

บทที่ 2

สารกึ่งตัวนำ

เป็นที่ทราบกันแล้วว่าที่อุณหภูมิห้อง (room temperature) สารโดยทั่วไปจะมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (ρ) อยู่ในช่วง $10^{-6} - 10^{12}$ $\Omega\text{-cm}$. จากสมบัติดังกล่าว เราสามารถที่จะจำแนกประเภทของสารเรียงลำดับตามค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจากน้อยไปหามากได้ดังนี้คือ โลหะซึ่งเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี กึ่งโลหะ สารกึ่งตัวนำ และฉนวน ซึ่งเป็นตัวนำไฟฟ้าที่เลว เฉพาะสารกึ่งตัวนำมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าอยู่ในช่วง $10^{-3} - 10^6$ $\Omega\text{-cm}$. และมีสมบัติแตกต่างจากสารประเภทอื่นทั้งหมดดังนี้คือ

1. มีสัมประสิทธิ์การเปลี่ยนความต้านทานตามอุณหภูมิเป็นลบ (negative temperature coefficient of resistance) กล่าวคือเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ความต้านทานจะต่ำลง
2. มีสมบัติเกี่ยวกับการเปลี่ยนกระแสไฟฟ้าสลับให้เป็นกระแสตรง (rectifying effects)
3. สามารถตอบสนองต่อแสง กล่าวคือ เมื่อมีแสงตกกระทบสารกึ่งตัวนำจะมีแรงเคลื่อนไฟฟ้า (photovoltage) เกิดขึ้นและความต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงได้
4. ให้อำนาจไฟฟ้าเนื่องจากความร้อนมีค่าสูง (high thermoelectric power)
5. สามารถโคปโคปทำให้ความต้านทานเปลี่ยนไป

สมบัติเหล่านี้สามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎีแถบพลังงาน สำหรับสารกึ่งตัวนำที่เป็นผลึก อะตอมของสารจะเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบทำให้สนามศักย์ของอะตอมในผลึกมีลักษณะเป็นคาบ (periodic potential) พฤติกรรมของอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่อยู่ในผลึกที่มีสนามศักย์ดังกล่าว อธิบายได้ด้วยกลศาสตร์ควอนตัมโดยใช้ทฤษฎีของบลอค (Bloch's theorem) (8) จากแบบจำลองง่าย ๆ ของโครนิกและเพนนี่ (Kronig and Penny model) แสดงให้เห็นถึงการเกิดแถบพลังงานโดยที่

อิเล็กตรอนทั้งหมดในผลึกจะมีระดับพลังงานอยู่ในแถบพลังงานและมีช่องว่างแถบพลังงานเกิดขึ้นซึ่งอิเล็กตรอนไม่สามารถมีค่าพลังงานอยู่ในช่วงนี้ได้ พหุขั้วแถบพลังงานจึงมีความสำคัญต่อการเข้าใจสมบัติของสารกึ่งตัวนำ กล่าวคืออิเล็กตรอนของสารกึ่งตัวนำจะมีโครงสร้างแถบพลังงานในลักษณะที่มีอิเล็กตรอนอยู่เต็มแถบ พลังงานสลับกับช่องว่างแถบพลังงานและแถบเต็มสุดท้ายชั้นบนสุด เรียกว่า แถบวาเลนซ์ (Valence band) จะมีช่องว่างแถบพลังงานขนาดไม่เกิน 3 eV คั่นไว้ระหว่างแถบนี้และแถบถัดไปซึ่งว่างเราเรียกว่าแถบนำ (Conduction band)

สารที่มีลักษณะแถบพลังงานดังกล่าวนี้มีอยู่เป็นจำนวนมาก ทั้งที่เป็นธาตุเดี่ยว และเป็นสารประกอบชนิดเป็นผลึกและอสัณฐาน (amorphous) เป็นสสารประกอบอนินทรีย์ (inorganic compounds) และเป็นสารประกอบอินทรีย์ (organic compounds) รวมถึงสารที่มนุษย์ประดิษฐ์ขึ้น และผลึกแรกที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ กลุ่มสารกึ่งตัวนำที่ได้รับการศึกษาและการพัฒนาเพื่อใช้งานมากที่สุดได้แก่กลุ่มที่อาจเรียกรวมกันว่า กลุ่มที่มีโครงสร้างคล้ายเพชร (Diamondlike structure) ซึ่งมีสมบัติรวมที่คล้ายกันหลายประการและเป็นกลุ่มที่จะได้แจกแจงรายละเอียดในลำดับต่อไป

2.1 ชนิดของสารกึ่งตัวนำ

การจำแนกชนิดของสารกึ่งตัวนำในที่นี้จะรวบรวมเฉพาะสารกึ่งตัวนำในกลุ่มที่มีโครงสร้างคล้ายเพชร สารกึ่งตัวนำในกลุ่มนี้มีโครงสร้างผลึกที่คล้ายกันทั้งนี้เกิดจากการจับกันของอะตอมซึ่งเป็นพันธะสี่หน้า (Tetrahedral bond) ผลึกกึ่งตัวนำอาจจะประกอบไปด้วยธาตุเดี่ยวหรือเป็นสารประกอบที่เกิดจากธาตุหลายชนิดก็ได้ ซึ่งอาจแยกเป็นประเภทต่าง ๆ ได้ดังนี้

2.1.1 ผลึกกึ่งตัวนำของธาตุเดี่ยว

ธาตุกึ่งตัวนำประเภทนี้คือธาตุในกลุ่ม IV ของตารางธาตุ โดยเฉพาะ Si และ Ge ใช้ทำอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำกันอย่างแพร่หลาย สำหรับเพชรซึ่งเป็นอันธรูปของธาตุคาร์บอนในกลุ่มเดียวกันนี้ถูกจัดให้เป็นฉนวนเนื่องจากที่อุณหภูมิห้องช่องว่างแถบพลังงานมีขนาดกว้างมากถึง 5.0 eV ในขณะที่ตกอยู่ในสภาวะที่เรียกว่า α -Sn

ยังไม่สามารถกำหนดให้แน่นอนได้ว่าเป็นสารกึ่งโลหะ (semimetal) หรือสารกึ่งตัวนำ เนื่องจากช่องว่างแถบพลังงานมีขนาดแคบมาก ที่อุณหภูมิห้องจะแสดงสมบัติของสารกึ่งโลหะ สำหรับที่อุณหภูมิต่ำการศึกษาสมบัติยังไม่ชัดเจนมากนัก แต่คาดว่าจะแสดงสมบัติของสารกึ่งตัวนำ

2.1.2 ผลึกกึ่งตัวนำของสารประกอบเชิงคู่ (binary compounds)

ผลึกกึ่งตัวนำประเภทที่สำคัญอาจแยกออกได้เป็น 2 กลุ่มคือ

2.1.2.1 กลุ่ม II-VI เป็นสารประกอบกึ่งตัวนำที่ได้จากการรวมกันของธาตุกลุ่ม II ซึ่งมีอิเล็กตรอนวาเลนซ์สองตัวกับธาตุในกลุ่ม VI ซึ่งมีอิเล็กตรอนวาเลนซ์หกตัว ได้แก่ ZnS, ZnSe, CdS, CdSe, ZnTe, CdTe

2.1.2.2 กลุ่ม III-V เป็นสารประกอบกึ่งตัวนำที่ได้จากการรวมกันของธาตุกลุ่ม III กับธาตุในกลุ่ม V ได้แก่ AlP, AlAs, GaP, GaAs, InP, ZnAs, InSb

2.1.3 ผลึกกึ่งตัวนำของสารประกอบเชิงสาม (ternary compounds)

ผลึกกึ่งตัวนำประเภทนี้อาจแยกได้เป็น 2 กลุ่มคือ

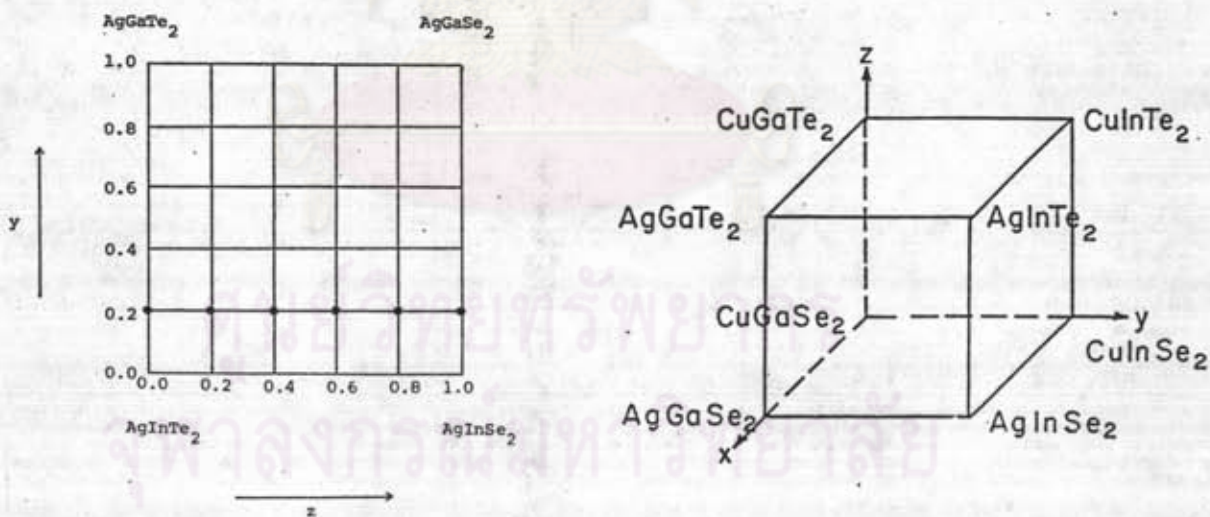
2.1.3.1 กลุ่ม I-III-VI₂ ซึ่งได้มาจากการนำสารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม II-VI มาขยายเป็นสองเท่าแล้วแทนที่ธาตุกลุ่ม II ทั้งสองอะตอมด้วยธาตุกลุ่ม I หนึ่งอะตอมและธาตุกลุ่ม III หนึ่งอะตอม สารในกลุ่มนี้ประกอบขึ้นจากธาตุกลุ่ม I คือ Cu, Ag กลุ่ม III Al, Ga, In และกลุ่ม VI S, Se, Te เป็นต้น

2.1.3.2 กลุ่ม II-IV-V₂ ซึ่งได้มาจากการนำสารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม III-V มาขยายเป็นสองเท่าแล้วจึงแทนที่ธาตุกลุ่ม III ทั้งสองอะตอมด้วยธาตุกลุ่ม II หนึ่งอะตอม และธาตุกลุ่ม IV หนึ่งอะตอม สารประกอบกลุ่มนี้ประกอบขึ้นจากธาตุกลุ่ม II คือ Be, Mg, Zn กลุ่ม IV Si, Ge, Sn กลุ่ม V P, As, Sb เป็นต้น

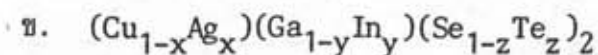
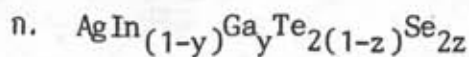
2.1.4 โลหะผสมกึ่งตัวนำ

ผลึกของสารกึ่งตัวนำทั้งชนิดที่เป็นธาตุและสารประกอบสามารถเตรียมขึ้นโดยนำเอาธาตุในกลุ่มเดียวกันสองธาตุมาแทนที่กันในลักษณะของโลหะผสมโดยมีสัดส่วนอะตอมต่าง ๆ กันทำให้ได้ชนิดของสารกึ่งตัวนำในลักษณะนี้จำนวนไม่จำกัด แต่ละชนิดจะมีสมบัติทางฟิสิกส์แตกต่างกัน บางชนิดก็ได้รับการพัฒนาเป็นสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำ ตัวอย่างโลหะผสมกึ่งตัวนำที่จำแนกตามชนิดของสารเริ่มต้นไว้ดังนี้

1. ชนิดเป็นธาตุ ได้แก่ $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$
2. ชนิดเป็นสารประกอบเชิงคู่ ได้แก่ $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$, $\text{In}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{P}$, $\text{Hg}_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{Te}$, $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$ และ $\text{CdS}_{(1-x)}\text{Te}_x$ เป็นต้น
3. ชนิดเป็นสารประกอบเชิงสาม ได้แก่ $\text{AgIn}_{(1-y)}\text{Ga}_y\text{Te}_2$, $\text{AgIn}_{(1-y)}\text{Ga}_y\text{Te}_{2(1-z)}\text{Se}_{2z}$, $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)(\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y)(\text{Se}_{1-z}\text{Te}_z)_2$ เป็นต้น



รูปที่ 2.1 แผนภาพแสดงสัดส่วนขององค์ประกอบสำหรับสาร



สิ่งที่น่าสนใจเกี่ยวกับสารประกอบกึ่งตัวนำรวมหึ่งโลหะผสมกึ่งตัวนำดังกล่าวคือ สารประกอบเหล่านี้ยังคงรักษาโครงสร้างผลึกเป็นแบบพันธะสี่หน้า แม้ว่าลักษณะของหน่วยเซลล์ของผลึกจะมีความแตกต่างกันออกไปก็ตาม ลักษณะเช่นนี้แสดงว่าโดยเฉลี่ยแล้วทุก ๆ ตำแหน่งของอะตอมมีอิเล็กตรอนวาเลนซ์ 4 ตัว หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคือสารประกอบกึ่งตัวนำและโลหะผสมกึ่งตัวนำดังกล่าวข้างต้นสอดคล้องกับกฎที่ว่า

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

จากหลักการที่กล่าวมาข้างต้นจึงสามารถนำไปใช้เป็นแนวทางในการแสวงหาสารกึ่งตัวนำชนิดใหม่ ๆ ได้มากมาย

2.2 โครงสร้างของสารกึ่งตัวนำ

โครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำกลุ่มนี้มีลักษณะคล้ายกันคือมีการเรียงตัวของอะตอมในหน่วยเซลล์ของผลึกคล้ายกับโครงสร้างผลึกของเพชร จึงเรียกว่า กลุ่มที่มีโครงสร้างคล้ายเพชร โครงสร้างแบบนี้เกิดจากการจับกันของธาตุที่มีพันธะสี่หน้าดังรูป

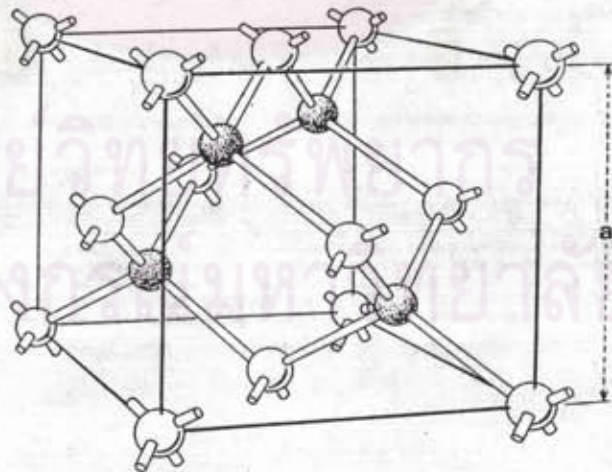


รูปที่ 2.2 แสดงพันธะสี่หน้า

แม้ว่าสารกึ่งตัวนำกลุ่มนี้จะมีลักษณะของพันธะเป็นแบบพันธะสี่หน้าก็ตามแต่เนื่องจากสารกึ่งตัวนำกลุ่มนี้มีทั้งชนิดที่เป็นธาตุเดี่ยวและที่มีจำนวนหลายธาตุรวมกันอยู่จึงเป็นผลให้โครงสร้างผลึกมีลักษณะแตกต่างกันไป ซึ่งอาจแบ่งโครงสร้างผลึกที่มีพันธะเป็นแบบพันธะสี่หน้าออกเป็นหลายแบบคือ

2.2.1 โครงสร้างแบบเพชร (diamond structure)

โครงสร้างแบบนี้เป็นโครงสร้างของธาตุในกลุ่ม IV คือ C, Si, Ge และ α -Sn เราอาจพิจารณาได้ว่าโครงสร้างแบบเพชรนี้เกิดจากการนำเอาโครงผลึกแบบเฟซเซนเตอร์คิวบิก (face-centered cubic lattices, $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) สองโครงมาวางซ้อนเหลื่อมกันเป็นระยะทาง $\frac{1}{4}$ ของเส้นทแยงมุม หนึ่งหน่วยเซลล์มีแปดอะตอมและอะตอมของโครงผลึกทั้งสองเป็นชนิดเดียวกันอยู่ที่ตำแหน่ง 000 , $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$, $\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$, $\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$, $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$ แต่ละอะตอมมีพันธะกับอะตอมข้างเคียง 4 อะตอม ทำให้โครงผลึกแบบนี้เป็นรูปลูกบาศก์ซึ่งบิดเบี้ยวไคยยาก โครงผลึกจึงสมมาตรมากที่สุด ในจำนวนโครงสร้างทั้งหมดของกลุ่มนี้



รูปที่ 2.3 แสดงโครงสร้างผลึกแบบเพชร

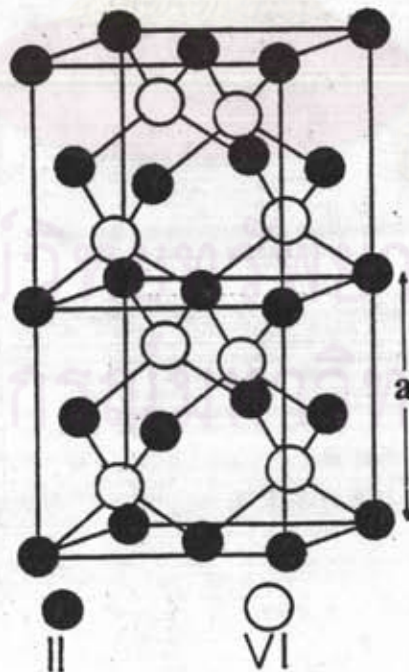
2.2.2 โครงสร้างแบบสฟาเลอไรท์หรือซิงค์เบลนด์ (sphalerite or zincblende structure)

สารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบนี้ได้แก่ สารประกอบกึ่งตัวนำในกลุ่ม III- V และ II-VI โครงสร้างแบบี้มีความสัมพันธ์โดยตรงกับโครงสร้างแบบเพชรต่างกันตรงที่แต่ละโครงผลึกเพชร เช่น คาร์บอนิกที่ซ้อนเหลื่อมกันนั้นเป็นอะตอมของธาตุแต่ละชนิด ในหนึ่งหน่วยเซลล์ประกอบไปด้วยอะตอมสองชนิดแต่ละชนิดมีสี่อะตอม ตัวอย่างเช่น

GaAs

อะตอมของ Ga	อยู่ที่ตำแหน่ง	0 0 0,	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$,	$\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$,	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0
อะตอมของ As	อยู่ที่ตำแหน่ง	$\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$,	$\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$,	$\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$,	$\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$

ปลายแขน Ga จะมี As จับอยู่สี่อะตอมและปลายแขน As จะมี Ga จับอยู่สี่อะตอมเช่นเดียวกัน ดังนั้นโครงผลึกแบบนี้ยังคงเป็นรูปลูกบาศก์อยู่แต่จะมีสมมาตรน้อยกว่าโครงสร้างแบบเพชร



รูปที่ 2.4 แสดงโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์

2.2.3 โครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ (chalcopyrite structure) (2,9)

โครงสร้างแบบนี้เป็นโครงสร้างของสารประกอบสารกึ่งตัวนำเชิงลบ ซึ่งได้แก่ กลุ่ม I-III-VI₂ และกลุ่ม II-IV-V₂ โครงสร้างแบบนี้มีความสัมพันธ์โดยตรงกับโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ (ชนิดกลุ่ม II-VI และ III-V ตามลำดับ) โดยการขยายหน่วยเซลล์ของซิงค์เบลนด์ออกเป็นสองเท่าตามแกน C หนึ่งหน่วยเซลล์ของซาลโคไพไรท์จึงเป็นสองเท่าของซิงค์เบลนด์และมีสี่หอคอยค่อม ตัวอย่างเช่นสารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม I-III-VI₂ ในโครงสร้างผลึกเฟสเช่นเตอร์คิวบิกอันหนึ่งประกอบด้วยอะตอมของธาตุในกลุ่ม I และ III เรียงสลับกันตามแนวแกน C และโครงสร้างอีกอันหนึ่งมีเฉพาะอะตอมของธาตุกลุ่ม VI เรียงอยู่ในหนึ่งเซลล์ จำนวนและตำแหน่งอะตอมของธาตุต่าง ๆ มีดังนี้คือ

$$\text{ธาตุกลุ่ม I มีสี่อะตอมอยู่ที่ตำแหน่ง } 0\ 0\ 0, \ 0\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{4}, \ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}, \ \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{4}$$

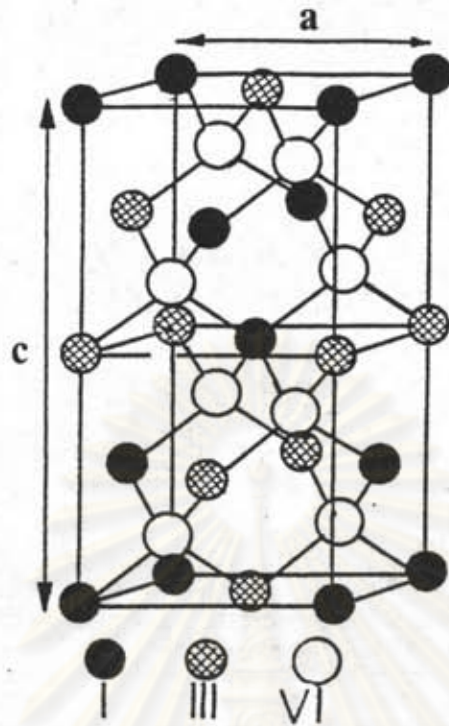
$$\text{ธาตุกลุ่ม III มีสี่อะตอมอยู่ที่ตำแหน่ง } 0\ 0\ \frac{1}{2}, \ 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}, \ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0, \ \frac{1}{2}\ 0\ \frac{3}{4}$$

$$\text{ธาตุกลุ่ม VI มีแปดอะตอมอยู่ที่ตำแหน่ง } X\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{8}, \ X\ \frac{1}{4}\ \frac{7}{8}, \ \frac{3}{4}\ X\ \frac{1}{8}, \ \frac{1}{4}\ \bar{X}\ \frac{1}{8},$$

$$\bar{X}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{8}, \ \bar{X}\ \frac{3}{4}\ \frac{7}{8}, \ \frac{1}{4}\ \bar{X}\ \frac{5}{8}, \ \frac{3}{4}\ X\ \frac{5}{8}$$

โดยที่ $X = \frac{1}{4} + u$ และ $\bar{X} = \frac{3}{4} + u$ และ u คือการเลื่อนของแอนไอออน (anion displacement) ซึ่งเกิดขึ้นจากการที่อะตอมของธาตุกลุ่ม VI จับกับอะตอมของธาตุกลุ่ม I และกลุ่ม III อย่างละ 2 อะตอมจึงทำให้ความยาวของพันธะ (bond length) ไม่เท่ากัน และจากการเกิด u นี้จะส่งผลให้ $\frac{c}{a}$ มีค่าต่างจากสองเล็กน้อย

ในการวิจัยครั้งนี้เป็นการศึกษาสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ซึ่งมีโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ จากความรู้เกี่ยวกับโครงสร้างดังกล่าวนี้จะเป็นแนวทางในการศึกษาหาค่าคงที่โครงสร้างผลึกของผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ต่อไป



รูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย