

## บทที่ 8

### สารกึ่งตัวนำอสัณฐาน

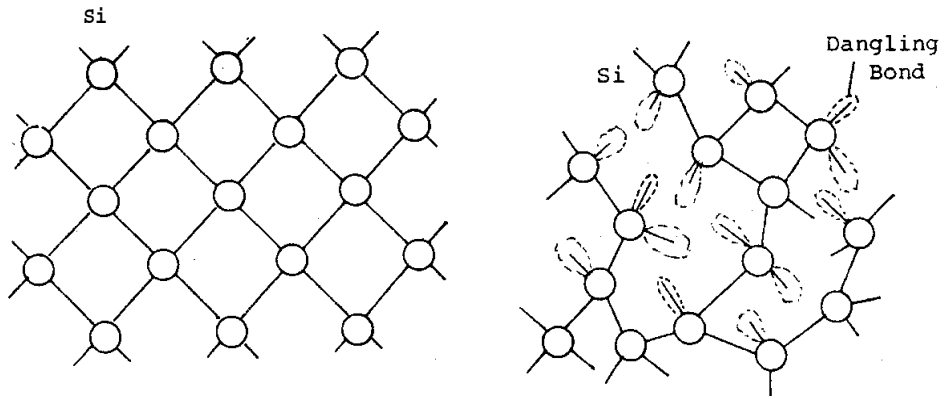
#### วัตถุประสงค์

เพื่อให้ทราบถึงโครงสร้างผลึกและแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำอสัณฐาน ความหนาแน่นของสถานะ คุณสมบัติทางไฟฟ้าและแสงบางประการ รวมทั้งแนวทางการนำสารกึ่งตัวนำอสัณฐานไปใช้ประโยชน์

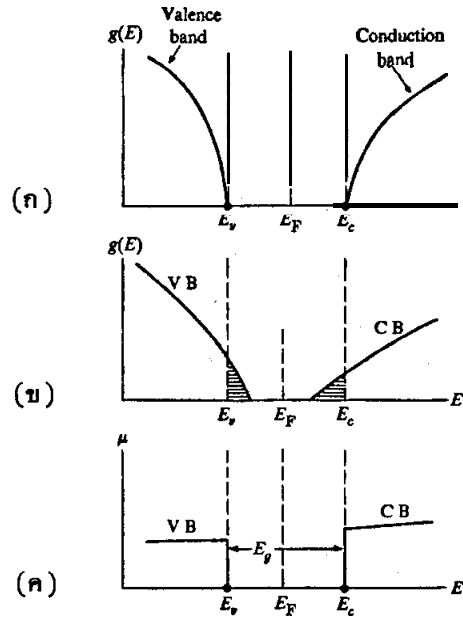
#### 8.1 สารกึ่งตัวนำอสัณฐาน

สารกึ่งตัวนำอสัณฐานแตกต่างกับสารกึ่งตัวนำแบบผลึกทั่วไปคือมีโครงสร้างผลึกที่ไม่เป็นระเบียบ การยึดกันแบบรูปทรงเตตระฮีดรอนมีอยู่ในช่วงระยะสั้นๆ เท่านั้น ปัจจุบันเราสนใจสารกึ่งตัวนำอสัณฐานมากขึ้น เนื่องจากมีแนวโน้มที่จะนำมาประยุกต์ได้หลายแบบ เช่น กรณีของคุณสมบัติการสวิตช์ (ซึ่งอาจไปใช้ในเครื่องคอมพิวเตอร์) การใช้ในเครื่องถ่ายภาพเอกซเรย์, เซลสุริยะ เป็นต้น นอกจากนี้ยังผลิตได้ง่ายและต้นทุนการผลิตต่ำ สามารถโคปได้อย่างมีประสิทธิภาพในสารกึ่งตัวนำอสัณฐานบางชนิด ดังนั้นถ้าสามารถใช้สารกึ่งตัวนำอสัณฐานในวงการอิเล็กทรอนิกส์ได้มากเท่าใดก็จะเป็นการลดต้นทุนได้มากเท่านั้น อย่างไรก็ตามในแง่ทฤษฎีการอธิบายการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในระบบประเภทนี้เป็นเรื่องที่ยุ่งยากมาก อันเนื่องมาจากความไม่มีสมมาตรของผลึก สารกึ่งตัวนำอสัณฐานอาจแบ่งออกเป็นพวกธาตุ (Si, Ge, Te เป็นต้น) และพวกสารประกอบกึ่งตัวนำอสัณฐานโควาเลนต์ ( $As_2Se_3$ , GeTe, chalcogenide glasses เป็นต้น) รูป 8.1 แสดงโครงสร้างที่ไร้ระเบียบในสารกึ่งตัวนำอสัณฐาน เปรียบเทียบกับของแบบผลึก

จากการที่สารกึ่งตัวนำมีโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบจะทำให้มีบอนด์แขนขา (dangling bond) อยู่เป็นจำนวนมาก และยังมีผลทำให้เกิดสถานะภายในช่องว่างแถบ-



รูป 8.1 โครงสร้างของสารกึ่งตัวนำอัมมฐาน (ซิลิคอน) เทียบกับของผลึก



รูป 8.2 ความหนาแน่นของสถานะของสารกึ่งตัวนำแบบผลึก (ก) เทียบกับของสารกึ่งตัวนำอัมมฐาน  
บริเวณแรงแงคือสถานะส่วนหาง (ข) ภาพ ค. เป็นค่าความคล่องตัวพลอตเทียบกับ E

พลังงาน ทฤษฎีของบลอชใช้ไม่ได้กับโครงสร้างไร้ระเบียบของสารกึ่งตัวนำออสซิลลูม อย่างไรก็ดีการเทียบเคียงกับทฤษฎีของสารกึ่งตัวนำแบบผลึกยังคงมีประโยชน์มากในการศึกษา รูป 8.2 แสดงรูปแบบโครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำออสซิลลูม ซึ่งจะมีความหนาแน่นของสถานะ  $g(E)$  ในช่องว่างแถบพลังงาน แทนที่จะเป็นศูนย์เหมือนกรณีของสารกึ่งตัวนำแบบผลึก ความหนาแน่นส่วนนี้เรียกว่า "สถานะส่วนหาง (tail state)" ซึ่งมีทั้งของอิเล็กตรอนและโฮล สถานะส่วนหางเหล่านี้เกิดจากความไม่เป็นระเบียบของโครงสร้าง

## 8.2 คุณสมบัติทางไฟฟ้าและแสง

การนำไฟฟ้าในสารกึ่งตัวนำออสซิลลูมมาจากกลไกหลายรูปแบบพอจะอธิบายได้โดยสังเขปดังนี้คือ พิจารณาสถานะของอิเล็กตรอน จะมีสถานะของอิเล็กตรอนที่สำคัญ 2 แบบ คือสถานะโลคอลไลซ์ (localized electron state) ซึ่งอิเล็กตรอนในสถานะนี้จะเคลื่อนที่อยู่บริเวณตำแหน่งของอะตอมโคอะตอมหนึ่ง อีกสถานะหนึ่งคือสถานะดีโลคอลไลซ์ (delocalized electron state หรือ extended state) ซึ่งเป็นสถานะที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ได้ทั่วทั้งสารโดยอาจจะมีบางขณะที่เข้าไปอยู่ยังอะตอมโคอะตอมหนึ่ง ในกรณีของผลึกอิเล็กตรอนทั้งหมดที่เกี่ยวข้องกับ "transport properties" เป็นดีโลคอลไลซ์อิเล็กตรอนตามทฤษฎีของบลอช แต่ในกรณีของสารกึ่งตัวนำออสซิลลูม อิเล็กตรอนที่เคลื่อนย้ายเป็นอิเล็กตรอนจากทั้งสองประเภทในขณะเดียวกัน โดยที่ในแถบความนำเป็นดีโลคอลไลซ์อิเล็กตรอนหรืออิเล็กตรอนในสถานะเอกซ์เทนและในสถานะส่วนหางเป็นโลคอลไลซ์อิเล็กตรอน สำหรับโฮลการพิจารณาจะเป็นเช่นเดียวกัน

ในเรื่องการนำไฟฟ้าอิเล็กตรอนในสถานะเอกซ์เทนสามารถเคลื่อนที่ได้ทั่วทั้งสาร ในขณะที่อิเล็กตรอนของสถานะโลคอลไลซ์จะเคลื่อนที่อยู่ได้ในบริเวณอะตอมโคอะตอมหนึ่งหรืออาจจะกระโดดออกไปยังอะตอมข้างเคียงได้บ้าง เมื่อมีพลังงานเพียงพอซึ่งเรียกว่า "ฮอปปีง (hopping)" ดังนั้นจะเห็นได้ว่าความคล่องตัวของอิเล็กตรอน 2 ประเภทนี้จะแตกต่างกันมาก

ดังรูป 8.2 (ค) ซึ่งแสดงความแตกต่างดังกล่าวและทำให้ช่วง  $E_C$  กับ  $E_V$  ดังในภาพยังคงเรียกว่าช่องว่างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำออสซิลฐาน ซึ่งจริงๆ แล้วมีลักษณะเป็น "mobility gap" มากกว่าความคล่องตัวของอิเล็กตรอนในสถานะเอกซ์เทนอาจเขียนอยู่ในรูปเดิม คือ

$$\mu = e \tau / m^* \dots\dots\dots(8-1)$$

โดยที่  $\tau$  มีค่าน้อยกว่าในกรณีของผลึกมาก ส่วนกรณีอิเล็กตรอนในสถานะโลคอลไลซ์การเคลื่อนย้าย (drift) เกิดจากขอฟบิง ซึ่งการโลคในลักษณะแบบนี้เป็นแบบ "แอคติเวชัน (activation)" ดังนั้นความคล่องตัวจึงสามารถเขียนได้ดังนี้

$$\mu_{hop} = A e^{-W/k_B T} \dots\dots\dots(8-2)$$

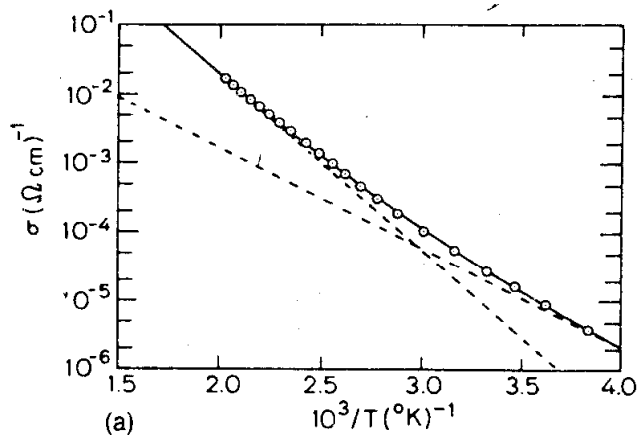
เมื่อ  $A$  เป็นค่าคงที่ และ  $W$  เป็น "hopping activation energy"

ในช่วงอุณหภูมิสูงอิเล็กตรอนในสถานะเอกซ์เทนมีจำนวนมากและเนื่องจาก  $\mu_{hop}$  มีค่าน้อย ดังนั้นจึงตัดผลของอิเล็กตรอนในสถานะโลคอลไลซ์ทิ้งไปได้และสภาพนำไฟฟ้าจะเกิดเนื่องจากอิเล็กตรอนในสถานะเอกซ์เทน คือ

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/k_B T) \dots\dots\dots(8-3)$$

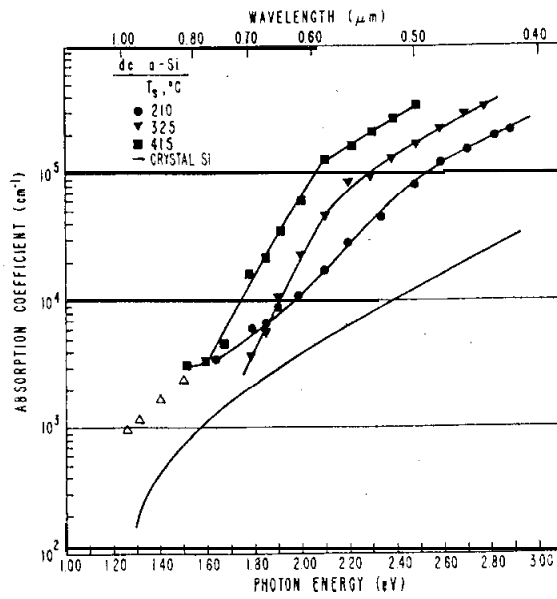
เมื่อ  $\Delta E$  มีค่าเท่ากับ  $E_C - E_F$  ที่  $0^\circ K$  และ  $\sigma_0$  ขึ้นกับอุณหภูมิต่ำมากเมื่อเทียบกับ เทอม เอกซ์ไปแนน เซียล

อย่างไรก็ดีในช่วงอุณหภูมิต่ำหรือ เมื่อความหนาแน่นของสถานะโลคอลไลซ์มีค่ามากขึ้น สภาพนำไฟฟ้า เนื่องจากชอปปิงของอิเล็กตรอนที่สถานะโลคอลไลซ์จะมีความ เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ควบคู่กันกับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในสถานะ แอ็กซเทินจะมีค่าน้อยลงที่อุณหภูมิต่ำ รูป 8.3 แสดงสภาพนำไฟฟ้าของซิลิคอนอสัณฐาน ( a-Si ) เตรียมโดยวิธีกลโคสิซาร์จจากก๊าซไซเลน ในช่วงอุณหภูมิมากกว่าประมาณ  $250^{\circ}\text{K}$  สภาพนำไฟฟ้า เกิดจากสถานะ แอ็กซเทิน เมื่ออุณหภูมิต่ำลงอิเล็กตรอนในสถานะโลคอลไลซ์จะมีบทบาทมากขึ้น สำหรับ a-Si ที่เตรียมโดยวิธีอื่น ส่วนใหญ่จะมีความหนาแน่นของสถานะโลคอลไลซ์สูงมาก ซึ่งจะทำให้การนำไฟฟ้าต่างไปจากนี้ คือบทบาทของสถานะโลคอลไลซ์จะ เพิ่มขึ้น



รูป 8.3  $\log \sigma$  ของ a-Si พล็อตเทียบกับ  $T^{-1}$

คุณสมบัติทางแสงที่สำคัญประการหนึ่งคือการดูดกลืนแสง สำหรับสารกึ่งตัวนำอสัณฐาน การดูดกลืนแสงมีมากกว่าสารกึ่งตัวนำแบบผลึก รูป 8.4 แสดงสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของ a-Si เทียบกับของแบบผลึก



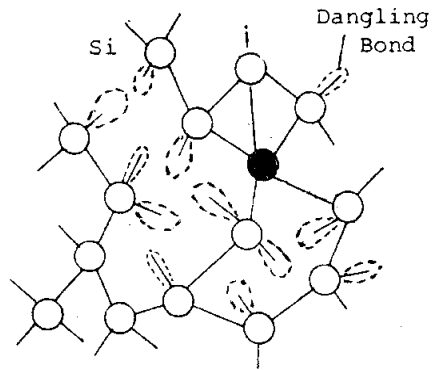
รูป 8.4 สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของ a-Si

ข้อสังเกตที่สำคัญประการหนึ่งก็คือ ค่าต่างๆ (เช่น  $g$ ,  $\sigma$ ) ที่วัดได้ในสารกึ่งตัวนำอสัณฐานชนิดใดๆ จะขึ้นกับความแตกต่างของวิธีการและรายละเอียดในการเตรียมหรือผลิตเป็นอย่างมาก

a.3 การประยุกต์

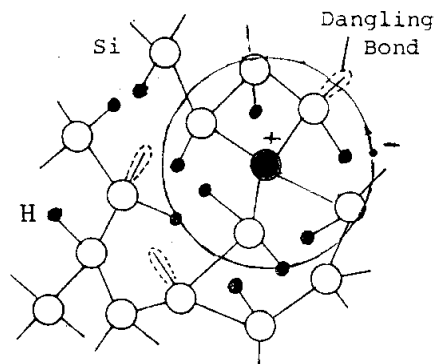
การนำสารกึ่งตัวนำอสัณฐานบางชนิดมาใช้ประโยชน์โดยเฉพาะในวงการอิเล็กทรอนิกส์ เริ่มมีทางเป็นไปได้หลังจากที่ Spear และ LeComber ได้รายงานถึงความสำเร็จในการโคปซิลิคอนอสัณฐาน a-Si เมื่อปี ค.ศ. 1975 ก่อนหน้านี้ได้มีความพยายามที่จะโคปสารกึ่งตัวนำอสัณฐาน แต่พบว่าประสิทธิภาพของการโคปต่ำมากถึงแม้จะโคปด้วยความเข้มข้นสูง Spear และ LeComber ได้แสดงให้เห็นว่าการที่ไม่สามารถโคปสารพวกนี้ได้อย่างมีประสิทธิภาพ เป็นเพราะมีสถานะในช่องว่างแถบพลังงานหรือบอนด์แบนด์อยู่เป็นจำนวนมากเกินไป ทำให้อะตอมของสารเจือเข้าไป "จับ" กับบอนด์แบนด์พวกนี้หมด จึงไม่มีพาหะส่วนเกิน (excess carriers, เช่น อิเล็กตรอนตัวที่ 5 ในหัวข้อ 3.2) เหลืออยู่ และการโคปจึงไม่ได้ผล รูป 8.5 แสดงแนวความ-

คิดดั่งกล่าวเมื่อโคป a-Si ด้วย P การที่จะทำให้การโคปได้ผลตามวิธีของ Spaer ทำได้โดย



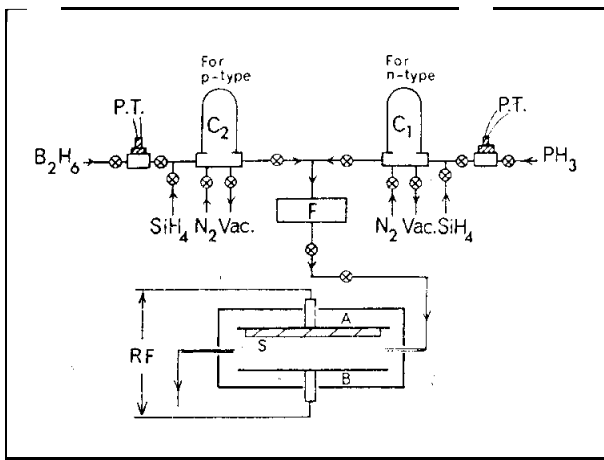
รูป 8.5 แสดงการโคปที่ไม่ได้ผล

การเติมอะตอมของไฮโดรเจนลงไป อะตอมของไฮโดรเจนจะไป "จับ" กับบอนด์แขนขาดเหล่านี้นเสียก่อนทำให้การโคปได้ผลดี a-Si ที่เติมไฮโดรเจนลงไปเรียกว่า "hydrogenated amorphous silicon ; a-Si:H " รูป 8.6 แสดงแนวความคิดดั่งกล่าว

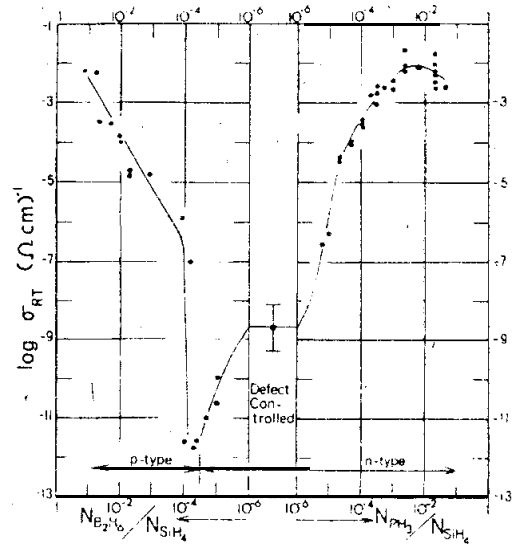


รูป 6.6 การโคป a-Si:H

Spear และผู้ร่วมงานเตรียม a-Si:H ขึ้นโดยวิธีกลิตติสซาร์จ (glow discharge) จากสถานะก๊าซโดยใช้ก๊าซซิลิโคน  $\text{SiH}_4$  ซึ่งไฮโดรเจนจะเข้าไปอยู่ใน a-Si ในขณะที่เดียวกับการเกาะตัวของอะตอม Si การโดปทำได้โดยการเติมก๊าซ  $\text{B}_2\text{H}_6$  สำหรับชนิดพี หรือ  $\text{PH}_3$  สำหรับชนิดเอ็น รูป 8.7 (ก) แสดงภาพเครื่องมือดังกล่าว ส่วนผสมของก๊าซและอัตราการใช้ความถี่และวัตต์ได้ R.F มีความถี่ในย่าน MHz S คือฐานรองรับการเกาะตัวของซิลิคอนปกติใช้



(ก)



(ข)

รูป 8.7 ระบบกลิตติสซาร์จ (ก) และ  $\sigma$  ที่แปรเปลี่ยนตามส่วนผสมของก๊าซ (ข)

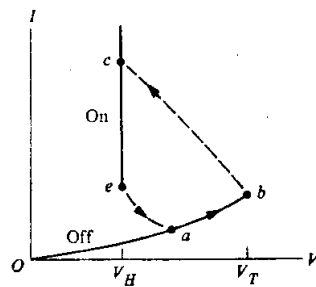
แผ่นแก้ว ส่วนรูป 8.7 (ข) แสดงสภาพนำไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงไปกับส่วนผสมของก๊าซหรือความเข้มข้นของการโดป ด้านขวามือคือ a-Si:H ชนิด เอ็นและด้านซ้ายเป็นชนิดพี จะเห็นว่า  $\sigma$  เพิ่มขึ้นจากประมาณ  $10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$  ไปเป็น  $10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$  หลังการโดป



หลังจากความสำเร็จของ Spear และ LeComber ในการโคป a-Si แล้ว ได้มีผู้วิจัยสร้าง เซลสุริยะแบบฟิล์มบางโดยใช้ a-Si:H ขึ้นเป็นจำนวนมาก ปัจจุบันเซลล์สุริยะประเภทนี้ให้ประสิทธิภาพประมาณ 7% ถึงแม้ว่าประสิทธิภาพจะต่ำกว่าซิลิคอนแบบผลึกมากก็จริง แต่ขบวนการผลิตง่ายกว่าแบบผลึกมาก นอกจากนี้ยังใช้วัสดุต่างๆ ได้ เพราะมีสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงมากกว่าแบบผลึก

ในกรณีการ เปล่งแสงหรือลูมิเนสเซนซ์ สารกึ่งตัวนำสัณฐานหลายชนิดแสดงผลดังกล่าวและมีแนวโน้มที่จะนำมาประยุกต์ได้เช่นกัน

คุณสมบัติอีกประการหนึ่งที่สำคัญ ค้นพบโดย Ovshinsky ในปี ค.ศ. 1968 ซึ่งเป็นคุณสมบัติทั้งก่อนของสารพหุขาลโคจันด์ เป็นคุณสมบัติในลักษณะของการสวิตช์ ดังแสดงในรูป 8.8 เมื่อต่อแรงดันไฟฟ้า  $V$  ให้กับชั้นสารพหุขาลโคจันด์บางประเภท กระแสจะเพิ่มขึ้นไปกับ



รูป 8.8 คุณสมบัติการสวิตช์ในพหุขาลโคจันด์บางประเภท

$V$  ตามเส้นทาง  $Oab$  และที่ "threshold voltage ,  $V_T$ " จะมีการเปลี่ยน (bc) ไปสู่สถานะใหม่ซึ่งมีความต้านทานต่ำเรียกว่า "ON state" ในสถานะใหม่นี้ กระแสจะไม่ขึ้นกับโวลเตจโดยมีค่าโวลเตจคงที่เรียกว่า "holding voltage ,  $V_H$ " เมื่อกระแสมีค่าต่ำลง

ถึงค่าต่ำสุดค่าหนึ่งที่จุด e สารจะเกิดการสวิตช์กลับ (ea) ไปสู่สถานะที่มีความต้านทานสูงหรือ "OFF state" ดังเดิม ค่า  $V_T$  จะเพิ่มขึ้นตามความหนาของตัวอย่างซึ่งสามารถปรับได้จากประมาณ 2.5 V ถึงประมาณ 300 V เวลาของการสวิตช์จาก OFF ไป ON จะมีค่าประมาณ 1 ns ส่วนจาก ON ไป OFF จะประมาณ 1  $\mu$ s ปัจจุบันเราเรียกอนุกลประเภทนี้ว่า "Ovshinsky diode" หรือ "Ovanic diode"

## บทสรุป

สารกึ่งตัวนำอสัณฐานมีโครงสร้างผลึกที่ไม่เป็นระเบียบ ทำให้มีบอนด์แขนขาอยู่เป็นจำนวนมาก นั่นคือมีความหนาแน่นของสถานะอยู่ในแถบ คุณสมบัติทางไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำที่อุณหภูมิสูงขึ้นอยู่กับอิเล็กตรอนและโฮลในสถานะ เอกซ์เทน

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/k_B T)$$

สำหรับที่อุณหภูมิต่ำหรือ เมื่อมีความหนาแน่นของสถานะโลคอลไลซ์สูง อิเล็กตรอนในสถานะโลคอลไลซ์จะมีบทบาทเด่นกว่า โดยขบวนการฮอปป์

$$\mu_{\text{hop}} = Ae^{-W/k_B T}$$

การโคปสารกึ่งตัวนำอสัณฐาน a-Si ทำได้โดยการเติมไฮโดรเจนและโคปจากสถานะก๊าซโดยวิธีกลิตส์ซาร์จ

Ovanic diode แสดงคุณสมบัติการสวิตช์ระหว่างสถานะ ON และ OFF ของขาลโคจึไนต์บางชนิด สถานะ ON เป็นสถานะซึ่งมีความต้านทานต่ำ และโวลเตจมีค่าคงที่

## คำถามท้ายบท

1. จงแสดงความแตกต่างของโครงสร้างผลึกและโครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำแบบผลึกและแบบอสัณฐาน
2. จงอธิบายการโคป a-Si โดยอาศัยไฮโดรเจนเข้ามาช่วย
3. ถ้าคิดว่า  $E_F$  ของ a-Si:H ชนิดอินทรินซิกอยู่ตรงกลางช่องว่างแถบพลังงานพอดี จงอธิบายการหาค่า  $E_g$  โดยสมการ (8-3)
4. จงอธิบายคุณลักษณะของ Organic diode