ่งตัวนำได้บ้าง ในการวิจัยนี้ต้องการเตรียมโลหะผสมกึ่งตัวนำกลุ่มนี้ที่ สัดส่วนอะตอม (z) ต่าง ๆ กันขึ้นมาแล้วหาค่าคงที่ของโครงสร้างผลึกและช่องว่างแถบพลังงานของสารที่มีสัดส่วนอะตอม (z) ค่าต่าง ๆ ทั่วไปให้สามารถคัดเลือกค่าคงที่ของโครงสร้างผลึกและช่องว่างแถบพลังงานที่เหมาะสมมาพัฒนาอุปกรณ์กึ่งตัวนำต่าง ๆ ได้

#### วัตถุประสงค์ของการวิจัย

เนื่องจากความต้องการให้อุปกรณ์สารกึ่งตัวนำมีประสิทธิภาพสูงขึ้น ดังนั้นสำหรับการวิจัยครั้งนี้จึงได้คัดเลือกโลหะผสมกึ่งตัวนำ  $AgGaTe_{2(1-z)}Se_{2z}$  ข้อดีของสารกลุ่มนี้คือมีช่องว่างของแถบพลังงานอยู่ในย่านอินฟราเรด (1 ถึง 2 eV) ซึ่งคิดว่าสามารถตอบสนองต่อแสงอาทิตย์ได้ดีและอีกประการหนึ่งก็คือมีโครงสร้างแถบพลังงานเป็นแบบตรง ดังนั้นจึงคิดว่าโลหะผสมกึ่งตัวนำกลุ่มนี้น่าสนใจมาก ในการวิจัยนี้จะศึกษาเฉพาะค่าคงที่ของโครงสร้างผลึกและช่องว่างแถบพลังงานเท่านั้น

#### วิธีดำเนินการวิจัย

1. นำธาตุ Ag, Ga, Te และ Se มาเตรียมเป็นโลหะผสมกึ่งตัวนำ

$AgGaTe_{2(1-z)}Se_{2z}$

2. นำโลหะผสมกึ่งตัวนำที่เตรียมได้มาศึกษาด้วยรังสีเอกซ์เพื่อหาค่าคงที่ของโครงสร้างผลึก

3. นำโลหะผสมกึ่งตัวนำที่ผ่านการศึกษาค่าคงที่ด้วยรังสีเอกซ์แล้วมาศึกษาคุณสมบัติการดูดกลืน

แสง เพื่อหาช่องว่างของแถบพลังงาน

4. นำข้อมูลในข้อ 2 และข้อ 3 มาสรุปเป็นเงื่อนไขที่เหมาะสม เพื่อใช้เป็น  
ประโยชน์ในการพัฒนาอุปกรณ์กึ่งตัวนำต่าง ๆ และในการวิจัยประยุกต์อื่น ๆ ต่อไป

#### ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

จากการศึกษาโลหะผสมกึ่งตัวนำทำให้ทราบเทคนิคในการเตรียมสาร, วิธีหาค่า  
คงที่ของโครงผลึกและช่องว่างแถบพลังงาน นอกจากนั้นผลที่ได้จากการศึกษาสามารถนำไป  
ใช้เป็นข้อมูลในการคัดเลือกสารมาสร้างอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำตลอดจนยังเป็นการศึกษาทางวิชา  
การ เพื่อพัฒนาทางด้านทฤษฎีอีกด้วยและยังเป็นแนวทางในการวิจัยขั้นสูงต่อไป