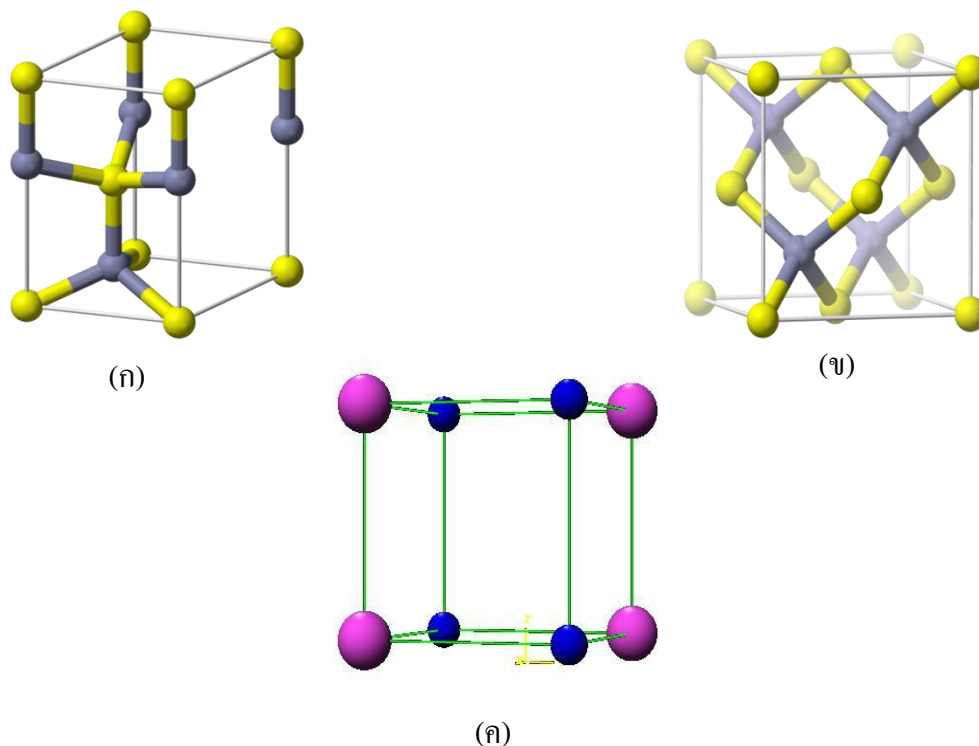


บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

สารกึ่งตัวนำเป็นวัสดุไฟฟ้าที่มีสมบัติอยู่ระหว่างตัวนำและฉนวน มีการค้นพบมานานพร้อม ๆ กับ วัสดุชนิดอื่น ๆ แต่มิได้นำมาใช้ประโยชน์อย่างจริงจัง จนกระทั่งได้มีการคิดค้นทรานซิสเตอร์สำเร็จ เป็นครั้งแรก สารกึ่งตัวนำจึงได้รับความสนใจและมีบทบาทในการพัฒนาวิทยาการด้านอิเล็กทรอนิกส์ อย่างมาก สารกึ่งตัวนำมีสมบัติพิเศษที่แตกต่างจากตัวนำและฉนวนคือการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำจะ เปลี่ยนแปลงได้ตามอุณหภูมิแสงที่ตกกระทบปริมาณสารเจือปนและ ปริมาณของจุดบกพร่องในเนื้อ สารกึ่งทำให้สารกึ่งตัวนำมีประโยชน์ในทางอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ปัจจุบันเราจะพบสิ่งประดิษฐ์ อิเล็กทรอนิกส์ที่ทำจากสารกึ่งตัวนำอยู่ในอุปกรณ์ไฟฟ้าทุกชนิด ที่เราใช้งานในชีวิตประจำวัน ดังนั้น สารกึ่งตัวนำจึงกลายเป็นวัสดุไฟฟ้าที่มีความสำคัญต่อการใช้ชีวิตในโลกยุคปัจจุบันและอนาคต [1] สารกึ่งตัวนำที่ใช้ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ ส่วนใหญ่ทำมาจากฟิล์มออกไซด์ เพราะว่า สามารถ นำไปประยุกต์ใช้ในเทคโนโลยีที่สำคัญต่างๆ อาทิเช่น หน้าจอแสดงผล ตัวต้านทานไฟฟ้า และ โซ ลาร์เซลล์ เป็นต้น [2, 3] สำหรับตัวอย่างฟิล์มออกไซด์ที่สำคัญ คือ อินเดียมออกไซด์ที่เจือด้วยดีบุก แต่ ราคาของอินเดียมมีราคาแพง และมีข้อจำกัด อีกทั้งแผ่นฟิล์มที่ได้มีความเป็นพิษต่อมนุษย์ จึงมี การวิจัยศึกษาเพื่อหาแผ่นฟิล์มที่มีสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสงที่คล้ายกับอินเดียมออกไซด์ พบว่าฟิล์มของซิงค์ออกไซด์ที่ถูกเจือมีความเป็นไปได้มากที่สุด [2] โดยทั่วไปแล้วโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ที่พบในปัจจุบันมีทั้งหมด 3 โครงสร้าง คือ wurtzite, zincblend และ rocksal) แสดงดังรูป ที่ 1.1



รูปที่ 1.1 แสดงโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ (ก) wurtzite [4] (ข) zincblend [5] (ค) rocksalt[6]

โครงสร้างส่วนใหญ่ที่พบในธรรมชาติเป็นโครงสร้างแบบ wurtzite [7] และมีค่าคงที่ของแลตทิซแสดงดังตารางที่ 1.1 [9] ซึ่งซิงค์ออกไซด์มีค่าพลังงานแถบต้องห้าม (band-gap energy) ประมาณ 3.30-3.40 eV [8]

ตารางที่ 1.1 แลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างซิงค์ออกไซด์ [9]

แลตทิซพารามิเตอร์	a,(Å)	b,(Å)	c,(Å)	α	β	γ
ค่าพารามิเตอร์	3.2495	3.2495	5.2069	90.00	90.00	120.00

ดังนั้นการศึกษการเปลี่ยนแปลงค่าพลังงานแถบต้องห้าม (band-gap energy) ของซิงค์ออกไซด์จึงเป็นเรื่องที่ควรศึกษาโดยที่การเปลี่ยนแปลงสมบัติดังกล่าวสามารถทำได้ด้วยการเจือซิงค์ออกไซด์ด้วยโลหะทรานสิชัน [10] ซึ่งการที่จะทราบถึงสมบัติของวัสดุนั้นสามารถทำได้ 2 วิธี คือการทำการทดลอง (Experimental techniques) และการคำนวณเชิงทฤษฎี (Computational chemistry) โดยในการทดลองศึกษาโครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์ โดยอาศัยเทคนิคเอกซเรย์ เพื่อแสดงสมบัติทางโครงสร้าง ซึ่งมีค่าใช้จ่ายที่สูง จึงทำให้การคำนวณศึกษาเชิงทฤษฎีโดยระเบียบวิธีทางกลศาสตร์ควอนตัมมีบทบาทสำคัญ โดยผลที่ได้จากการคำนวณมีความแม่นยำสูง และสอดคล้องกับผลการทดลองเป็นอย่างดี นอกจากนี้ยังสามารถประหยัดเวลา ค่าใช้จ่ายในการสังเคราะห์และบำบัด

สารเคมีหลังจากทำการทดลองอีกด้วย โดยงานวิจัยนี้จะศึกษาบทบาทของโลหะเจือที่มีผลต่อสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติเชิงพลังงาน

1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาโครงสร้างที่เสถียรของซิงค์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ที่มีข้อบกพร่องแบบจุด
2. เพื่อศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและค่าพลังงานแถบต้องห้ามของซิงค์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ที่มีข้อบกพร่องแบบจุด

1.3 ขอบเขตของการศึกษา

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาหาโครงสร้างที่เสถียรของซิงค์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ที่มีข้อบกพร่องแบบจุดเพื่อหาสมบัติทางพลังงาน เช่น ค่าพลังงานแถบต้องห้าม (band gap energy, E_g) โดยใช้โปรแกรม Car-Parrinello Molecular Dynamics (CPMD) ด้วยระเบียบวิธี Density-Functional Theory (DFT) สำหรับระบบที่เจือด้วยโลหะ นั้นแยกเป็นสองระบบคือ ระบบแรกทำเจือโลหะ ในปริมาณที่ต่ำ ($\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$) ซึ่งจะทำการแทนที่ซิงค์ด้วยโคบอลต์แมงกานีส หรือ นิกเกิล เพียงหนึ่งตำแหน่ง สำหรับระบบที่สองทำการเจือในปริมาณที่สูง ($\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$) โดยทำการแทนที่ซิงค์ด้วยโคบอลต์แมงกานีส หรือ นิกเกิล มากกว่าหนึ่งตำแหน่ง นอกจากนี้ซิงค์ออกไซด์ที่มีข้อบกพร่องแบบจุดที่เกิดจากช่องว่างทำการนำออกซิเจนออกหนึ่งตำแหน่ง สำหรับการศึกษาพลวัตเชิงโมเลกุลของซิงค์

ออกไซด์ที่มีข้อบกพร่องแบบจุดที่เกิดจากช่องว่างทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 27 800 1000 และ 1200 องศาเซลเซียส

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

งานวิจัยนี้จะทำให้ทราบถึงสมบัติทางโครงสร้างและค่าพลังงานช่องว่างของการนำไฟฟ้าของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์และแมงกานีส อีกทั้งสามารถนำไปเป็นตัวอย่างในการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและค่าพลังงานช่องว่างของการนำไฟฟ้าของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะชนิดอื่น หรือทำการศึกษาออกไซด์ชนิดอื่นๆ ด้วยระเบียบวิธีทางกลศาสตร์ควอนตัม

1.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

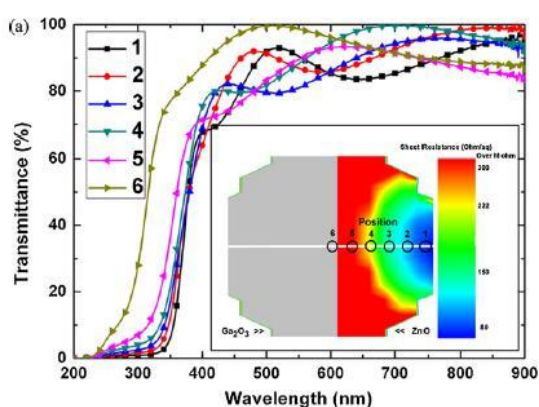
ซิงค์ออกไซด์เป็นหนึ่งในวัสดุหลายชนิดที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากจากนักวิจัยในปัจจุบัน เช่น การศึกษาผลของโลหะที่มีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสงของซิงค์ที่เจือด้วยโลหะ [11] ซึ่งโลหะแต่ละชนิดจะส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสงที่แตกต่างกัน และปริมาณสารเจือปน

แม้มีสารเจือปนอยู่ในปริมาณที่น้อยมากก็สามารถทำให้มีอิเล็กตรอนและหลุมเกิดขึ้นในปริมาณมาก [12] เช่น การศึกษาปริมาณของแกเลียมที่มีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสงของซิงค์ออกไซด์ ($\text{Ga}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$) ซึ่งได้ทำการศึกษารายละเอียดแกเลียม ดังนี้ 0.8 1.0 3.4 7.0 13.6 และ 59.1 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก พบว่า ได้สมบัติทางไฟฟ้าแสดงดังตารางที่ 1.2

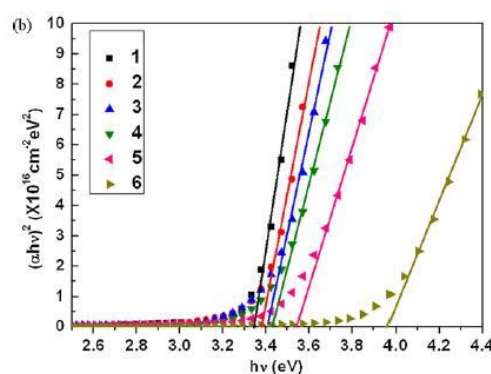
ตารางที่ 1.2 ความสามารถในการนำไฟฟ้าของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแกเลียมในปริมาณที่แตกต่างกัน

สัญลักษณ์ตัวเลข	1	2	3	4	5	6
ปริมาณแกเลียม (wt%)	0.80	1.00	3.40	7.00	13.60	59.10
ความสามารถในการต้านทานไฟฟ้า (ohm.cm)	1.46×10^{-3}	1.8×10^{-3}	2.3×10^{-3}	3.3×10^{-3}	1×10^{-2}	overload

จากตารางที่ 1.2 จะพบว่าเมื่อปริมาณของแกเลียมเพิ่มขึ้นความสามารถในการต้านทานไฟฟ้าเพิ่มขึ้นด้วย แสดงว่าความสามารถในการนำไฟฟ้าของซิงค์ออกไซด์ลดลง สำหรับสมบัติทางแสงทำการวัดด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรมิเตอร์ในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 200 นาโนเมตร ถึง 900 นาโนเมตร ได้ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 1.2



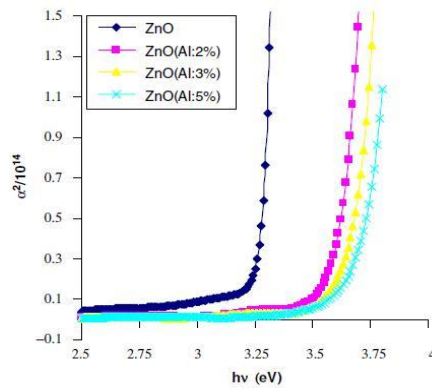
(ก)



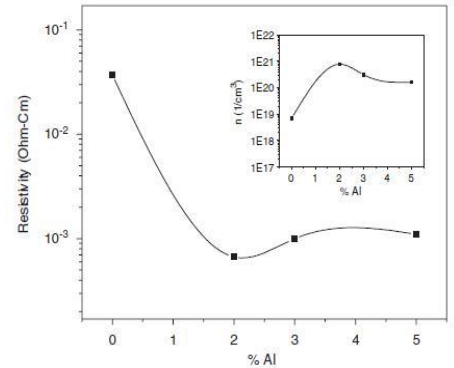
(ข)

รูปที่ 1.2 (ก) แสดงผลที่ได้จากการวัดที่ความยาวคลื่น 200-900 นาโนเมตร (ข) การหาค่าพลังงานแถบต้องห้าม

จากรูปที่ 1.2 จะพบว่าปริมาณของแกเลียมที่ 0.8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ให้แสงในช่วง ยูวี - วิสิเบิล ส่องผ่านได้มากถึง 90 เปอร์เซ็นต์และค่าพลังงานแถบต้องห้ามมีค่าเท่ากับ 3.34 อิเล็กตรอนโวลต์ [2] นอกจากนี้ยังมีการศึกษาสมบัติที่เปลี่ยนแปลงของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะลูมิเนียม โดยทำการเจือ อะลูมิเนียมปริมาณ 2 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์ ได้ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 1.3



(ก)



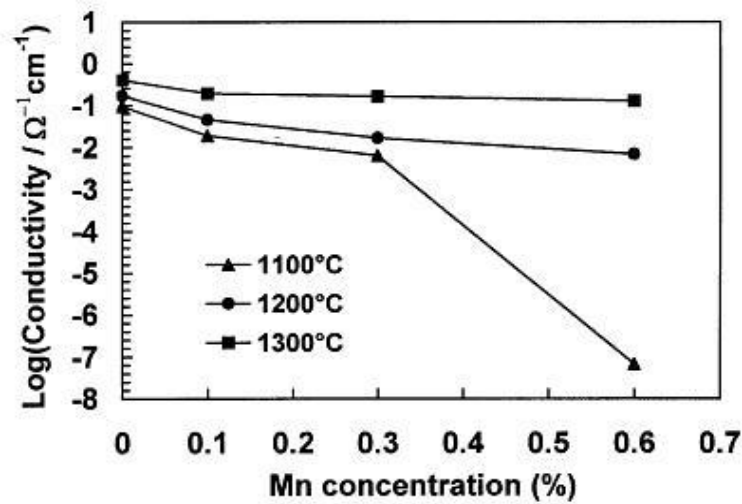
(ข)

รูปที่ 1.3 แสดงผลการทดลองที่ได้จากการเจือซิงค์ออกไซด์ด้วยอะลูมิเนียมปริมาณ 2 3 และ 5

เปอร์เซ็นต์ (ก) กราฟระหว่าง α^2 และ $h\nu$ (ข) ค่าความสามารถในการต้านทานไฟฟ้าและ ปริมาณของตัวพาหะ

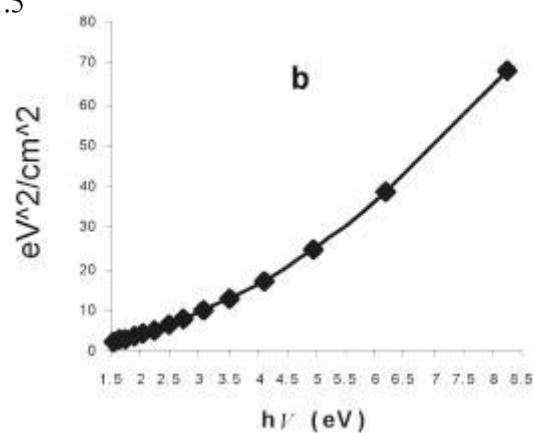
จากผลการทดลอง พบว่าซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะลูมิเนียมปริมาณ 2 เปอร์เซ็นต์ มีปริมาณของตัวพาหะมีมากที่สุดถึง $8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ซึ่งมากกว่าซิงค์ออกไซด์ที่ยังไม่ถูกเจือ และยังทำให้ค่าความสามารถในการต้านทานไฟฟ้าของซิงค์ออกไซด์ลดลงจาก $3 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ เหลือเพียง $6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ สำหรับค่าพลังงาน แถบต้องห้ามของซิงค์ออกไซด์ที่เจือนั้นพบว่ามีความเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณของอะลูมิเนียม [13]

สำหรับการเจือซิงค์ออกไซด์ด้วยโคบอลต์และแมงกานีสนั้น มีงานวิจัยอยู่หลายงานวิจัยด้วยกัน อาทิ เช่น การศึกษาผลกระทบของแมงกานีสที่มีผลต่อสมบัติการนำไฟฟ้าของซิงค์ออกไซด์ พบว่า เมื่อทำการเจือแมงกานีสเพิ่มมากขึ้น ความสามารถในการนำไฟฟ้าลดลงดังแสดงดังรูปที่ 1.4



รูปที่ 1.4 ความสามารถในการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้องของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสในปริมาณที่แตกต่างกันและผ่านการอบประสานครึ่งที่อุณหภูมิ 1100°C 1200°C และ 1300°C

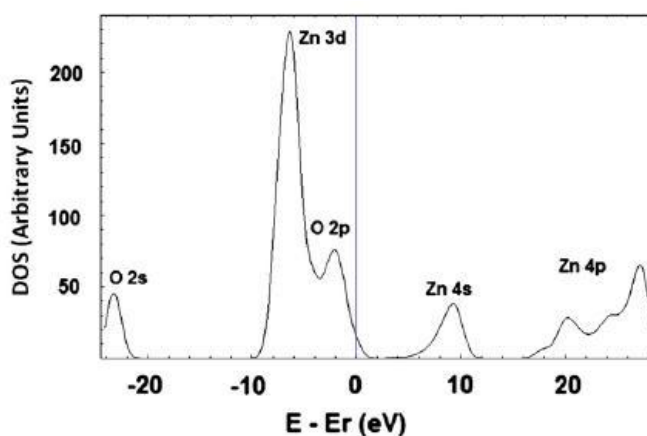
โดยทั่วไปแล้วค่าการนำไฟฟ้าของซิงค์ออกไซด์ที่ไม่ถูกเจือมีค่าประมาณ $10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ แต่เมื่อทำการเจือแมงกานีสปริมาณ 0.6 เปอร์เซ็นต์โดยโมล พบว่าค่าการนำไฟฟ้ามีค่าประมาณ $10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ทั้งนี้เนื่องจาก แมงกานีสไม่สามารถรวมเป็นเนื้อเดียวซิงค์ออกไซด์ ทำให้เมื่อตัววัสดุผ่านการทำให้เย็นอย่างรวดเร็วทำให้ปริมาณของแมงกานีสไม่เท่ากับปริมาณตอนทำการอบประสานครึ่ง และ แมงกานีสยังมีค่าพลังงานไอออไนเซชันสูง (ประมาณ 2 อิเล็กตรอนโวลต์) จึงไม่สามารถไอออไนซ์ได้อุณหภูมิห้อง [14] ส่วนการเจือซิงค์ออกไซด์ด้วยโคบอลต์นั้น มีผลทำให้ค่าพลังงานแถบต้องห้ามมีค่าลดลงแสดงดังรูปที่ 1.5



รูปที่ 1.5 แสดงค่าพลังงานแถบต้องห้ามของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์

จากรูปที่ 1.5 จะพบว่าค่าพลังงานช่องว่างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ มีค่าประมาณ 3.22 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งน้อยกว่าซิงค์ออกไซด์ที่ไม่ได้ผ่านการเจือ [15]

นอกจากนี้ยังมีการนำการคำนวณเชิงทฤษฎีโดยระเบียบวิธีทางกลศาสตร์ควอนตัมมาศึกษาสมบัติ โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์และสมบัติทางไฟฟ้าของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะลูมิเนียมพบว่า ค่า ช่องว่างของพลังงานที่ได้เมื่อทำการเจืออะลูมิเนียมมีค่าเพิ่มขึ้น [3] จาก 3.37 อิเล็กตรอน โวลต์ เป็น 4.1 อิเล็กตรอน โวลต์ เมื่อทำการเจืออะลูมิเนียมเข้าไป ซึ่งแสดงดังรูปที่ 1.6 ซึ่งผลการคำนวณที่ได้ตรงกับ ผลการทดลองที่มีอยู่จริง [16, 17] แต่ในบางงานวิจัยได้ค่าพลังงานแถบช่องว่างที่ลดลงซึ่งอาจมาจากการเตรียมสารตัวอย่าง หรือ การที่มีตำแหน่งที่ว่างของออกซิเจนเพิ่มขึ้น



รูปที่ 1.6 แสดงค่าช่องว่างพลังงานของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะลูมิเนียมโดยการทำ density of state

