บทที่ 1

บทนำ

สารกึ่งตัวนำ นอกจากที่เป็นธาตุบริสุทธิ์ในหมู่ IV เช่น Si และ Ge แล้ว ยังมีสารประกอบอีกเป็นจำนวนมากที่มีสมบัติเหมาะสมสำหรับใช้ทำอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำ โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารประกอบที่มีโครงผลึกที่เกิดจากพันธะสี่หน้า (tetrahedral bond) เช่นสารประกอบกลุ่ม III-V และกลุ่ม II-VI สารประกอบกลุ่ม II-VI ได้รับความสนใจศึกษาและพัฒนาทั้งทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีมานานแล้ว ทั้งนี้เพราะสารประกอบกลุ่มนี้มีสมบัติการเรืองแสง (phosphor) ที่มีประสิทธิภาพสูง, สามารถทำให้เรืองแสงได้สีต่าง ๆ, มีช่วงเวลาของการลดการส่องสว่าง (luminescence decay time) ที่เหมาะสม และมีเสถียรภาพดีในสภาวะที่สารถูกกระตุ้น ดังนั้นจึงได้มีการประยุกต์ใช้สารนี้ในเชิงพาณิชย์ประดิษฐ์เป็นฉากเรืองแสงในหลอดรังสีแคโทด (cathode ray tube) ของจอเรดาร์และจอโทรทัศน์ และใช้ในหลอดไฟส่องสว่างเชิงไฟฟ้า (electroluminescent lamp)

เริ่มแรกความเข้าใจเกี่ยวกับโครงสร้างของสารประกอบกลุ่ม II-VI ได้มาจากการศึกษาสมบัติของสารในสภาพผง การปลูกผลึกของสารประกอบกลุ่มนี้ไม่สามารถเลียนแบบขบวนการปลูกผลึกของธาตุ เช่น Si ได้ เพราะในการปลูกผลึกสารประกอบระดับขั้นความเสรี (degree of freedom) จะเพิ่มขึ้น จำเป็นต้องควบคุมอัตราส่วนของสารให้ได้ตามปริมาณสัมพันธ์ (stoichiometry) อีกทั้งสารประกอบกลุ่ม II-VI นี้ยังมีจุดหลอมเหลวและความดันไอสูงมาก จึงยิ่งทำให้ยากต่อการปลูกผลึกจากสภาวะหลอมเหลว จนกระทั่งได้มีการปลูกผลึก CdS จากสภาวะไอที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลวได้ [1] จึงได้มีการพัฒนานำเอาวิธีการปลูกผลึกนี้ไปใช้ปลูกผลึกสารอื่นในกลุ่ม II-VI การศึกษาสมบัติของสารประกอบกลุ่ม II-VI นี้จึงได้หันมาศึกษาสารในสภาพที่เป็นผลึกซึ่งทำให้สามารถเข้าใจโครงสร้างและสมบัติอื่น ๆ ได้ดีขึ้น แต่จนถึงปัจจุบันขนาดของผลึกที่ปลูกได้ยังคงมีขนาดเล็กเมื่อเทียบกับผลึกของธาตุบริสุทธิ์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารประกอบกลุ่ม II-VI ประกอบด้วยธาตุในหมู่ II (Zn, Cd, Hg) กับธาตุในหมู่ VI (S, Se, Te) ของตารางพิริออดิก อันได้แก่ ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe,

HgS, HgSe และ HgTe พันธะของสารประกอบกลุ่มนี้มีสมบัติอยู่ระหว่างพันธะเชิงไอออน (ionic bond) ในฉนวนกลุ่ม I-VII กับพันธะโคเวเลนต์ (covalent bond) ในธาตุกึ่งตัวนำหมู่ IV จึงทำให้สารกลุ่ม II-VI นี้มีช่องว่างแถบพลังงานกว้างมีค่าอยู่ระหว่างช่องว่างแถบพลังงานของฉนวนกับธาตุกึ่งตัวนำ (ยกเว้นสารประกอบของ Hg จะมีช่องว่างแถบพลังงานแคบมากจนเป็นสารกึ่งโลหะซึ่งเป็นผลจากอันตรกิริยาสปิน-ออร์บิท (spin-orbit) ในอะตอมของธาตุหนัก) ด้วยเหตุที่สารกลุ่มนี้มีช่องว่างแถบพลังงานกว้างและเป็นแถบพลังงานแบบตรงนี้เอง ทำให้สารกลุ่ม II-VI นี้ได้รับความสนใจศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเชิงแสง (electro-optic) ตัวอย่างเช่นปรากฏการณ์การส่องสว่างเชิงไฟฟ้าที่เกิดจากการกระตุ้นของพาหะข้างมากและที่เกิดจากการฉีด (injection) ของพาหะข้างน้อย และปรากฏการณ์โฟโตวอลเทอิก (photo-voltatic) แต่อย่างไรก็ตามยังมีบางเรื่องเกี่ยวกับสารประกอบกลุ่ม II-VI ที่ยังไม่เข้าใจแน่ชัด เช่นข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างของศูนย์กลางการส่องสว่างและผลของโครงสร้างนี้กับแลตทิซ (lattice), สมบัติการขนส่ง (transport property) ของสารประกอบกึ่งตัวนำชนิด p, ปรากฏการณ์นำไฟฟ้าเชิงแสง (photoconductivity) และการควบคุมการแทรป (trap) อิเล็กตรอน, ข้อมูลโครงสร้างแถบพลังงานบริเวณที่ไกลจากศูนย์กลางของบริลลันโซน (brillouin zone) และค่าปริมาณทางอุณหพลวัต (thermodynamic) ต่าง ๆ เช่น อัตราการแพร่ และอัตราการละลายของสารที่ใช้โดป

ZnSe เป็นหนึ่งในสารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม II-VI ที่มีสมบัติเด่นในทางไฟฟ้าเชิงแสง ที่อุณหภูมิห้องช่องว่างแถบพลังงานมีขนาดเป็น 2.67 eV [2] ZnSe จึงได้รับความสนใจเป็นอย่างมากที่จะประดิษฐ์เป็นไดโอดเปล่งแสงจนถึงเลเซอร์ไดโอดที่ปล่อยแสงสีน้ำเงิน [3] ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการปลูกผลึกและศึกษาคุณสมบัติบ่งชี้ของผลึก ZnSe ซึ่งนอกจากจะได้ทราบเทคนิคการปลูกผลึกและสมบัติบ่งชี้ของผลึก ZnSe แล้ว ยังเป็นพื้นฐานต่อการพัฒนาเทคนิคและความรู้เกี่ยวกับสารกึ่งตัวนำอื่นในกลุ่ม II-VI และสามารถนำผลึก ZnSe ไปประยุกต์ใช้งานได้ต่อไป

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การดำเนินการวิจัยได้เริ่มจาก 1) พัฒนาระบบและวิธีการปลูกผลึก ZnSe จากสภาวะไอที่อุณหภูมิ 1100-1250 °C ในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน โดยได้ดัดแปลงจากเทคนิคการปลูกผลึกจากสภาวะไอของ Piper และ Polish [4] เปรียบเทียบผลึกที่ปลูกได้จากการใช้สารตั้งต้นที่สังเคราะห์ขึ้นเองจากธาตุ Zn และ Se กับสารประกอบ ZnSe สำเร็จ เปรียบเทียบการปลูกผลึกที่อุณหภูมิและจากการปลูกผลึกด้วยเทคนิคต่างๆ 2) ศึกษาโครงสร้างและตัดผลึกให้ได้

หน้าผลึกที่มีระนาบผลึกตามต้องการ ด้วยการถ่ายภาพรังสีเอกซ์แบบผงและแบบสะท้อนกลับ 3) ศึกษาสมบัติบ่งชี้เชิงไฟฟ้าของผลึก ZnSe ที่ปลูกได้ และวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าซึ่งมีค่ามากด้วยเทคนิคไมโครเวฟ 4) ลดสภาพต้านทานไฟฟ้าและโดปผลึกให้ได้ทั้งชนิด n และ p 5) ทำจุดสัมผัสโอห์มมิก (ohmic contact) และวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่าง ๆ เพื่อหาพลังงานไอออไนซ์ของระดับพลังงานสิ่งเจือปน 6) ทำรอยต่อโลหะ-สารกึ่งตัวนำ (MS) หรือโลหะ-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำ (MIS) เพื่อหาความเข้มข้นพาหะจากการวัดสมบัติบ่งชี้ความจุ-ความต่างศักย์ (C-V) และ 7) ศึกษาโครงสร้างแถบพลังงานของผลึก ZnSe ด้วยการวัดการดูดกลืนแสง ในช่วงพลังงานโฟตอนที่ต่ำกว่าและที่ขอบการดูดกลืนหลักมูล (fundamental absorption edge)

ในวิทยานิพนธ์รายงานการวิจัยได้แบ่งเนื้อหาการวิจัยออกเป็น 4 ส่วน (เขียนใน 4 บท) โดยในแต่ละบทจะประกอบด้วยแนวความคิดหรือทฤษฎีพื้นฐาน, รวบรวมงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง, การดำเนินการทดลองและวิเคราะห์ผลในแต่ละส่วน ในส่วนของการทดลองและวิเคราะห์ผลของแต่ละบทได้เปรียบเทียบและนำผลการทดลองไปใช้อธิบายร่วมกับผลการทดลองของผู้อื่นที่ได้มีรายงานไว้ ดังนั้นเพื่อให้ผลการทดลองที่ได้จากงานวิจัยนี้ให้แยกออกจากงานวิจัยของผู้อื่นในรูปผลการทดลองของผู้อื่นจึงได้มีการอ้างถึงไว้ที่คำอธิบายรูปด้วย โดยในบทที่ 2 จะได้กล่าวถึงวิธีการและทฤษฎีการปลูกผลึกจากสภาวะไอเป็นพื้นฐานก่อน แล้วจึงกล่าวถึงวิธีการปลูกผลึก ZnSe และลักษณะผลึกที่ปลูกได้ในงานวิจัยนี้ หลักการและวิธีการหาโครงสร้างผลึกและหน้าผลึกจะได้กล่าวไว้ในบทที่ 3 ในบทที่ 4 จะกล่าวถึงสมบัติบ่งชี้เชิงไฟฟ้าของผลึก ZnSe ซึ่งจะได้รวมหลักการและการศึกษาผลึก ZnSe ที่ปลูกได้ (ที่มีสภาพต้านทานไฟฟ้าสูง), การลดสภาพต้านทานไฟฟ้าผลึก ZnSe, การทำจุดสัมผัสโอห์มมิกและรอยต่อ MS (และ MIS), การวัดสภาพต้านทานและความเข้มข้นของพาหะของผลึก ZnSe ที่ลดสภาพต้านทานไฟฟ้าแล้ว และในบทที่ 5 จะเป็นเรื่องสมบัติบ่งชี้เชิงแสงของผลึก ZnSe จะได้กล่าวถึงทฤษฎีและการวัดการดูดกลืนแสง ซึ่งจะสัมพันธ์กับโครงสร้างแถบพลังงาน สรุปและวิจารณ์ผลการทดลองรวมทั้งข้อเสนอแนะในงานวิจัยขั้นต่อไปจะได้กล่าวไว้ในบทที่ 6

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย