

บทที่ 2

ความรู้พื้นฐานของสารประกอบกึ่งตัวนำ ZnO

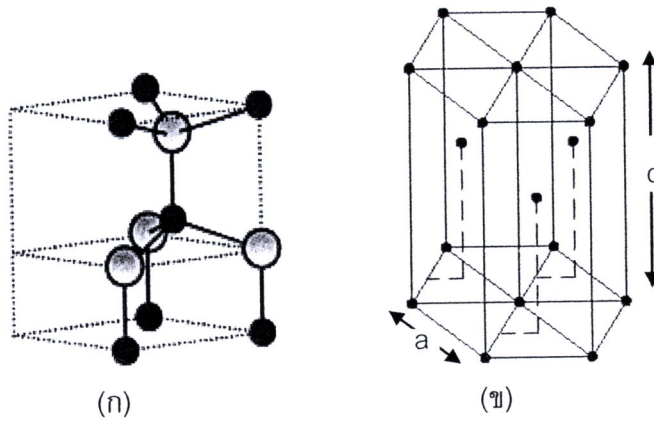
ความรู้พื้นฐานของสารประกอบกึ่งตัวนำ ZnO ที่จะอธิบายในบทนี้ประกอบด้วย 4 หัวข้อ ได้แก่ 2.1) โครงสร้างทางกายภาพ , โครงสร้างนาโน ZnO, จุดบกพร่องและสารเจือปน 2.2) โครงสร้างแถบพลังงาน , 2.3) สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสง และ 2.4) การสังเคราะห์ โครงสร้างนาโน ZnO โดยใช้เฟสสารละลายและเฟสแก๊ส

2.1 โครงสร้างทางกายภาพ

ZnO เป็นสารประกอบ กึ่งตัวนำในหมู่ II-VI หากพิจารณาการจับ ตัวกันของอะตอม Zn (โลหะ) กับ O (อโลหะ) สามารถถือได้ว่าเป็นพันธะไอออนิก หากพิจารณา 1 อะตอมของ Zn (หรือ O) ถูกล้อมรอบด้วย 4 อะตอมของ O (หรือ Zn) เกิดเป็นรูปทรงสี่หน้า (tetrahedral) ซึ่งเป็นหนึ่งในรูปทรงของพันธะโคเวเลนต์ จึงกล่าวได้ว่า พันธะของ ZnO มีความเป็นไอออนิกและโคเวเลนต์ การเกิดรูปทรงสี่หน้าทำให้ ZnO มีสมบัติ piezoelectric และ pyroelectric [25] ZnO มีโครงสร้างผลึก 3 ลักษณะคือ 1) Hexagonal Wurtzite, 2) Cubic Zincblende และ 3) Rocksalt ดังรายละเอียดต่อไปนี้

2.1.1 โครงสร้างผลึก ZnO

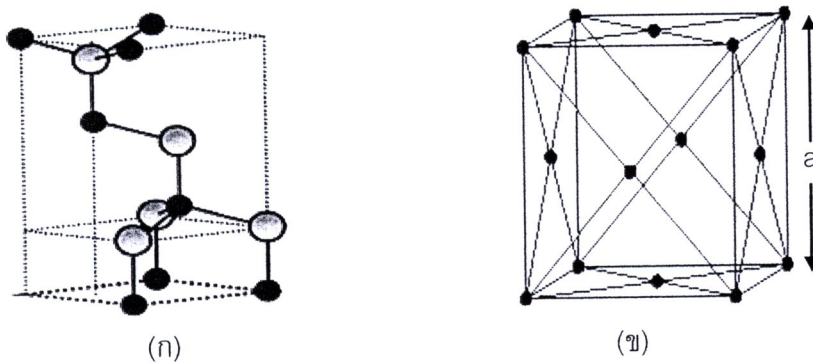
ผลึก ZnO ที่มีโครงสร้าง Hexagonal Wurtzite ดังรูปที่ 2.1(ก) สามารถพบได้มากที่สุดในการบรรดาโครงสร้างผลึกทั้งหมด อะตอมภายใน ผลึก ZnO มีการจัดเรียง ตัวกันแบบ Hexagonal close-packed ซ้อนทับกันดังรูปที่ 2.1 ด้วยค่าคงที่แลตทิซ $a = 3.253 \text{ \AA}$, $c = 5.211 \text{ \AA}$ และค่า $c/a = 1.602$ ซึ่งใกล้เคียงกับค่าในอุดมคติของโครงสร้าง Hexagonal Wurtzite คือ $\sqrt{8/3} = 1.633$ จึงทำให้ ZnO แสดงสมบัติ piezoelectricity ได้ดี [2]



รูปที่ 2.1: โครงสร้าง (ก) Hexagonal Wurtzite [2] และ (ข) Hexagonal close-packed [26]

โครงสร้าง Cubic Zincblende

ผลึก ZnO ที่มีโครงสร้าง Cubic Zincblende ดังรูปที่ 2.2(ก) สามารถเกิดขึ้นได้โดยการปลูกผลึกลงบนแผ่นฐานที่มีโครงสร้างแบบ Cubic เช่น ZnS [27] ฯลฯ แลตทิซมีการจัดเรียงอะตอมแบบ Face centered-cubic ดังรูปที่ 2.2(ข) ด้วยค่าคงที่แลตทิซ $a \approx 4.61 \text{ \AA}$

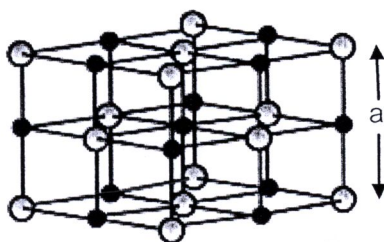


รูปที่ 2.2: โครงสร้าง (ก) Cubic Zincblende [2] และ (ข) Face centered-cubic [26]

โครงสร้าง Rocksalt

ผลึก ZnO ที่มีโครงสร้าง Rocksalt ดังรูปที่ 2.3 สามารถพบได้เมื่อมีแรงดันสูงมากกระทำต่อโครงสร้าง Hexagonal Wurtzite ส่งผลให้ค่าคงที่แลตทิซโดยรวมลดลงส่งผลให้มีความเป็นไอออนิกมากกว่าโคเวเลนต์ [2]

ความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสจาก Hexagonal Wurtzite ไปสู่ Rocksalt มีค่าประมาณ 10 GPa ส่งผลให้เซลล์หน่วย มีปริมาตรลดลงประมาณ 17% [28] มีค่าคงที่แลตทิซ $a \approx 4.28 \text{ \AA}$

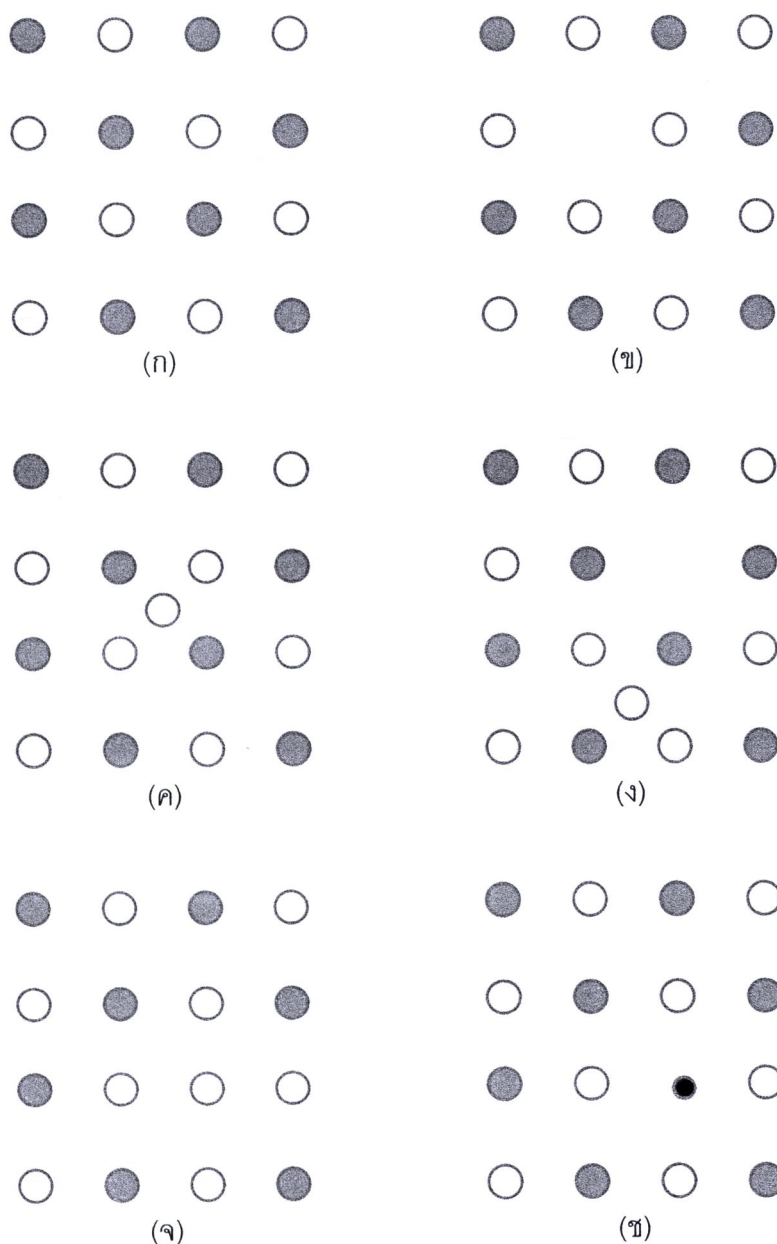


รูปที่ 2.3: โครงสร้าง Rocksalt [2]

2.1.2 ความไม่สมบูรณ์ของโครงผลึก

ผลึกในอุดมคติมีอะตอมที่จัดเรียงตัวเป็นคาบ (periodic arrangement) ซึ่งเป็นโครงสร้างผลึกที่สมบูรณ์ (perfect crystal) แต่ในความเป็นจริงไม่เป็นเช่นนั้น เนื่องจากผลึกมักมีข้อบกพร่อง (defect) ซึ่งเป็นจุดบกพร่อง (point defect) จากอะตอมของเนื้อสาร และการเจือปนจากสารชนิดอื่น (impurity) ส่งผลให้สมบัติของสารประกอบเปลี่ยนแปลงไปจากในอุดมคติ จุดบกพร่องในผลึกสารกึ่งตัวนำ มีหลายประเภท ในที่นี้กล่าวถึงเฉพาะที่พบในสารประกอบ ZnO ได้บ่อยและที่เกี่ยวข้องกับงานวิทยานิพนธ์นี้

เมื่อพิจารณาถึงโครงสร้างผลึกที่มีความสมบูรณ์ทุกอะตอมเต็ม เต็มและจัดเรียงกันอย่างมีระเบียบดังรูปที่ 2.4(ก) หากเกิดการขาดหายไปของอะตอมสารในตำแหน่งใดๆ เรียกว่า Vacancy ดังรูปที่ 2.4(ข) ในทางกลับกันอาจมีอะตอมชนิดเดียวกับเนื้อสารที่เกินมาในตำแหน่งต่างๆ จุดบกพร่องแบบนี้คือ Interstitial ดังรูปที่ 2.4(ค) หากอะตอมจากตำแหน่งเดิมที่อยู่เกิดการเคลื่อนไปยังบริเวณใกล้เคียงทำให้เกิดทั้ง Vacancy และ Interstitial ในบริเวณนั้นๆ เรียกคู่ของจุดบกพร่องนี้ว่า Frankel pair ดังรูปที่ 2.4(ง) และโครงสร้างอะตอมที่สมบูรณ์ของสารประกอบที่มีอะตอมตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไปหากมีการจัดเรียงผิดตำแหน่งที่ควรจะเป็นเช่นอะตอม A อยู่ในตำแหน่งของอะตอม B โดยทำให้เกิดการขาดหายไปของอะตอม B 1 อะตอม ดังรูปที่ 2.4(จ) จุดบกพร่องชนิดนี้เรียกว่า Antisite [6]



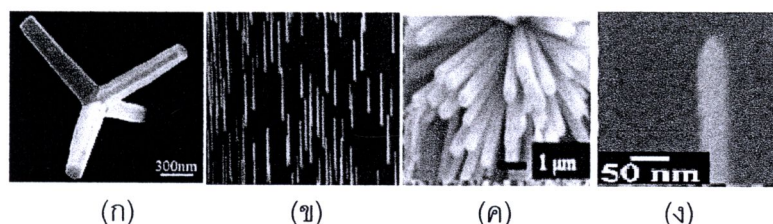
รูปที่ 2.4: (ก) โครงสร้างผลึกที่สมบูรณ์, (ข) จุดบกพร่องแบบ Vacancy, (ค) จุดบกพร่องแบบ Interstitial, (ง) Frenkel pair, (จ) Antisite และ (ช) อะตอมจากธาตุชนิดอื่นที่เข้ามาแทนที่

การเจือปนจากสารชนิดอื่นสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภทคือการเจือปนแบบตั้งใจ (intentional doping) และแบบไม่ตั้งใจ (unintentional doping) การเจือปนแบบแรกเกิดขึ้นเพื่อปรับปรุงสมบัติบางประการของ สารกึ่งตัวนำ ในขณะที่การเจือปน แบบหลังเป็นสิ่งที่ไม่ต้องการ เนื่องจากลดทอนสมบัติบางประการของสารกึ่งตัวนำ การเจือปนแบบไม่ตั้งใจก่อให้เกิด

จุดบกพร่องของโครงผลึกเช่นเดียวกันลักษณะที่เกิดขึ้นจะคล้ายกับ Antisite แตกต่างกันที่อะตอมที่ถูกแทนที่ (Substitutional atom) นั้นไม่ใช่อะตอมของสารประกอบนั้นๆ ส่งผลให้สมบัติของสารประกอบกึ่งตัวนำที่ได้แตกต่างไปจากเดิมขึ้นกับชนิดของสารที่เข้ามาเจือปนดังรูปที่ 2.4(ข)

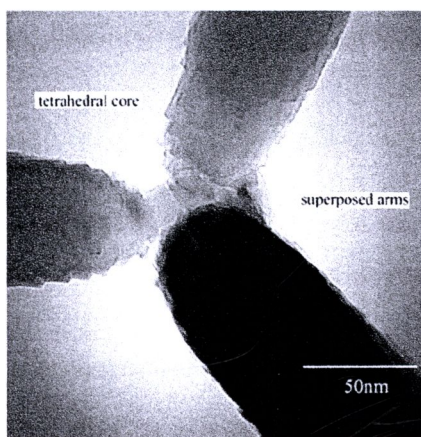
2.1.3 โครงสร้างนาโน ZnO

โครงสร้างนาโน ZnO ได้รับความสนใจอย่างมากในช่วง 5-10 ปีที่ผ่านมา โครงสร้างนาโน ZnO สามารถสังเคราะห์ได้โดยเทคนิค vapor-liquid-solid (VLS) [9], thermal evaporation [10], chemical vapor deposition (CVD) [11], pulsed laser deposition (PLD) [12], Metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) [30] และยังได้มีการสังเคราะห์ ZnO ที่มีขนาดเล็กถึงในระดับควอนตัมดอต (Quantum dot) หรือที่รู้จักกันในชื่อ Nanocrystal, Quantum boxes หรือ Nanoislands [31] ซึ่งถือได้ว่าเป็นความก้าวหน้าในงานวิจัยอีกระดับของสารกึ่งตัวนำชนิดนี้ ตัวอย่างโครงสร้างนาโน ZnO (ก) tetrapod, (ข) nanowires, (ค) nanorods และ (ง) nanoneedles ฯลฯ ดังแสดงในรูปที่ 2.5

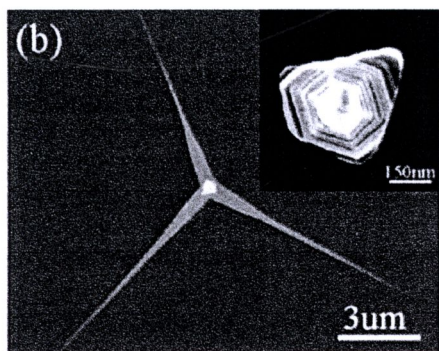


รูปที่ 2.5: ภาพ SEM ของโครงสร้างนาโน ZnO (ก) tetrapod [32], (ข) nanowires [13], (ค) nanorods [16] และ (ง) nanoneedles [33]

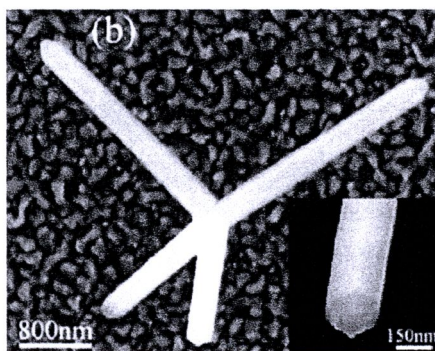
ในบรรดาโครงสร้างระดับนาโนของสารกึ่งตัวนำในหมู่ II-VI เช่น CdSe, CdTe, ZnS และ ZnO ต่างมีโครงสร้างที่สามารถพบได้คือ Tetrapod ซึ่งมีสี่ขาที่มีรูปร่าง Hexagonal grains และมี c-axis ขนานกันที่จุดปลายเกิดเป็นรูปทรงสี่หน้า (tetrahedral) Yu et al [34] ได้พิสูจน์ความเป็น tetrahedral ที่แกนกลางของ Tetrapod ZnO (T-ZnO) ดังรูปที่ 2.6 แต่ต้นตอของการก่อตัวเคลือบยังไม่เป็นที่ทราบแน่ชัด [35-36] T-ZnO ที่ถูกค้นพบสามารถถูกจำแนก ออกเป็น 4 กลุ่ม ได้แก่ needle shaped arms ดังรูปที่ 2.7(ก), hexagonal cylinder arms and pyramidal tips ดังรูปที่ 2.7 (ข), hexagonal cylinder arms ดังรูปที่ 2.7(ค) [32] และรูปร่าง expanding hexagonal facet ดังรูปที่ 2.7(ง) [37]



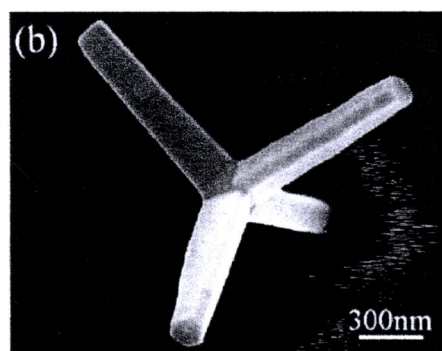
รูปที่ 2.6: ภาพ TEM แสดงโครงสร้างแกนกลางของ T-ZnO [34]



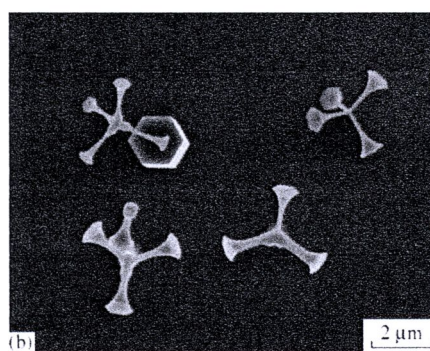
(ก)



(ข)



(ค)

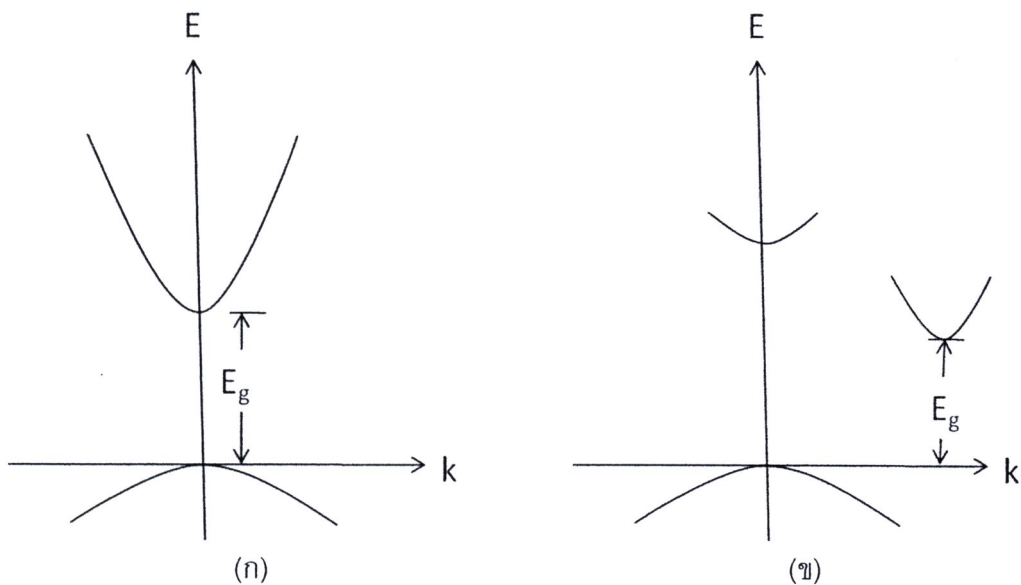


(ง)

รูปที่ 2.7: ภาพ SEM แสดง ZnO tetrapods (ก) needle shaped arms (ข) hexagonal cylinder arms and pyramidal tips, (ค) hexagonal cylinder arms และ (ง) expanding hexagonal facet, (ก)-(ค) จาก [32], (ง) จาก [37]

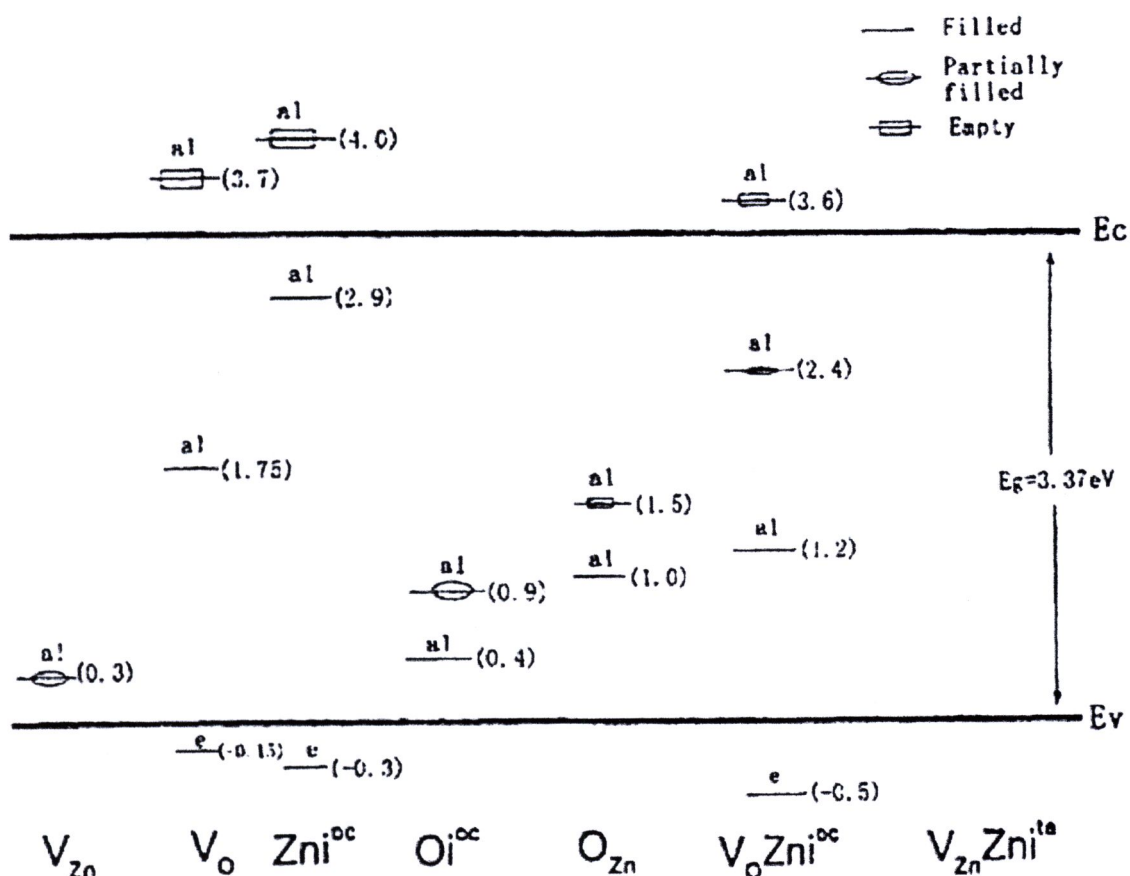
2.2 โครงสร้างแถบพลังงาน

โครงสร้างแถบพลังงาน (bandgap) ของสารกึ่งตัวนำมีผลกระทบต่อสมบัติทางไฟฟ้าและแสง สารกึ่งตัวนำสามารถมีโครงสร้างแถบพลังงาน แบบตรง (direct) และแบบไม่ตรง (indirect) ดังรูปที่ 2.8 ในสารกึ่งตัวนำแบบตรงอิเล็กตรอนจากแถบการนำ สามารถตกลงมารวมตัวกับโฮลที่แถบเวเลนซ์และปล่อยแสงที่มีความยาวคลื่นสัมพันธ์กับค่าช่องว่างแถบพลังงาน ใน สารกึ่งตัวนำแบบไม่ตรงเมื่อคู่อิเล็กตรอนและโฮลรวมตัวกันจะ เกิดการปลดปล่อย พลังงาน ออกมาในรูปของความร้อน



รูปที่ 2.8: ช่องว่างแถบพลังงาน (ก) แบบตรงและ (ข) แบบไม่ตรง

ZnO ที่มีโครงสร้างผลึกสมบูรณ์เป็นสารกึ่งตัวนำตรงที่มีช่องว่างพลังงาน $E_g \approx 3.37$ eV แต่หากโครงสร้างมี จุดบกพร่องและสารเจือ จะเกิดระดับชั้นพลังงานที่อยู่ลึกในช่องว่างพลังงาน (deep level) ดังแบบจำลองของ Sun [38] ในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9: ระดับชั้นพลังงานที่เกิดจากจุดบกพร่องประเภทต่างๆ [38]

Sun พบว่า deep level ในช่องว่างพลังงานมีหลายประเภท ที่สำคัญได้แก่ ระดับพลังงานที่เกิดจากการขาดหายไปของอะตอมออกซิเจน (V_O) และสังกะสี (V_{Zn}), การแทรกตัวของอะตอมออกซิเจน (O_i^{oc}) และสังกะสี (Zn_i^{oc}), การแทนที่ของอะตอมออกซิเจนในตำแหน่งของอะตอมสังกะสี (O_{Zn}) และสุดท้าย Frenkel pair ของ $V_O Zn_i^{oc}$ และ $V_{Zn} Zn_i^{te}$ ระดับพลังงานต่างๆ เหล่านี้ส่งผลให้ ZnO สามารถเปล่งแสงในช่วงความยาวคลื่นอื่น ที่ไม่ใช่ความยาวคลื่นที่สอดคล้องกับ $E_g = 3.37 \text{ eV}$ ได้ [39]

2.3 สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสง

2.3.1 สมบัติทางไฟฟ้า

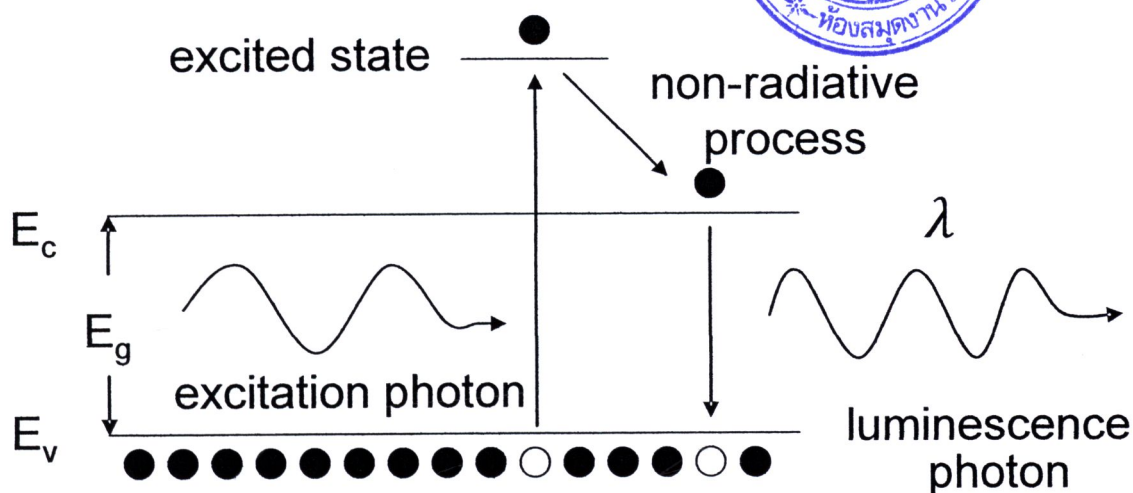
ZnO เป็นสารกึ่งตัวนำตรงที่มีช่องว่างพลังงานกว้างซึ่งมีข้อดีคือ มีค่าแรงดันพังทลายสูง, ทนต่อสนามไฟฟ้าได้สูง, ถูกรบกวนทางไฟฟ้าต่ำ และสามารถทำงานได้ที่ความถี่และอุณหภูมิสูง การเปลี่ยนแปลงค่าแถบพลังงานของ ZnO สามารถทำได้โดยการเจือสาร CdO หรือ MgO เข้าไป ซึ่งสามารถปรับค่าได้ในช่วงประมาณ 3-4 eV

โดยปกติแล้ว ZnO จะมีความเป็น n-type อยู่เล็กน้อยเนื่องจากจุดบกพร่องของผลึก เช่น จุดบกพร่องจากการขาดหายไปของอะตอมออกซิเจน (V_O), การแทรกตัวของอะตอมสังกะสี Zn^{+2} หรือจากสิ่งเจือปนประเภทไฮโดรเจนในระหว่างกระบวนการปลูก [2] ZnO สามารถเปลี่ยนจากฉนวนไปสู่สารกึ่งตัวนำชนิด n จนถึงโลหะได้โดยการเจือตัวให้ (donor) ในปัจจุบันการเจือ ZnO ให้เป็นชนิด p ยังมีปัญหาอยู่หลายประการโดยเฉพาะในด้านกระบวนการผลิตซ้ำ [40-41] การสร้างอุปกรณ์อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ที่ต้องมีโครงสร้างที่มีสารกึ่งตัวนำชนิด n และ p บนแผ่นฐานเดียวกันจึงยังมีอยู่อย่างจำกัด

สมบัติทางไฟฟ้าของ ZnO ที่มีรายงานอยู่ในปัจจุบันสามารถจำแนกออกเป็น 2 กลุ่ม ตามชนิดของการทดลองได้แก่ field-emission [24] และลักษณะสมบัติกระแส-แรงดัน [42-43]

2.3.2 สมบัติทางแสง

การเปล่งแสงของสารกึ่งตัวนำสามารถอธิบายได้จากการที่อิเล็กตรอนของสารกึ่งตัวนำในแถบเวเลนซ์ (valence band) ถูกกระตุ้นไปสู่แถบการนำ (conduction band) เกิดเป็นคู่อิเล็กตรอน-โฮล (electron-hole pair) หากเป็นการกระตุ้นทางแสงโฟตอนที่เข้ามากระตุ้นจะต้องมีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำนั้นๆ อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปสู่แถบการนำจะอยู่ในสถานะถูกกระตุ้น (excited state) และจะตกกลับลงมารวมตัวกับโฮลที่อยู่ในแถบเวเลนซ์พร้อมกับคายพลังงานออกมาซึ่งมีค่าสัมพันธ์กับช่องว่างของแถบพลังงาน การรวมตัวของคู่อิเล็กตรอน-โฮลสามารถแบ่งได้เป็นสองประเภทคือ การรวมตัวแบบเปล่งแสง (radiative recombination) และแบบไม่เปล่งแสง (non-radiative recombination) ดังรูปที่ 2.10



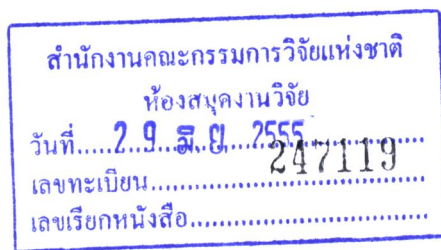
รูปที่ 2.10: กลไกการเปล่งแสง [44]

สมบัติทางแสงของสารกึ่งตัวนำเกิดจากการรวมตัวแบบเปล่งแสง ความยาวคลื่นของแสงที่เปล่งออกมาสามารถกำหนดโดยประมาณได้จากสมการ

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})}$$

โดย E_g คือ ค่าช่องว่างแถบพลังงานในหน่วยอิเล็กตรอนโวลต์ (eV) และ λ คือ ค่าความยาวคลื่นในหน่วยนาโนเมตร (nm), h คือค่าคงที่ของพลังค์ $6.6 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg/s}$ และ c คือความเร็วแสงในสุญญากาศ $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ ZnO มีค่าช่องว่างพลังงาน $E_g = 3.37 \text{ eV}$ จึงเปล่งแสงที่มีความยาวคลื่นประมาณ 370 nm ซึ่งเป็นแสงเหนือม่วง (UV) ZnO นำไปสู่สิ่งประดิษฐ์ทางแสงเช่น blue-UV optoelectronics [7] ฯลฯ ได้

การเปล่งแสงโดยเนื้อแท้ (intrinsic luminescence) ของผลึก ZnO ที่สมบูรณ์นั้นอยู่ในช่วงสีน้ำเงินถึงเหนือม่วง แต่ในบางครั้งพบว่าสเปกตรัมการเปล่งแสงของ ZnO อาจปรากฏอยู่ในช่วงความยาวคลื่นอื่นๆ เหตุการณ์นี้สามารถอธิบายได้จากจุดบกพร่องและสารเจือปนในผลึก ZnO ซึ่งก่อให้เกิดระดับพลังงานภายในช่องว่างแถบพลังงานดังอธิบายในรูปที่ 2.9 การเปล่งแสงในช่วงความยาวคลื่นอื่นสามารถแบ่งได้เป็น 3 แถบคือ (1) แถบแสงสีเทียวจากการเจือปนของ Cu [45-46], (2) แถบแสงสีเหลืองจากการเจือปนของ Li [47-48] และ (3) แถบแสงสีแดงจากการเจือปนของ Fe [49-50]



2.4 การสังเคราะห์ ZnO

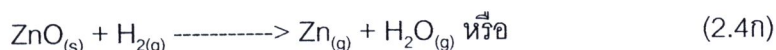
การสังเคราะห์ ZnO สามารถแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มใหญ่ๆ คือ การสังเคราะห์โดยใช้เฟสสารละลาย (Solution phase synthesis) และเฟสแก๊ส (Gas phase synthesis)

2.4.1 การสังเคราะห์โดยใช้เฟสสารละลาย

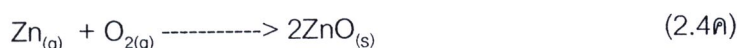
การสังเคราะห์โดยใช้เฟสสารละลายมักเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า Hydrothermal growth process สารละลายตั้งต้นมีหลายประเภท อาทิเช่น $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ หรือ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [51-52] ฯลฯ การสังเคราะห์โดยใช้เฟสสารละลายมีข้อดีคือสามารถทำได้ที่อุณหภูมิต่ำ แต่มีความยุ่งยากในการเตรียมสารมากกว่าการสังเคราะห์โดยใช้เฟสแก๊ส โครงสร้างที่ได้มีหลายรูปแบบปะปนกันขึ้นกับค่า pH ของสารละลาย [51]

2.4.2 การสังเคราะห์โดยใช้เฟสแก๊ส

ZnO มีจุดหลอมเหลวที่ $1,975\text{ }^{\circ}\text{C}$ [53] การสังเคราะห์โดยใช้เฟสแก๊สสามารถทำได้ที่อุณหภูมิประมาณ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ถึง $1,500\text{ }^{\circ}\text{C}$ [25] ทางเลือกที่เหมาะสมคือการใช้ H_2 หรือ C เพื่อให้เกิดปฏิกิริยา [48]



เมื่อได้สารตั้งต้นใหม่เป็น Zn แล้ว ขั้นตอนต่อไปคือผ่าน O_2 เข้าสู่ระบบเพื่อให้เกิดการออกซิเดชันดังปฏิกิริยา



ตัวอย่างของเทคนิคที่ใช้ในการสังเคราะห์ ZnO โดยใช้เฟสแก๊ส เช่น vapor-liquid-solid (VLS) [9], chemical vapor deposition (CVD) [11], pulsed laser deposition (PLD) [12], Metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) [30] และ vapor phase transport [54]

ZnO งานวิทยานิพนธ์นี้ถูกสังเคราะห์ด้วยกระบวนการขนถ่ายเฟสไอโดยใช้สารผสม ZnO/CNTs
ดังรายละเอียดในบทที่ 3