

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 กระบวนการที่อุณหภูมิสูง

กระบวนการที่อุณหภูมิสูงนั้น เป็นกระบวนการที่มีบทบาทสำคัญอย่างมากต่อการผลิตเซรามิก เนื่องจากเซรามิกส่วนใหญ่ั้นมาจากการเผาด้วยอุณหภูมิที่สูงในระดับหนึ่ง เพื่อให้มีโครงสร้างทางจุลภาคและสมบัติตรงตามที่ต้องการ ชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูป (green product) แล้ว เมื่อนำมาผ่านกระบวนการที่อุณหภูมิสูงในเตาเผาจะทำให้เกิดเป็นเซรามิกตามที่ต้องการได้ โดยอาศัยขั้นตอนหลัก 3 ประการ คือ

1. การเกิดปฏิกิริยาก่อนการซินเตอร์ (sintering) ที่รวมถึงการเผาไล่สารยึดเหนี่ยวและการกำจัดพวกแก๊สที่เกิดขึ้นมาจากการแยกสลายขององค์ประกอบและการเกิดออกซิเดชัน
2. การซินเตอร์เพื่อให้อนุภาคเกิดการหลอมรวมตัวกัน
3. การลดอุณหภูมิลงเพื่อให้ชิ้นงานเกิดการเย็นตัว (cooling)

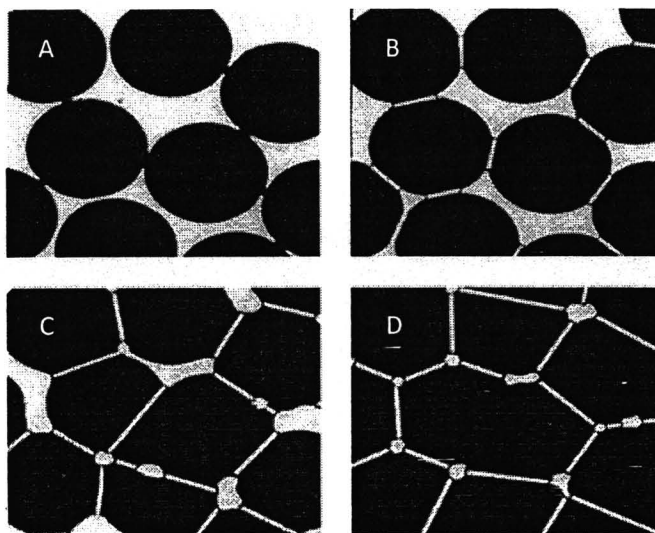
การซินเตอร์ (sintering) คือกระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล โดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็งที่พัฒนามาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะต่างๆ ที่มักจะเกิดขึ้นในระดับอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้นและมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังอาจจะกล่าวได้ว่าการซินเตอร์นั้นหมายถึงการกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันขึ้นมาทุกขั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างทางจุลภาคที่ประกอบด้วยกันยึดกันด้วยเกรนต่างๆล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการซินเตอร์ทั้งสิ้น [16]

2.2 กระบวนการซินเตอร์ในสภาพของแข็ง (solid state sintering)

เมื่อนำผงอนุภาคเซรามิกมาผ่านกระบวนการอัดขึ้นรูป จะได้ชิ้นงานที่มีความหนาแน่นอยู่ในระดับหนึ่ง (green body) และเมื่อนำชิ้นงานมาเผาผนึกจะทำให้เกิดพันธะระหว่างอนุภาคของผงเซรามิก พันธะดังกล่าวจะเป็นส่วนหนึ่งในการลดพื้นผิวอิสระ การเกิดเกรนซึ่งก็คือเป็นการลด

พลังงานอิสระของพื้นผิวด้วย ต่อมาจะเกิดการลดจำนวนของขอบเกรน การเติบโตของขอบเกรน การลดขนาด และการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของรูพรุนโดยใช้อุณหภูมิในการเผาต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของสารประกอบนั้นภายหลังการทำ sintering ด้วยสาเหตุหลายประการในข้างต้นจะนำไปสู่การหดตัว (shrinkage) ของชิ้นงาน [17] ในขบวนการซินเตอร์ในสภาพของแข็งนั้น สามารถแบ่งขั้นตอนการซินเตอร์ออกเป็น 4 ระยะ คือ

- ก) ระยะแรก (initial stage) ผิวหน้าของอนุภาคมีความเรียบ มีการเกิด grain boundary และเกิดคอ (neck) มีการเชื่อมต่อเกิดขึ้นที่รอบๆอนุภาค ความพรุนน้อยลงกว่า 12%
- ข) ระยะกลาง (intermediate stage) อนุภาคที่มีขนาดเล็กจะรวมตัวมีขนาดใหญ่ขึ้น การแพร่ของขอบเกรนทำให้เกิดรอยตัดของรอยต่อเกรน ปริมาตรรูพรุนลดลง มีการหดตัวของรูพรุนเปิด (open pores) ที่เชื่อมต่อระหว่าง grain boundary มีการเติบโตของเกรนอย่างช้าๆ
- ค) ระยะสุดท้ายที่ 1 รูพรุนที่เกิดขึ้นจะเป็นรูพรุนปิด (closed pores) ซึ่งมีก๊าซที่เกิดขึ้นจากการเผาอยู่ภายใน รูพรุนแบบปิดที่เกิดขึ้นเชื่อมต่ออยู่กับรอยต่อเกรน ทำให้มีความหนาแน่นมากกว่า 92% รูพรุนอาจลดลงจนหายไป รูพรุนขนาดใหญ่จะลดลงช้ากว่ารูพรุนขนาดเล็กเนื่องจากผลของรัศมีความโค้งบริเวณคอ
- ง) ระยะสุดท้ายที่ 2 เกรนส่วนใหญ่จะมีขนาดใหญ่ขึ้น รูพรุนที่อยู่ในเกรนขนาดใหญ่ขึ้น จะมีการหดตัวลงอย่างช้าๆ

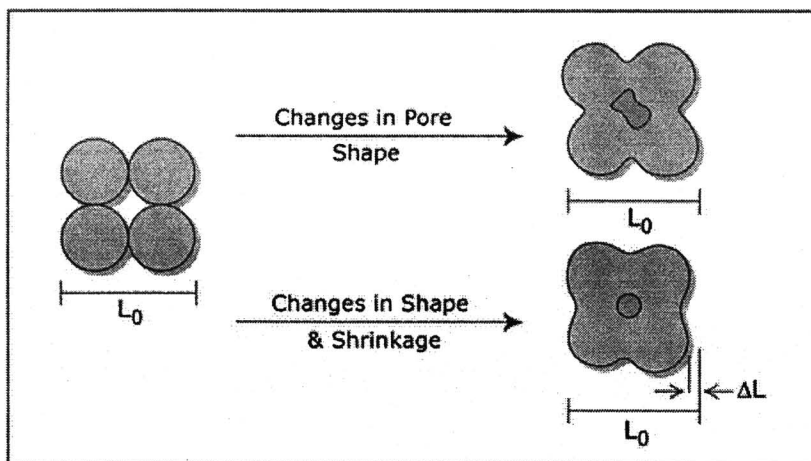


รูป 2.1 แสดงขั้นตอนของการซินเตอร์ [18]

ถ้าการขนส่งมวลของสสารเกิดจากการเคลื่อนที่ของขอบเกรน (ทำให้เกิดการเติบโตของเกรน) ขั้นตอนการซินเตอร์ช่วงกลางก็จะมีกระบวนการแน่นตัวหรือการหดตัวเกิดขึ้น การเติบโตของเกรนที่มากเกินไปหรือไม่ปกติ (abnormal grain growth) เช่นนี้ก็จะทำให้เกิดรูพรุนแบบปิดที่ถูกขังอยู่ภายในเกรนขึ้นซึ่งสามารถกำจัดออกยาก เนื่องจากการแพร่ของแลตทิซเป็นกลไกที่ค่อนข้างช้า แต่ถ้าเป็นพวกพรุนที่อยู่ติดกับบริเวณขอบเกรนก็สามารถกำจัดออกไปได้ง่ายกว่า เนื่องจากการแพร่ของอะตอมเข้าไปในรูพรุนจะเป็นไปอย่างรวดเร็ว ดังนั้นพวกพรุนที่อยู่ติดขอบเกรนจึงมีข้อดีอยู่สองอย่าง ข้อแรกคือ ความรวดเร็วในการเคลื่อนย้ายรูพรุนเหล่านี้ด้วยกลไกการแพร่ของขอบเกรนสามารถกระทำได้ง่าย และข้อสองรูพรุนเหล่านี้สามารถยับยั้งยังพฤติกรรมการเติบโตของเกรนได้ด้วยการยึดตรึงขอบเกรนเอาไว้

2.3 การหดตัว (shrinkage)

ผลลัพธ์ที่ได้จากการรวมอนุภาคเข้าด้วยกันในระดับมหภาคก็คือ จะมีการหดตัวของกลุ่มอนุภาคผงที่อัดกันแน่นโดยการหดตัวเชิงเส้น (linear shrinkage) นั้น เกิดจากการที่จุดศูนย์กลางของแต่ละอนุภาคเคลื่อนที่เข้าหากัน [19] หลังจากที่ใช้เวลาในการเผาซินเตอร์ผ่านไปนานจนเพียงพอ จะทำให้อนุภาคมีลักษณะของโครงสร้างเป็นดังแสดงในรูป 2.2



รูป 2.2 การหดตัวของเซรามิก [20]

การหดตัวเชิงเส้น (linear shrinkage) คือ การหาค่าของอัตราส่วนระหว่างชิ้นงานก่อนเผาซินเตอร์และชิ้นงานที่เผาซินเตอร์แล้ว ซึ่งเปอร์เซ็นต์การหดตัวเชิงเส้นหาได้จาก

$$= \frac{L_0 - L}{L_0} \times 100 \quad (2.1)$$

โดยที่ L_0 คือ เส้นผ่าศูนย์กลางของชิ้นงานก่อนขึ้นเตอร์

L คือ เส้นผ่าศูนย์กลางของชิ้นงานหลังขึ้นเตอร์

2.4 ความหนาแน่น (density)

ความหนาแน่นเป็นสมบัติเฉพาะของวัสดุแต่ละชนิดที่อาจแปรผันได้ตามปัจจัยต่างๆ เช่น ของไหลจะมีความหนาแน่นเปลี่ยนไปเมื่ออุณหภูมิและความดันเปลี่ยนแปลง ส่วนของแข็งชนิดเดียวกันจะมีความหนาแน่นต่างกันตามสภาพของโครงสร้าง สิ่งปนเปื้อน และรูพรุนในเนื้อของวัสดุนั้นๆ

2.4.1 ความหนาแน่นจริง (true density) [21]

ความหนาแน่นจริงเป็นความหนาแน่นของเนื้อวัสดุที่สามารถทดสอบหาค่าได้จริงๆ จากอัตราส่วนของมวลต่อปริมาตรของสารทั้งของแข็งและของเหลว เนื่องจากมวลแต่ละโมเลกุลของสารจะมีมวลคงที่ไม่ว่าจะอยู่ในสถานะของแข็ง ของเหลวหรือก๊าซ ดังนั้นความหนาแน่นจึงเป็นสัดส่วนของจำนวนโมเลกุลของสารนั้นในหนึ่งหน่วยปริมาตร ซึ่งคำนวณได้จาก

$$D = M/V \quad (2.2)$$

โดยที่ D คือ ความหนาแน่น มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (g/cm^3)

M คือ มวล มีหน่วยเป็นกรัม (g)

V คือ ปริมาตร มีหน่วยเป็นลูกบาศก์เซนติเมตร (cm^3)

2.4.2 การหาความหนาแน่นโดยการชั่งน้ำหนัก

การนำวิธีการชั่งน้ำหนักวัสดุมาใช้นั้น เป็นการหาความหนาแน่นและค่าความถ่วงจำเพาะในงานเซรามิก เมื่อวัสดุหรือตัวอย่างที่ต้องการทดสอบเป็นก้อนในรูปของแข็งไม่ละลายน้ำ โดยใช้เครื่องชั่งจอลลี (jolly balance) จากทฤษฎีที่กล่าวว่า ค่าความถ่วงจำเพาะเป็นอัตราส่วน

เปรียบเทียบระหว่างมวลของวัตถุและมวลของน้ำ ดังนั้นจึงสามารถวัดหรือชั่งน้ำหนักของวัตถุในน้ำและน้ำหนักของวัตถุในอากาศ เพื่อนำมาคำนวณตามสูตร

$$\text{ความถ่วงจำเพาะ} = W_a / (W_a - W_w) \quad (2.3)$$

โดยที่ W_a คือ น้ำหนักในอากาศ (g)

W_w คือ น้ำหนักในน้ำ (g)

การหาความหนาแน่นด้วยวิธีของอาร์คิมิดีส (Archimedes's principle) สามารถคำนวณตามความสัมพันธ์ของสมการดังนี้

$$\rho = [W_a / (W_a - W_w)] \rho_0 \quad (2.4)$$

โดยที่ ρ คือ ความหนาแน่นของวัสดุ

ρ_0 คือ ความหนาแน่นของน้ำขึ้นกับอุณหภูมิ

2.5 การนำไฟฟ้า (electrical conduction)

2.5.1 การนำพาประจุ (charge transportation) [22-25]

ถ้าวัสดุมีความหนาแน่นของพาหะนำประจุที่เคลื่อนที่ได้เท่ากับ n โดยที่พาหะแต่ละตัวมีประจุเท่ากับ Q อยู่ในสนามไฟฟ้า E ซึ่งพาหะนำประจุจะได้รับแรงกระทำที่ทำให้พาหะเหล่านี้มีความเร่งและเข้าสู่ค่าความเร็วปลาย ซึ่งเรียกว่าความเร็วลอยเลื่อน (drift velocity) หรือ v อย่างรวดเร็ว เนื่องจากกว่ามีการเกิดอันตรกิริยากับแลตทิซโดยได้รับอิทธิพลมาจากการเคลื่อนที่เนื่องจากความร้อนของอะตอมหรือความบกพร่อง (defect) ต่าง ๆ

พาหะ (carier) ทุกตัว ที่อยู่ภายในปริซึมซึ่งมีพื้นที่หน้าตัด A และยาว v (รูป 2.3) จะเคลื่อนที่ผ่านผิวหน้าที่อยู่ตรงส่วนปลายสุดในหนึ่งหน่วยเวลา โดยสามารถจะหาค่าความหนาแน่นกระแส (j) ได้จากความสัมพันธ์

$$j = nQv \quad (2.5)$$

ถ้าความเร็วลอยเลื่อนของประจุเป็นสัดส่วนกับแรงที่กระทำต่อประจุเหล่านี้จะได้ว่า

$$v = u E \quad (2.6)$$

เมื่อ u คือ สภาพเคลื่อนที่ได้ ซึ่งทำการนิยามมาจากค่าความเร็วลอยเลื่อนต่อหน่วยของสนามไฟฟ้า E จากสมการ (2.5) และ (2.6) จึงได้ว่า

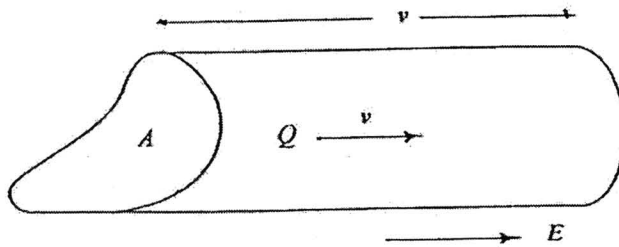
$$j = nQuE \quad (2.7)$$

สำหรับในกรณีของวัสดุที่มีค่า nQu คงที่ ที่อุณหภูมิค่าคงที่นั้นจะได้กฎของโอห์ม (Ohm's law) ที่เป็น

$$j = \sigma E \quad (2.8)$$

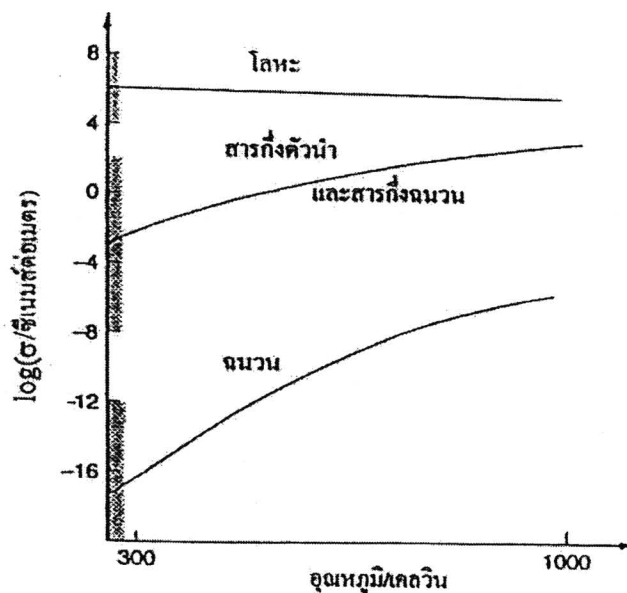
$$\text{เมื่อ} \quad \sigma = nQu \quad (2.9)$$

เป็นสภาพนำ (conductivity) ของวัสดุ



รูป 2.3 การไหลของประจุในแท่งปริซึม [25]

วัสดุของแข็งต่างๆมีสมบัติการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกันมากมีช่วงของค่าสัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้าที่กว้างถึง 10^{27} การแบ่งชนิดของวัสดุสามารถทำได้โดยใช้ความสามารถในการนำไฟฟ้า ซึ่งก็แบ่งได้ออกเป็น ตัวนำ (conductor) ที่มีค่าสัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้าในหลัก $10^7 (\Omega\text{-m})^{-1}$ ที่การนำไฟฟ้าต่ำมาก 10^{-10} - $10^{-20} (\Omega\text{-m})^{-1}$ จะเป็นฉนวนไฟฟ้า ในสัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้าที่ระดับ 10^{-6} - $10^4 (\Omega\text{-m})^{-1}$ จะเป็นวัสดุกึ่งตัวนำ [26] ดังรูป 2.4



รูป 2.4 สภาพการนำไฟฟ้าของวัสดุต่างๆ[27]

โดยที่ค่าสัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้า (σ) จะหาได้จาก สมการที่ 2.10 ที่เป็นส่วนกลับของ ค่าสัมประสิทธิ์ความต้านทานไฟฟ้า ซึ่งจะเป็นตัวบ่งชี้ความสามารถในการนำไฟฟ้าของวัสดุ และความหนาแน่นของกระแส หาได้จากสมการที่ 2.11

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.10)$$

$$J = \sigma \xi \quad (2.11)$$

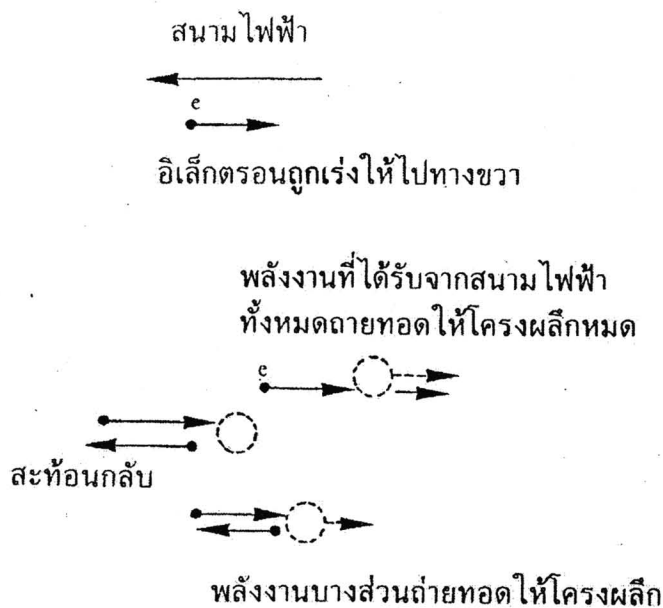
เมื่อ J คือ ความหนาแน่นของกระแส หรือกระแสต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ (I/A)

ξ คือ ความเข้มข้นของกระแสไฟฟ้า หรือ ความต่างศักย์ระหว่าง 2 จุดหารด้วย

$$\text{ระยะทางระหว่าง 2 จุดนั้น } \xi = \frac{V}{l}$$

2.5.2 การนำไฟฟ้าโดยอิเล็กตรอนและไอออน [26,28]

ในการที่มีสนามไฟฟ้าจากภายนอกกระทำต่อวัสดุ จะทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้นเนื่องจากการเคลื่อนตัวของอนุภาคที่มีประจุไฟฟ้า อนุภาคที่มีประจุบวกถูกเร่งไปในทิศทางเดียวกับสนามไฟฟ้า ส่วนอนุภาคที่มีประจุลบจะไปในทิศทางตรงกันข้าม ดังรูป 2.5 ในวัสดุของแข็งส่วนใหญ่ การนำไฟฟ้าโดยอิเล็กตรอน (electronic conduction) เป็นกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการเคลื่อนตัวของอิเล็กตรอน ส่วนวัสดุไอออนิกหรือวัสดุที่ประกอบด้วยไอออน การเคลื่อนตัวของไอออนที่มีประจุทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าจะเป็นการนำไฟฟ้าโดยไอออน (ionic conduction)



รูป 2.5 การเคลื่อนที่ของอนุภาคที่มีประจุไฟฟ้า [28]

ในตาราง 2.1 แสดงสภาพการนำของวัสดุประเภทต่างๆ สำหรับการนำพาของประจุไฟฟ้า ในของแข็งนั้น เราสามารถแบ่งได้เป็น 2 กลไกหลักได้แก่ การนำแบบอิเล็กทรอนิกส์ (electronic conduction) หรือการนำด้วยอิเล็กตรอน และการนำแบบไอออนิก (ionic conduction) หรือการนำด้วยไอออน

ตาราง 2.1 แสดงสภาพการนำของวัสดุประเภทต่างๆ

ประเภทวัสดุ	ตัวอย่าง	ระดับของสภาพการนำ	$d \sigma / dT$	ชนิดของพาหะ
โลหะ	Ag, Cu	สูง	น้อย, ติดลบ	อิเล็กตรอน
สารกึ่งตัวนำ	Si, Ge	ปานกลาง	มาก, เป็นบวก	อิเล็กตรอน
สารกึ่งตัวนำ	ZrO ₂	ปานกลาง	มาก, เป็นบวก	ไอออนหรืออิเล็กตรอน
ฉนวน	Al ₂ O ₃	ต่ำมาก	มหาศาล, เป็นบวก	ไอออนหรืออิเล็กตรอน มักจะเป็นแบบผสมกัน

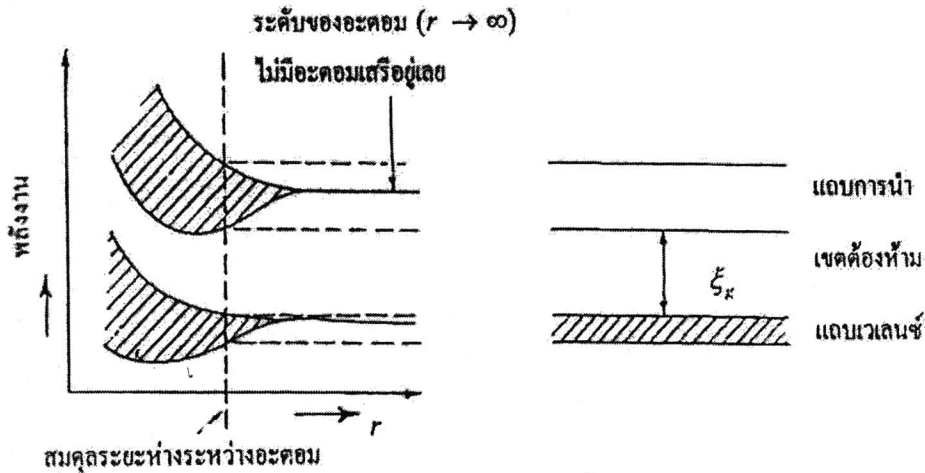
2.5.2.1 การนำแบบอิเล็กทรอนิกส์ (electronic conduction) [22-25, 29-31]

2.5.2.1.1 การนำของแถบพลังงาน (band conduction)

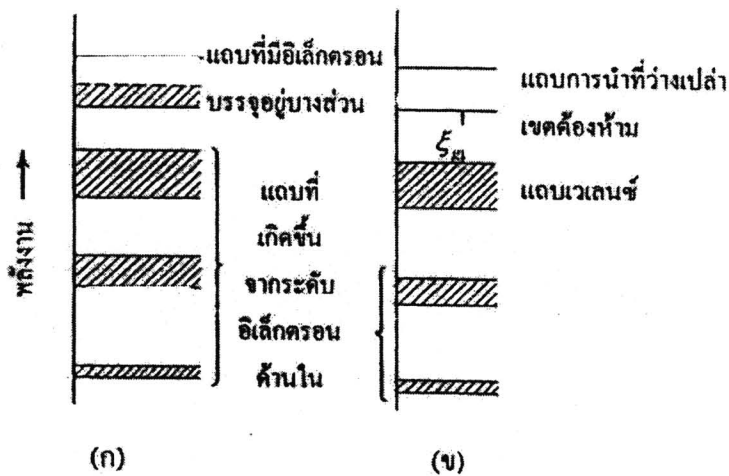
เมื่ออะตอมจำนวนมากเกิดการอัดตัวกันแน่นจนเกิดเป็นผลึก กลศาสตร์ควอนตัมได้บ่งบอกว่า ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนแบบไม่ต่อเนื่องที่อยู่ใกล้ชนิดกันในสเปกตรัมของพลังงาน ผลคูณของสถานะพลังงานที่เป็นไปได้ในขณะที่อะตอมกำลังเคลื่อนเข้าหากันได้แสดงเป็นแผนภาพไว้ในรูป 2.5 โดยทั่วไปแล้วแต่ละแถบนั้นจะถูกแยกออกจากกันด้วยเขตต้องห้าม (forbidden zone) ซึ่งเป็นบริเวณหรือย่านในสเปกตรัมของพลังงานที่ต้องห้ามสำหรับอิเล็กตรอน ถึงแม้ว่าจะมีกรณีที่มีแถบซ้อนกันอยู่ก็ตาม

จากการนำหลักทางสถิติของเฟอร์มี (Fermi statistics) มาใช้กับการแจกแจงของอิเล็กตรอนในสถานะที่พลังงานต่างๆ ทำให้เกิดเป็นแถบของพลังงานเพื่อทำความเข้าใจในสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของของแข็ง พบว่าที่อุณหภูมิองศาสัมบูรณ์นั้น บางแถบพลังงานจะมีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็มและบางแถบพลังงานก็ว่างเปล่า นอกจากนี้แถบพลังงานที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เพียงบางส่วนก็สามารถจะเป็นไปได้เช่นกัน โดยที่แถบล่างกล่าวเหล่านี้มีความเกี่ยวข้องกับอิเล็กตรอนวงนอกหรือเวเลนซ์อิเล็กตรอนเท่านั้น ขณะที่อิเล็กตรอนซึ่งอยู่ลึกลงไปในแกนกลาง

ของเชลล์ (shell) นั้น จะไม่มีส่วนเกี่ยวข้องกับกระบวนการนำไฟฟ้าที่กล่าวถึงนี้แต่อย่างใด สำหรับสถานะที่เป็นไปได้ที่ได้กล่าวมาในข้างต้นนั้นได้แสดงเป็นแผนผังไว้ในรูป 2.6 แล้ว



รูป 2.6 แสดงระดับพลังงานของอะตอมต่าง ๆ ที่มีค่าพลังงานใกล้เคียงกันเมื่อรวมเข้าด้วยกันจะเกิดเป็นแถบกว้าง ๆ ของบรรดาระดับพลังงานที่มีค่าพลังงานแตกต่างกันเพียงเล็กน้อยในขณะที่อะตอมเสรีจะมีการอัดตัวกันแน่นจนเกิดเป็นผลึก และโครงสร้างแถบพลังงานที่สมมูลของระยะห่างระหว่างอะตอมในผลึก [22]



รูป 2.7 แผนผังโครงสร้างแถบพลังงานของอิเล็กตรอนสำหรับผลึกของ (ก) โลหะ และ (ข) สารกึ่งตัวนำหรือของฉนวน [22]



ถ้าหากว่าแถบพลังงานมีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เพียงบางส่วน บรรดาอิเล็กตรอนที่มีอยู่สามารถที่จะเคลื่อนที่เข้าไปสู่สถานะพลังงานสูงกว่าที่มีอยู่ได้ ดังนั้นอิเล็กตรอนที่อยู่ในสนามไฟฟ้าจึงสามารถที่จะหาพลังงานจลน์เพิ่มเติมได้และเกิดการไหลของกระแสขึ้น (เช่นเดียวกันกับกรณีของโลหะ) อย่างไรก็ตาม ถ้าหากว่าแถบพลังงานนั้นมีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็มที่อยู่เหนือระดับเฟอร์มิ อีเล็กตรอนก็ไม่สามารถจะดึงเอาพลังงานออกมาจากสนามไฟฟ้าได้และด้วยเหตุนี้เองจึงไม่มีกระแสไหลเกิดขึ้น แต่ถ้าช่องว่างพลังงาน (เช่นในรูป 2.6 และ 2.7(ข)) ไม่ได้มีความกว้างมากจนเกินไป (เช่นมีขนาดประมาณ 1 eV) เมื่ออยู่แถวๆอุณหภูมิห้อง (ซึ่งเป็นบริเวณที่มีค่า $kT \sim 0.025$ eV) อิเล็กตรอนบางตัวก็สามารถจะถูกกระตุ้นด้วยความร้อนข้ามผ่านช่องว่างไปสู่แถบพลังงานที่ว่างเปล่าและทำให้เกิดการนำไฟฟ้าขึ้นมาได้ในที่สุด นอกเหนือไปจากการมีอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นให้เข้าไปอยู่ภายในบริเวณที่เรียกว่าแถบการนำ (conduction band) แล้ว ก็ยังมีสถานะที่ว่างอิเล็กตรอนิกส์ที่ว่างเปล่าเกิดขึ้นมาในแถบเวเลนซ์ (valence band) ซึ่งแต่เดิมนั้นเคยมีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็ม ส่งผลให้บรรดาอิเล็กตรอนในแถบเวเลนซ์นั้นสามารถที่จะรับเอาพลังงานจากสนามไฟฟ้าเข้ามาใช้ได้แล้วในตอนี้ ซึ่งกลไกในการแจกแจงพลังงานกันใหม่ภายในแถบเวเลนซ์นี้เป็นที่มาของแนวคิดเรื่องการมีโฮลประจุบวก (positive hole) เกิดขึ้นนั่นเอง

ถ้าหากจะพิจารณาถึงพฤติกรรมการขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของสภาพนำทางอิเล็กตรอนิกส์ในสารกึ่งตัวนำก็จำเป็นจะต้องทำการวิเคราะห์ให้ดีกว่าความหนาแน่นของพาหะนำประจุ และสภาพเคลื่อนที่ได้ของพาหะเหล่านี้แต่ละตัวมีพฤติกรรมในการขึ้นอยู่กับอุณหภูมิเป็นอย่างไร โดยเริ่มจากการพิจารณาถึงความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (n) ในแถบการนำและความหนาแน่นของโฮล (p) ในแถบเวเลนซ์ เมื่อสมบัติจากภายใน (intrinsic properties) ผลึกนั้นมีบทบาทสำคัญที่ควรคำนึงถึงมากกว่าอิทธิพลที่เกิดจากสารเจือปนหรือจากการไม่มีปริมาณสัมพัทธ์ (ในกรณีที่เป็นสารประกอบ) สภาพนำไฟฟ้าที่เกี่ยวข้องในที่นี้ก็จะกลายเป็นสภาพนำจากภายใน (intrinsic conductivity) ซึ่งในกรณีนี้ เมื่อเราเริ่มจากสมการที่ 2.9 เราสามารถเขียนสมการที่แสดงถึงสภาพนำไฟฟ้าจากภายในได้เป็น

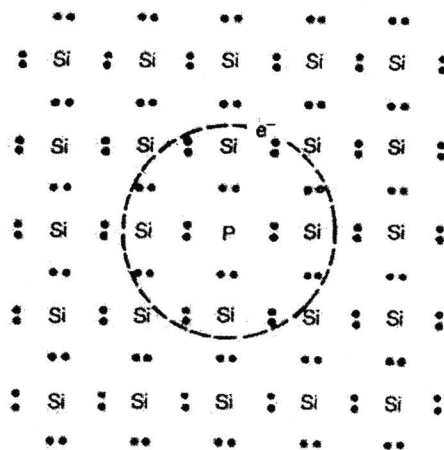
$$\sigma = B \exp \left(\frac{E_g}{2kT} \right) \quad (2.12)$$

โดยปกติแล้วการนำเสนอข้อมูลของ σ (T) จะนิยมใช้กราฟระหว่าง $\log \sigma$ กับ T

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ	
ห้องสมุดงานวิจัย	
วันที่.....	21 S.A. 2554
เลขทะเบียน.....	242987
เลขเรียกหนังสือ.....	

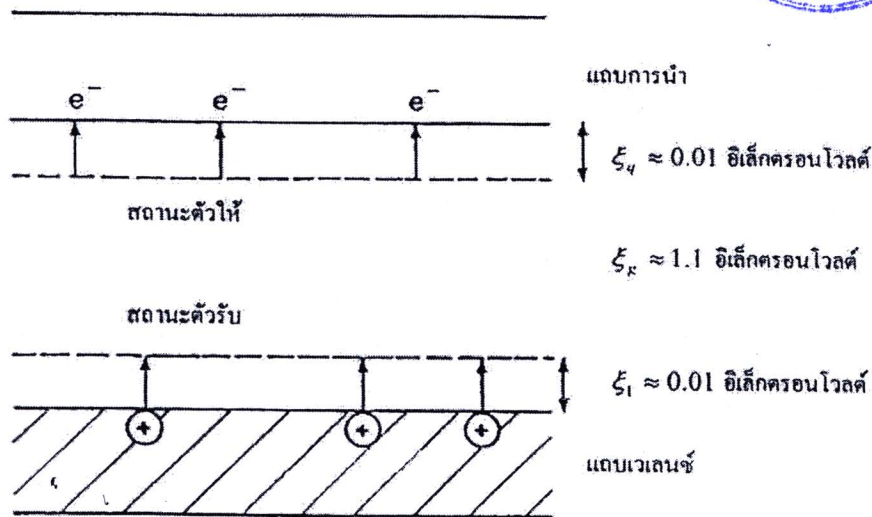
2.5.2.1.2 ผลของสารเจือ (the effect of dopants)

การเติมอะตอมของสารเจือในปริมาณน้อยๆ ลงไปในสารกึ่งตัวนำนั้น สามารถส่งผลอย่างมากเกี่ยวกับสภาพนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ พิจารณาผลึกของซิลิคอนที่มีอะตอมสมมุติว่าเป็นฟอสฟอรัส (P) เข้ามาแทนที่ของเศษส่วนปริมาณน้อยๆ ของอะตอม Si เนื่องจากอะตอมของ P นั้นมีค่าเวเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ 5 ในขณะที่การเกิดพันธะของคู่อิเล็กตรอนกับอะตอม Si ที่อยู่ข้างเคียงกันนั้นจำเป็นต้องใช้อิเล็กตรอนเพียงแค่ 4 ตัว ทำให้อิเล็กตรอนตัวที่เกินมาเกิดการยึดเกาะอยู่อย่างไม่แข็งแรงเท่ากับตัวอื่น ๆ และสามารถทำการประมาณค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy) ของอิเล็กตรอนดังกล่าวได้ จากการพิจารณาว่าอิเล็กตรอนนั้นมีการยึดเกาะอยู่กับสิ่งที่มีค่าประจุยังผลเป็นบวกหนึ่ง (+ e) ซึ่งก็คือไอออน P^{5+} ที่อยู่บนตำแหน่งแลตทิซของ Si^{4+} ดังแสดงในรูป 2.8



รูป 2.8 ผลึกของซิลิคอนที่เจือด้วย P^{5+} ทำให้เกิดความบกพร่องชนิด P_{Si}^* [22]

การเจือฟอสฟอรัสลงไปในซิลิคอนจึงเป็นวิธีการที่ทำให้มีสถานะตัวจ่าย (donor state) เฉพาะแห่งเกิดขึ้นมาที่ตำแหน่งต่ำลงมาจากด้านล่างของแถบการนำประมาณ 0.01 eV ดังแสดงในรูป 2.9 และทำให้วัสดุดังกล่าวมีสภาพกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type) เกิดขึ้น



รูป 2.9 อิทธิพลของสารเจือชนิดเอ็นและชนิดพีที่มีต่อโครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ [25]

การเติมอะตอมที่มีประจุสามบวก (trivalent atom) อย่างเช่น โบรอน (B^{3+}) ลงไปในซิลิกอนจะทำให้เกิดสถานะของอิเล็กตรอนที่ว่างเปล่าหรือมีโฮลประจุบวกขึ้นมา ซึ่งสามารถจะเกิดการแตกตัวเป็นไอออน ในที่นี้จะมีค่าประมาณ 0.01 eV เช่นเดียวกัน ดังนั้นการเจือโบรอนลงไปในซิลิกอนจึงเป็นวิธีการที่ทำให้วัสดุนั้นมีสถานะตัวรับ (acceptor state) เกิดขึ้นมาที่ตำแหน่งเหนือขึ้นไปจากด้านบนของแถบเวเลนซ์ประมาณ 0.01 eV ดังแสดงในรูป 2.9 และทำให้มีสภาพกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) ในกรณีของสภาพกึ่งตัวนำชนิดเอ็นหรือชนิดพีนั้นพฤติกรรมในการเปลี่ยนแปลงกับค่าอุณหภูมิของสภาพนำจะมีความคล้ายคลึงกันกับในสมการที่ 2.12 โดยการแทนที่ของ E_g ด้วย E_i

2.5.2.1.3 การนำของโพลารอน (polaron conduction)

แบบจำลองแถบพลังงานก็ไม่ได้มีความเหมาะสมกับสารกึ่งตัวนำทุกชนิดเสมอไป สำหรับอิเล็กตรอนและโฮลนั้นก็ยังสามารถพิจารณาได้ว่าเป็นการกระโดด (hopping) จากตำแหน่งหนึ่งไปยังอีกตำแหน่งหนึ่ง ซึ่งการนำแบบกระโดดนั้นจะเกิดขึ้นก็ต่อเมื่อบรรดาไอออนชนิดเดียวกันแต่ว่ามีสถานการณ์ออกซิเดชันแตกต่างกันอย่างเป็นเอกภาพปรากฏขึ้นมาบนตำแหน่งของแลตทิซ

อย่างสมมูลกัน ซึ่งมักพบได้ง่ายในสารประกอบกลุ่มออกไซด์ของพวกโลหะทรานซิชัน กรณีศึกษาในเรื่องนี้สามารถอ้างอิงได้จากสาร NiO

การเติม Li_2O ลงไปในสาร NiO จะช่วยให้สารมีสภาพนำไฟฟ้าสูงขึ้น โดยไอออนลิเทียม Li^+ (ขนาด 74 พิโคเมตร) จะเข้าไปแทนที่ ไอออนนิกเกิล Ni^{2+} (ขนาด 69 พิโคเมตร) ถ้าสารผสมนี้ผ่านกระบวนการเผาภายใต้สภาวะแบบออกซิไดซ์ก็จะได้ว่า ทุกๆ ไอออน Li^+ ที่เติมลงไปจะมีหนึ่ง Ni^{2+} ถูกกระตุ้นให้ไปอยู่ที่สถานะ Ni^{3+} เสมอ โดยอิเล็กตรอนที่ถูกปล่อยออกมานั้นจะเข้าไปอยู่ในสถานะ 2p ที่แถบวาเลนซ์ของออกซิเจน ทำให้แลตทิซมีทั้งไอออน Ni^{2+} และ Ni^{3+} อยู่บนตำแหน่งที่สมมูลกัน และเป็นสภาวะตามแบบจำลองของการนำด้วยการกระโดดของโพลารอน (polaron hopping)

ไอออน Ni^{3+} จะทำให้แลตทิซที่อยู่รอบๆ นั้นมีพฤติกรรมการเกิดข้อบกพร่องแบบต่างๆ ปรากฏขึ้นมา คำว่า “โพลารอน” ในที่นี้หมายถึง บริเวณที่ประกอบด้วยไอออน Ni^{3+} กับส่วนแลตทิซไอออนิกรอบๆ ที่มีการเกิดข้อบกพร่อง โพลารอนนั้นสามารถถูกกระตุ้นทางความร้อนจากไอออน Ni^{3+} จนกลายเป็นไอออน Ni^{2+} ได้โดยมีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่สมมูลกันจากไอออน Ni^{2+} ไปยังไอออน Ni^{3+} ซึ่งกลไกการนำดังกล่าวมานี้จะมีความแตกต่างไปจากการนำด้วยแถบพลังงาน เช่น ในกรณีการกระโดดนั้น ความเข้มข้นของพาหะจะถูกกำหนดโดยระดับการเจือเท่านั้น ไม่ขึ้นอยู่กับ การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ ในขณะที่สภาพการเคลื่อนที่ได้ของพาหะนั้นขึ้นกับอุณหภูมิ

2.5.3 การนำแบบไอออนิก (ionic conduction) [22-25]

การนำแบบไอออนิกนั้นจะขึ้นอยู่กับตำแหน่งของช่องว่างที่ไอออนสามารถจะเคลื่อนที่เข้าไปได้ในขณะที่ยังไม่มีการให้สนามภายนอก การต้านเชิงความร้อนจะเป็นสัดส่วนกับ kT ส่งผลให้ ไอออนและช่องว่างมีการแลกเปลี่ยนตำแหน่งกัน ลักษณะเด่นที่ส่งผลต่อสภาพเคลื่อนที่ได้แบบไอออนิกก็คือการมีประจุไม่มาก มีขนาดเล็กและรวมถึงรูปทรงเรขาคณิตของแลตทิซ ไอออนที่มีประจุสูงมากๆ จะเกิดข้อบกพร่องที่เคลื่อนตัวผ่านไอออนที่มีค่าประจุตรงกันข้าม และสิ่งนี้ก็ทำให้กำแพงมีพลังงานสูงขึ้นจนทำให้การเปลี่ยนแปลงตำแหน่งนั้นเกิดได้ยาก การเคลื่อนที่ของไอออนขนาดใหญ่จะถูกขัดขวางเอาไว้ในลักษณะเดียวกัน โดยจะเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนวงนอกของไอออนขนาดใหญ่กับของไอออนที่อยู่ระหว่างเส้นทางในการเคลื่อนที่ไปยังตำแหน่งใหม่ ซึ่งในโครงสร้างบางประเภทนั้นอาจจะมีช่องหรือโพรงที่ช่วยเพิ่มพื้นที่สำหรับการเคลื่อนตัวของไอออน

ตำแหน่งของช่องว่างที่เกิดขึ้นจะช่วยเสริมกลไกการนำไฟฟ้า เนื่องจากการเพิ่มความเป็นไปได้ที่ไอออนจะสามารถเคลื่อนที่จากตำแหน่งที่อยู่ข้างเคียงกันเข้าไปอยู่ในช่องว่าง ส่งผลให้เกิดการเคลื่อนที่ไปในทิศทางที่ตรงกันข้ามกับของไอออน ดังเช่นในกรณีของแลตทิซออกซิเจนเนื่องจากว่าไอออนบวกที่มีขนาดเล็กกว่านั้น จะไม่แสดงกำแพงขนาดโตมาติดกัน กระบวนการอย่างไรก็ตาม ไอออนบวกนั้นโดยปกติจะเคลื่อนตัวผ่านช่องขนาดเล็กๆ ที่อยู่ระหว่างไอออน O^{2-} จำนวน 3 ไอออน เพื่อไปยังช่องว่างไอออนบวกใดๆ ที่อยู่ข้างเคียงกัน และโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ก็เป็นวัสดุที่มีความเหมาะสมอย่างยิ่งสำหรับการอภิปรายในเรื่องนี้ เนื่องจากเป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจศึกษากันอย่างมาก โดยแลตทิซจะมีความบกพร่องแบบชอตต์กีอยู่แต่ว่า VNa (Na^+ มีค่า $r_c = 102$ พิโคเมตร) นั้นจะสามารถเคลื่อนที่ได้ดีกว่า VCl (Cl^- มีค่า $r_c = 181$ พิโคเมตร) ดังนั้นจึงสามารถจะพิจารณาการนำพาประจุในกรณีนี้ได้ว่าส่วนใหญ่ันั้นเกิดจากการเคลื่อนที่ของ VNa

การเติมสารเจือลงไปในผลึกนั้นอาจจะทำให้เกิดช่องว่างขึ้นในโครงสร้าง ยกตัวอย่างเช่น การเติมสาร $SrCl_2$ ลงใน NaCl จะทำให้เกิดช่องว่าง Na สำหรับทุกๆ ไอออน Sr ที่ได้เติมเข้าไปภายใต้เงื่อนไขเหล่านี้ ตลอดจนถึงระดับของสารเจือและอุณหภูมิ ความเข้มข้นของความบกพร่องจากภายนอกนั้นอาจจะมีค่าสูงกว่าในกรณีของช่องว่างจากภายในและไม่ขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ

2.5.4 กำแพงพลังงานแบบชอตต์กี (Schottky barriers)

อิเล็กตรอนในของแข็งที่อยู่ในสมดุลทางความร้อนโดยปกติจะเป็นไปตามหลักทางสถิติของแฟร์มี-ดิแรก (Fermi-Dirac statistics) โดยมีความน่าจะเป็น $F(E)$ ที่สถานะของพลังงาน E จะถูกเข้าครอบครองตามฟังก์ชันของแฟร์มี-ดิแรก (Fermi-Dirac function) ที่ว่า

$$F(E) = \left\{ \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1 \right\}^{-1} \quad (2.13)$$

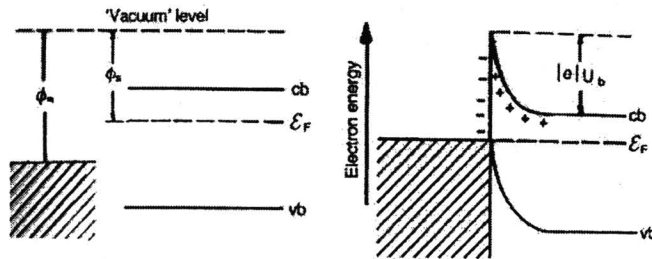
เมื่อ E_F คือพลังงานแฟร์มี

สมบัติที่สำคัญของ E_F ก็คือ จะมีค่าคงที่ทั่วทั้งระบบสำหรับระบบที่อยู่ในสมดุลความร้อนในกรณีของโลหะที่อุณหภูมิ 0 เคลวินนั้น อิเล็กตรอนจะเข้าไปยึดครองสถานะต่างๆ จนกระทั่งมาถึงที่ระดับพลังงานแฟร์มีและทำให้บรรดาอิเล็กตรอนที่มีค่าพลังงานสูงสุดมีพลังงานจนเป็น E_F สำหรับพลังงาน ϕ_m ที่ต้องใช้ในการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนจากที่ระดับพลังงานแฟร์มีไปยังจุดที่อยู่ข้างนอกโลหะซึ่งมีค่าพลังงานจนเป็นศูนย์ (ระดับที่เป็นสุญญากาศ) เรียกว่า ฟังก์ชันงาน (work function) ของโลหะ เมื่ออิเล็กตรอนถูกกระตุ้นด้วยความร้อนจนหลุดออกมาจากสารกึ่งตัวนำ ค่าฟังก์ชันงานยังผล ϕ_s ของสารกึ่งตัวนำก็จะเป็นความแตกต่างของค่าพลังงานระหว่างพลังงานแฟร์มีและระดับที่เป็นสุญญากาศนั่นเอง

2.5.4.1 ผิวสัมผัสเรียงกระแส (rectifying contact)

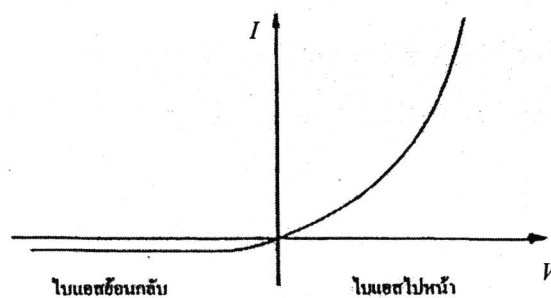
แนวคิดที่สำคัญต่าง ๆ นั้นได้มีการนำเสนอไว้แล้วเป็นอย่างดี ด้วยการพิจารณาถึงผลของการสร้างรอยต่อขึ้นมาระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นและสมมุติฐานที่ว่า $\phi_m > \phi_s$ ซึ่งสถานะทั้งก่อนและหลังการเชื่อมต่อกันนั้นได้แสดงไว้ในรูป 2.10 เมื่อมีการเชื่อมต่อกันเกิดขึ้น อิเล็กตรอนก็จะเกิดการไหลจากสารกึ่งตัวนำไปยังโลหะจนกระทั่งพลังงานแฟร์มีนั้นมีค่าคงที่ทั่วทั้งระบบเนื่องจากฟิสิกส์ที่สองบนแผนภาพนั้นแสดงถึงพลังงานของอิเล็กตรอน ยิ่งระบบมีความเป็นลบมากก็ยิ่งจะขึ้นไปอยู่บนแผนภาพของพลังงานที่สูงมากขึ้นตามไปด้วย ในบริเวณรอบๆ รอยต่อซึ่งปกติจะอยู่ในช่วง 10^{-6} ถึง 10^{-8} เมตร ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารเจือชนิดเอ็น โดยที่ตัวให้ จะเกิดการแตกตัวเป็นไอออนทำให้เกิดประจุบวกที่เป็นบวก (positive space charge) และส่งผลต่อค่าความแตกต่างระหว่างศักย์ของแถบนำที่อยู่ใกล้ๆ กับรอยต่อและค่าตรงจุดที่ถูกเคลื่อนย้ายออกไป บรรดาอิเล็กตรอนที่มีการเคลื่อนที่ขึ้นไปยังบริเวณรอยต่อจากสารกึ่งตัวนำ จะต้องเจอกับกำแพงพลังงานที่เรียกว่า กำแพงหรือแนวขวางกั้นแบบชอตต์กี (Schottky barrier) ที่สูง $\sim U_b$ อิเล็กตรอนที่มีการเคลื่อนตัวจากโลหะไปยังสารกึ่งตัวนำจะต้องเอาชนะกำแพงพลังงานที่สูงมากกว่า ซึ่งที่จุดสมดุลนั้นกระแสของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นด้วยความร้อนจากโลหะ ไปยังสารกึ่งตัวนำและจากสารกึ่งตัวนำไปยังโลหะจะเท่ากันพอดี การรวมตัวกันของอิเล็กตรอนเป็นจำนวนมากในโลหะที่พยายามจะข้ามกำแพงพลังงานขนาดใหญ่นั้นจะมีความพอดี

กันกับบรรดาอิเล็กตรอนที่มีจำนวนน้อยกว่าซึ่งอยู่ภายในสารกึ่งตัวนำและพยายามจะข้ามกำแพงพลังงานที่มีขนาดเล็กกว่า



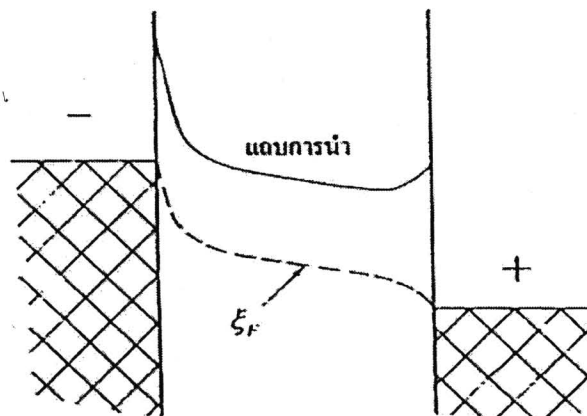
รูป 2.10 รอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ($\phi_m > \phi_s$) ในสภาวะ (ก) ก่อน และ (ข) หลังการเชื่อมต่อกัน [22]

ถ้าหากว่ามีการใช้แบตเตอรี่สร้างความต่างศักย์ไฟฟ้าตกคร่อมบริเวณรอยต่อในลักษณะที่ทำให้สารกึ่งตัวนำนั้นมีศักย์เป็นบวกที่น้อยกว่า มีความสูงของกำแพงพลังงานที่ต่ำกว่า และมีอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นให้ข้ามผ่านไปได้มากกว่า อัตราการเคลื่อนที่ผ่านกำแพงพลังงานของอิเล็กตรอน (กระแส) จะขึ้นอยู่กับความสูงของกำแพงพลังงานที่เป็นเลขชี้กำลัง แต่อย่างไรก็ตามถ้าสารกึ่งตัวนำนั้นถูกไบแอสในเชิงบวก ความสูงของกำแพงพลังงานก็จะเพิ่มขึ้นและทำให้รอยต่อดังกล่าวมีสภาพกลายเป็นฉนวนที่มีประสิทธิภาพซึ่งมีอยู่สองกรณีที่กำลังกล่าวถึงกัน คือ การไบแอสไปหน้า (forward biasing) และการไบแอสย้อนกลับ (reverse biasing) โดยมีลักษณะเฉพาะของความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับความต่างศักย์เป็นดังแสดงในรูป 2.11



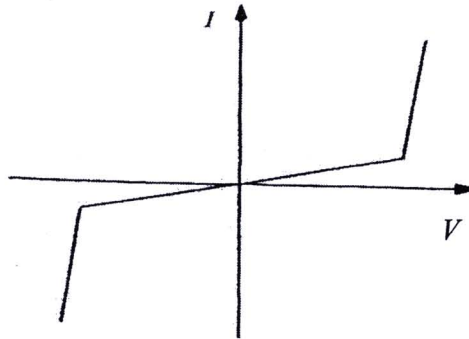
รูป 2.11 ลักษณะเฉพาะของความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับความต่างศักย์สำหรับผิวสัมผัสเรียงกระแส (rectifying contact) ที่เป็นโลหะ-สารกึ่งตัวนำ [25]

ขั้วไฟฟ้าโลหะสองอันที่ประกบกันโดยมีสารกึ่งตัวนำอยู่ตรงกลางจะแสดงแนวขวางกันยังผลที่คล้ายคลึงกัน โดยไม่เลือกพิจารณาถึงอิทธิพลของความต่างศักย์ที่ให้เข้าไป ดังเช่นที่แสดงในรูป 2.12 ซึ่งที่ความต่างศักย์ต่ำจะมีค่าความต้านทานสูงเนื่องจากจะมีอิเล็กตรอนเพียงไม่กี่ตัวที่สามารถข้ามผ่านกำแพงพลังงานไปได้ แต่ว่าความต้านทานจะมีค่าต่ำลงเมื่อความต่างศักย์นั้นเพิ่มขึ้นมาจนถึงจุดที่อิเล็กตรอนสามารถข้ามผ่านกำแพงพลังงานของโลหะ-สารกึ่งตัวนำด้วยอัตราเร็วที่มีความสำคัญซึ่งจะได้ลักษณะเฉพาะดังแสดงในรูป 2.13 และมีความคล้ายคลึงกันกับในกรณีของการใช้ตัวเรียงกระแสสองตัวที่หันหลังชนกัน



รูป 2.12 สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นที่อยู่ตรงกลางระหว่างขั้วไฟฟ้าโลหะสองอัน [25]

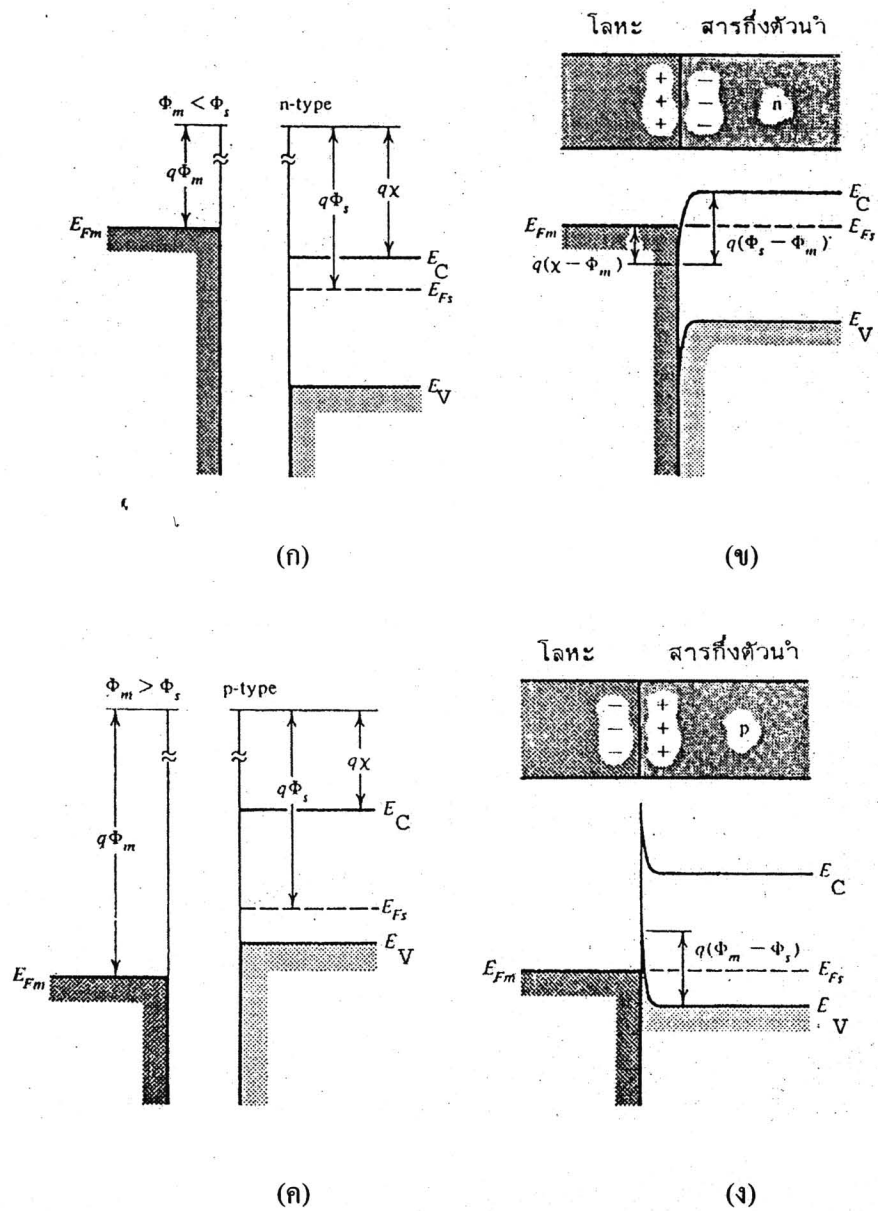
ประเด็นที่ค่อนข้างสลับซับซ้อนและไม่ค่อยจะได้รับการใส่ใจมากนักในระหว่างที่มีการอภิปรายมักจะเกี่ยวข้องกับเรื่องสถานะของพื้นผิว (surface states) ซึ่งที่บริเวณพื้นผิวของสารตัวนำนั้นจะมีการจัดเรียงกันในระดับอะตอมที่แตกต่างไปจากบริเวณที่อยู่ภายในเนื้อผลึก เนื่องจากผลของความไม่ต่อเนื่องกัน จึงส่งผลทำให้บรรดาอิเล็กตรอนในอะตอมที่อยู่ตรงพื้นผิวนั้นมีการครอบครองสถานะพลังงานเฉพาะที่ (localized energy states) ค่อนข้างจะแตกต่างไปจากอิเล็กตรอนในอะตอมที่อยู่ภายในเนื้อของผลึก เมื่อมีการเติมอะตอมของพวกสารเจือซึ่งต่างก็มีสถานะของพลังงานเฉพาะที่ลงไป อะตอมเหล่านี้ก็จะถูกดูดซับแนบลงบนพื้นผิวของสารกึ่งตัวนำทันที



รูป 2.13 ลักษณะเฉพาะของความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับความต่างศักย์ในกำแพงพลังงานแบบขอตติ์ที่หันหลังชนกัน (back-to-back Schottky barrier) [22]

2.5.4.2 ผิวสัมผัสโอห์มมิก (Ohmic Contacts) [36]

ผิวสัมผัสโอห์มมิกคือ มีลักษณะสมบัติกระแสแรงดันเป็นแบบเส้นตรงทั้งสองทิศทางของการไบแอส เป็นโอห์มมิกซึ่งมีความต้านทานน้อยที่สุด และไม่มีแนวโน้มที่จะเรียงกระแส ผิวสัมผัสโลหะ-สารกึ่งตัวนำโดยอุดมคติจะเป็นโอห์มมิกก็ต่อเมื่อมีประจุที่ถูกเหนี่ยวนำขึ้นเพื่อการทำให้ระดับเฟอร์มิอยู่ในแนวเดียวกันเกิดจากพาหะข้างมาก (รูป 2.14) ยกตัวอย่างในกรณีสารเอ็นทีมี $\Phi_m < \Phi_s$ (รูป ก) การเรียงเป็นเส้นตรงระดับเฟอร์มิที่สภาวะสมดุลจะเกิดโดยการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนจากโลหะเข้าสู่สารกึ่งตัวนำ ซึ่งเป็นการทำให้พลังงานของอิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวนำมีค่าสูงขึ้น (ศักย์ไฟฟ้าสถิตมีค่าต่ำลง) เมื่อเทียบกับโลหะที่สภาวะสมดุล (รูป ข) ในกรณีนี้กำแพงที่กั้นการไหลของอิเล็กตรอนจะต่ำ ทำให้เกิดการไหลข้ามกำแพงได้ง่ายแม้ว่าแรงดันไฟฟ้าที่ใส่เข้ามาจะมีค่า สำหรับสารพีที่มี $\Phi_m > \Phi_s$ จะทำให้โฮลไหลข้ามหัวต่อได้ง่าย (รูป ง) ผิวสัมผัสจะต่างกับผิวสัมผัสแบบขอตติ์แบเรียคือ จะไม่มีย่านปลอดพาหะเกิดขึ้นในสารกึ่งตัวนำ เนื่องจากการจัดระดับพลังงานเฟอร์มิให้เป็นเส้นตรงที่สมดุลเกิดจากพาหะข้างมากในสารกึ่งตัวนำ ในการสร้างผิวสัมผัสแบบโอห์มมิกสามารถทำได้โดยการเติมสารเจือปนจำนวนมากลงไปบริเวณผิวสัมผัส แม้จะเกิดกำแพงขึ้นที่บริเวณระหว่างผิว (interface) ความกว้างของย่านปลอดพาหะก็จะแคบพอที่จะทำให้พาหะลอดทะลุ (tunneling) ผ่านกำแพงไปได้



รูป 2.14 ผิวนสัมผัสโลหะ-สารกึ่งตัวนำแบบโฮล์มมิก (ก) $\Phi_m < \Phi_s$ ในกรณีของสารเอ็น, (ข) แผนภูมิพลังงานของหัวต่อที่สภาวะสมดุล (ค) $\Phi_m > \Phi_s$ ในกรณีของสารพี และ (ง) หัวต่อที่สภาวะสมดุล [36]

2.6 สภาพต้านทาน (resistivity)

สภาพต้านทานเป็นสิ่งสำคัญในการศึกษาสารกึ่งตัวนำเพื่อนำมาประยุกต์ใช้ ค่าสภาพต้านทานนั้นขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของพาหะอิเล็กตรอน (electron) และโฮล (hole) นอกจากนี้ยังขึ้นอยู่กับโมบิลิตี (mobility) ของอิเล็กตรอนและโฮลอีกด้วย ดังนั้นการวัดค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและโฮลเพื่อหาสภาพต้านทานในสารกึ่งตัวนำจึงเป็นสิ่งสำคัญมาก แต่โดยทั่วไปแล้วค่าความหนาแน่นของพาหะเป็นสิ่งที่ไม่ทราบแน่ชัด ทำให้เกิดความคิดที่จะนำเทคนิคต่างๆ เพื่อนำมาวัดค่าสภาพต้านทานขึ้น เทคนิคที่ใช้วัดนั้นมีหลายเทคนิคด้วยกัน [32]

ความต้านทานไฟฟ้า คือ หน่วยวัดปริมาณความต้านทานกระแสไฟฟ้าของวัตถุ วัตถุที่มีความต้านทานไฟฟ้าต่ำจะยอมให้กระแสไหลผ่านได้ง่ายเรียกว่า ตัวนำไฟฟ้า ในขณะที่ฉนวนไฟฟ้ามีความต้านทานไฟฟ้าสูงมาก และไม่ยอมให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่าน ค่าความต้านทานไฟฟ้าใช้สัญลักษณ์ R มีหน่วยเป็น โอห์ม (Ω) มีค่าเป็นส่วนกลับของความนำไฟฟ้า (conductivity) หน่วยเป็นซีเมนส์ (S) จากกฎของโอห์ม เขียนความสัมพันธ์ระหว่างแรงดันไฟฟ้า (V), กระแสไฟฟ้า (I) และความต้านทาน (R) ไว้ดังนี้

$$V = IR \quad (2.14)$$

จากการวัดกับวัสดุต่างๆ ที่สภาวะต่างๆ กัน มักปรากฏว่าความต้านทานไม่ขึ้นกับปริมาณกระแสไฟฟ้าหรือแรงดันไฟฟ้า กล่าวอีกนัยหนึ่งคือ มีค่าความต้านทานคงที่ ความต้านทานไฟฟ้ากระแสตรง เมื่อไฟฟ้ากระแสตรงไหลผ่านตัวนำที่มีเนื้อสม่ำเสมอ กระแสไฟฟ้ากระจายทั่วหน้าตัดของตัวนำนั้น สามารถเขียนสูตรของความต้านทานได้เป็น

$$R = \rho(l/A) \quad (2.15)$$

$$\rho = l/\sigma \quad (2.16)$$

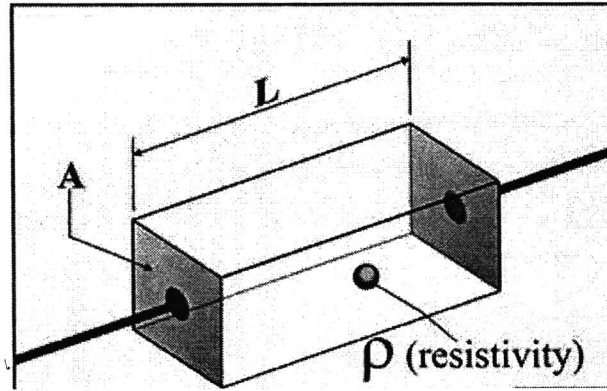
เมื่อ R คือ ความต้านทานต่อกระแสไฟฟ้า หน่วย Ω

ρ คือ ค่าสัมประสิทธิ์ความต้านทาน หน่วย $\Omega.m$

l คือ ความหนาของเม็ดเซรามิก หน่วย mm

A คือ พื้นที่หน้าตัดของเม็ดเซรามิก หน่วย mm^2

σ คือ สัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้า หน่วย $(\Omega\text{m})^{-1}$ หรือ S.m^{-1}



รูป 2.15 ความต้านทานไฟฟ้าของวัสดุ [33]

ในทางปฏิบัติ เพื่อความสะดวกในการคำนวณ มักจะหาค่าการนำหรือความต้านทานของวัสดุที่มีพื้นที่หน้าตัดสม่ำเสมอ (A) และยาว (l) โดยมีความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทาน (R) ความนำ (G) และรูปร่างของวัสดุดังนี้

$$R = \rho l / A$$

$$G = \sigma A / l \quad (2.17)$$

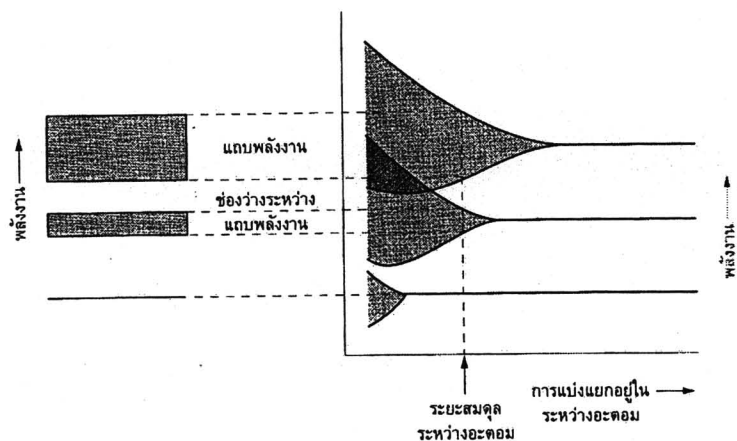
จากสมการ $j = \sigma E$ จะเห็นได้ว่า σ นั้นเป็นเทนเซอร์ (tensor) ของลำดับที่สอง ในการอธิบายโดยปกตินี้จะสมมติให้วัสดุมีสมบัติแบบไม่ขึ้นกับทิศทาง (isotropic) ดังนั้น j และ E จึงร่วมเส้นตรงกัน ส่วน σ ก็เป็นสเกลาร์ (scalar) จากสมการ $\sigma = nQu$ นั้น จะเห็นได้ว่าการจะทำความเข้าใจพฤติกรรมของ σ ในวัสดุแต่ละชนิดนั้นจำเป็นต้องทราบถึงปัจจัยที่เป็นตัวกำหนดค่า n , Q และ u แยกจากกันต่างหาก โดยเฉพาะการแปรผันของ σ กับอุณหภูมิ T จะถูกกำหนดด้วยลักษณะของการที่ค่า n , Q และ u นั้นขึ้นอยู่กับอุณหภูมิว่าเป็นอย่างไร ซึ่งจนถึงปัจจุบันก็ยังไม่มีความเข้าใจที่แน่ชัดถึงชนิดของพาหะนำประจุ และคำถามที่เกิดขึ้นมาส่วนใหญ่ก็ไม่ได้ขึ้นอยู่กับ

กับเรื่องนี้ อย่างไรก็ตามพฤติกรรมทางไฟฟ้าของของแข็งนั้นมักจะขึ้นอยู่กับชนิดของพาหะนำประจุว่าเป็นอิเล็กตรอนหรือโฮลอน หรือว่าเป็นการรวมกันของทั้งสองอย่างมากกว่า [34]

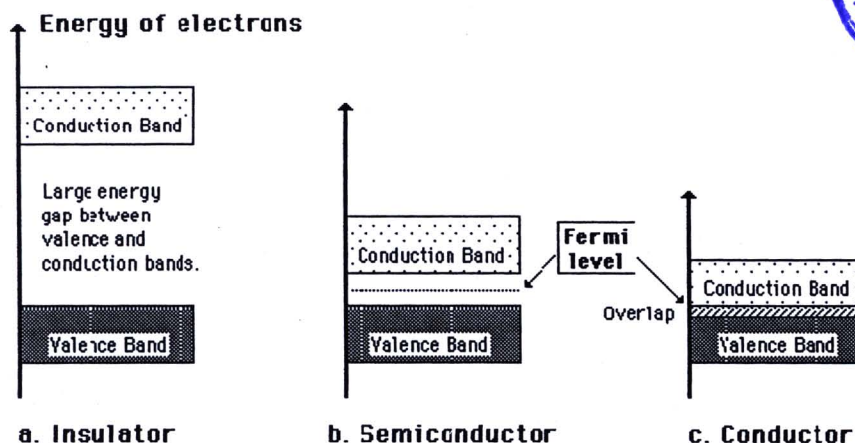
2.7 แถบพลังงานในของแข็ง (band theory of solids) [26, 34-35]

ใช้อธิบายสมบัติทางไฟฟ้าของของแข็ง โดยพิจารณาจากระดับชั้นพลังงานของอะตอมองค์ประกอบ และอันตรกิริยาระหว่างอะตอมทั้งหมดในของแข็งนั้น ตามทฤษฎีนี้อิเล็กตรอนจะสามารถมีพลังงานได้เฉพาะบางช่วง (allowed band) และไม่สามารถมีพลังงานได้ในบางช่วงที่เรียกว่า forbidden band ทฤษฎีนี้สามารถอธิบายสภาพการนำไฟฟ้าของตัวนำ (โลหะ), สารกึ่งตัวนำและฉนวนได้

เมื่ออะตอมของสสารจัดเรียงตัวในลักษณะโครงสร้างผลึก อิเล็กตรอนในแต่ละอะตอมจะถูกครอบงำโดยแรงกระทำจากอิเล็กตรอนและนิวเคลียสของอะตอมที่อยู่รอบๆ ทำให้เกิดการแบ่งชั้นพลังงานเป็นแถบพลังงานอิเล็กตรอน แยกออกเป็นแถบพลังงาน 2 แถบ ได้แก่ แถบการนำ (conduction band) และแถบวาเลนซ์ (valence band) เมื่ออะตอมอยู่ห่างกันในระยะสมดุลระดับชั้นพลังงานที่อยู่ใกล้กับนิวเคลียสอาจไม่เกิดเป็นแถบแต่อาจมีช่องว่างเกิดขึ้น ซึ่งอิเล็กตรอนไม่สามารถมีปริมาณพลังงานในระดับนี้ เรียกช่วงระดับพลังงานนี้ว่า ช่องว่างระหว่างแถบ (band gap) หรือแถบต้องห้าม (forbidden band) ดังรูป 2.16



รูป 2.16 โครงสร้างแถบพลังงานของอิเล็กตรอนในวัสดุของแข็ง [26]



รูป 2.17 แสดงแถบพลังงานของฉนวน สารกึ่งตัวนำ และตัวนำ [35]

2.8 สารกึ่งตัวนำ (semiconductor)

สารที่มีขนาดช่องว่างพลังงานเล็กน้อยประมาณ 1 eV เรียกว่า สารกึ่งตัวนำ ซึ่งมีสภาพควมนำ (conductivity) อยู่ระหว่างโลหะกับฉนวน และมีค่าสภาพต้านทานอยู่ในช่วงของ 10^{-5} $\Omega.m$ ถึง 10^8 $\Omega.m$ สารกึ่งตัวนำอาจเป็นได้ทั้งธาตุเดี่ยวและสารประกอบ ในปัจจุบันมีการค้นพบสารกึ่งตัวนำอยู่มากมาย

2.8.1 ประเภทของสารกึ่งตัวนำ [36]

สารกึ่งตัวนำที่เป็นธาตุเดี่ยว คือสารกึ่งตัวนำที่ประกอบไปด้วยอะตอมของธาตุชนิดเดียวกันทั้งหมดเช่นสาร สารกึ่งตัวนำประเภทนี้ได้แก่ ซิลิกอน (silicon) และเยอรมาเนียม (germanium) เป็นต้น สารประกอบไบนารี (binary compound) เกิดจากธาตุสองธาตุหรือถูกสร้างขึ้นโดยการนำเอาธาตุในหมู่ III มารวมกับธาตุในหมู่ V สารประกอบเทอร์นารี (ternary compound) เป็นสารประกอบที่ได้จากธาตุสามชนิด และสารประกอบควอเตอร์นารี (quaternary compound) เกิดจากธาตุสี่ชนิดรวมกัน โดยในการเลือกจะใช้คุณสมบัติของสารที่มีความเหมาะสมต่อกันมาผสมเข้าด้วยกัน ดังตาราง 2.2 ซึ่ง (ก) เป็นสารกึ่งตัวนำธาตุเดี่ยว และ(ข) เป็นสารประกอบกึ่งตัวนำ

ตาราง 2.2 แสดงธาตุที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำและสารประกอบกึ่งตัวนำ

(ก)

II	III	IV	V	VI
	B	C		
	Al	Si	P	S
Zn	Ga	Ge	As	Se
Cd	In	Sn	Sb	Te

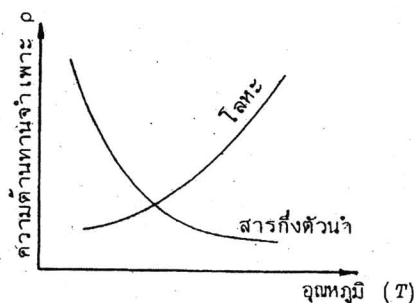
(ข)

สารกึ่งตัวนำ มูลฐาน	สารประกอบไบนารี			สารประกอบ เทอร์นารี	สารประกอบ ควอเทอร์นารี
	สารประกอบ VI	สารประกอบ III-V	สารประกอบ II-IV		
Si	SiC	AlP	ZnS	$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$
Ge		AlAs	ZnSe	$\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$
		AlSb	ZnTe	$\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$	
		GaP	CdS	$\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$	
		GaAs	CdSe	$\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$	
		GaSb	CdTe		
		InP			
		InAs			
		InSb			

2.8.2 สมบัติของสารกึ่งตัวนำ

เมื่อวัดค่าความต้านทานจำเพาะของสารกึ่งตัวนำที่ขึ้นกับอุณหภูมิ โดยการเปรียบเทียบกับ โลหะ จะพบข้อแตกต่างดังแสดงในรูป 2.18 คือเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ความต้านทานจำเพาะของ โลหะจะเพิ่มในเชิงเส้นตรง ซึ่งต่างจากความต้านทานจำเพาะในสารกึ่งตัวนำที่กลับลดลงแบบ exponential ทั้งนี้เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงขึ้นอะตอมในโลหะเกิดการสั่นไหวมากขึ้น ทำให้การชน

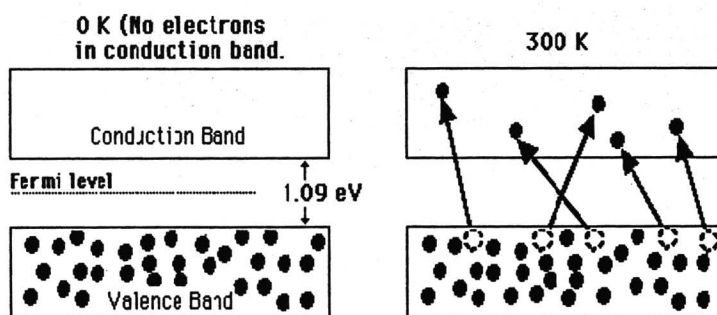
กันระหว่างอิเล็กตรอนและอะตอมสูงขึ้น ค่า mean free path ของอิเล็กตรอนจึงสั้นลง mobility ก็น้อยลงตาม ส่งผลให้สภาพการนำไฟฟ้าของโลหะลดลงด้วย ส่วนในสารกึ่งตัวนำนั้นที่อุณหภูมิสูงขึ้นขนาดของแถบช่องว่างพลังงานจะแคบลง ทำให้เกิดพาหะอิสระและมีจำนวนสูงขึ้น ดังนั้นสภาพการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำจึงดีขึ้น



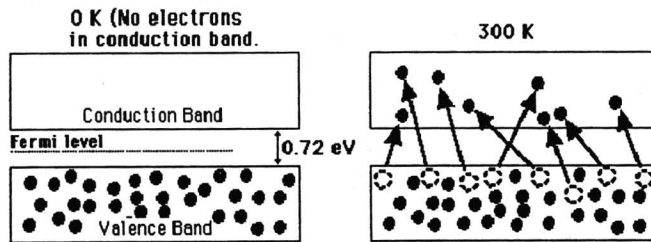
รูป 2.18 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและความต้านทานจำเพาะของโลหะและสารกึ่งโลหะ

2.8.3 สารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ (intrinsic semiconductor) [26]

ที่อุณหภูมิ 0 K แถบวาเลนซ์ที่มีอิเล็กตรอนอยู่เต็มจะถูกกั้นจากแถบการนำที่ไม่มีอิเล็กตรอนอยู่ด้วยในแถบต้องห้าม ความกว้างของแถบต้องห้ามมีค่าไม่เกิน 2 eV ธาตุ 2 ชนิดที่เป็นสารกึ่งตัวนำ คือ ซิลิกอน (Si) และเจอร์มาเนียม (Ge) มีค่าพลังงานแถบต้องห้ามเท่ากับ 1.09 และ 0.72 eV ตามลำดับ ดังรูป 2.19 และ 2.20 ธาตุทั้งสองชนิดอยู่ในหมู่ IV A ในตารางธาตุ มีพันธะระหว่างอะตอมเป็นแบบโคเวเลนต์

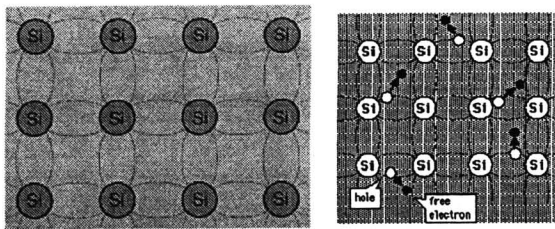


รูป 2.19 แสดงแถบพลังงานของซิลิกอนบริสุทธิ์ [35]



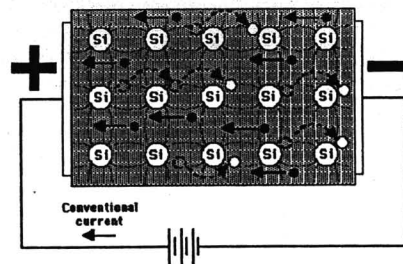
รูป 2.20 แสดงแถบพลังงานของซิลิคอนเนื้อบริสุทธิ์ [35]

ผลึกซิลิคอนจะแตกต่างจากฉนวนทั่วไปตรงที่อิเล็กตรอนวงนอกอาจหลุดไปจากตำแหน่งในอะตอม เมื่ออุณหภูมิสิ่งแวดล้อมสูงเกินกว่าศูนย์องศาสัมบูรณ์ (absolute zero) ที่ช่องว่าง (hole) ไว้ที่ตำแหน่งนั้น และจะรอจับอิเล็กตรอนจากตำแหน่งอื่นที่อยู่ใกล้เคียงดังรูป 2.21



รูป 2.21 แสดงการหลุดออกไปของอิเล็กตรอนในผลึกซิลิคอนบริสุทธิ์ [37]

เมื่อให้ความต่างศักย์แก่ผลึกซิลิคอนบริสุทธิ์ ทั้งโฮลและอิเล็กตรอนอิสระจะทำให้มีกระแสไฟฟ้าไหลในวงจรที่มีไม่มากนัก กระแสไฟฟ้าที่ไหลในสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์จะมีทั้งกระแสที่เกิดจากอิเล็กตรอนอิสระและกระแสโฮล อิเล็กตรอนที่หลุดออกไปจากโครงผลึกเนื่องจากได้รับพลังงานจากภายนอกจะเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ



รูป 2.22 การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและโฮลในผลึกซิลิคอนบริสุทธิ์เมื่อมีความต่างศักย์ [37]

ในสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ จำนวนโฮลและอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะมีจำนวนเท่ากัน การกระตุ้นด้วยพลังงานความร้อนจะทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮลขึ้นใหม่เรื่อยๆ แต่ในขณะเดียวกันก็มีอิเล็กตรอน-โฮลที่หายไปเนื่องจากกระบวนการรวมตัวกัน (recombination) [36]

$$n = p = n_i \quad (2.18)$$

เมื่อ n คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน

p คือ ความหนาแน่นของโฮล

n_i คือ intrinsic concentration

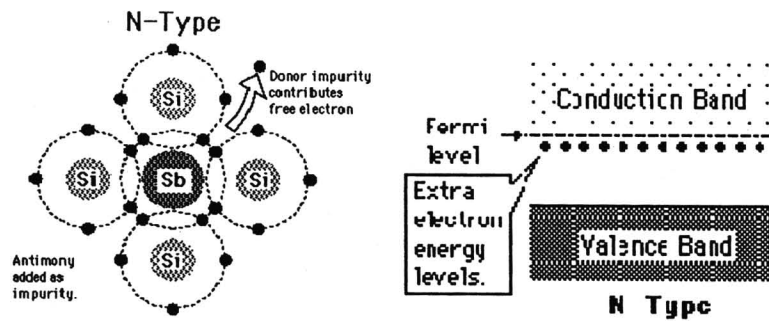
2.8.4 สารกึ่งตัวนำแบบไม่บริสุทธิ์ (extrinsic semiconductor) [26, 28, 30]

เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีการเติมสารเจือปน (impurity) เข้าไปในสารกึ่งตัวนำ ซึ่งทำให้สารกึ่งตัวนำนั้นกลายเป็นสารกึ่งตัวนำแบบไม่บริสุทธิ์ ถูกแบ่งออกเป็น

2.8.4.1 สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor)

ได้แก่สารเจือในธาตุหมู่ V ของตารางคาบ เช่น P, As และ Sb ที่มีอิเล็กตรอนวงนอกสุดมากกว่า ให้คุณสมบัตินำไฟฟ้าได้ดีโดยมีประจุพาหะอิเล็กตรอนเป็นจำนวนมาก ยกตัวอย่างเช่น Si และ Ge เป็นธาตุที่มีอิเล็กตรอนวงนอกเท่ากับ 4 เมื่อถูกเติมสารเจือปน (impurities) หรือที่เรียกว่า สารโด๊ป (dopants) ลงไปในโครงสร้างผลึก จะได้คุณสมบัติของสารกึ่งตัวนำที่แตกต่างกันออกไปจากสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์

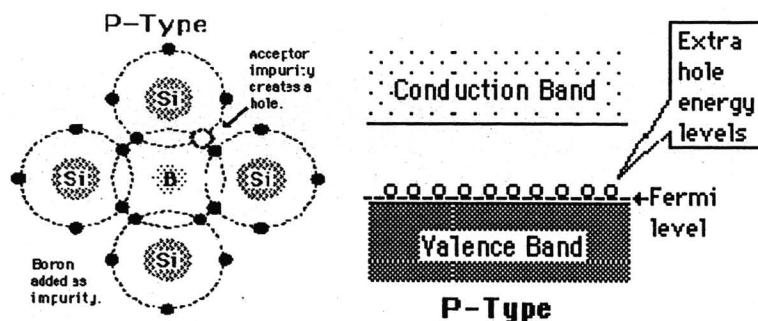
ซิลิกอนเมื่อถูกเติมด้วยอะตอมของแอนติโมนี (Sb) ที่มีอิเล็กตรอนวงนอกสุดเท่ากับ 5 ซึ่งจะไปสร้างพันธะกับวาเลนซ์อิเล็กตรอนของซิลิกอนเพียง 4 ตัว ทำให้เหลืออิเล็กตรอนวงนอก 1 ตัว ซึ่งจะวิ่งอยู่รอบๆอะตอมของแอนติโมนีด้วยแรงดึงดูดเพียงเบาๆ เมื่ออิเล็กตรอนตัวนี้ได้รับพลังงานเพียงเล็กน้อย จะสามารถหลุดเป็นอิสระในผลึกได้เรียกว่า โดเนอร์ (donor) ทำให้มีอิเล็กตรอนอิสระเพิ่มในแถบคอนดักชัน ที่มีสภาพประจุเป็นบวก



รูป 2.23 การจับกันของพันธะระหว่างซิลิกอนกับแอนติโมนีและแถบพลังงานชนิด n-type [37]

2.8.4.2 สารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type semiconductor)

เป็นการเติมของธาตุหมู่ III ของตารางธาตุ เช่น B, Al, In และ Ga ที่มีอิเล็กตรอนวงนอก สดน้อยกว่า ให้คุณสมบัตินำไฟฟ้าโดยมีโฮลเป็นพาหะเกิดขึ้น ยกตัวอย่างเช่น ซิลิกอนเมื่อเติมด้วย โบรอน (B) ซึ่งมีอิเล็กตรอนวงนอก 3 ตัว อิเล็กตรอนวงนอกของพันธะโควาเลนต์ระหว่าง ซิลิกอนกับโบรอนจะรวมกันแล้วขาดไป 1 ตัว ทำให้เกิดเป็นช่องว่างหรือโฮลที่มีประจุเป็นบวก เกิดขึ้น และพร้อมจะรับอิเล็กตรอนภายนอกได้อีก 1 ตัวหากมีพลังงานเข้าช่วย ดังนั้นระดับ พลังงานสารเจือของโบรอนจึงอยู่เหนือขอบของแถบวาเลนซ์ ที่จะสามารถคอยรับอิเล็กตรอนที่จะ กระโดดขึ้นมาจากแถบวาเลนซ์ได้ จึงเรียกว่า อะตอมผู้รับ (acceptor atom) ซึ่งจะมีโฮลในแถบวาเลนซ์เพิ่มขึ้น เมื่อ acceptor จับกับอิเล็กตรอนได้ก็จะกลายสภาพเป็นประจุลบ

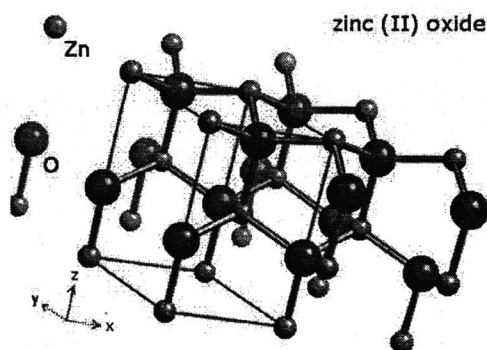


รูป 2.24 การจับกันของพันธะระหว่างซิลิกอนกับโบรอนและแถบพลังงานชนิด p-type [37]

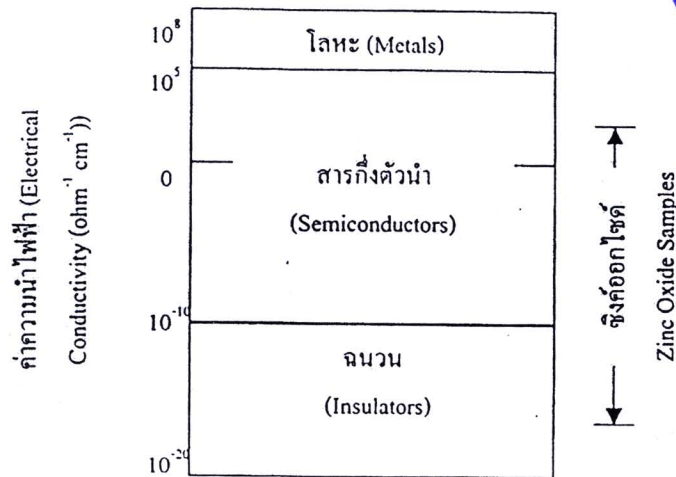
2.9 ซิงก์ออกไซด์ (zinc oxide, ZnO) [1-9, 39-41]

สังกะสี (zinc) เป็นโลหะทรานซิชัน มีการประยุกต์ใช้อย่างแพร่หลายในงานอุตสาหกรรม เช่น ใช้ทำกล่องแบตเตอรี่, ใช้เป็นตัวป้องกันการเป็นสนิมของเหล็กและเหล็กกล้า นอกจากนี้สังกะสียังเป็นองค์ประกอบสำคัญในร่างกายมนุษย์ ไม่ว่าจะเป็นระบบประสาท, ภูมิคุ้มกันของร่างกาย, การป้องกันอนุมูลอิสระ และการแบ่งตัวในระดับเซลล์

ซิงก์ออกไซด์ เป็นธาตุในกลุ่ม II-V ที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type semiconductor) และ/หรือชนิดเอ็น (n-type semiconductor) ที่มีช่องว่างแถบพลังงานกว้าง (wide bandgap semiconductor) อยู่ที่ 3.37 eV ที่อุณหภูมิห้องซิงก์ออกไซด์มี exciton binding energy สูง (60 meV) โดยจะมีโครงสร้างเป็นแบบ wurtzite hexagonal structure โครงสร้างผลึกนี้จะมีการยึดเหนี่ยวกันอย่างแข็งแรงด้วยพันธะไอออนิก (ionic bond) ไม่พบอิเล็กตรอนอิสระ มีค่าความหนาแน่น 5.6 g/cm^3 และมีจุดหลอมเหลวอยู่ที่ 1975°C ซิงก์ออกไซด์สามารถเป็นทั้งฉนวน (insulator) และสารกึ่งตัวนำ (conductivity) ที่มีค่าความนำไฟฟ้าที่ดีซึ่งจะอยู่ในช่วงของ 10^{-7} - $10^3 (\Omega\text{-m})^{-1}$ ดังรูป 2.26 โดยคุณสมบัติการนำไฟฟ้านั้นสามารถเปลี่ยนแปลงได้ด้วยอุณหภูมิและสารเจือปน (impurities) ในระหว่างการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น ZnO จะสูญเสียออกซิเจนซึ่งทำให้เกิดตำแหน่งที่ว่างของออกซิเจน (oxygen vacancy) หรือ ตำหนิ (defect) คือตำแหน่งที่ว่างของออกซิเจนที่เป็นกลางและพลังงานความร้อนที่อุณหภูมิห้องมีค่าสูงเพียงพอที่จะให้ตำแหน่งว่างเกิดเป็นไอออน ส่งผลให้อิเล็กตรอนเข้าไปอยู่ในแถบนำไฟฟ้าได้



รูป 2.25 โครงสร้างของซิงก์ออกไซด์



รูป 2.26 ค่าความนำไฟฟ้าของซิงก์ออกไซด์ [9]

นอกจากสังกะสีจะถูกนำมาใช้งานโดยตรงแล้ว ซิงก์ออกไซด์ก็ถูกนำมาใช้งานอย่างแพร่หลาย เช่น ใช้เป็นสารป้องกันรังสีอัลตราไวโอเลต เนื่องจากซิงก์ออกไซด์เป็นสารที่สามารถดูดซับและสะท้อนรังสีอัลตราไวโอเลตได้ ใช้ในอุตสาหกรรมยางเพื่อทำให้ยางคงรูป ใช้เป็นแม่สีในอุตสาหกรรมเซรามิก และอีกรูปแบบของซิงก์ออกไซด์ที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้อย่างกว้างขวางคือซิงก์ออกไซด์ที่อยู่ในรูปของจุดควอนตัม เช่น ทำตัวเซนเซอร์สำหรับวัดสารเคมีหรือใช้ในอุตสาหกรรมสารกึ่งตัวนำ เป็นต้น

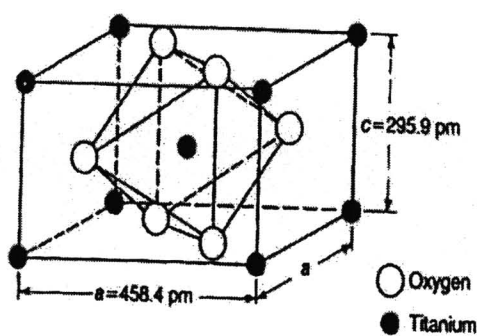
สมบัติโดยทั่วไปของ ZnO [39-41]

1. มวลโมเลกุล	81.389
2. จุดหลอมเหลว	2250 K
3. band gap energy	3.37 eV
4. exciton binding energy	60 eV
5. specific gravity ที่อุณหภูมิห้อง	5.642 g/cm ²
6. สภาพนำความร้อน	0.006 cal/cm/K
7. thermoelectric constant ที่อุณหภูมิห้อง 573 K	1200 mV/K

8. lattice constant ที่อุณหภูมิห้อง	$a = b = 3.250 \text{ \AA}$ $c = 5.205 \text{ \AA}$
9. ความร้อนจำเพาะ	0.125 cal/g
10. ค่า shear modulus	45.5 GPa
11. ค่ามวลยังผล	0.24 m_0 ; electron 0.59 m_0 ; hole
12. electron mobility	100 – 200 cm^2/V
13. hole mobility	180 cm^2/V
14. ความถ่วงจำเพาะที่อุณหภูมิห้อง	5.642 g/cm^3
15. ความแข็ง (Mohs)	4

2.10 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (titanium dioxide, TiO_2) [11, 22, 34,42-43]

ไทเทเนียมไดออกไซด์หรือไทเทเนีย (titania) เป็นสารออกไซด์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ มีระบบผลึกที่แตกต่างกัน 3 ประเภทได้แก่ รูไทล์ (rutile), อะนาเทส (anatase) และบรูไคต์ (brookite) เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงกว่าประมาณ 800°C อะนาเทสและบรูไคต์จะเปลี่ยนไปเป็นรูไทล์ ทำให้รูไทล์เป็นรูปแบบที่สำคัญในเซรามิก โครงสร้างของรูไทล์แสดงไว้ดังรูป 2.27 ส่งผลให้มีสมบัติที่ขึ้นกับทิศทาง (anisotropic)



รูป 2.27 โครงสร้างผลึกรูไทล์ (TiO_2) [22]

ไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกจัดอยู่ในกลุ่มของสารสีที่ปลอดภัยและไม่มีพิษ จึงนำไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย มีเสถียรภาพทางเคมีและความร้อนสูง มีคุณสมบัติโดดเด่นทั้งทางไฟฟ้าและทางแสงเนื่องจากมีค่าดัชนีหักเหแสงสูง ($n \sim 2.7$) จึงถูกนำไปประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวาง เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาดำรงด้วยแสงสำหรับตัวกรองน้ำและอากาศ, ตัวตรวจจับทางเคมี, ตัวเก็บประจุ, วาริสเตอร์, ชิ้นส่วนอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ และประยุกต์ใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์ เป็นต้น

สมบัติต่างๆของไทเทเนียมออกไซด์ [34, 42-43]

molecular mass	79.87 g/mol
density	4.23 g/cm ³
melting point	1870 °C (3398 °F)
boiling point	2972 °C (5381.6 °F)
dielectric constant : ϵ_r	80-110
heat capacity	298.13 J/(mol °C)
heat conductivity	6.531 W/(m K)
lin. coeff. therm exp.	8.19 °C ⁻¹
elastic module	244 GPa
bulk modulus rutile	210 GPa
hardness	5-6.5 Mohs
resistivity	$3 \times 10^5 \Omega @ 773 \text{ K}$

2.11 สรุปสาระสำคัญจากเอกสารที่เกี่ยวข้อง

ในปี 2003 B.L. Zhu และคณะ [44] ได้ทำการปรับปรุงความไวก๊าซของฟิล์มนาซิงก์ออกไซด์โดยการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ลงไปในส่วนโดยน้ำหนักที่ต่างกัน เมื่อทำการซินเตอร์ที่ 650 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้ววิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แล้วจะพบว่าเมื่อเติม Zn_2TiO_4 เกิดขึ้น ในขณะที่การศึกษาลักษณะโครงสร้างนั้นพบว่าขนาดของเกรนโดยเฉลี่ยมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อทำการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในปริมาณเล็กน้อย แต่ว่าขนาดของเกรนจะลดลงเมื่อเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในปริมาณที่สูงขึ้น และสังเกตได้ว่าความไวของก๊าซจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้นด้วย โดยเซนเซอร์แสดงการตอบสนอง-กู้คืนที่รวดเร็วภายในเวลา 10 วินาทีและ 5 วินาทีตามลำดับ เมื่อใช้งานที่อุณหภูมิ >320 °C

ต่อมาในปี ค.ศ. 2007 Linxing Shi และคณะ [5] ทำการศึกษาฟิล์มบางซิงก์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมโดยใช้การระเหยแบบ E-beam บนควอตซ์ซับสเตรท จากการวิเคราะห์สเปกตรัมที่ได้โดยใช้เทคนิค XRD และ Raman แสดงให้เห็นว่า ชั้นของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ช่วยทำให้การจัดเรียงตัวของผลึกซิงก์ออกไซด์ดีขึ้น และ PL spectroscopy ได้แสดงการปล่อยพลังงานร่วมของอัลตราไวโอเลตออกมาในรูปของการเรืองแสงสีม่วงและเขียวจากฟิล์มบางซิงก์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ และพบว่าความเข้มแสงอัลตราไวโอเลตของฟิล์มบางซิงก์ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบหลายชั้นจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ PL ของฟิล์มซิงก์ออกไซด์ที่เป็นแบบชั้นเดียวที่ 300 °C และในปีเดียวกันนั้น J.J. Lu และคณะ [45] ได้ศึกษาฟิล์มบางซิงก์ออกไซด์เจือด้วยไทเทเนียม พบว่าตัวอย่างที่เจือด้วย Ti 1.3% แสดงสมบัติการนำไฟฟ้าแบบโลหะและการเปลี่ยนจากสารกึ่งตัวนำไปเป็นโลหะนั้นจะเพิ่มขึ้นตามอิเล็กตรอนอิสระที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลจากการที่ช่องว่างของแถบพลังงานลดลงเนื่องมาจากการเจือไทเทเนียมลงไป ดังนั้นจึงถูกนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านไฟฟ้า เช่น เซลล์แสงอาทิตย์ จากการศึกษาด้วย XAS ไม่พบการเปลี่ยนแปลง oxidation state ของ Zn สำหรับ second phase อื่น ๆ ไม่ปรากฏในรายงานวิจัยนี้

ในปี 2008 Yanghai Gui และคณะ [46] ได้ทำการศึกษาการปรับปรุงฟิล์มนาซิงก์ออกไซด์เจือด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ให้มีประสิทธิภาพดียิ่งขึ้นโดยใช้แสงอัลตราไวโอเลตที่อุณหภูมิห้อง โดยผสมซิงก์ (นาโนพาทิกเลต) กับไทเทเนียมไดออกไซด์(คอมเมอเซียล) ที่อัตราส่วน

ต่างๆ นำไปขึ้นเตอร์ที่ 650 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงเพื่อเตรียมเซนเซอร์ฟิล์มหนา พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถปรับปรุงเสถียรภาพการทำงานของเซนเซอร์ได้ โดยเซนเซอร์แสดงความไวต่อแสงและความไวต่อก๊าซได้ดีกว่าเดิม ซึ่งใช้เวลาในการตอบสนองและกู้คืนภายในเวลา 8 วินาที จากการวิเคราะห์ด้วย XRD และ SEM พบว่าเฟสของ Zn_2TiO_4 และ TiO_2 จัดขบวนการโดยของโครงสร้างที่เป็นแท่งหรือคล้ายเข็มและมีผลต่อความไวก๊าซตามลำดับ และผลการวิเคราะห์อัลตราไวโอเลตสเปกตรัมพบว่าฟิล์มที่ได้นั้นมีประสิทธิภาพของความไวต่อแสงที่ดีด้วย

จากนั้นในปี ค.ศ.2009 Hai Feng และคณะ [47] ศึกษาผลของการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในปริมาณต่างๆ ต่อลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของ $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}$ วาริสเตอร์ จากการวิเคราะห์โดยใช้ XRD และ SEM พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นยับยั้งการไหลของเกรนของซิงก์ออกไซด์ และขนาดเกรนของซิงก์ออกไซด์จะลดลงเมื่อมีปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้น อีกทั้งการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์นี้ยังช่วยปรับปรุงสมบัติแบบ nonlinear และลดการเกิด leakage current ของ $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}$ วาริสเตอร์ และในปีเดียวกันนี้ Govinda Lakhoria และคณะ [8] ได้ทำการศึกษาฟิล์มหนาของซิงก์ออกไซด์ที่เติมด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ในปริมาณต่างๆด้วยวิธีผสมออกไซด์เพื่อใช้เป็น photo-conductor สำหรับ green electronics จากการวิเคราะห์ฟิล์มหนาที่ได้โดยใช้ XRD นั้นจะพบเฟสที่เป็นเฮกซะโกนอลของ ซิงก์ออกไซด์เท่านั้นซึ่งแสดงถึงให้เห็นว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ทำปฏิกิริยากับซิงก์ออกไซด์อย่างสมบูรณ์ จากการศึกษาฐานวิทยาพบว่าขนาดของเกรนโดยเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเมื่อเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ปริมาณเล็กน้อยลงในซิงก์ออกไซด์ และฟิล์มมีความไวเพิ่มขึ้นเมื่อมีปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้น ที่อุณหภูมิห้องนั้นเซนเซอร์แสดงเวลาที่ใช้และเวลาที่กู้คืนอย่างรวดเร็วคือ 10 วินาทีและ 30 วินาทีตามลำดับ จากผลดังกล่าวแสดงถึงความเป็นไปได้ที่จะนำฟิล์มหนาซิงก์ออกไซด์เติมด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ใช้เป็นเครื่องตรวจวัดรังสี UV-A ที่มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วงประมาณ 315-400 นาโนเมตร