บทที่ 6

สรุปและวิจารณ์

ในการวิจัยนี้ได้เริ่มต้นจาก การปลูกผลึกสารประกอบกึ่งตัวนำ ZnSe จากสภาวะไอ ให้ได้ผลึก ZnSe ที่บริสุทธิ์ มีความสมบูรณ์ของผลึกสูง และเป็นผลึกเดี่ยวขนาดใหญ่ หาค่าคงที่และโครงสร้างผลึกด้วยการถ่ายภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แบบผง โดยอาศัยการถ่ายภาพเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แบบสะท้อนกลับช่วยในการตัดหน้าผลึกให้มีระนาบผลึกตามต้องการ ลดสภาพต้านทานไฟฟ้า และโดปผลึกให้ได้ทั้งชนิด n และ p วัดสภาพต้านทานไฟฟ้าของผลึก ZnSe สภาพต้านทานสูงด้วยกระแส SCL และเทคนิคทางไมโครเวฟ สำหรับผลึก ZnSe ที่มีความต้านทานต่ำได้วัดสภาพต้านทานด้วยวิธีเวนเดอร์เพาว์ วัดความเข้มข้นพาหะด้วยเทคนิค C-V ของรอยต่อ MS และ MIS และตรวจสอบด้วยการวัดฮอลล์ ศึกษาโครงสร้างแถบพลังงานของผลึก ZnSe ด้วยการวัดการดูดกลืนแสง ในช่วงการดูดกลืนหลักมูลและที่พลังงานโฟตอนต่ำกว่า

ผลึก ZnSe ที่ปลูกได้จากสภาวะไอโดยใช้สารตั้งต้นเป็นสารที่สังเคราะห์เองโดยตรงจากธาตุ Zn และ Se จะมีความบริสุทธิ์มากกว่าที่ใช้ผงสารประกอบ ZnSe สำเร็จเป็นสารตั้งต้น ซึ่งสามารถสังเกตได้จากสีของผลึก [13] ดังในตารางที่ 2.2 ในการสังเคราะห์ ZnSe โดยตรงจากธาตุควรเติม Zn ให้มากกว่าปริมาณสัมพันธ์เล็กน้อย เพื่อชดเชยการกลายเป็นไอของ Zn ภายใต้ความดันไอสูงของ Se จากการถ่ายภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ไม่พบ Zn และ Se เหลือใน ZnSe ที่สังเคราะห์ได้หลังจากการกลั่น แต่จากการปลูกผลึกในบางครั้งจะเกิดเกล็ดสีขาวขึ้นในตำแหน่งที่วางสารตั้งต้น ซึ่งจากการถ่ายภาพเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แบบผง พบว่าเป็น SiO_2 ที่มาจากเศษควอทซ์ที่ปนมากับสารตั้งต้นที่กลั่นได้ ผงสารประกอบ ZnSe สำเร็จมีน้ำเป็นองค์ประกอบร่วมอยู่ด้วย ลักษณะเส้นในภาพถ่ายรังสีเอกซ์จึงไม่คมชัด ดังในรูปที่ 3.8จ ดังนั้นจึงต้องทำการชินเทอร์ผง ZnSe ก่อนการปลูกผลึก

การใช้แก๊ส H_2 ในการปลูกผลึก ZnSe จากสภาวะไอนอกจากจะช่วยลดปริมาณแก๊ส O_2 หรือการเกิดออกไซด์แล้ว บางส่วนของขบวนการปลูกผลึกยังสามารถเกิดจากการพาด้วย

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปฏิกิริยาเคมีของตัวพา H_2 แต่ขบวนการปลูกผลึกส่วนใหญ่ยังคงเกิดจาก ZnSe ที่กลายเป็นไอ (ระเหิด) แล้วตกผลึกบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำ ตามโปรไฟล์ของเตาที่เลื่อนไป อัตราการเลื่อนเตา (อัตราการลดอุณหภูมิบริเวณปลูกผลึก) จะเป็นตัวกำหนดที่สำคัญต่ออัตราการเกิดผลึก การปลูกผลึกที่อุณหภูมิต่ำจะได้ผลึกเดี่ยวขนาดเล็ก ไปจนถึงเกิดเป็นผลึกพหุพันธ์ ฉะนั้นจึงควรปลูกผลึก ZnSe ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1200 °C การเกิดผลึกเดี่ยวขนาดเล็กหลายอันเกิดจากการมีนิวคลีเอชันที่ตำแหน่งอื่นนอกจากที่ปลายแหลม การล่อผลึกจะช่วยบังคับให้เกิดนิวคลีเอชั่นได้เฉพาะที่ และกำหนดทิศทางระนาบของการปลูกผลึกต่อไป การเลื่อนเตากลับไปกลับมาให้มีการปรับการเกิดผลึกใหม่ (regrowth) ทำให้ได้ผลึกที่สมบูรณ์ และบริสุทธิ์มากขึ้น ผลึกเดี่ยวสมบูรณ์ขนาดใหญ่ที่ปลูกได้มีขนาดใหญ่ถึงหนึ่งเซนติเมตร

จากการถ่ายภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แบบผงของผลึก ZnSe ที่ปลูกได้พบว่ามีโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์เพียงโครงสร้างเดียว Fitzgerald และคณะ [123] ได้ปลูกผลึก ZnSe ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเวอร์ทไซท์บน ที่อุณหภูมิ 900 °C คำนวณหาค่าคงที่โครงผลึกอย่างละเอียดของผลึก ZnSe ซิงค์เบลนด์ที่ปลูกได้ได้เท่ากับ 5.6682±.0004 Å ผลึกเดี่ยวในก้อนผลึก ZnSe ที่ปลูกได้ส่วนมากจะมีทวิน ซึ่งจากการถ่ายภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แบบสะท้อนกลับ พบว่าระนาบทวินจะเกิดที่ระนาบ (111) ตามลักษณะของโครงสร้างซิงค์เบลนด์ (FCC) ใช้แนวทวินและแนวผิวเปิดเป็นแนวเริ่มต้นตัดผลึก และใช้การถ่ายภาพการเลี้ยวเบนแบบสะท้อนกลับช่วยในการตัดหน้าผลึก ให้ได้ระนาบที่มีดัชนีตามต้องการ เล็งหน้าผลึกให้ตั้งฉากกับลำรังสีเอกซ์ด้วยเลเซอร์ He-Ne ซึ่งทำให้สามารถตัดหน้าผลึก ZnSe ให้ได้ตามระนาบ {100}, {110} และ {111} โดยมีความผิดพลาดเพียง 2°

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จากการศึกษาสมบัติบ่งชี้ I-V และการหาความสูงของกำแพงศักย์ของจุดสัมผัสโลหะชนิด ๆ ต่าง ๆ พบว่าจุดสัมผัสโอห์มมิกที่ดีสำหรับผลึก n-ZnSe ได้แก่ โลหะผสม 44In:14Cd:42Sn และสำหรับผลึก p-ZnSe ได้แก่ ซิลเวอร์เพนท์ ในผลึก n-ZnSe โลหะผสม In จะแพร่และโดปชนิดอย่างหนัก (n^+) บริเวณรอยต่อ กำแพงศักย์จึงแคบลงมากพอที่กระแสจะลอดผ่าน ส่วนในผลึก p-ZnSe สถานะที่ผิวและค่า work function ของซิลเวอร์เพนท์ที่มีค่ามาก จะทำให้ได้จุดสัมผัสโอห์มมิกที่ดี

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กระแส SCL ในผลึก ZnSe ที่มีสภาพต้านทานสูงมาก จะขึ้นกับความต่างศักย์กำลังสองโดยไม่ขึ้นกับสมบัติการนำไฟฟ้าของผลึก แสงช่วยให้ช่วงกระแสโอห์มมิกกว้างขึ้น ใน

การศึกษากระแส SCL ในภาวะชั่วครู่ จะพบว่าอิเล็กตรอนบางส่วนจะถูกแทรป ที่ระดับพลังงานในช่องว่างแถบพลังงาน ได้คำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของผลึก ZnSe ที่ปลูกได้ที่ความถี่ต่ำ (1MHz) ด้วยการวัดความจุไฟฟ้าได้เท่ากับ 8.92 สภาพต้านทานไฟฟ้าและค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ค่าสภาพยอมเชิงซ้อน) ที่ความถี่ไมโครเวฟ คำนวณได้จากการหาสัมประสิทธิ์การสะท้อนไมโครเวฟของผลึก ZnSe ที่ปลูกได้ โดยการตรวจสอบความสมดุลของเมจิกทีบริดจ์ ซึ่งคำนวณได้เท่ากับ $3*10^{8}$ Ωcm และ 8.76 ตามลำดับ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในช่วงความถี่ทั้งสองมีค่าใกล้เคียงกัน

ได้ลดสภาพต้านทานไฟฟ้าและโดปผลึก ZnSe ที่ปลูกได้สามวิธี ขึ้นกับความเหมาะสมของสารที่ใช้โดปดังในตารางที่ 4.4 สำหรับ Zn, Se และ Al ใช้วิธีเผาผลึก ZnSe ในไอสารเหล่านี้ที่อุณหภูมิสูงแล้วระงับความร้อนทันที อีกวิธีหนึ่งสำหรับ Zn และ Ga ใช้การเผาผลึก ZnSe ในสารหลอมเหล่านี้ที่อุณหภูมิต่ำแล้วค่อย ๆ ลดอุณหภูมิ และสำหรับ Cu ใช้วิธีจุ่มผลึก ZnSe ลงในสารละลายที่มีไอออนของ Cu แล้วนำไปแอนนีลในบรรยากาศ H_2 จากการวัดชนิดการนำไฟฟ้าด้วยการวัดฮอลล์และรอยต่อ MS และ MIS พบว่าผลึก ZnSe (II-VI) ที่โดปด้วย Ga และ Al (ธาตุหมู่ III) จะได้ผลึกชนิด n และการโดปด้วย Cu (ธาตุหมู่ I) จะได้ชนิด p ทั้งนี้เนื่องจากธาตุเจือปนหมู่ III และ I จะไปแทนที่ Zn (ธาตุหมู่ II) ทำให้มีอิเล็กตรอนเกินและขาดไปหนึ่งตัวต่ออะตอมเจือที่ถูกไอออนไนซ์หนึ่งอะตอม [29], [102] การโดปด้วยธาตุหมู่ V และ VII จะไปแทนแลตทิซของ Se ในผลึก ZnSe เช่นเดียวกัน [20] การเผาผลึก ZnSe ใน Zn จะได้ผลึกชนิด n เนื่องจากการชดเชยจากเวเคนซีผู้รับของ Zn จะลดน้อยลง [10] พลังงานไอออไนซ์ของ ZnSe:Zn(m) มีค่าประมาณเท่ากับ ค่าที่คำนวณได้จากโมเดลของไฮโดรเจน การเผาผลึกใน Se ยังคงได้ผลึกที่มีสภาพต้านทานสูงจึงไม่สามารถวัดชนิดการนำไฟฟ้าได้ แต่ Yu และ Park [94] ได้รายงานว่าจะได้เป็นผลึกชนิด p เนื่องจากการเพิ่ม (ลด) ของเวเคนซีผู้รับ (ผู้ให้) ของ Zn (Se) อนึ่งการเผาผลึก ZnSe ใน Zn ยังลดปริมาณสิ่งเจือปนอื่นออกด้วย [10]

ในผลึก n-ZnSe สภาพต้านทานจะมีค่าลดลงในผลึก ZnSe:Zn(v), ZnSeGa, ZnSe:Zn(m) และ ZnSe:Al ตามลำดับดังในตารางที่ 4.6 Al และ Ga ต่างเป็นการโดปด้วยธาตุกลุ่ม III แต่ ZnSe:Ga มีสภาพต้านทานสูงกว่า ZnSe:Al มากเพราะผู้ให้ใน ZnSe:Ga จะยังคงถูกชดเชยอย่างมาก เนื่องจากระดับพลังงานของ $V_{Zn}Ga$ ลึกมากเมื่อเทียบกับระดับพลังงานของ $V_{Zn}Al$ ดังนั้นการเกิดการชดเชยใน ZnSe:Ga

จึงเกิดขึ้นได้ง่ายกว่าใน ZnSe:Zn ด้วยเหตุผลดังกล่าวมาแล้วในหัวข้อ 4.1 ผลึก ZnSe:Al มีสภาพต้านทานต่ำที่สุดและมีระดับพลังงานไอออไนซ์ของสิ่งเจือปนตื้นที่สุด ฉะนั้นจึงสมควรใช้ Al เป็นตัวโดปผลึก ZnSe ให้เป็นชนิด n ได้คำนวณสภาพเคลื่อนที่ได้ของผลึก n-ZnSe:Al จากการวัดฮอลล์ โดยในช่วงอุณหภูมิสูง (>100K) สภาพเคลื่อนที่ได้จะจำกัดด้วยการกระเจิงของโฟนอนเชิงแสงตามยาวแบบมีขั้ว สำหรับที่อุณหภูมิต่ำ (<100K) สภาพเคลื่อนที่ได้จะจำกัดด้วยการกระเจิงจากสิ่งเจือปนดังในรูปที่ 4.22 จากค่าสภาพเคลื่อนที่ได้และสภาพต้านทานไฟฟ้าที่วัดได้เทียบกับการคำนวณของ Ruda [103] ดูรูปที่ 4.23 จะได้ดีกรีของการชดเชยเท่ากับ 0.9 ผลึก ZnSe:Cu เป็นผลึก ZnSe ชนิด p ที่มีสภาพต้านทานต่ำ ความเข้มข้นพาหะของผลึก n-ZnSe (ZnSe:Ga, ZnSe:Zn(m) และ ZnSe:Al) คำนวณได้มาจากการวัดสมบัติบ่งชี้ C-V ของโครงสร้างรอยต่อ MS ของโลหะผสม In-Ga หรือ In-Hg สำหรับรอยต่อ MS ของผลึก p-ZnSe:Cu ทำได้ยากจึงได้ทำรอยต่อ MIS โดยใช้ photoresist และออกไซด์เป็นชั้นฉนวน แล้วหาความเข้มข้นพาหะจากสมบัติบ่งชี้ C-V ได้ในทำนองเดียวกัน ความเข้มข้นพาหะของผลึก ZnSe:Al จากการวัดฮอลล์ มีค่าอยู่ในระดับเดียวกันกับค่าที่คำนวณได้จากรอยต่อ MS และ MIS ดังในตารางที่ 4.7

ระดับพลังงานไอออนไนซ์ของสิ่งเจือปนที่คำนวณได้ (จากการเปลี่ยนสภาพต้านทานกับอุณหภูมิ) ของผลึก ZnSe ที่โดปด้วยสารต่าง ๆ จะมีค่าลดลง สอดคล้องกับการลดลงของจะค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าตามลำดับ คือ ในผลึกที่มีสภาพต้านทานต่ำ (ZnSe:Al) จะมีระดับพลังงานไอออนไนซ์ต่ำด้วย และการลดสภาพต้านทาน และพลังงานไอออไนซ์ของผลึก ZnSe ต่าง ๆ ตามลำดับข้างต้น ยังสัมพันธ์สอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นพาหะ ดังแสดงในตารางที่ 4.6 และ 4.7 Woodbury และ Aven [124] ได้สรุปว่าระดับพลังงานไอออนไนซ์ที่ตื้นของผู้ให้ในสารประกอบ II-VI จะแปรผันกับความเข้มข้นของพาหะที่ถูกไอออนไนซ์ยกกำลัง 1/3 โดยในผลึก ZnSe จะมีความสัมพันธ์เป็น

$$E_a = (2.81\pm1.4\ \text{meV})-[(4.1\pm0.6)*10^{-5}\ \text{meV cm}](N_a^+)^{1/3}$$

จากการวัดการดูดกลืนหลักมูลจะได้ขนาดช่องว่างแถบพลังงานของผลึก ZnSe กว้าง 2.633 eV ที่อุณหภูมิห้อง ขนาดช่องว่างแถบพลังงานจะกว้างขึ้นเมื่อลดอุณหภูมิเนื่องจากการสั่นของแลตทิซ (โฟนอน) ลดน้อยลง โดยใช้การคำนวณให้โฟนอนเหนี่ยวนำสนามไฟฟ้าย่อย [119] จะได้โฟนอนที่เกี่ยวข้องกับการลดขนาดช่องแถบพลังงานมีพลังงานเท่ากับ 31

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

meV ซึ่งสอดคล้องกับพลังงานของโฟนอนเชิงแสงตามยาว และยังพบว่าในการดูดกลืนส่วนหาง การคำนวณพลังงานโฟนอนที่เหมาะนำให้เกิดสนามไฟฟ้าย่อยภายในผลึก ยังสอดคล้องกับโฟนอนเชิงแสงตามยาวเช่นเดียวกัน การดูดกลืนที่พลังงานโฟตอนต่ำกว่าขอบหลักมูลพบว่าเป็นการย้ายสถานะแบบเฉียงภายในแถบนำระหว่าง X_1 กับ X_3 และถัดไปเป็นการดูดกลืนจากพาหะอิสระที่กระเจิงจากสิ่งเจือปน (แปรผันโดยตรงกับ $\lambda^{2.9}$)

การวิจัยในขั้นต่อไป

จากงานวิจัยนี้ทำให้เราสามารถปลูก ทดสอบ และทราบสมบัติบ่งชี้ของผลึก ZnSe ขบวนการปลูกผลึกจากสภาวะไอสามารถประยุกต์ใช้กับการปลูกผลึกของสารอื่นในกลุ่ม II-VI หรือประยุกต์ใช้ในการปลูกผลึกชั้นอิพิแทกซีจากสภาวะไอ (VPE) เช่น CdS/$CuInSe_2$ หรือ ZnSe/GaAs อีกทั้งยังเป็นพื้นฐานต่อการปลูกผลึกจากการพาด้วยไอสารเคมี (CVD) ผลึก ZnSe ที่ตัดได้ระนาบตามต้องการ สามารถนำไปใช้เป็นฐานรองของอุปกรณ์รอยต่อเฮทเทอร์โร (heterojunction devices) เช่น $CuInSe_2$/ZnSe ใช้เป็นหัววัดสัญญาณจนถึงเซลล์แสงอาทิตย์ [125] และ ZnTe/ZnSe ใช้เป็นไดโอดเปล่งใช้เป็นไดโอดเปล่งแสงสีน้ำเงินที่มีประสิทธิภาพสูง จากการทดลองพบว่าผลึก ZnSe โดปจะเรืองแสงเมื่อฉายด้วยรังสีเอกซ์จึงควรจะได้มีการศึกษา X-ray fluorescence ของผลึก ZnSe ต่อไป การศึกษาสิ่งพร่องในผลึก ZnSe จะทำได้ดียิ่งขึ้นด้วยการถ่ายภาพ X-ray topography [126]

ถึงแม้ว่าการวัดสภาพต้านทานสูงด้วยเทคนิคไมโครเวฟ ซึ่งในงานวิจัยนี้จะไม่ต้องทำจุดสัมผัสโอห์มมิก แต่ยังคงต้องตัดผลึกให้มีขนาดพอดีกับท่อนำคลื่น ทำให้เสียผลึกไป การศึกษาการวัดสภาพยอมเชิงซ้อนโดยปล่อยไมโครเวฟในอากาศ [127] จะเป็นวิธีที่สะดวกขึ้น อีกทั้งควรจะได้มีการศึกษาการวัดฮอล์ลด้วยเทคนิคไมโครเวฟ ซึ่งจะทำให้ลดผลของจุดสัมผัส [77],[128] ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการโดปโดยการแทนที่ Zn ด้วยธาตุหมู่ I และ III ควรได้มีการศึกษาการโดปโดยการแทนที่ Se ด้วยธาตุหมู่ V และ VII และควรได้มีการทำรอยต่อ p-n บนผลึก ZnSe ในปัจจุบันได้มีความสนใจที่จะวัดความจุในภาวะชั่วครู่ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของรอยต่อ MS (หรือ MIS) บนชิ้นผลึก ZnSe [21],[22],[27],[101] เพื่อหาระดับพลังงานที่อยู่ลึกในช่องว่างแถบพลังงาน [129]

การศึกษาการดูดกลืน [120] หรือการสะท้อนแสง [55] ที่ความยาวคลื่นมาก ๆ จะ

ทำให้สามารถหาความเข้มข้นพาหะโดยไม่ต้องทำจุดสัมผัสได้ การวัดการสะท้อนแสงที่พลังงานโฟตอนมาก จะทำให้สามารถหาค่าจริงและค่าจินตภาพของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและการแยกระดับพลังงานเนื่องจากอันตรกิริยาสปิน-ออร์บิทได้ [121],[122] ได้ทดลองพบว่าเมื่อให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านผลึก ZnSe โดปหรือผ่านรอยต่อ MS [85] ผลึกจะสามารถปล่อยแสงได้ การศึกษาสเปกตรัมแสงที่ปลดปล่อยออกมาทั้งจากการกระตุ้นด้วยไฟฟ้าและแสงที่มีพลังงานและความเข้มสูง (photoluminescense) จะทำให้ได้ข้อมูลเกี่ยวกับระดับพลังงานของตัวผลึกเองและจากสิ่งเจือปน ซึ่งข้อมูลระดับพลังงานของผลึก ZnSe นี้ยังไม่เป็นที่เข้าใจแน่นชัด ยังคงมีการศึกษากันมากในปัจจุบัน [26],[29],[89]

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย