



ผลของขนาดนาโนต่อสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารกึ่งตัวนำ Nanosize effects on electronic properties of semiconductors

พฤทธิพงษ์ ทรัพย์ากรเอก¹ และ ประยูรศักดิ์ เปลื้องผล^{2*}

¹ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพมหานคร 10330

²สาขาวิชาวิทยาศาสตร์กายภาพ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยหัวเฉียวเฉลิมพระเกียรติ
สมุทรปราการ 10540

Prutthipong Tsuppayakorn-ae¹ and Prayoosak Pluengphon^{2*}

¹ Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330

² Division of Physical Science, Faculty of Science and Technology, Huachiew Chalermprakiet University,
Samutprakarn 10540

บทคัดย่อ

สมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารกึ่งตัวนำ 3 มิติ จะสามารถเปลี่ยนแปลงได้เนื่องจากขนาดของสารถูกจำกัดในระดับนาโนเมตร สำหรับการศึกษาระบบสารกึ่งตัวนำ สถานะที่เป็นไปได้ของประจุพาหะในตัวซึ่งคือ สมบัติเริ่มต้นของสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์อื่น ๆ ในสารชนิดหนึ่งจะถูกทำให้ลดลงเนื่องจากผลของมิติ การเพิ่มขึ้นของสถานะต้องห้ามในฟังก์ชันของความหนาแน่นสถานะสามารถสร้างขึ้นโดยผลของขนาดนาโน ตัวอย่างการใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นคำนวณพบว่า ช่องว่างของระดับพลังงาน HOMO-LUMO ห่างกันมากขึ้นด้วยในสภาวะโมเลกุลเดี่ยวเมื่อเปรียบเทียบกับสารก้อน

คำสำคัญ: ผลของมิติ สมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ ขนาดนาโน สารกึ่งตัวนำ

Abstract

Electronic properties of the three dimensional bulk materials can be changed due to size effects in range of nanometers. For studying of semiconductors system, an available state of intrinsic carriers which is an initial property of other electronic properties in a material will be reduced because of the dimension effect. The increasing of forbidden states in a function of electronic density of states is generated by nanosize effects. For example, the calculated results from density functional theory suggested that the HOMO-LUMO energy gap of CuInSe_2 on isolated molecule is increased when compared with bulk condition.

Keywords: Dimension effect, Electronic properties, Nanosize, Semiconductor

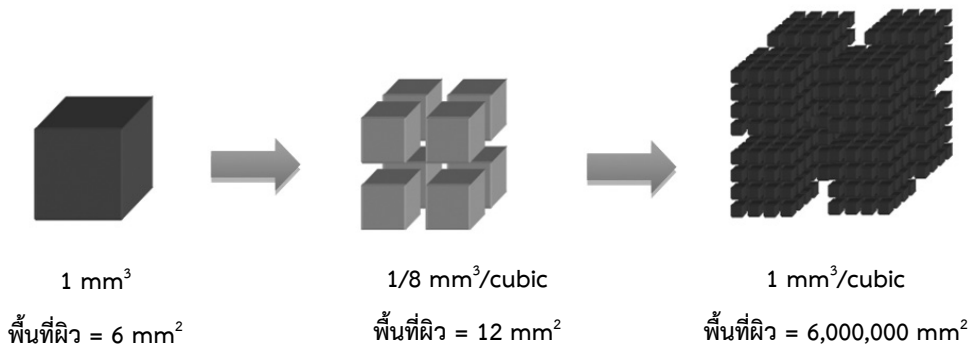


บทนำ

ในสถานะของแข็งนั้น สารกึ่งตัวนำ (bulk) ที่มีระดับขนาดใหญ่กว่าระดับไมโครเมตรมีการศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีอย่างแพร่หลายตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน การจำแนกประเภทของแข็งโดยเปรียบเทียบจากความสามารถในการนำไฟฟ้าของสารแบ่งออกเป็น โลหะ (metal) กึ่งโลหะ (semimetal) และอโลหะ (insulator) โดยประเภทโลหะจะนำไฟฟ้าได้ดีที่สุดเนื่องจากมีประจุพาหะ (carrier) คือ อิเล็กตรอนอิสระที่มาจากอิเล็กตรอนวงนอก (valence electrons) ของอะตอมในธาตุนั้น ๆ และการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะมีผลต่อการนำไฟฟ้าของโลหะไม่มาก ส่วนอโลหะจะเป็นประเภทไม่นำไฟฟ้าเนื่องจากไม่มีประจุพาหะสำหรับสารกึ่งโลหะจะนำไฟฟ้าได้ น้อยกว่าโลหะ และการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิจะมีผลต่อการนำไฟฟ้าน้อยเช่นกัน นอกจากกลุ่มสาร 3 ประเภท ที่กล่าวมาแล้วนั้น สารกึ่งตัวนำเป็นวัสดุอีกประเภทหนึ่งที่มีการนำไฟฟ้าของสารขึ้นกับอุณหภูมิมากกว่าโลหะและกึ่งโลหะ นอกจากนี้พลังงานแสงมีผลอย่างมากในการกระตุ้นทำให้เพิ่มประจุพาหะในสารกึ่งตัวนำ โดยที่ ณ อุณหภูมิห้องมีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้าอยู่ระหว่างตัวนำและฉนวน และจะมีประจุพาหะมากขึ้นภายใต้ อุณหภูมิที่เหมาะสม การนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำจะขึ้นกับปัจจัยภายนอกมากกว่าโลหะและกึ่งโลหะ จึงเป็นวัสดุที่นิยมใช้ทำอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ และเหมาะสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานในเทคโนโลยีหลาย ๆ ด้าน ตัวอย่างการนำไปใช้งานของสารกึ่งตัวนำ เช่น สารคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์ (CuInSe₂) ใช้เป็นฟิล์มบางในเซลล์สุริยะ [1, 2] สารซิงค์

ออกไซด์ (ZnO) ใช้เป็นก๊าซเซนเซอร์เพื่อตอบสนองต่อปริมาณแอลกอฮอล์ [3] และสารแกเลียมอาร์เซไนด์ (GaAs) นำมาใช้สร้างเป็นหลอดไดโอดเปล่งแสง [4] เป็นต้น

ในยุคที่มีการศึกษาฟิสิกส์ยุคใหม่เกิดขึ้นซึ่งนับตั้งแต่ช่วง ค.ศ. 1900 เป็นต้นมา การศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารที่มีระดับขนาดเล็กกว่าระดับไมโครเมตรเริ่มมีการเข้าถึงและสร้างองค์ความรู้ใหม่ ๆ ในการค้นคว้าหาความจริงเกี่ยวกับสมบัติของสารในระดับขนาดดังกล่าวมากขึ้น โดยมีการค้นพบว่าสารที่มีระดับขนาดเล็กกว่าระดับไมโครเมตรมีสมบัติที่แตกต่างไปจากสมบัติของสารก้อนใหญ่ ก่อให้เกิดทฤษฎีพื้นฐานในระดับอนุภาคหรือกลุ่มอะตอมเกิดขึ้นมากมายนับตั้งแต่ช่วงต้นศตวรรษที่ 20 เป็นต้นมา เช่น กลศาสตร์ควอนตัม (quantum mechanics) ควอนตัมเคมี (quantum chemistry) และทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (density functional theory) เป็นต้น ในการศึกษาผลของระดับขนาดที่มีต่อสารนั้น เมื่อพิจารณาอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตรของสารจะพบว่าเมื่อสารที่มีระดับขนาดที่เล็กลงจะมีอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตรเพิ่มขึ้นอย่างทวีคูณ (ภาพที่ 1) ในระดับขนาดนาโนเมตรสารมีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นถึงหนึ่งล้านเท่าเมื่อเทียบกับสารที่มีระดับขนาดมิลลิเมตร การเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวต่อหน่วยปริมาตรนั้นเป็นประโยชน์สำหรับการประยุกต์ใช้ในบางเทคโนโลยีที่ต้องการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัส เช่น ในการตรวจจับก๊าซ เป็นต้น ทั้งนี้เมื่อเจาะลึกลงไปจนถึงสมบัติทางกายภาพที่แตกต่างระหว่างสารก้อนกับอนุภาคนาโนจะอธิบายด้วยสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสาร

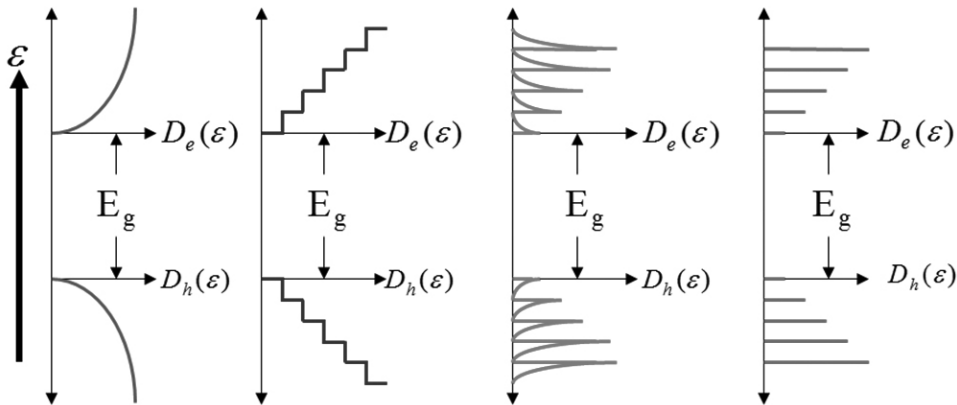


ภาพที่ 1 การเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวอย่างทวีคูณเมื่อขนาดของสารเล็กลงจนถึงระดับนาโนเมตร [5]

ในบทความนี้จะกล่าวถึงผลกระทบจากระดับขนาดนาโนที่มีผลต่อสมบัติบางอย่างของสาร นั่นคือ ผลของมิติหรือระดับขนาดของสารที่ลดลงอยู่ในระดับนาโนที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ [5] เช่น ความหนาแน่นของสถานะ ความหนาแน่นประจุพาหะ และสภาพการนำไฟฟ้าของสาร เป็นต้น ทั้งนี้เพื่อให้ทราบรายละเอียดและภาพรวมในการศึกษาและวิจัยก่อนหน้าที่เกี่ยวข้อง โดยในปัจจุบันได้มีการเจาะลึกรายละเอียดความเข้าใจจนถึงระดับนาโน ซึ่งนับเป็นสิ่งสำคัญในการวางรากฐานของการสร้างและพัฒนาเทคโนโลยี เพราะว่ามีสมบัติของสารในระดับขนาดนาโนเมตรมีสมบัติบางอย่างที่แตกต่างออกไปจากสารก้อนใหญ่นั้นเอง

วิธีคำนวณและผลของสมบัติทางไฟฟ้าที่ได้

ในเบื้องต้นจะทราบว่าผลของระดับขนาดมีผลต่ออัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวสัมผัสต่อปริมาตรเพิ่มขึ้นอย่างมหาศาล นอกจากนี้ผลกระทบจากขนาดที่เล็กลงจนถึงระดับนาโนเมตรยังส่งผลต่อค่าความหนาแน่นของสถานะ (density of states) ของสารนั้น [5] โดยค่าความหนาแน่นของสถานะของประจุพาหะในสาร คือ จำนวนสถานะของอนุภาคหรือประจุพาหะที่สามารถครอบครองได้ทั้งหมด (available states) ต่อหน่วยปริมาตรในช่วงค่าพลังงานหนึ่ง ๆ การเปลี่ยนแปลงไปของความหนาแน่นของสถานะตามขนาดมิติที่ลดลงแสดงในภาพที่ 2 ซึ่งแบบจำลองนี้เทียบเคียงกับการนำฟังก์ชันความหนาแน่นสถานะจากในแบบจำลองของโลหะนำมาใช้กับแบบจำลองสารกึ่งตัวนำที่มีประจุพาหะ 2 ชนิด



ภาพที่ 2 การเปรียบเทียบความหนาแน่นของสถานะในแต่ละมิติของสารกึ่งตัวนำ [5]

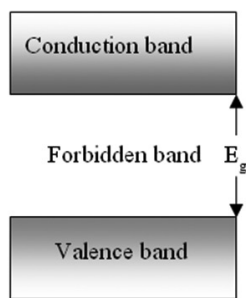
เมื่อลดขนาดของสารก้อนใหญ่ในด้านใดด้านหนึ่งลงเรื่อย ๆ จำนวนสถานะของประจุพาหะใน 3 มิติ จะถูกจำกัดในด้านที่ถูกลดขนาดลงกลายเป็น 2 มิติ เนื่องจากผลดังกล่าว ค่าความหนาแน่นของสถานะของสารจะเปลี่ยนแปลงไปในแง่ของการไม่ต่อเนื่องของสถานะ (discontinue states) มากขึ้น เมื่อสารถูกจำกัดขนาดสองด้านจะมีลักษณะแบบหนึ่งมิติ และถ้าถูกจำกัดในทุก ๆ ด้าน จะเกิดเป็น 0 มิติ ตามลำดับ จะเห็นว่าในสารก้อนใหญ่ 3 มิติ

สถานะของพลังงานจะมีค่าต่อเนื่อง นั่นคือ อิเล็กตรอนหรืออนุภาคที่สนใจสามารถเลือกที่จะรับพลังงานได้อย่างต่อเนื่อง และเมื่อพิจารณาสารใน 2 มิติ สถานะหรือระดับพลังงานต้องห้ามเริ่มเกิดขึ้น สมบัติความไม่ต่อเนื่องของการครอบครองสถานะของสารเริ่มเกิดขึ้นใน 2 มิติ นอกจากนี้ยังพบว่าความหนาแน่นของสถานะจะมีความไม่ต่อเนื่องมากขึ้นเรื่อย ๆ เมื่อมิติของสารลดลง ผลกระทบทางควอนตัม (quantum effect) เมื่อความหนาแน่นของสถานะของสารชนิดเดียวกัน



ในแต่ละมิติมีฟังก์ชันที่ต่างกัน ย่อมส่งผลไปถึงสมบัติทางไฟฟ้าของสารด้วย การนำไฟฟ้าในสารกึ่งตัวนำจะประกอบไปด้วยประจุพาหะ 2 ชนิด คือ อิเล็กตรอนเกือบอิสระและโฮลเกือบอิสระ ซึ่งการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำเกิดจากการไหลของอิเล็กตรอนในแถบพลังงานนำ (conduction band) และโฮลในแถบวาเลนซ์ (valence band) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้กับสารกึ่งตัวนำการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำจะเพิ่มขึ้นเนื่องจากมีอิเล็กตรอนอิสระในแถบพลังงานนำเพิ่มขึ้นสำหรับความหนาแน่นของสถานะในแต่ละมิติในสารกึ่งตัวนำนั้น มีรูปของฟังก์ชันที่เปลี่ยนแปลงไปเหมือนกับแบบจำลองในภาพที่ 2 จากแถบพลังงานนำใน 3 มิติ จะถูกแบ่งเป็นระดับพลังงานนำที่มีค่าไม่ต่อเนื่องเมื่อเทียบกับพลังงานการเข้าครอบครองสถานะถูกอธิบายด้วยการแจกแจงของเฟอร์มี-ดิแรก (Fermi-Dirac distribution) ค่าความหนาแน่นประจุพาหะในตัว (intrinsic carrier concentration) ในแต่ละมิติขึ้นอยู่กับรูปแบบฟังก์ชันของความหนาแน่นของสถานะ ($D_e(\epsilon)$) และสมการการแจกแจงของเฟอร์มี-ดิแรก ($f_e(\epsilon)$) ซึ่งมีสมการเป็น

$$n = \int_{E_c}^{\infty} D_e(\epsilon) f_e(\epsilon) d\epsilon \quad (1)$$

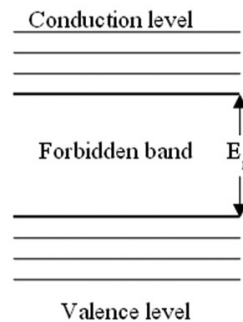


3 มิติ

โดยที่ n คือ ค่าความหนาแน่นประจุพาหะในตัวที่เกิดจากอิเล็กตรอนอิสระ นอกจากนี้ยังมีค่าความหนาแน่นประจุพาหะที่เกิดจากโฮลในแถบพลังงานวาเลนซ์อีกด้วย ซึ่งสามารถคำนวณหาได้ด้วยวิธีเดียวกัน เมื่อแทนค่าความหนาแน่นสถานะที่แตกต่างกัน [5] พบว่าค่าความหนาแน่นประจุพาหะขึ้นกับค่า D โดยที่ค่า D มีค่า 3, 2, 1 หรือ 0 ซึ่งมีความสัมพันธ์ดังนี้

$$n_{i,D} \propto T^{D/2} \exp(-E_g / 2k_B T) \quad (2)$$

ในการใช้ทฤษฎีดังกล่าวพบว่า สถานะของสารในมิติที่ลดลงมีความไม่ต่อเนื่องมากขึ้นเรื่อย ๆ ซึ่งในแถบพลังงานนำและแถบพลังงานวาเลนซ์จะมีชั้นพลังงานแยกออกเมื่อสารมีมิติลดลง ดังแสดงในภาพที่ 3 สำหรับรายละเอียดที่แตกต่างใน 2, 1 และ 0 มิติ นั้น ระดับพลังงานใน 2 มิติ จะยังมีสถานะส่วนใหญ่ที่ต่อเนื่องอยู่แต่จะเริ่มมีระดับพลังงานแบบขั้นบันได ดังแสดงในภาพที่ 2 แม้ว่าจำนวนสถานะจะมีมากขึ้นแต่โอกาสในการครอบครองสถานะอาจลดลงตามสมการที่ 1 ที่แสดงถึงความหนาแน่นของประจุอิเล็กตรอนเกือบอิสระที่เคลื่อนที่ในสารกึ่งตัวนำ

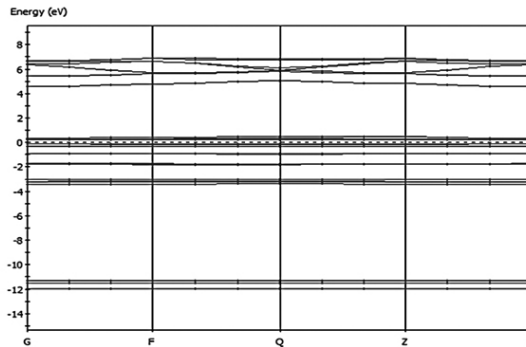
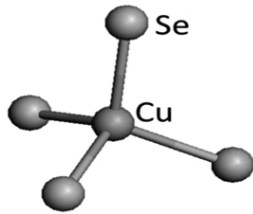


2, 1 และ 0 มิติ

ภาพที่ 3 ระดับพลังงานของประจุพาหะสารกึ่งตัวนำใน 2, 1 และ 0 มิติ เทียบกับ 3 มิติ [5]

ในการปรับสมการความหนาแน่นของสถานะให้เข้ากับระบบจริงที่เกิดขึ้นในการทดลองมีการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง การใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น [6] คำนวณช่องว่างแถบพลังงานในสารกึ่งตัวนำยังทำได้ต่ำกว่าผลการทดลองเสมอ เนื่องจากทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นนั้นละเลยสถานะกระตุ้นของอิเล็กตรอน โดยมุ่งเน้นศึกษาพฤติกรรมของกลุ่มอิเล็กตรอนที่สถานะพื้นเท่านั้น และเมื่อพิจารณาโมเลกุลโดดเดี่ยวและคำนวณหาช่องว่างแถบพลังงาน พบว่าช่องว่างแถบพลังงานของสาร CuInSe_2 มีค่า

มากขึ้นเมื่อเทียบกับสารกึ่งตัวนำใหญ่ และระดับพลังงานนั้นเกิดการแยกชั้นสอดคล้องกับแบบจำลองในภาพที่ 3 และช่องว่างพลังงานเรียกว่า HOMO-LUMO (highest occupied molecular orbital and lowest unoccupied molecular orbital) [7] ในภาพที่ 4 โมเลกุลเดี่ยวของ Cu-Se_4 ระดับพลังงานในแถบพลังงานจะแยกกันและอยู่ห่างกันมากขึ้นกว่าในระบบสารกึ่งตัวนำ เนื่องจากอิเล็กตรอนที่ใช้ในการสร้างพันธะมีสถานะทางคอนดัมมากกว่า มีพลังงานที่ไม่ต่อเนื่องซึ่งตรวจวัดได้ดังภาพ



ภาพที่ 4 โมเลกุลโดดเดี่ยวและระดับพลังงานที่ไม่ต่อเนื่องในในสาร CuInSe_2 ด้วยการคำนวณโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

นอกจากวิธีการที่กล่าวมายังมีการศึกษาความหนาแน่นของสถานะใน 2 มิติ โดยใช้วิธีพาทินทิกกรัล (path integral) ของริชาร์ด ไฟน์แมน (Richard Feynman) [8] เป็นเทคนิคหนึ่งที่ได้รับการยอมรับ ความหนาแน่นของสถานะในระบบ 2 มิติ ในการทดลองจริง เช่น ฟิสิกส์บางนั้นค่าความหนาแน่นของสถานะจะไม่ได้เป็นขั้นบันไดอย่างสมบูรณ์ แต่จะมีลักษณะที่เป็น band tail ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองมากกว่าฟังก์ชันแบบขั้นบันได สำหรับการนำไฟฟ้าของอิเล็กตรอนในโลหะ 1 มิติ นั้น ถูกพบว่ามีค่าไม่ต่อเนื่องและเป็นจำนวนเท่าของ $2e^2/h$ ซึ่งแตกต่างจากใน 3 มิติ ที่มีค่าต่อเนื่อง ซึ่งสภาพการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำขึ้นกับความหนาแน่นประจุพาหะและค่าสัมประสิทธิ์การทะลุผ่าน (transmission coefficient) โดยเฉพาะการนำไฟฟ้าในเส้นลวดนาโนอิเล็กทรอนิกส์จะถูกจำกัดขนาดจาก

ด้านข้างที่อยู่ใต้นแนวตั้งฉากกับทิศทางการเคลื่อนที่ สมบัติต่าง ๆ ในระดับควอนตัมจะเพิ่มขึ้นมา เช่น quantum tunneling และ transmission barrier เป็นต้น

บทสรุป

การลดลงของมิติหรือการถูกจำกัดขนาดของสารในด้านใดด้านหนึ่งให้มีขนาดลดลงในระดับนาโนมีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของสาร เริ่มจากการเปลี่ยนรูปแบบฟังก์ชันของความหนาแน่นสถานะที่มีลักษณะที่มีความไม่ต่อเนื่องมากขึ้น เมื่อมิติลดลง เช่น ใน 2 มิติ ความหนาแน่นสถานะมีลักษณะแบบขั้นบันได ใน 1 มิติ มีลักษณะเป็นแบบยอดแหลม และใน 0 มิติเป็นแบบดิเรคเดลตาฟังก์ชัน ก่อให้เกิดระดับพลังงานที่มีค่าไม่ต่อเนื่องในแถบพลังงานนำและแถบพลังงานเวเลนซ์ สอดคล้องกับการคำนวณหาช่องว่าง HOMO-



LUMO ด้วยการใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น ซึ่งให้ผลในทำนองเดียวกันว่าเมื่อขนาดของสารลดระดับพลังงานที่อิเล็กทรอนิกส์สามารถอาศัยอยู่ได้จะอยู่ห่างกันมากขึ้น ในระดับควอนตัมสารจะมีสมบัติเพิ่มขึ้นมาจากสถานะสารก้อน เช่น quantum tunneling และ transmission barrier เป็นต้น

เอกสารอ้างอิง

1. Bovornratanaraks T, Saengsuwan V, Yodee K, McMahan MI, Hejny C, Ruffolo D. High pressure orthorhombic structure of CuInSe_2 . *J Phys Condens Matter* 2010;22:355801-4.
2. Pluengphon P, Bovornratanaraks T, Vannarat S, Pinsook U. The effects of Na on high pressure phases of $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ from ab initio calculation. *J Phys Condens Matter* 2012;24:95802-7.
3. Santhaveesuk T, Wongratanaphisan D, Choopun S. Enhancement of sensor response by TiO_2 mixing and Au coating on ZnO tetrapod sensor. *Sensor Actuat B-Chem* 2010;147:502-7.
4. Mujica A, Rubio A, Munoz A, Needs RJ. High-pressure phases of group-IV, III-V, and II-VI compounds. *Rev Mod Phys* 2003;75:863-12.
5. Pluengphon P, Choopun S, Mangkorntong P, Mangkorntong N. Dimension effect on intrinsic carrier concentration of semiconductor calculated from density of state. *Chiang Mai J Sci* 2005;4:27-3.
6. Kohn W, Sham LJ. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys Rev* 1965;140(4A):A1133-8.
7. Phaisangittisakul N, Paiboon K, Bovornratanaraks T, Pinsook U. Stable structures and electronic properties of 6-atom noble metal clusters using density functional theory. *J Nanopart Res* 2012;14:1020-30.
8. Pinsook U, Thongnum A, Sa-Yakanit V. Description of low temperature bandtail states in two-dimensional semiconductors using path integral approach. *Appl Phys Lett* 2013;102:162101-4.