



บทที่ 2

การปลูกผลึก

ปัจจัยที่สำคัญที่สุดที่มีผลต่อการวิเคราะห์สมบัติเฉพาะของสารคือ ความสามารถในการปลูกผลึกให้มีโครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีที่มีความสมบูรณ์ การประสบความสำเร็จในความเข้าใจสมบัติของซิลิกอนและเจอร์มาเนียมสืบเนื่องมาจากความสามารถในการปลูกผลึกเดี่ยวที่สมบูรณ์ขนาดใหญ่ ถึงแม้ว่าในการศึกษาสารประกอบกลุ่ม II-VI จากสารตัวอย่างที่เป็นผงจะให้ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับสารกลุ่มนี้ แต่ยังมีความรู้ใหม่ ๆ อีกมากที่ได้รับจากการศึกษาจากผลึก สิ่งที่สำคัญในการศึกษาสมบัติสารต่อจากนี้จึงขึ้นกับการปลูกผลึกให้มีโครงสร้างที่สมบูรณ์และองค์ประกอบทางเคมีที่บริสุทธิ์ แต่ถึงกระนั้นยังมีสมบัติที่น่าสนใจอีกมากในสารประกอบกลุ่ม II-VI ที่เกิดจากการเพิ่มสิ่งเจือปนทางเคมี เพราะฉะนั้นไม่เพียงแต่ต้องการความบริสุทธิ์สูง หากแต่ต้องสามารถควบคุมสิ่งเจือปนได้ด้วย

เนื่องจากการปลูกผลึก ZnSe ได้พัฒนาวิธีมาจากการปลูกผลึกของสารอื่นในกลุ่ม II-VI ในตอนแรกของหัวข้อ 2.1 จะได้กล่าวถึงเทคนิคการปลูกผลึกของสารประกอบกลุ่ม II-VI ที่นำมาประยุกต์ใช้กับ ZnSe แล้วจึงกล่าวถึงเทคนิคการปลูกผลึก ZnSe จากสภาวะไอ และกล่าวโดยย่อถึงการปลูกผลึก ZnSe โดยวิธีอื่น เพื่อให้เข้าใจขอบข่ายและผลกระทบของการเกิดผลึกจากสภาวะไอ ในหัวข้อ 2.2 ได้กล่าวถึงทฤษฎีการปลูกผลึกจากสภาวะไอ ซึ่งประกอบด้วยแผนภาพสมดุลเฟส (phase equilibria), ผลจากการไหลของแก๊ส, อัตราการปลูกผลึกกับการแพร่ และลักษณะของผิวผลึก ซึ่งจะนำไปสู่การอธิบายการเกิดผลึกแบบต่าง ๆ และทฤษฎีจลนพลศาสตร์ของการปลูกผลึกที่จะสามารถใช้คำนวณลักษณะผลึกที่ตำแหน่งและเวลาใด ๆ ได้ และในหัวข้อสุดท้าย (2.3) จะได้กล่าวถึง วิธีการเตรียมสารตั้งต้น, การปลูกผลึก ZnSe จากสภาวะไอที่สภาพต่าง ๆ ที่ได้ทำการทดลอง, ลักษณะผลึกที่ปลูกได้ และวิจารณ์ผลการทดลอง

2.1 เทคนิคการปลูกผลึก ZnSe

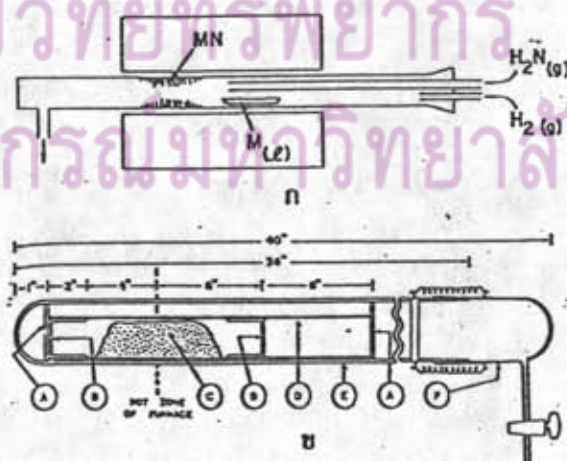
ในระยะแรกผลึกของสารประกอบกลุ่ม II-VI ที่มีขนาดใหญ่พอจะนำไปใช้งานได้มาจาก

การปลูกผลึกจากสภาวะไอดังจะกล่าวในหัวข้อ 2.1.1 เทคนิคการปลูกผลึกจากสภาวะไอ
 ได้ประยุกต์ใช้กับการปลูกผลึก ZnSe ดังในหัวข้อ 2.1.2 แต่อย่างไรก็ตามการปลูกผลึกจาก
 สภาวะไอยังมีข้อจำกัดบางอย่างเช่น ความไม่สมบูรณ์ของผลึก, ขนาดของผลึกและโดยเฉพาะ
 อย่างยิ่งเวลาที่ใช้ในการปลูกผลึก [1] จึงได้มีการพัฒนาการปลูกผลึก ZnSe โดยวิธีอื่นให้ได้
 ผลึกที่สมบูรณ์และบริสุทธิ์ยิ่งขึ้น (ในหัวข้อ 2.1.3)

2.1.1 เทคนิคการปลูกผลึกจากสภาวะไอ

หลักพื้นฐานของการปลูกผลึกจากสภาวะไอ คือ มีการไหลของไอสารประกอบ
 อย่างต่อเนื่องหรือมีการรวมตัวของธาตุในหมู่ II และหมู่ VI ในสภาวะที่เป็นไอ จะนั้นแหล่ง
 ของไอจึงอาจมาจากสารประกอบหรือธาตุ สารในสภาวะไอนั้นจะแพร่หรือไหล ไปยังบริเวณ
 หนึ่งซึ่งจะทำให้เกิดการอิ่มตัวชายัดยั้ง (supersaturated) และเกิดผลึกขึ้น เทคนิคการทำให้ไอ
 สารเคลื่อนที่ในการปลูกผลึกมีสองแบบ คือ แบบพลศาสตร์ (dynamics) และแบบสถิตศาสตร์
 (statics) ในแบบพลศาสตร์สารจะเคลื่อนที่ไปกับแก๊สพาหะ (carrier gas) ซึ่งจะไหล
 ผ่านระบบตลอดเวลา ได้มีการใช้วิธีนี้ปลูกผลึก Cds ให้มีขนาดใหญ่ได้เป็นครั้ง
 แรกในสารประกอบกลุ่ม II-VI [1] ระบบที่ใช้แสดงไว้ในรูปที่ 2.1ก โลหะ (M) จะถูกเผา
 จนกลายเป็นไอ แก๊ส H₂ หรือแก๊สเฉื่อยจะไหลอย่างช้า ๆ นำไอของโลหะ ไปทำปฏิกิริยากับ
 แก๊สของสารประกอบไฮโดรเจนกับธาตุหมู่ VI (H₂N) กลายเป็นสารประกอบ MN ผลึก MN
 จะเกาะบนผนังของท่อควอทซ์เป็นแผ่น, รูปเข็ม หรือเป็นสายริบบอน วิธีนี้ที่สามารถปลูก

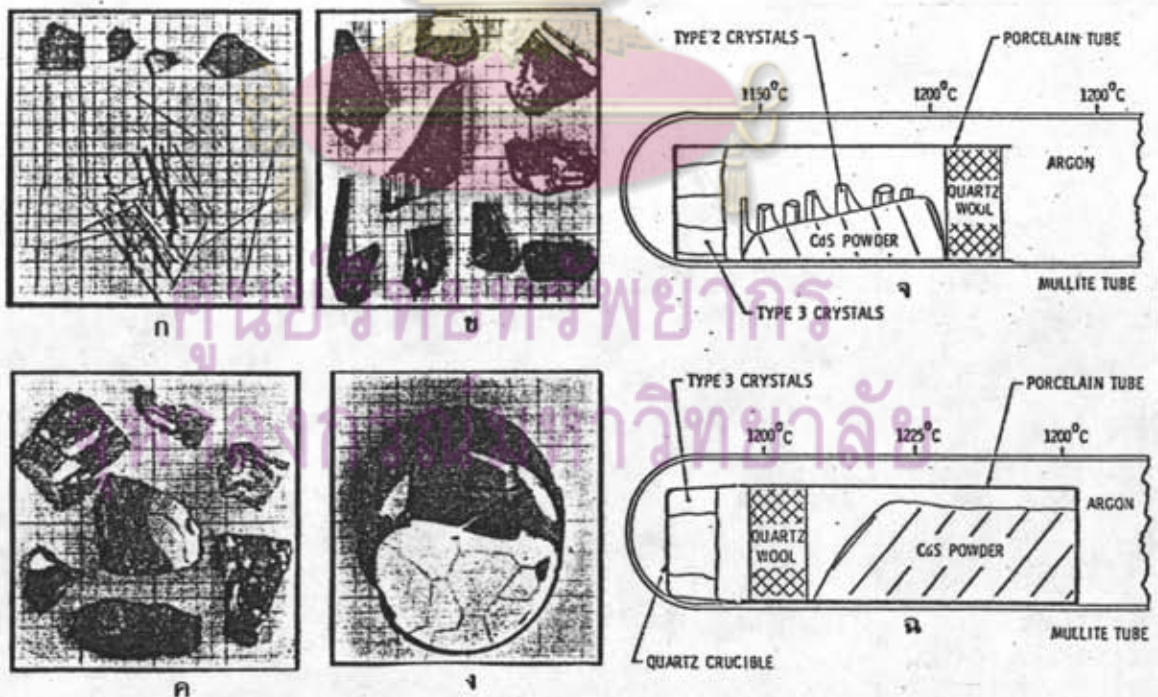
ศูนย์วิทยพัชยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.1 การปลูกผลึกจากสภาวะไอ ก) แบบพลศาสตร์ ข) แบบ
 สถิตศาสตร์ของ Greene และคณะ [5] A-แผ่นควอทซ์ปิดสองข้าง, B-ถ้วยควอทซ์,
 C-ผงสารตั้งต้น, D-ท่อควอทซ์, E-ท่อหมุนโลโก้, F-แก้วสวมต่อกับเครื่องทำสุญญากาศ

ผลึกได้โดยไม่ต้องใช้สารประกอบ แต่ไม่เหมาะกับการปลูกผลึกเดี่ยวขนาดใหญ่

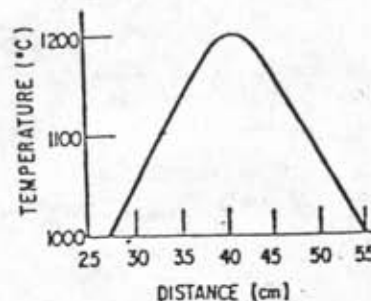
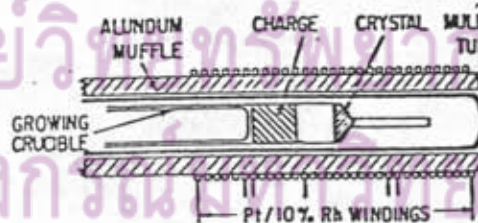
ในการปลูกผลึกจากสภาวะไอแบบสถิติศาสตร์ สารในสภาวะไอจะเคลื่อนที่โดยการแพร่ โดยทั่วไปสารเริ่มต้นจะเป็นสารประกอบที่เป็นผงซึ่งจะวางไว้บริเวณที่มีอุณหภูมิสูง สารจะกลายเป็นไอและแพร่ไปยังบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าแล้วเกาะกันเป็นผลึก Reynolds และ Czyzak เริ่มใช้วิธีนี้เป็นครั้งแรก ต่อมาเขาและคณะ [5] ได้พัฒนาระบบให้สามารถปลูกผลึกเดี่ยว CdS และ ZnS ที่มีขนาดใหญ่ถึง 115 กรัม โดยสารตั้งต้นที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์แล้วจะวางอยู่ตรงกลางหรือบริเวณที่ร้อนที่สุดของเตาดังในรูปที่ 2.1 ข ถ้วยควอทซ์ (quartz cup) ซึ่งวางอยู่สองข้างของสารตั้งต้นจะมีขนาดสวมในท่อควอทซ์ (quartz liner) ได้พอดีและจะใช้เป็นฐานรอง (substrate) ของการปลูกผลึก เกรเดียนต์ของเตาจะลดลง 100 °C จากโซนของการกลายเป็นไอถึงโซนของการปลูกผลึก หลังจากการให้แก๊ส (H₂S, H₂ หรือ N₂) ไหลเข้าระบบหลายครั้งระบบจะถูกปิดไว้ที่ความดันประมาณ 760 ถึง 900 mm Boyd และ Sihvonon [6] ได้รายงานลักษณะผลึกเดี่ยวสามแบบที่ปลูกได้จากสภาวะไอดังในรูปที่ 2.2 ผลึกแบบที่ 1 เป็นผลึกเกิดในแนวรัศมีติดกับผนังแก้วควอทซ์มีลักษณะเป็นแท่งหรือเป็นแท่งดงรูป 2.2ก ซึ่งมีลักษณะคล้ายกับผลึกที่ได้จากวิธีของ Frerichs ผลึก



รูปที่ 2.2 แสดงผลึกที่ปลูกได้จาก Boyd และ Sihvonon [6] ก) แบบที่ 1, ข) แบบที่ 2, ค) และ ง) แบบที่ 3 (สเกลต่างกัน), และระบบที่ใช้ปลูกผลึก จ) แบบที่ 2, ฉ) แบบที่ 3

แบบที่ 2 เกิดบริเวณกองผงสารตั้งต้นดังในรูป 2.2a และจะเกิดได้แต่ในแก๊สที่มีความดันคงที่มีลักษณะเป็นปริซึมรูปหลายเหลี่ยมดังในรูป 2.2b ผลึกแบบที่ 3 จะมีขนาดใหญ่และมีความสมบูรณ์มากที่สุดที่อุณหภูมิสูง ที่ผิวหน้าของผลึกแบบนี้จะแสดงรอยต่อระหว่างผลึกเดี่ยว (เกรน) ซึ่งเกิดจากการกัดผิวหน้าด้วยความร้อน (thermally etch) ดังในรูป 2.2c และ 2.2g ในรูปที่ 2.2d แสดงการจัดวางภาชนะที่ใช้ปลูกผลึกเพื่อให้เหมาะสมกับการปลูกผลึกแบบที่ 3

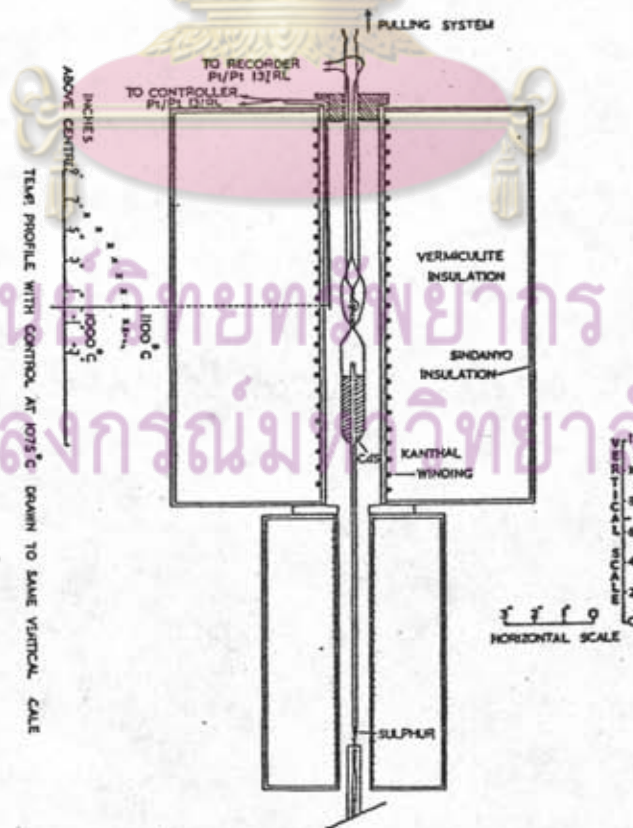
Piper และ Polich [4] ได้พัฒนาวิธีการปลูกผลึกข้างต้นจนสามารถใช้ได้ผลดีกับการปลูกผลึกของสารประกอบหลายสารในกลุ่ม II-VI วิธีนี้แตกต่างจากวิธีข้างต้น คือ จากสารตั้งต้นที่เป็นผงจะได้ผลึกเดี่ยวอันเดียวซึ่งทำให้ใช้สารตั้งต้นน้อยกว่า และความยาวของผลึกไม่ถูกจำกัดด้วยโปรไฟล์ของอุณหภูมิของเตา ซึ่งทำได้โดยให้ปลายของหลอดที่ใช้ปลูกผลึกแหลมเป็นรูปกรวย เพื่อให้นิวเคลียสเอชชั่น (nucleation) ของการปลูกผลึกเกิดเพียงจุดเดียวตรงปลายแหลม หลอดนี้จะเลื่อนผ่านเตาอย่างช้า ๆ ผลึกจะเกิดยาวไปตามการเลื่อนของโปรไฟล์ของอุณหภูมิมันหลอดดังในรูปที่ 2.3 มีแก๊สควอเตอร์ต่อจากปลายแหลมเพื่อช่วยถ่ายเทความร้อนของการกลายเป็นผลึก สารตั้งต้นจะวางไว้หลังควอเตอร์ปลายปิดที่สวมพอดีกับหลอดที่ใช้ปลูกผลึก หลังจากเบค (bake) ระบบในสุญญากาศที่ 500°C นาน 1 h เพื่อไล่สิ่งเจือปนที่ระเหยง่ายออกปล่อยให้แก๊สอาร์กอนไหลผ่านอย่างช้าและคงไว้ที่ความดัน 1atm เริ่มต้นให้ปลายแหลมของหลอดอยู่บริเวณที่มีอุณหภูมิสูงสุด เลื่อนหลอดให้ปลายแหลมค่อย ๆ เ็นลงตามโปรไฟล์เตาด้วยอัตรา $0.3-1.5 \text{ mm/h}$ ถึงแม้ว่าจะมีไอบางส่วนหนีออกมาแต่หลอดนี้จะยาวไปถึงส่วนที่เย็นของเตาซึ่งไอบจะแข็งและเกาะปิดตัวหลอดเอง เมื่อหลอดเลื่อนจะเกิด



รูปที่ 2.3 แสดงระบบและโปรไฟล์ของอุณหภูมิในการปลูกผลึกของ Piper และ Polich [4]

การอิมิตัววดยิ่งที่ปลายแหลมเพิ่มมากขึ้นจนเกิดนิวคลีเอชัน ผลึกเดี่ยวจะเกิดต่อไปจากปลายแหลมด้วยอัตราประมาณเท่ากับการเลื่อนหลอด อุณหภูมิที่ผิวของผลึกจะต่ำกว่าที่สารตั้งต้นประมาณ 30 °C

ต่อมาได้มีการนำหลักการของ Piper และ Polich ไปประยุกต์ใช้ในการปลูกผลึกต่าง ๆ Clark และ Woods [7] ได้ปลูกผลึก CdS ในบรรยากาศของธาตุ S (หรือ Cd) ที่เพิ่มเข้าไปซึ่งสามารถควบคุมได้ดังในรูปที่ 2.4 ที่ปลายล่างของหลอดที่ใช้ปลูกผลึกจะมีท่อเล็กยาวต่อลงมา เพื่อเป็นแหล่งของ S (หรือ Cd) ที่เพิ่มเข้าไป สารตั้งต้น (CdS) และ S (หรือ Cd) ที่เพิ่มเข้าไปจะใส่รวมกันอยู่ในหลอดที่ใช้ปลูกผลึกซึ่งหลอมหลอดปิดในสุญญากาศ เริ่มต้นหลอดจะวางต่ำกว่ากลางเตาเบดดังรูป 2.4 เตาเบดจะมีอุณหภูมิประมาณ 1150 °C สำหรับอุณหภูมิเตาล่างจะอยู่ในช่วง 50-775 °C หลอดถูกดึงด้วยอัตรา 1.2 mm/h สารตั้งต้นจะเริ่มแน่นขึ้น สารที่อาจติดที่ปลายแหลมจะระเหยออกทำให้ปลายแหลมสะอาดขึ้น และในขณะที่เดียวกัน S (หรือ Cd) ที่ใส่เพิ่มจะกลายเป็นไอแล้วแข็งตัวบริเวณปลายของหลอดเล็กยาว ประพฤติตัวเป็นแหล่งของ S (หรือ Cd) ที่มีไว้ควบคุมความดันไอของธาตุในหลอดปลูกผลึก เมื่อหลอดถูกดึงถึงกลางเตาจะเกิดนิวคลีเอชันที่ปลายแหลมและ



รูปที่ 2.4 แสดงลักษณะการปลูกผลึกของ Clark และ Woods [7] ในตำแหน่งเริ่มต้น

เกิดเป็นผลึกต่อไป จึงลดอัตราการดึงหลอดลงเหลือ 0.6 mm/h ในความดันย่อย (partial pressure) ต่ำ (0.1 atm ของ Cd และ S) อุณหภูมิระหว่างผิวผลึกกับสารตั้งต้น จะต่างกันประมาณ 10 °C เมื่อเพิ่มความดันย่อย (1atm) จะเพิ่มความแตกต่างอุณหภูมิขึ้น เป็น 50 °C เพื่อชดเชยกับอัตราการปลูกผลึก การลดอุณหภูมิอย่างรวดเร็วทำให้เกิดความเครียดขึ้นในผลึกตัวอย่างแต่สมบัติของผลึกจะเป็นไปตามสภาพการปลูกผลึกในขณะนั้น การลดอุณหภูมิอย่างช้าผลึกตัวอย่างจะมีความเครียดน้อย ไม่เปราะ แต่ผลของความดันย่อยจะลดน้อยลง ผลึกที่ปลูกในสภาวะที่มี Cd มากจะมีวอยด์ (void) มากด้วย

2.1.2 การปลูกผลึก ZnSe จากสภาวะไอ

ผลึก ZnSe เตรียมจากปฏิกิริยาระหว่าง Zn และ Se ในสภาวะไอโดย Bube และ Lind [8] โดยเทคนิคของ Frerichs (ในรูปที่ 2.1ก) แก๊ส H₂ ซึ่งไหลด้วยอัตรา 50 ml/min จะพาไอของ Zn ซึ่งถูกเผาที่ 710 °C ไปทำปฏิกิริยากับไอของ Se ซึ่งถูกพามาด้วย แก๊ส H₂ ที่ไหลผ่าน Se ที่ 525 °C ในบริเวณที่ทำปฏิกิริยานี้มีอุณหภูมิ 1100 °C ผลึกส่วนมากที่ได้จะเกิดในช่วง 10 นาทีแรกเป็นรูปเข็มมีโครงสร้างผลึกเป็นทั้งแบบลูกบาศก์และหกเหลี่ยม ในบริเวณที่ไอนี้มีความเข้มข้นมากจะได้ผลึกเป็นแผ่น และมีโครงสร้างผลึกเป็นลูกบาศก์ที่สมบูรณ์ Aven และคณะ [9],[10] ได้ปลูกผลึก ZnSe จากสภาวะไอ โดยเทคนิคของ Piper และ Polich ดังในรูปที่ 2.3 สารตั้งต้นได้จากการซินเทอ์ (sinter) ผง ZnSe กับ Se เล็กน้อยในบรรยากาศของ H₂ สารตั้งต้นจะถูกเลื่อนผ่านเตาที่อุณหภูมิ 1350 °C ด้วยอัตรา 0.2 mm/h ได้ก้อนผลึก ZnSe ที่มีขนาดหลายเซนติเมตรซึ่งประกอบด้วยผลึกเดี่ยวที่มีขนาดใหญ่เป็นเซนติเมตร

ศูนย์วิทยาศาสตร์พยากรณ์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Hite และคณะ [11] ได้ใช้ผง ZnSe เป็นสารตั้งต้นมาจาก 3 แหล่ง
 1) จากปฏิกิริยาในสภาพของแข็ง (solid-state reaction) ระหว่าง ZnS, ZnO และ Se สารตั้งต้นจากวิธีนี้มีความบริสุทธิ์สูง เพราะในการเตรียมกระทำที่อุณหภูมิต่ำทำให้มีสารปนเปื้อน (contaminant) จากการทำปฏิกิริยากับภาชนะน้อย สารเจือปนที่เหลือจะเป็น S (10³ ppm)
 2) จาก ZnSeO₉ (ได้จากปฏิกิริยาระหว่าง Zn acetate กับ H₂SeO₉) ทำปฏิกิริยากับ hydrazine ได้ ZnSe.N₂H₄ ซึ่งสารนี้จะแยกเป็น ZnSe เมื่อเผาในบรรยากาศของแก๊สเฉื่อย ZnSe ที่ได้จะไม่มี S แต่จะมีสารปนเปื้อนอื่นมากซึ่งจะถูกแยกก่อนนำไปใช้ปลูกผลึก
 3) เตรียมจากปฏิกิริยาในสภาวะไอโดยตรงระหว่าง Zn กับ Se

ถึงแม้ว่าจะมีสารปนเปื้อนจากสถานะควอเทอร์ แต่สารที่เตรียมจากวิธีนี้เป็นสารที่บริสุทธิ์ที่สุดในสามวิธี สารจากแหล่งที่ 1 และ 2 จะผ่านการทำให้บริสุทธิ์ขึ้น โดยเผาที่ 500°C นาน 2h ในแก๊ส H_2 และเผาที่ 800°C นาน 2h ใน Ar (หรืออินเทอร์ที่ 800°C ในสูญญากาศ [12]) สารทั้งหมดจะผ่านการอินเทอร์ใน Ar ที่ 1000°C เป็นเวลา 2h ในหลอดที่ใช้ปลูกผลึกด้วย เขาได้ปลูกผลึกจากสภาวะไอด้วยเทคนิคของ Piper และ Polich ในบรรยากาศ Ar ที่ 1atm โดยการเกิดนิวเคลียสขึ้นด้วยตัวสารเอง (self nucleation) และอีกวิธีหนึ่ง เขาได้ปลูกผลึกในสูญญากาศโดยใช้ผลึกเดี่ยวเป็นตัวล่อ (seed) หลอดบรรจุสารที่ผ่านการอินเทอร์ทั้งสองวิธีจะเคลื่อนผ่านเกรเดียนของอุณหภูมิ ผง ZnSe จะระเหิดจากบริเวณร้อนไปเกาะกันเป็นผลึกยังบริเวณที่เย็น จากหลักดังกล่าวจึงเลื่อนเตาในทิศทางกลับเ้ามาเพื่อกลั่นและแยกสิ่งเจือปนจากผลึกที่ปลูกได้ โดยระเหิดสาร (ที่กลั่นกลับมา) ไปใช้ในการปลูกผลึกเพียง 75% ซึ่งสารเจือปนความเข้มข้นมากจะยังคงแยกอยู่ในสารอีก 25% ขบวนการทำให้ผลึกบริสุทธิ์ขึ้นจะประกอบด้วย การปลูกผลึก ปลูกกลับดังกล่าวแล้วข้างต้น และการสกัดด้วยการละลาย (solvent extraction) ใน Zn ที่หลอมที่ 850°C นาน 20-60h ซึ่งสามารถจะแยกเอา Cu และ Ag ที่เจือปนออกได้ ขบวนการปลูกผลึกจะกระทำซ้ำสองถึงสามครั้ง

Burr และ Woods [13] ได้ลดปริมาณ ZnO ในสารตั้งต้นโดยการชะละลาย (leach) ในกรดแอซติก (acetic acid) ที่ 80°C และระเหิดที่ 1100°C ในสูญญากาศนาน 24h สารที่ระเหิดได้มีสีเหลือง ส่วนสารที่เหลือมีสีเขียวแกมขาวหรือสีชมพู ซึ่งแสดงว่าสารประกอบด้วย ZnO จำนวนมาก เขาได้ปลูกผลึก ZnSe ในแนวตั้งและแนวระดับ ในการปลูกผลึกในแนวตั้งได้ใช้เทคนิคของ Clark และ Woods (ในรูปที่ 2.4) โดย ZnSe ที่ 1150°C ในหลอดบน จะระเหิดเกิดเป็นผลึกบริเวณอุณหภูมิ 1100°C ในบรรยากาศของ Zn ซึ่งมาจากการเผา Zn ที่ใส่เพิ่มที่อุณหภูมิ 555°C ในสภาพนี้ไอจะมีสัดส่วนตามปริมาณสัมพัทธ์หลอดจะถูกตั้งให้ผ่านเตาด้วยอัตรา 17 หรือ 35 mm ต่อ 24h การเกิดผลึกจะขึ้นกับตำแหน่งของ Zn ที่เพิ่มโดยถ้า Zn ที่เพิ่มอยู่ที่เดียวกับสารตั้งต้นจะไม่มี การเคลื่อนของไอของสาร ในการปลูกผลึกในแนวอน เขาได้ใช้เทคนิคของ Piper และ Polich (ในรูปที่ 2.3) โดยเบดสารตั้งต้นในสูญญากาศ แต่ไม่สำเร็จ เพราะไม่มีการเคลื่อนที่ของไอจนอุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึง 1300°C เขาจึงได้ตัดแปลงโดยเบดในสูญญากาศจนอุณหภูมิถึง 700°C แล้วจึงหลอมหลอดปิด ดึงหลอดผ่านเตาที่ 1300°C ด้วยอัตรา 1/3-1mm/h โดยทั่วไปสารตั้งต้นจะระเหิดออกไป 50% ได้ผลึกที่มีสีแดงซึ่งแสดงว่ามีคุณภาพดีกว่าผลึกที่ปลูกได้ในแนวตั้ง

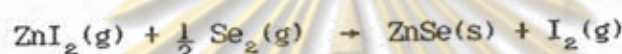
2.1.3 การปลูกผลึก ZnSe จากวิธีอื่น

ในช่วงอุณหภูมิที่โครงสร้างผลึก ZnSe แบบลูกบาศก์เสถียรจะมีความดันไอต่ำ การปลูกผลึกจากการพาทางเคมี (chemical transport) เป็นวิธีการปลูกผลึกจากสภาวะไอแบบหนึ่งซึ่งสามารถปลูกผลึกได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลวและจุดระเหิด (ที่ความดันไอต่ำ) ได้

[14] หลักการของวิธีนี้คือ ปฏิกิริยาเคมีซึ่งเกิดขึ้นที่มีอุณหภูมิหนึ่งจะถูกผันกลับในที่มีอุณหภูมิแตกต่างกัน (ΔT) สารตั้งต้นที่อยู่ในบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงจะเกิดปฏิกิริยา



แก๊สที่ได้จากปฏิกิริยาจะแพร่ไปยังบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาผันกลับคือ



I_2 ที่แยกออกมาจะแพร่กลับไปยังบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงอีก ในการปลูกผลึก ZnSe จากการพาทางเคมีโดยให้นิวคลีเอชันเกิดบนแก้วควอทซ์จะต้องให้ ΔT สูง ($\Delta T = 250^\circ\text{C}$) ทำให้อัตราการปลูกผลึกสูงเกินกว่าที่จะเกิดเป็นผลึกเดี่ยว Kalids [15] และ Parker [16] ได้ใช้ผลึกหล่อเป็นนิวคลีเอชันทำให้ ΔT มีค่าต่ำลง ($\Delta T = 5^\circ\text{C}$) และได้ผลึกที่ไม่แสดงขอบของทวิน (twin)

การปลูกผลึกจากการหลอมเหลวทำให้ได้ผลึกเดี่ยวปริมาณมาก ๆ Fischer [1] ได้ปลูกผลึก ZnSe จากการหลอมผง ZnSe ที่ 1600°C ในหม้ออัดไอ (autoclave) ภายใต้แก๊สเฉื่อยความดันสูง เขาได้รายงานจุดหลอมเหลวมีค่า $1515 \pm 10^\circ\text{C}$ ที่ความดัน 1.8 atm Libicky [17] ได้สังเคราะห์ (synthesis) ZnSe จากการหลอมธาตุและปลูกผลึกจากสภาวะหลอมเหลวในภาชนะแกรไฟต์ในสุญญากาศ ในการสังเคราะห์ ZnSe ที่อุณหภูมิ 1100°C เขาได้เติมผง ZnSe เล็กน้อยเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าไม่เติมผง ZnSe ลงไป การสังเคราะห์จะยากขึ้นและมักจะเกิดระเบิดขึ้น ในการปลูกผลึกจะเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 1570°C คงไว้ 10 นาทีจึงดับเตา หลอมแต่ละบริเวณโดยการเลื่อนเตาที่มีเกรตเตียน $100\text{--}160^\circ\text{C}/\text{cm}$ ด้วยอัตรา 6 cm/h สามารถ Shirakawa [18] ได้ปลูกผลึก ZnSe จากสารละลาย In โดยให้ความร้อนแก่ผง ZnSe ที่ความเข้มข้น 0.1 mole/In ในสุญญากาศจนถึงอุณหภูมิ 1100°C ZnSe จะละลายใน In ทั้งไว้ 6h จึงลดอุณหภูมิลงด้วยอัตรา $35^\circ\text{C}/\text{h}$ จนถึง 750°C ZnSe จะแยกตกผลึกได้ผลึกขนาด $10 \times 10 \times 0.2 \text{ mm}^3$

วิธีการปลูกผลึกทั้งหมดที่กล่าวข้างต้นจะได้ผลึกเป็นก้อน แต่ในปัจจุบันต้องการผลึกที่มีความสมบูรณ์มาก โดยจะทำการปลูกผลึกเป็นชั้นนิพิตทากี (epitaxy) บาง ๆ บนผลึกฐาน

รอง (substrate) ผลึกฐานรองอาจเป็นผลึกของสารนั้นเองหรือสารอื่นที่มีโครงสร้างคล้ายกัน ได้มีรายงานการปลูกผลึก ZnSe บนผลึก ZnSe โดยวิธี Liquid Phase Epitaxy (LPE) ด้วยสารละลาย $ZnCl_2$ [19], Bi [20],[21], การปลูกผลึก ZnSe บนผลึก GaAs โดยการพาทางเคมีด้วย I_2 [16],[22] และโดยการพาในสภาวะไอด้วย H_2 [23] ในปัจจุบันได้มีความสนใจในการปลูกผลึก ZnSe ที่มีความสมบูรณ์และมีความบริสุทธิ์สูง บนผลึก GaAs ด้วยวิธี Molecular Beam Epitaxy (MBE) [24]-[29]

2.2 ทฤษฎีการปลูกผลึกจากสภาวะไอ

ความเข้าใจในขบวนการและปัจจัยที่มีผลต่อการปลูกผลึกจากสภาวะไอได้มาจากความรู้เกี่ยวกับสมดุลเฟส (อุณหพลศาสตร์) ของสารที่จะใช้ปลูกผลึก (ในหัวข้อ 2.2.1), สมบัติการไหล (ในหัวข้อ 2.2.2) และการแพร่ (ในหัวข้อ 2.2.3) ของแก๊สในระบบที่ใช้ปลูกผลึก และที่สำคัญคือสมบัติของผิวผลึกซึ่งจะเป็นตัวกำหนดลักษณะรูปร่างของผลึกที่ปลูกได้ (จลนพลศาสตร์ของการปลูกผลึก ในหัวข้อ 2.2.4)

2.2.1 อุณหพลศาสตร์ของ ZnSe

สารประกอบ II-VI ที่มีสมบัติคล้ายคลึงกับ ZnSe จะประกอบด้วยธาตุ Zn, Cd, S, Se และ Te ธาตุเหล่านี้จะมีจุดหลอมเหลวต่ำดังในตารางที่ 2.1 เราเข้าใจ

element	M.P. (°C) ^a	ΔH_m (kcal/g.f.w.) ^b	B.P. (°C) ^c	ΔH_v (kcal/g.f.w.) ^d
Zn	420	1.765	908	27.56
Cd	321	1.45	765	23.87
S	119	0.337	445	2.3
Se	217	1.3	685	6.29
Te	450	4.18	987	12.1

ตารางที่ 2.1 แสดงสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ของธาตุ a) จุดหลอมเหลวที่ 1atm, b) ความร้อนของการหลอมเหลวที่ M.P., c) จุดเดือดที่ 1atm, d) ความร้อนของการกลายเป็นไอที่ 1atm [1]

สมบัติธาตุเหล่านี้ในสถานะแก๊สได้ดีกว่าของเหลว โลหะ Zn และ Cd เป็นไออะตอมเดี่ยว (monatomic vapor) ไอของธาตุหมู่ VI สามารถอยู่ได้หลายแบบขึ้นกับอุณหภูมิและความดัน Se สามารถอยู่ในรูป Se , Se_2 และ Se_8

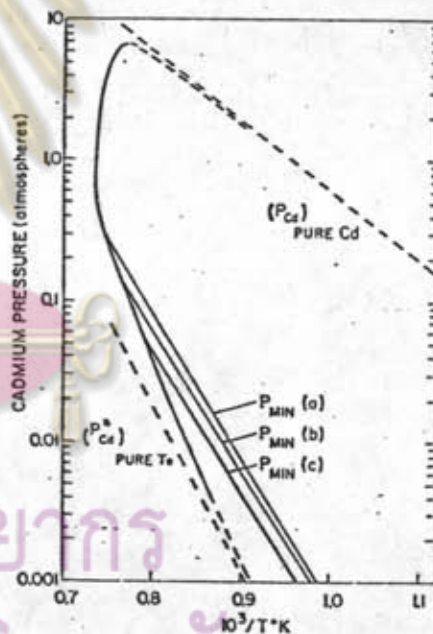
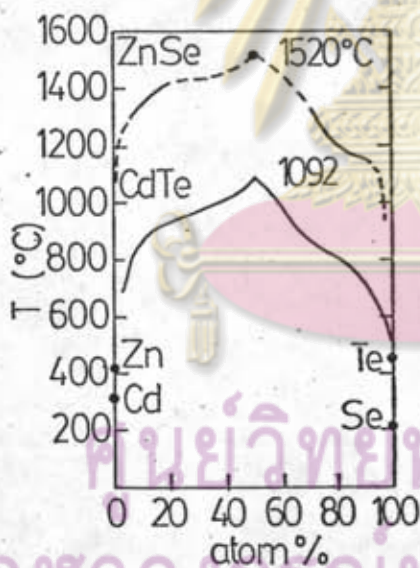
ในทางตรงข้ามกับธาตุ สารประกอบ II-VI (MN) มีจุดหลอมเหลวสูงและความดันไอต่ำ ที่อุณหภูมิสูงสารเหล่านี้จะสลายตัว (decompose) หรือแตกตัว (dissociate) ตามปฏิกิริยา $nMN(s) = nM(g) + N_n(g)$ ถ้ามีโมเลกุลในสถานะแก๊ส ($MN(g)$) จะต้องมีในปริมาณน้อยเพราะความดันของ M หรือ N_n บน $MN(s)$ จะหยุดการระเหิดของ MN จาก การวัดการดูดกลืนแสงและแมสสเปกโตรมิเตอร์ (mass spectrometer) ของไอ [1] พบว่า ไอของธาตุหมู่ VI ส่วนใหญ่เป็นโมเลกุลคู่ ($n=2$) และไอพบ $MN(g)$ จากปฏิกิริยาข้างต้น แสดงว่าความดันย่อย (partial pressure) ของ $M(P_M)$ และ $N(P_N)$ ต้องขึ้นแก่กัน โดย ค่าคงที่ของสมดุล (equilibrium constant) $K_p = P_M^n P_{N_n}$ การหาค่า K_p นอกจาก จะได้จากการวัดความดันไอโดยตรงซึ่งทำได้ยากแล้วยังคำนวณหาได้จาก $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ และ $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ เมื่อ ΔG° เป็นการเปลี่ยนแปลงงานเสรีมาตรฐานของ Gibbs (standard (Gibbs) free energy) ของปฏิกิริยาแตกตัวหรือเท่ากับค่าลบของพลังงานเสรีของการก่อเกิด (ΔH_f° , formation free energy), ΔH และ ΔS เป็นค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (enthalpy) และเอนโทรปี (entropy) มาตรฐาน เพราะว่าความดันไอรวม ($P = P_M + P_{N_2}$) จะต้องมีค่าต่ำสุด (P_{min}) ซึ่งคือ $\partial P / \partial P_M = \partial P / \partial P_{N_2} = 0$ ดังนั้นจะได้ความสัมพันธ์

$$P_M = 2P_{N_2} = (2K_p)^{1/3} ; P_{min} = (3/2)(2K_p)^{1/3}$$

ตัวอย่างเช่น ZnSe ที่จุดหลอมเหลว ($K_p(1520^\circ C) = 2.24 \times 10^{-2} \text{ atm}^3$) จะมีความดันไอ (P_{min}) เท่ากับ 0.53 atm [1]

สมดุลเฟสของสารประกอบ II-VI จะใช้อธิบายการก่อเกิดสารประกอบ MN ใน อัตราส่วนของ M และ N ต่าง ๆ สมดุลระหว่าง (s)-(g) และ (s)-(l)-(g) ใช้เป็น แนวทางในปลูกผลึกจากสภาวะไอและการหลอมเหลวตามลำดับ เส้นลิวิดัส (liquidus) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของสารประกอบ II-VI ส่วนมากได้มีการหาไว้เพียงเฉพาะบางสัดส่วนของ องค์ประกอบเท่านั้น เพราะต้องทำการทดลองที่อุณหภูมิสูง แต่ใน Cd-Te สมดุลเฟสสามารถ หาได้ตลอดช่วงดังในรูปที่ 2.5ก จึงใช้ช่วยประมาณบางช่วงที่ยังไม่ทราบในสารอื่นในกลุ่ม II-VI (ดังเส้นปะของ ZnSe ในรูป 2.5ก) ที่จุดยอดของเส้นลิวิดัสใกล้กับจุดหลอมเหลว สูงสุด (T_m) แสดงถึงการรวมตัวกันในขณะหลอมเหลว (เกิดอันตรกิริยาระหว่าง M และ N)

เส้นลิวต์สัจจะหักลงทันทีในบริเวณซาตุนริสท์ และเรียบแบนในบริเวณตอนกลางขององค์ประกอบ ยกเว้นบริเวณที่เกิดเป็นสารประกอบ แสดงให้เห็นว่า ในส่วนเรียบแบนนี้การหลอมจะแยกกัน (ประกอบด้วยอะตอมหรือไอออนของ M และ N) ในรูปที่ 2.5 ข เส้นประแสดงความดันน้อยของ Cd ใน Cd และ Te บริสุทธิ์ซึ่งจะเป็นขอบเขตของความดันรวม เส้น P_{min} จะแทน สมดุลระหว่างของแข็งกับไอ จากแผนภาพ T-X และ P-T เราสามารถสร้างแผนภาพ P-X ซึ่งจะแสดงสมดุลระหว่าง (s)-(l)-(g) อย่างสมบูรณ์ จากแผนภาพสมดุลจะเห็นว่าสามารถปลูกผลึกจากสภาวะหลอมที่อุณหภูมิต่ำได้ โดยให้สัดส่วนของสารต่างไปจากปริมาณ สัมพันธ์เล็กน้อย และในการปลูกผลึกจากสภาวะไอสามารถปลูกได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอม เหลว และที่อุณหภูมินี้สารจะมีความดันไอสูง แต่ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1000 °C ความดันไอของ สารประกอบจะน้อย อัตราการปลูกผลึกจึงน้อยด้วย ซึ่งในทางปฏิบัติสามารถเพิ่มได้โดย เพิ่มให้แก๊สอื่นไหลผ่าน



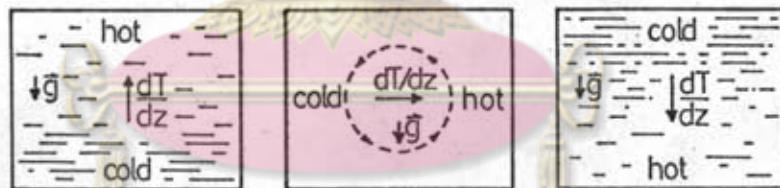
รูปที่ 2.5 แผนภาพสมดุลเฟสของ CdTe (1) ก) T-X, ข) P-T

2.2.2 การไหลของแก๊ส

โดยทั่วไปมักจะสมมติให้การไหลเป็นแบบลามินาร์ (laminar) คือ ชั้นของแก๊ส จะเคลื่อนที่ผ่านท่อเป็นชั้น ๆ ไปพร้อม ๆ กัน แต่ละชั้นมีความเร็วต่างกันเล็กน้อย โปรไฟล์ ของความเร็วในแนวภาคตัดขวางของท่อจะเป็นรูปพาราโบลา เมื่อมีสิ่งกีดขวางการไหล เป็นชั้น (เปลี่ยนขนาดท่อทันที) โมเมนตัมจะเปลี่ยนทันที เกิดเป็นกระแสวิกวน (vortex)

การที่ของไหลมีความเร็วเฉลี่ยมากขึ้นทำให้เกรเดียนของความเร็วยาวขึ้นเพิ่มขึ้นแรงเสียดทานระหว่างชั้นจึงมากขึ้นด้วยเป็นผลทำให้มีความเร็วในทิศตั้งฉากกับการไหล การไหลจึงไม่เรียบต่อไปหากแต่เกิดการไหลแบบปั่นป่วน (turbulent) ผลของการเปลี่ยนอุณหภูมิระหว่างการไหลภายใต้แรงดึงดูดของโลกทำให้เกิดการไหลในสภาพที่เรียกว่า การพาโดยอิสระ (free convection) ผลของเอนทรานซ์(entrance effect) เป็นผลทางจลนพลศาสตร์ของของไหล ได้แก่ การที่ของไหลไหลเข้าท่อที่มีขนาดหรืออุณหภูมิใหม่ โปรไฟล์ของความเร็วยังหรืออุณหภูมิยังคงอยู่ ๆ เปลี่ยนไป

พารามิเตอร์ที่สำคัญที่บอกถึงลักษณะการไหล คือ เลข Reynolds; $Re = \rho v h / \eta$ เมื่อ v เป็นอัตราความเร็วเฉลี่ย, h เป็นความสูงของท่อ, ρ เป็นความหนาแน่น และ η เป็นความหนืดของแก๊ส การไหลแบบลามินาร์ Re จะมีค่าน้อยคือน้อยกว่าเลข Reynoldsวิกฤต (สำหรับการไหลในท่อ $Re_{crit} = 2300$) ถ้า $Re > Re_{crit}$ จะเป็นการไหลแบบปั่นป่วน ที่อุณหภูมิสูง ρ จะมีค่าน้อยลงแต่ η จะมีค่ามากขึ้น ทำให้ Re มีค่าน้อยลง ค่า Re ของแก๊ส H_2 , He, N_2 และ Ar จะมีค่ามากขึ้นตามลำดับ ดังนั้น H_2 และ He จึงเสถียรมากในการปลูกผลึกจากสถานะไอ



รูปที่ 2.6 การไหลแบบการพาโดยอิสระ ก) สภาวะเสถียร, ข) การพาโดยธรรมชาติ, ค) สภาวะอุปเสถียร

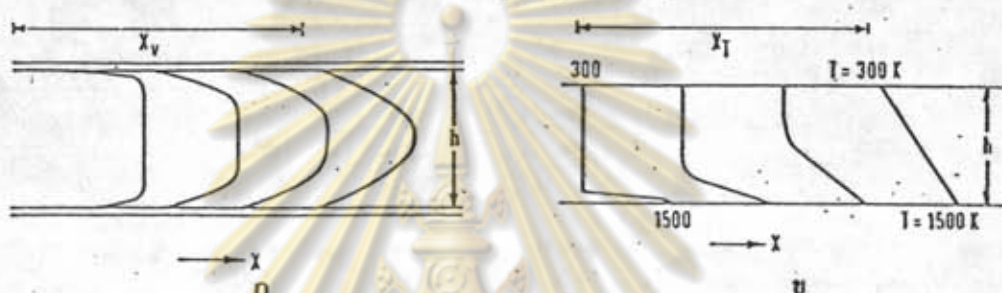
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ในหลอดปิดเกรเดียนของอุณหภูมิ (dT/dz) เป็นตัวกำหนดให้เกิดการไหลแบบการพาอิสระโดยเกิดจากความหนาแน่นของแก๊สที่แตกต่างกัน ระบบจะเสถียรเมื่อบริเวณร้อนอยู่ด้านบน (รูป 2.6ก) คือ (dT/dz) มีทิศตรงข้ามกับการดึงดูดของโลก (g) ระบบจะไม่เสถียรเมื่อ dT/dz มีทิศตั้งฉากกับ g (รูป 2.6ข) และสำหรับ dT/dz ที่มีทิศเดียวกับ g (รูป 2.6ค) ระบบจะอุปเสถียร (metastable) คือ เมื่อมีการแพร่ของความร้อนมากกว่าความแตกต่างของอุณหภูมิจะน้อย การเปลี่ยนโมเมนตัมในระดับจุลทรรศน์ (microscopic) จะเร็วมากจนไม่มีจริงในมหทรรศน์ (macroscopic) แก๊สที่มีความหนาแน่นต่ำจะสามารถอยู่ในแก๊สที่มีความหนาแน่นสูงได้ แต่ในกรณีเกรเดียนของอุณหภูมิต่ำมากและมีการนำความร้อน

น้อยการพาโดยอิสระจะเกิดขึ้น

ค่าวิกฤตของการเกิดให้ไว้ในเอกสารอ้างอิง [30]

ในรูปที่ 2.7 แสดงโปรไฟล์ของความเร็วและอุณหภูมิเนื่องจากผลของเอนทรานซ์ ความยาวที่ต้องการสำหรับการปรับสภาพเรียกว่าความยาวเอนทรานซ์ (entrance lengths) มีค่า $X_v = 0.04hRe$ และ $X_T = 0.28hRe$ การไหลของแก๊สจะรวมผลของการไหลทั้งสี่แบบ ซึ่งสามารถสังเกตได้โดยใช้หลักการแทรกสอดของไฮโดแกรม [30] โดยแต่ละรั้วของแผนภาพ การแทรกสอดจะเป็นเส้นที่มีความแตกต่างของอุณหภูมิหรือความหนาแน่นของแก๊สคงที่



รูปที่ 2.7 ผลของเอนทรานซ์ต่อโปรไฟล์ [30] ของ ก) ความเร็ว, ข) อุณหภูมิ

2.2.3 การแพร่กับอัตราการปลูกผลึก

ในการพิจารณากระบวนการแพร่ที่จำกัดอัตราการปลูกผลึก สามารถแยกพิจารณาได้เป็นสามกรณี คือ 1) การเกิดผลึกในทันทีต่อการเกิดนิวคลีเอชัน 2) การเกิดผลึกจากการแพร่ของไอ และ 3) การเกิดผลึกเมื่อมีการเคลื่อนของไอจากการพาโดยอิสระหรือจากแก๊สภายนอกเพิ่มขึ้น ปริมาณของสารจากสภาวะ ไอ ไปเป็นผลึกต่อหน่วยพื้นที่ในหนึ่งหน่วยเวลา (J) มีค่าเท่ากับ

$$J = v\rho/M = D(dC/dx)$$

เมื่อ v เป็นอัตราการปลูกผลึกเชิงเส้น, M และ ρ เป็นมวล โมเลกุลและความหนาแน่นของผลึก, D เป็นสัมประสิทธิ์การแพร่, (dC/dx) เป็นเกรเดียนต์ความเข้มข้นของไอของสารที่รอยต่อระหว่างของแข็งกับไอ ดังนั้นอัตราการปลูกผลึก

$$v = MD (dC/dx) / \rho \quad (2.1)$$

ในช่วงเวลาสั้น ๆ หลังจากการเกิดนิวคลีเอชัน อัตราการควบแน่น (condensation rate) จะเร็วกว่าอัตราการเคลื่อนของไอมาก จำนวนหาอัตราการปลูกผลึกในกรณีนี้โดยพิจารณา การปลูกผลึกรูปทรงกลมรัศมี r ในตัวกลางขนาดอนันต์ ให้ความ

เข้มข้นของไอในขณะเริ่มต้นเป็น C_∞ (ซึ่งมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับความเข้มข้นในสภาวะของแข็ง) และความเข้มข้นขณะไออิ่มตัวด้วย (ที่รอยต่อ i) เป็น C_1 จะเห็นความเข้มข้นของสารที่ระยะ r ใด ๆ เขียนได้เป็น $C = C_\infty - r_1(C_\infty - C_1)/r$ เมื่อหาอนุพันธ์และแทนในสมการ (2.1) จะได้ความเร็วของการปลุกผลึก

$$v = MD(C_\infty - C_1)/pr_1 = KD/r_1 \quad (2.2)$$

เมื่อ K เป็นอัตราส่วนของความเข้มข้นเฉลี่ยของไอต่อความเข้มข้นของสารในสภาวะของแข็ง และเท่ากับอัตราส่วนของปริมาตรผลึก (รัศมี r_1) ต่อปริมาตรของขอบเขตของไอที่จะกลายเป็นผลึก (รัศมี r_b) อัตราส่วน r_1/r_b จึงมีค่าแปรเป็นสัดส่วนกับ $K^{1/3}$ ดังนั้นจากการอินทิเกรตสมการ (2.2) จะได้ $r_1 = (2KDt)^{1/2}$ นั่นคือเมื่อเวลาผ่านไปผลึกจะค่อย ๆ ใหญ่ขึ้น (r_1 เพิ่มขึ้น) และในเวลาเดียวกัน r_b จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ข้อสมมติที่ให้ผลึกอยู่ในตัวกลางอนันต์จึงใช้ไม่ได้แล้วเพราะ r_b จะมีขนาดใกล้เคียงกับขนาดหลอด และต่อจากนี้การเคลื่อนของไอจากสารตั้งต้นจะเริ่มมีผลต่ออัตราการปลุกผลึก

สำหรับในกรณีที่การเคลื่อนของไอเป็นการแพร่ เกรเดียนของความเข้มข้นของไอระหว่างสารตั้งต้น (C_∞) กับรอยต่อ (C_1) จะคงที่ จึงแทน $(dC/dx)_1$ ในสมการ (2.1) ด้วย $(C_\infty - C_1)/l$ เมื่อ l เป็นระยะห่างระหว่างสารตั้งต้นถึงรอยต่อ จะได้

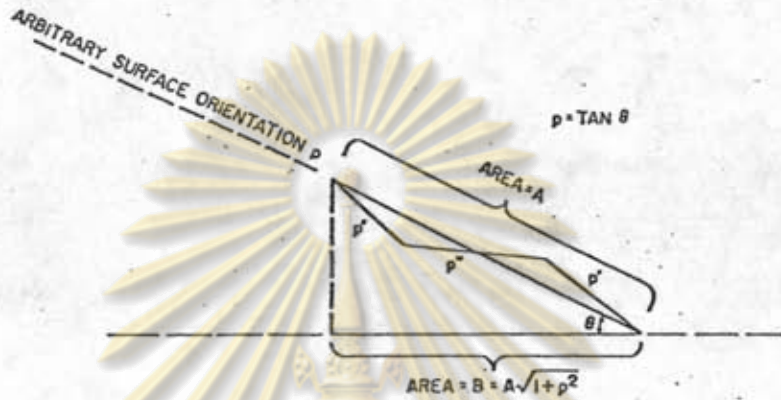
$$v = MD(C_\infty - C_1)/pl \quad (2.3)$$

การพาโดยอิสระและจากแก๊สพาหะจะช่วยทำให้อัตราการปลุกผลึกเร็วขึ้น อัตราการปลุกผลึกจะอยู่ในรูปเดียวกับการแพร่ (สมการที่ 2.3) เพียงแต่ระยะการเคลื่อนที่ของไอ l จะลดลงเป็น δ โดยค่า δ จะขึ้นกับความเร็วของแก๊สพาหะและค่าคงที่เรชาคณิตของระบบ [31]

2.2.4 จลนพลศาสตร์ของการปลุกผลึก

ในหัวข้อที่แล้ว (2.2.3) ได้พิจารณาแต่การเคลื่อนของไอที่จะกลายเป็นผลึก โดยไม่ได้พิจารณาลักษณะผลึกที่เกิดขึ้น ในหัวข้อนี้จะได้ศึกษาผิวผลึกในสภาวะสมดุลและการขยาย (เคลื่อน) ของผิวในการปลุกผลึก (จลนพลศาสตร์ของการปลุกผลึก) เขียนแทนผิวผลึกใด ๆ ในสภาวะสมดุลด้วย $z=z(x,y)$ และที่ x,y ใด ๆ หน้าผลึกกำหนดได้โดย $p=-\partial z/\partial x$ และ $q=-\partial z/\partial y$ พิจารณาผิวในกรณีสองมิติ ($z=z_0 - px; q=0$) ดังในรูปที่ 2.8 พื้นที่ผิวผลึก (A) บนผิวอ้างอิง ($z=0$) สามารถเขียนได้เป็น $B = A/(1+p^2)^{1/2}$ พลังงานพื้นผิว (surface energy) ของผิว A มีค่าเท่ากับ $\alpha(p)A$ ซึ่งเขียนในเทอมของ

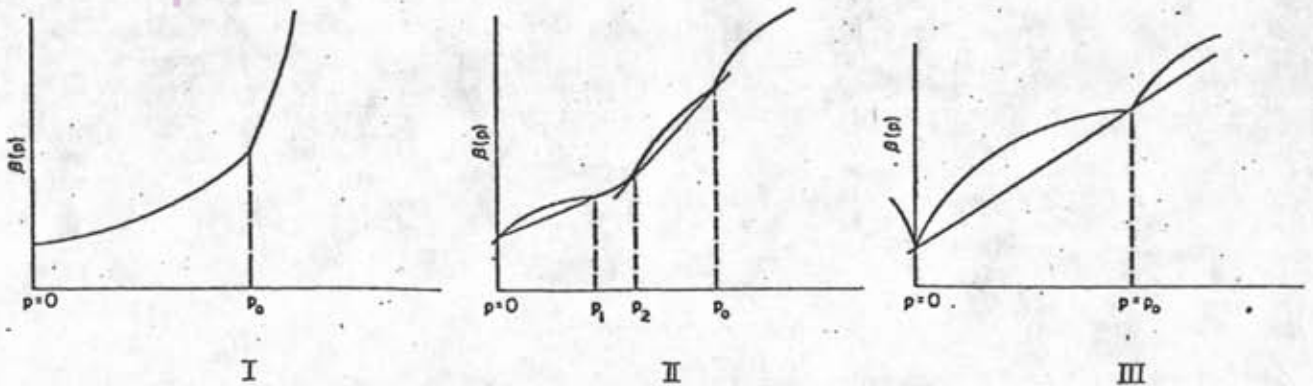
ผิวข้างอิงได้เป็น $F = \alpha(p)(1+p^2)^{1/2}B = \beta(p)B$ พิจารณาความเสถียรของผิว A โดยสร้างผิวใหม่ให้มีหน้าผกต่างกันเล็กน้อย ($p' = p + \delta p'$, $p'' = p + \delta p''$) โดยยังคงมีปริมาตรเท่าเดิม ($pB = p'B' + p''B''$ เมื่อ $B = B' + B''$) ดังในรูปที่ 2.8 พลังงานของผิวใหม่เขียนได้เป็น $F' = \beta(p')B' + \beta(p'')B''$ เพราะฉะนั้นพลังงานพื้นผิวจะเพิ่มขึ้นเป็น



รูปที่ 2.8 แสดงการสร้างผิวใหม่ p' และ p'' เพื่อทดสอบความเสถียรของผิว

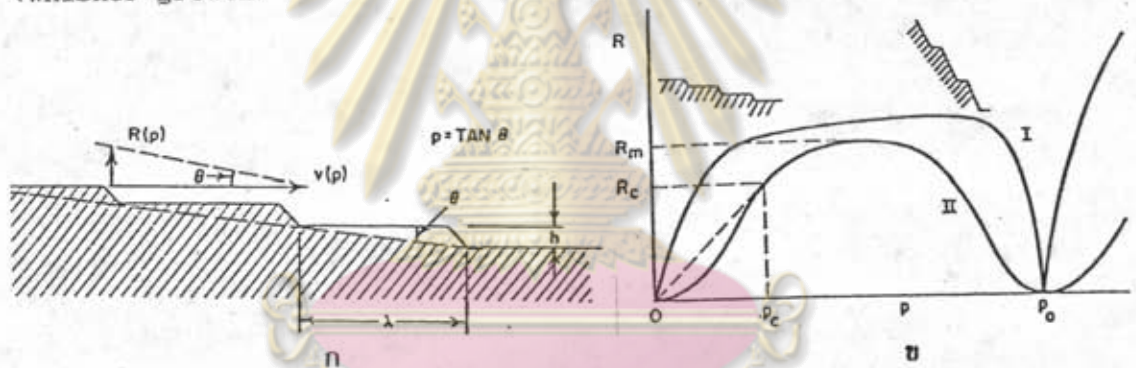
$$\Delta F = F' - F = \frac{1}{2} \beta''(p) [\beta'(\delta p')^2 + \beta''(\delta p'')^2]$$

เมื่อ $\beta' = d\beta/dp$ และ $\beta'' = d^2\beta/dp^2$ เทอมในอันดับศูนย์และอันดับหนึ่งของ $\delta p'$ และ $\delta p''$ จะเป็นศูนย์เพราะเงื่อนไขของปริมาตรคงเดิม จากหลักการแปรผัน (variational principle) ของอุณหพลศาสตร์ ผิว A จะเสถียรเมื่อ $\Delta F > 0$ ซึ่งคือ $\beta'' > 0$ (กราฟระหว่าง β กับ p จะมีลักษณะโค้งหงาย) ในรูปที่ 2.9 กรณี I ผลึกทุกหน้าจะเสถียร กรณี II หน้าผลึกในช่วง p_1 ถึง p_2 จะเสถียร และทั้งในกรณี I ถึง III หน้าผลึกที่ $p=0$ และ $p=p_0$ จะเสถียร ซึ่งเรียกหน้าผลึกที่จุดนี้ว่าผิวซิงกูลาร์ (singular surface) หน้าผลึกรอบ ๆ ผิวซิงกูลาร์นี้เรียกว่า ผิวvicinal (vicinal surface) ผิวที่มีหน้าผลึกอยู่ในช่วง p_1 ถึง p_2 เป็นผิว non-singular (nonsingular surface)



รูปที่ 2.9 กราฟของพลังงานพื้นผิวต่อหน่วยพื้นที่ที่หน้าผลึกต่าง ๆ ในสามกรณี

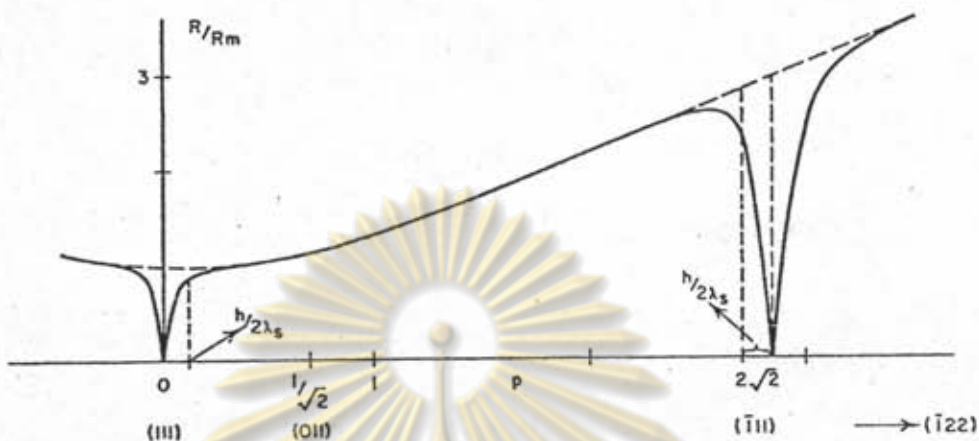
แบ่งการปลูกผลึกตามสภาพการเกิดผลึกได้เป็นสองแบบคือ 1) ผิวของผลึกที่ปลูกเป็นผิวอนอิงกูลาร์ การเกิดผลึกสามารถเกิดผลึกในชั้นถัดไปได้เลยไม่ต้องมีจุดกำเนิดจากภายนอก ซึ่งเรียกว่าเป็นการปลูกผลึกแบบเดนไดรต์ (dendritic growth) การปลูกผลึกแบบนี้จะเกิดขึ้นในบริเวณการแพร่ที่มีผิวอนอิงกูลาร์หรือเมื่อมีความดันไออิ่มตัวสูงยิ่งยวดมาก ผิวผลึกที่เกิดขึ้นจะไม่รบกวนความเข้มของอะตอมที่แพร่เข้ามา แต่จะเข้าไปจับอะตอมเหล่านั้นเลย อัตราการปลูกผลึกจึงสูง และ 2) ผิวของผลึกเป็นผิวซิงกูลาร์ (และผิววิคินัล) ในการเกิดผลึกจะต้องมีจุดกำเนิดของผลึกในชั้นถัดไปก่อน จากนั้นจึงมีการสร้างผลึกต่อจากจุดกำเนิดนั้น เรียกสภาพการเกิดผลึกนี้ว่าเป็นการปลูกผลึกเป็นชั้น (layer growth) การปลูกผลึกแบบนี้ชั้นจะปลูกด้วยอัตราช้ากว่าแบบเดนไดรต์ ถ้ามีจุดกำเนิดกระจายสม่ำเสมอ ผลึกที่ปลูกได้จะมีผิวเป็นรูปเหลี่ยมหลายหน้า (regular polyhedron) ที่สมบูรณ์ แต่ถ้ามีเพียงจุดกำเนิดเดียว การเกิดผลึกจะวนรอบจุดกำเนิด ซึ่งเรียกว่าเป็นการปลูกผลึกแบบวิสเคอร์ (whisker growth)



รูปที่ 2.10 ก) โปรไฟล์ผิวของการปลูกผลึก, ข) กราฟของอัตราการปลูกผลึกที่หน้าผลึกต่างๆ

ต่อไปจะได้พิจารณาหาผิวผลึกที่เวลา t ใด ๆ $z = z(x, y, t)$ การปลูกผลึกหลังจากภาวะชั่วคราวจะเข้าสู่ภาวะคงตัว ซึ่งโปรไฟล์ของผลึก $z = z_0(x, y)$ และอัตราการปลูกผลึกในแนวขนานกับแกน Z ($R = \partial z / \partial t$) จะคงที่ นั่นคือ $z = z_0(x, y) + Rt$ พิจารณาการปลูกผลึกในสองมิติ ($q=0$) ดังในรูปที่ 2.10ก จะได้ความสัมพันธ์ $R = hv / \lambda = pv$ เมื่อ v เป็นความเร็วของชั้นในแนวขนาน เส้นกราฟ I ในรูปที่ 2.10ข เป็นการปลูกผลึกที่บริสุทธิ์ ความเร็วของชั้น $v = R/p$ จะมีค่ามากที่สุดที่ค่า p ต่ำ คือ แต่ละชั้นไกลกันมากและคลุมบริเวณการแพร่มาก ในช่วงที่ p มีค่าน้อย R จะเป็นสัดส่วนกับ p เมื่อ p เพิ่มขึ้น R จะเพิ่มจนคงที่ที่ค่ามากที่สุดแล้วจึงลดลงเป็นศูนย์ที่หน้าผลึกที่ผิวซิงกูลาร์ถัดไป เส้นกราฟ II เป็นกรณีที่มีสิ่งเจือปนรวมอยู่กับการเคลื่อนของชั้น จะเห็นว่าความเร็วเป็นศูนย์ที่ $p=0$ และในช่วงที่ค่า p น้อย ๆ R จะแปรผันกลับ p^2 ผลของสิ่งเจือปนจะลดลงเมื่อ p มากขึ้น

ในรูปที่ 2.11 แสดงค่า R ที่เปลี่ยนไปสำหรับผลึกที่มีโครงสร้างแบบเฟซเซนเตอร์คิวบิก (face center cubic) ซึ่งจะเห็นได้ว่ามีเพียงช่วงสั้น ๆ ที่ R มีค่าต่างไปจากค่า $R_m(1+p^2)^{1/2}$



รูปที่ 2.11 กราฟของอัตราการปลุกผลึกเฟซเซนเตอร์คิวบิกที่หน้าผลึก (111), (011) ถึง (111)

จากนิยามของ p, q และ R จะได้ความสัมพันธ์

$$(\partial p/\partial t) + (\partial R/\partial x) = (\partial q/\partial t) + (\partial R/\partial y) = (\partial p/\partial y) - (\partial q/\partial x) = 0 \tag{2.4}$$

ซึ่งเป็นสมการหลักในการหาผลเฉลยของปัญหาในภาวะชั่วคราว สมการนี้เป็นผลจากกฎการอนุรักษ์ชั้นของชั้นโมเลกุล ซึ่งจะเห็นได้ชัดในกรณีสองมิติ (q=0) โดย p/h เป็นความหนาแน่นของชั้นและ R/h เป็นการไหลของชั้นผ่านจุดบนผิวต่อหน่วยเวลา สำหรับสภาพภายนอกคงที่ที่สอดคล้องกันที่ไกลจากสารตั้งต้น R จะขึ้นกับ p และ q เท่านั้น และต่อจากนั้นความสัมพันธ์ R(p, q) จะเหมือนกับในภาวะคงตัว เพราะฉะนั้นจากสมการ

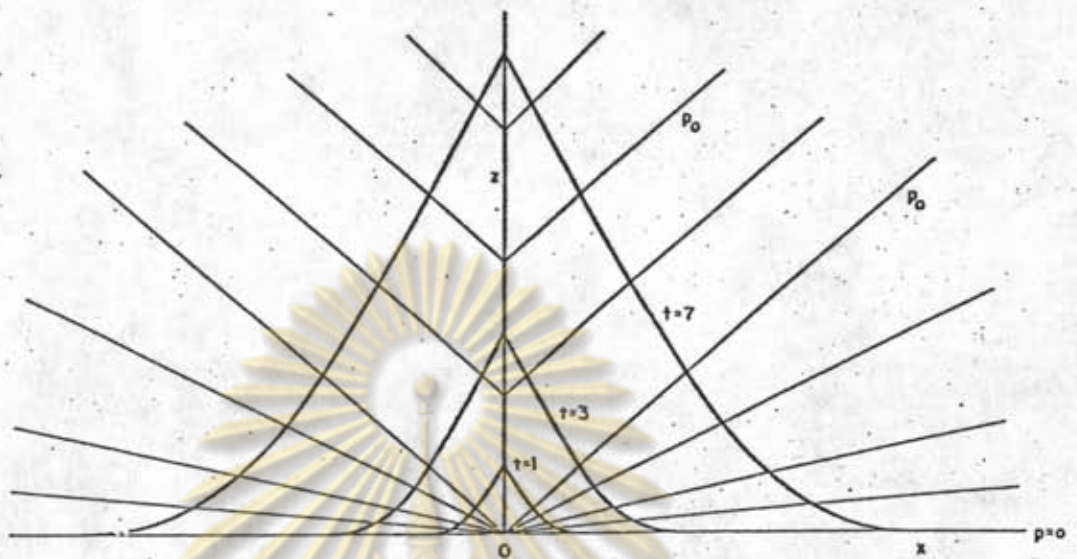
ที่ 2.4 จะได้สองสมการอนุพันธ์ไม่เชิงเส้นอันดับหนึ่ง

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial R}{\partial x} = \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial R}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial x} = 0 ; \frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial R}{\partial q} \frac{\partial q}{\partial x} = 0 \tag{2.5}$$

ซึ่งสามารถคำนวณหา $p(x, y, t)$, $q(x, y, t)$, R และผิวผลึกจริง $z = z(x, y, t)$ ได้ ในปัญหาสองมิติมีแต่ความชัน p สมการ (2.5) จึงลดเหลือ $(\partial p/\partial t) + c(\partial p/\partial x) = 0$ เมื่อ $c = \partial R/\partial p$ มีผลเฉลยอยู่ในรูปเส้นตรง $dx/dt = c(p)$ ซึ่งแทนการเคลื่อนที่ของ "kinematic wave" ถ้ารู้เงื่อนไขขอบเขต $p(x, t=0)$ และ $R_0(t) = R(x=0, t)$ จะสามารถหาผลเฉลย $p(x, t)$ และอินทิเกรตกำหนด $z(x, t)$ ได้ โปรไฟล์ของผลึกจะเป็นเส้นที่มีความชันเท่ากันในระนาบ ZX ดังในรูปที่ 2.12 [32] โดย

$$dz = (\partial z/\partial t)dt + (\partial z/\partial x)dx = [R(dt/dx) - p]dx$$

$$dz/dx = (p/c)[(R/p) - c] = (p/c)(v - c)$$



รูปที่ 2.12 โปรไฟล์ผลึกและเส้นต่อที่มีความชันเท่าจากกราฟรูป 2.10 ข แบบที่ I [32]

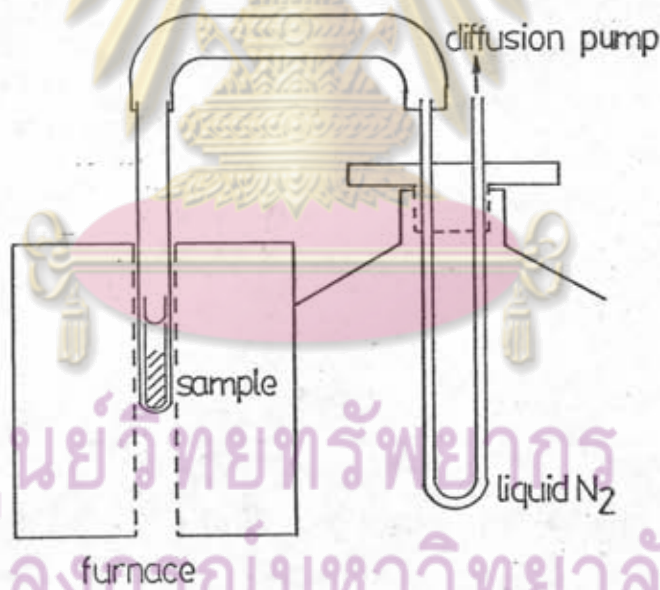
2.3 ขั้นตอนการปลูกผลึก ZnSe

ในการปลูกผลึก ZnSe จากสถานะหลอมเหลว ต้องปลูกที่อุณหภูมิสูงถึง 1550°C ควอทซ์ซึ่งนิยมใช้เป็นภาชนะบรรจุสารในการปลูกผลึกมีจุดอ่อนตัว (softening point) 1683°C , จุดแอนนิล (annealing point) 1215°C และจุดเครียด (strain point) 1120°C [33] ที่อุณหภูมิระหว่าง $800-1100^{\circ}\text{C}$ Zn จะเคลือบติดกับควอทซ์ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึง $1200-1300^{\circ}\text{C}$ Zn จะทำให้ผิวควอทซ์เปลี่ยนสภาพ (devitrification) และที่ประมาณ 1350°C Zn จะทำให้ทั้งเนื้อควอทซ์เปลี่ยนสภาพ ดังนั้นการปลูกผลึก ZnSe จากสถานะหลอมเหลวทำได้ยากต้องใช้ภาชนะพิเศษเช่นทำด้วยแกรไฟต์ดังในหัวข้อที่ 2.1.3 อีกทั้งการปลูกผลึกที่อุณหภูมิต่ำจะทำให้ได้ผลึกที่มีความสมบูรณ์สูง ในงานวิจัยนี้จึงได้ปลูกผลึก ZnSe จากสถานะไอในบรรยากาศ H_2 ที่ $1100-1250^{\circ}\text{C}$ (ในหัวข้อ 2.3.2) โดยใช้สารตั้งต้นจากผง ZnSe ที่สังเคราะห์แล้วจากบริษัทเปรียบเทียบกับ ZnSe ที่สังเคราะห์เองจากธาตุ (ในหัวข้อ 2.3.1) ลักษณะผลึกที่ปลูกได้และการเปรียบเทียบผลึกที่ปลูกได้จากเงื่อนไขการปลูกผลึกต่าง ๆ จะได้อธิบายในหัวข้อ 2.3.3

2.3.1 วิธีเตรียมสารตั้งต้น ZnSe

ได้สังเคราะห์สาร ZnSe จากธาตุ Zn (99.9999%) กับ Se (99.999%)

โดยตรง โดยบรรจุ Zn และ Se ให้ได้น้ำหนัก (± 0.0001 g) ตามปริมาณสัมพัทธ์ลงใน หลอดแก้วควอทซ์ ซึ่งถูกทำความสะอาดเป็นอย่างดีแล้วด้วยอะควา-รีเจีย (aqua-regia), HF และน้ำดีไอออนไนซ์ (deionized water) หลอมปลายหลอดควอทซ์ปิดที่ความดัน ประมาณ 10^{-5} torr เพื่อป้องกันการระเบิดได้เพิ่มหลอดแก้วควอทซ์ชั้นนอกอีกชั้นหนึ่ง เพลสารในเตาที่กว้างไปมาเพื่อเพิ่มพื้นที่สัมผัสในการทำปฏิกิริยา ทั้งนี้เพราะ Zn และ Se จะไม่หลอมรวมกัน ZnSe จึงเกิดเฉพาะที่ผิวสัมผัส [34] เพิ่มอุณหภูมิเตาอย่างช้าๆ ทั้งนี้เนื่องจากความดันไอของ Zn และ Se มีค่ามาก [1] และยิ่งเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดทั่วทั้งหลอด อย่างสมบูรณ์ที่แต่ละอุณหภูมิ การเพิ่มอุณหภูมิเตาอย่างรวดเร็วอาจทำให้หลอดควอทซ์ระเบิดได้ [17] เพิ่มอุณหภูมิจนถึง 1000°C จึงทิ้งไว้เป็นเวลานาน 1-3 สัปดาห์จึงดับเตา สารที่ได้จะมี Zn และ Se เหลือปนอยู่ นำสารที่ได้ไปบดและร่อนด้วยตะแกรง Zn จะเหนียว ไม่สามารถบดให้ละเอียดเป็นผงได้ จึงสามารถแยก Zn ที่เหลืออยู่บนตะแกรงได้ Se ที่ เหลืออยู่สามารถแยกได้โดยการกลั่น



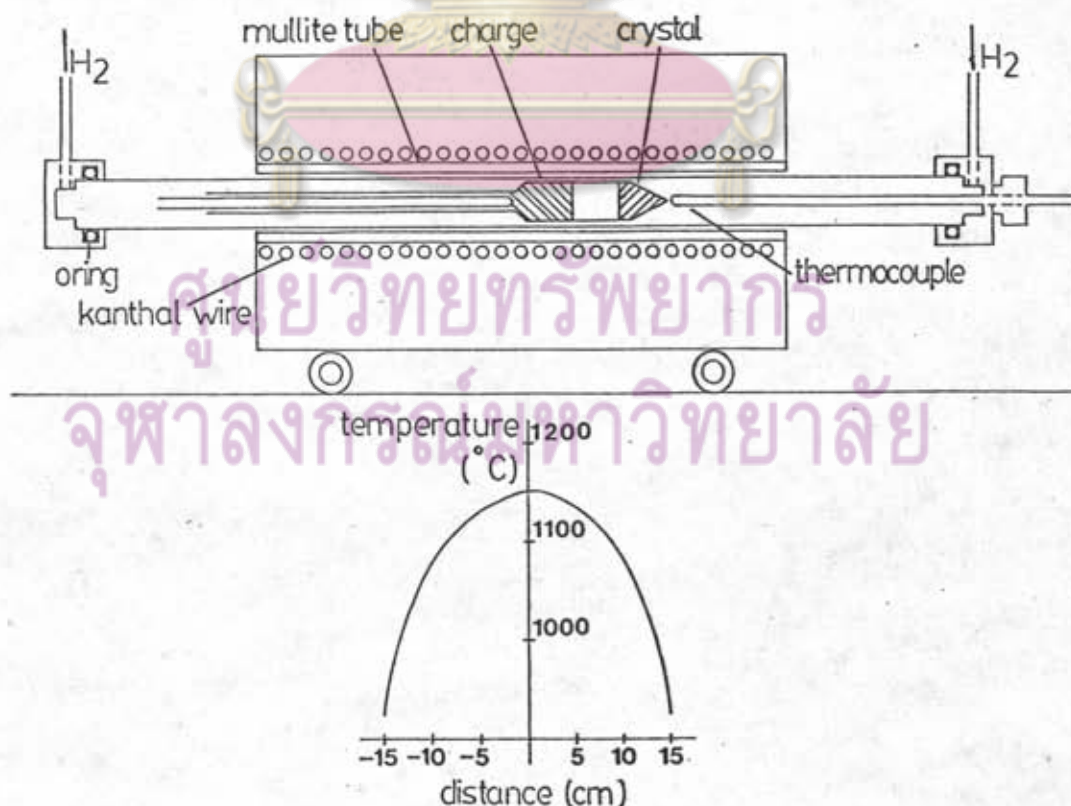
รูปที่ 2.13 ระบบกลั่นสารตั้งต้น ZnSe

ระบบกลั่นประกอบด้วยหลอดแก้วควอทซ์ขนาดเล็กที่ใช้บรรจุสาร (รูปที่ 2.13) หลอดนี้จะมีคอคอด (ในเตาแนวนอน) หรือมีฝาปิดหลวม ๆ (เตาแนวตั้ง) เพื่อลดการฟุ้งกระจายของผงสารในขณะบ่ม หลอดนี้จะอยู่ในหลอดควอทซ์ขนาดใหญ่ซึ่งที่ปลายหลอดจะต่อผ่านท่อทองแดงไปเข้าปั๊ม เพื่อกลั่นในสุญญากาศที่ความดันประมาณ 10^{-5} torr ท่อทองแดงจะจุ่มอยู่ในไนโตรเจนเหลวเพื่อความแน่นสิ่งที้ออกจากการกลั่นไม่ให้เข้าปั๊ม สารที่ออกมาจากการ

กลับจะทำให้ความดันเพิ่มขึ้น จึงต้องให้อุณหภูมิที่คงที่ไว้ในขณะที่มีสารออกมาจนกว่าความดันจะลดลง แล้วค่อยเพิ่มอุณหภูมิต่อไป เพิ่มอุณหภูมิจนถึง 700 °C คงไว้หนึ่งวันจึงดับเตา Se ซึ่งมีจุดเดือดต่ำกว่า 700 °C จะกลายเป็นไอไปเกาะตามข้างหลอดใหญ่นอกเตาหมด สารที่เหลือในหลอดเล็กจึงบริสุทธิ์ขึ้นและนำไปเป็นสารตั้งต้นในการปลูกผลึกจากสภาวะไอต่อไป

2.3.2 วิธีปลูกผลึก ZnSe จากสภาวะไอ

สารตั้งต้น ZnSe ที่ใช้มาจากสองแหล่งคือ 1) จากการสังเคราะห์เองจากธาตุโดยตรง แล้วนำไปกลั่นให้บริสุทธิ์ขึ้น ดังกล่าวในหัวข้อข้างต้น และ 2) จากผง ZnSe ระดับใช้ในงานอิเล็กทรอนิกส์ (electronic grade) ของบริษัท Koch-Light Limited แคปซูลที่ใช้บรรจุสารตั้งต้นนี้ได้ดัดแปลงจากแบบของ Piper และ Polich [4] (รูปที่ 2.3) คือ ปลายข้างที่ปลูกผลึกยังคงแหลมรูปกรวยเอียงประมาณ 30° (รูปที่ 2.14) ทั้งนี้เพื่อควบคุมให้โมลลิเอชันเกิดที่ปลายแหลม แต่ปลายอีกข้างหนึ่งต่อกับหลอดแก้วควอทซ์ขนาดเล็กปลายเปิดที่มีความยาวมากพอที่จะทำให้ไอของสารที่ออกมาเย็นพอที่จะแข็งตัวปิดหลอด โดยปกติจะมีขนาดยาวครึ่งหนึ่งของเตา (23cm) ในหลอดควอทซ์เล็กยาวจะมีหลอดปลายปิดอีกอันหนึ่ง

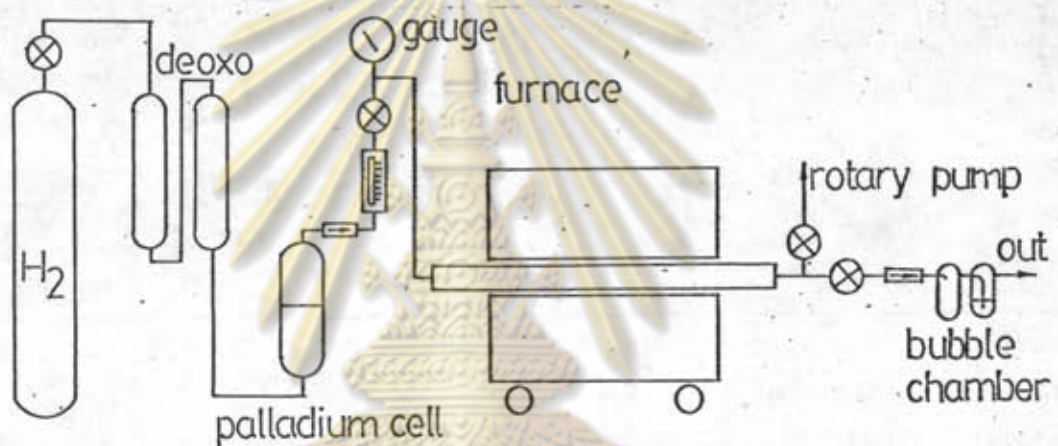


รูปที่ 2.14 แสดงระบบและโปรไฟล์อุณหภูมิในการปลูกผลึก ZnSe จากสภาวะไอที่สเกลเดียวกัน

สอดคล้องแน่นอนพอดี ทั้งนี้เพื่อให้สารที่มาปิดหลอดมีปริมาณน้อยลง ความยาวของหลอด
 ผลึกจะขึ้นกับ โปรไฟล์ของเตาและอุณหภูมิแตกต่างกันระหว่างสารตั้งต้นกับผลึก ในกรณีนี้
 ได้พิจารณาใช้ความยาวของ โปรไฟล์จากจุดที่มีอุณหภูมิสูงสุดถึงช่วงที่เกรเดียนของ โปรไฟล์ เริ่มมีค่า
 มาก (10-13 cm) เพราะถ้าช่วงการปลูกผลึกอยู่ในบริเวณที่มีเกรเดียนของอุณหภูมิมาก
 ความเข้มข้นของไอจะเปลี่ยนแปลงมาก ช่วงที่เกิดความดันไฮดรอลิ่งจึงแคบมาก และ
 ผลึกที่เกิดขึ้นมีอุณหภูมิแตกต่างกันมากซึ่งจะทำให้ผลึกหดขยายตัวไม่เท่ากันจึงเกิดความเครียดในผลึก
 ได้ง่าย ในการปลูกผลึกที่อุณหภูมิ (สูงสุด) 1150°C จะมีอุณหภูมิต่างกัน $80-100^{\circ}\text{C}$
 แคบซูลนี้จะต้องสะอาดมากและที่ผิวจะต้องเรียบมาก โดยเฉพาะบริเวณปลายแหลม ทั้งนี้
 เนื่องจากผิวที่ขรุขระหรือความสกปรกจะกลายเป็นนิวเคลียสเอชของการเกิดผลึก ZnSe ซึ่งจะทำให้
 ได้ผลึกหลายเกรน หรือกลายเป็นนิวเคลียสเอชของการเปลี่ยนสภาพของควอartz ที่อุณหภูมิสูงได้
 [33] ในการบรรจุสารตั้งต้นต้องระวังมิให้สารไปเบื้อนบริเวณปลายแหลม ที่ปลาย
 แหลมของแคปซูลจะต่อหลอดควอartzขนาดเล็กออกไป เพื่อช่วยระบายความร้อนที่เกิดขึ้นเนื่องจาก
 การแข็งตัวของผลึก

แคปซูลจะวางอยู่ในท่อควอartzขนาดใหญ่ภายในเตา เพื่อลดผลเอนทรานซ์ (ใน
 หัวข้อ 2.2.2) จะใช้ท่อควอartzขนาดยาวมาก (1m) แก๊สที่ไหลในท่อควอartzนี้จะ ไหลแบบ
 ราบเรียบ อุณหภูมิจะมีการเปลี่ยนแปลงอย่างช้า ๆ ข้อต่อสแตนเลสจะต่อท่อ H_2 กับ
 ปลายท่อควอartzทั้งสองข้างด้วย โอริงดังในรูปที่ 2.14 ที่กลางข้อต่อจะมีท่อสำหรับสอด
 เทอร์โมคัปเปิลวัดอุณหภูมิสารตั้งต้นและผลึก แก๊ส H_2 ที่ไหลภายในระบบจะต้องเป็นแก๊ส
 H_2 ที่บริสุทธิ์มาก เพื่อลดปริมาณ O_2 ที่จะไปทำให้เกิดออกไซด์ โดยในที่นี้แก๊ส H_2 จะ
 ไหลผ่านเครื่องดีออกซิไดซ์ (deoxo) และเครื่องทำให้ไฮโดรเจนบริสุทธิ์ขึ้น (hydrogen
 purifier) ดังในรูปที่ 2.15 ในเครื่องทำให้ H_2 บริสุทธิ์ขึ้นจะให้แก๊สซึมผ่านเซลล์พลาสติก
 ที่อุณหภูมิ 480°C ซึ่งจะมีแต่แก๊ส H_2 เท่านั้นที่จะผ่านได้ ในระบบแก๊สนี้ได้ต่อวาล์วป้องกัน
 การไหลย้อนกลับไว้สองแห่ง แห่งที่หนึ่งป้องกันมิให้สิ่งที่เกิดจากการปลูกผลึก เข้าไปรบกวน
 ระบบ H_2 ก่อนหน้านี้ และแห่งที่สองร่วมกับระบบน้ำมันใช้ป้องกันมิให้อากาศจากภายนอก
 ไหลเข้าในระบบการปลูกผลึก ในการปลูกผลึกนี้จะให้แก๊ส H_2 ไหลด้วยอัตราน้อยมาก
 เพื่อให้แก๊สไหล เป็นแบบลามินาร์ เครื่องวัดอัตราการไหล (flow rate meter) ไม่
 สามารถวัดการไหลที่น้อยขนาดนี้ได้จึงนับจำนวนฟองอากาศที่เกิดขึ้นในระบบน้ำมันแทน ใน
 ระบบแก๊สจะมีท่อแยกต่อไปยังปั๊ม เพื่อปั๊มอากาศออกก่อนจะให้ H_2 ไหลเข้าซึ่งอ่านความดัน
 ได้จากเกจความดันลบ เกจความดันบวกมิไ้ตรวจสอบรอยรั่วในขณะมีแก๊ส H_2 อยู่ในระบบ

ท่อควอทซ์จะวางอยู่ในท่อมุลไลท์ (mullite) ของเตา (ในรูปที่ 2.14) รอบท่อมุลไลท์ จะมีลวดแคนทัล (kanthal) ซึ่งเป็นตัวให้ความร้อนพันอยู่โดยตลอด (เตาโซนเดียว) เตาที่อุณหภูมิได้สูงถึง 1300°C ที่กระแสสูงสุด 7 A เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller) เป็นของบริษัท thermo electric โมเดล 400 สามารถควบคุมอุณหภูมิได้ถูกต้องถึง $\pm 2^{\circ}\text{C}$ โดยวัดอุณหภูมิด้วยเทอร์โมคัปเปิลชนิดแพลตินัม-แพลตินัม 10% โรเดียม (ชนิด S) ที่วางอยู่ข้างท่อมุลไลท์ ในการที่ต้องการลดอุณหภูมิอย่างต่อเนื่อง จะต่อความต่างศักย์ที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง อนุกรมกับเทอร์โมคัปเปิล เตาจะสามารถเลื่อนไปมาได้ ด้วยมอเตอร์



รูปที่ 2.15 ระบบแก๊ส H_2 ที่ใช้ในการปลูกผลึก

การประกอบระบบอย่างรวดเร็วจะทำให้มีสิ่งสกปรก (สิ่งเจือปน) เข้าระบบน้อย ก่อนจะให้ H_2 ไหลเข้าระบบต้องมีอากาศออก ($< -30\text{psi}$) เพื่อให้แก๊สอื่นเหลืออยู่ในระบบ น้อยที่สุด เพื่อให้แก๊สในระบบเป็น H_2 บริสุทธิ์จะมีอากาศและให้ H_2 ใหม่ไหลเข้าแทนที่ หลายครั้ง (10 ครั้ง) และในที่สุดจะให้แก๊ส H_2 ในระบบมีความดันมากกว่าบรรยากาศ เล็กน้อยเพื่อให้แน่ใจว่าไม่มีการรั่วเข้า เนื่องจากระบบมีอุณหภูมิสูงมากจึงต้องไม่ให้มีแก๊ส H_2 รั่วออก ตรวจสอบรอยรั่ว (ออก) ด้วยฟองสบู่และการอัดแก๊สที่ความดันสูง (10psi) ใช้นานหนึ่งวัน เริ่มต้นเผาที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลานานหนึ่งวัน เพื่อไล่ไอน้ำที่อยู่ในผง สารตั้งต้นและในระบบ เคนในสูญญากาศที่ $500-600^{\circ}\text{C}$ เพื่อไล่สิ่งเจือปนที่ระเหยง่ายออก ปล่อยให้แก๊ส H_2 ไหลผ่านระบบด้วยอัตรา 1 bubble/sec (20cc/min) ก่อนที่จะให้ ผลึกเกิดขึ้นต้องให้ตำแหน่งที่มีอุณหภูมิสูงสุดของเตาอยู่ตรงกับปลายแหลมของแคปซูล เพื่อให้สาร ที่อาจเกาะติดที่ปลายแหลมกลายเป็นไอออกไป และไอของสารตั้งต้นบางส่วนที่อาจเกิดขึ้น ก็จะไม่เกิดเป็นผลึกบริเวณปลายแหลมนี้ ปลายแหลมจึงยังคงสะอาดอยู่ เพิ่มอุณหภูมิ

อย่างช้า ๆ จนถึงอุณหภูมิการปลูกผลึก ($1100-1250^{\circ}\text{C}$) จึงทิ้งไว้นานหนึ่งวันเพื่อให้แน่ใจว่าสารบริเวณปลายแหลมระเหยออกหมดแล้ว และยังทำให้สารตั้งต้นหนาแน่นขึ้นด้วย

เลื่อนเตาไปยังบริเวณสารที่ใช้ปลูกผลึก สารที่ใช้ปลูกผลึกจะมีอุณหภูมิสูงขึ้นขณะที่ปลายแหลมจะเย็นลง อัตราการเพิ่มลดของอุณหภูมิของปลายแต่ละข้างของหลอดขึ้นกับอัตราการเลื่อนและ โปรไฟล์ของเตา จากโปรไฟล์เตาที่อุณหภูมิสูงสุด 1150°C (ในรูปที่ 2.14) จะเห็นว่าช่วง 5 cm แรกจากกลางเตาอุณหภูมิจะลดลงเล็กน้อยประมาณ 15°C ในช่วงนี้จึงคาดว่ายังไม่มีการเกิดผลึกจึงเลื่อนเตาด้วยอัตราที่ค่อนข้างเร็วประมาณ 0.5 cm/h ทำให้อุณหภูมิลดลงด้วยอัตราประมาณ 1.5°C/h (อัตราการเพิ่มอุณหภูมิมักมีค่ามาก 8°C/h แต่ยังคงอยู่ในช่วงที่มีอุณหภูมิต่ำและต่ำกว่าอุณหภูมิที่ปลายแหลม) จากนั้นจึงเลื่อนเตาด้วยมอเตอร์ด้วยอัตราคงที่ที่ช้ามาก ๆ ประมาณ 1 cm/day (อัตราการลดอุณหภูมิ 0.4°C/h) จะมีสารตั้งต้นบางส่วนที่กลายเป็นไอหนีออกนอกแคปซูลทางข้างปลายหลอดเล็กยาว แต่หลอดเล็กยาวนี้ยาวถึงส่วนของเตาที่มีอุณหภูมิต่ำ ไอส่วนนี้จึงแข็งเกาะติดปิดปลายหลอดของแคปซูลเอง ดังนั้นสารส่วนใหญ่จึงยังคงอยู่ในแคปซูล ความดันไอในแคปซูลจึงเพิ่มขึ้นจนมากพอที่เกิดเป็นผลึก

เมื่อแคปซูลปิด ไอที่อยู่ในแคปซูลมีความดันตามค่าความดันย่อยที่สมดุลอุณหภูมิจุดต่าง ๆ (ดังในหัวข้อ 2.2.1) เมื่อเลื่อนเตาบริเวณสารจะมีอุณหภูมิสูงขึ้นความดันย่อยจะมากขึ้น นั่นคือมีสารกลายเป็นไอได้มากขึ้น เมื่อไอมากขึ้นจนถึงสภาพอิ่มตัวด้วยวยอดยิ่งและมีขอบเขตกว้างพอ [31] (ถูกกำหนดด้วยโปรไฟล์เตา) จะเกิดนิวคลีเอชันขึ้นที่ปลายแหลมจากการที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิตามแนวยาวของแคปซูล จึงเกิดเกรเดียนต์ของความหนาแน่นของไอขึ้น เกรเดียนต์นี้จะทำให้เกิดการแพร่ (ในหัวข้อ 2.2.3) และการพาโดยอิสระ (ในหัวข้อ 2.2.2) ดังนั้นไอจึงเคลื่อนจากบริเวณสารตั้งต้นไปยังนิวคลีเอชันที่เกิดเป็นผลึกต่อออกไป อัตราการปลูกผลึกจะขึ้นกับขบวนการแพร่และการพาโดยอิสระนี้ (กล่าวไว้ในหัวข้อ 2.2.3) ซึ่งขบวนการทั้งสองนี้ขึ้นโดยตรงกับการเลื่อนเตา (เพิ่มหรือลดอุณหภูมิของสารตั้งต้นและผลึก) ดังนั้นอัตราการปลูกผลึกจึงกำหนดได้ด้วยอัตราการเลื่อนเตา ถ้าเลื่อนเตาเร็วเกินไปความดันที่เกิดขึ้นจริงจะมีค่ามากกว่าความดันในสภาวะสมดุลมาก [32] จึงทำให้เกิดนิวคลีเอชันใหม่ ซึ่งจะเกิดเป็นผลึกหลายเกรนขึ้น เมื่อเลื่อนเตามาจนสุดความยาวแคปซูลจึงลดอุณหภูมิลงอย่างต่อเนื่องช้า ๆ (1°C/h) เพื่อปรับให้ผลึกอยู่ในสมดุลที่แต่ละอุณหภูมิ และเพื่อลดความเครียดอันเกิดจากสัมประสิทธิ์การหดตัว ในขณะที่ลดอุณหภูมิผลึกจะอยู่ด้าน

ปลายของโปรไฟล์เตาซึ่งมีเกรเดียนอุณหภูมิสูง ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิลดลงจนถึงประมาณ 1000°C แล้วจึงเลื่อนเตาให้พลิกกลับมายู่ตรงกลางโปรไฟล์เตา (เกรเดียนน้อย) ที่อุณหภูมิต่ำ (1000°C) การเปลี่ยนแปลงในผลึกเกิดขึ้นได้ยาก จึงลดอุณหภูมิด้วยอัตราที่เร็วขึ้น ($10^{\circ}\text{C}/\text{h}$) จนถึง 500°C จึงดับเตา

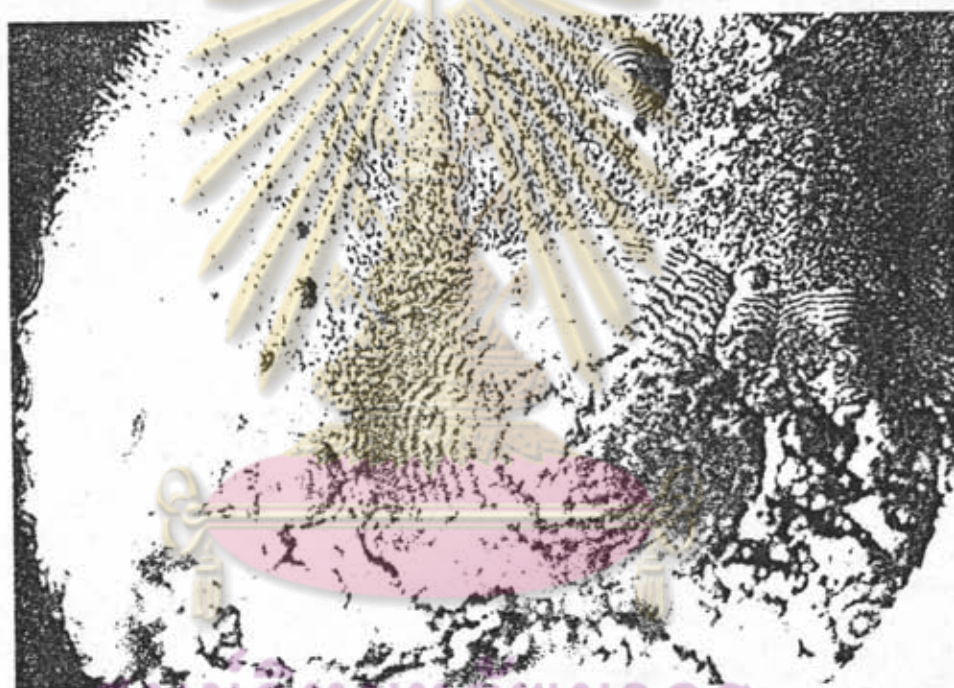
เพื่อให้สามารถปลูกผลึกเดี่ยวที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ได้ดัดแปลงการปลูกผลึกจากวิธีการแกว่งกวัดของอุณหภูมิ (temperature oscillation method) ซึ่งเดิมใช้กับการปลูกผลึกด้วยการพาทางเคมี [35] ได้เปลี่ยนการเพิ่มหรือลดอุณหภูมิเป็นการเลื่อนเตาไปกลับ โดยวิธีนี้จะระเหยเกรนขนาดเล็กออกและผลึกเกรนใหญ่จะเกิดขยายออกไป ซึ่งจะเกิดขึ้นได้จะต้องปรับช่วงการเพิ่มและลดอุณหภูมิให้เกิดเทอร์มัลแล็ก (thermal lag) โดยปกติขนาดของการเปลี่ยนอุณหภูมิจะมีขนาดเท่ากับเกรเดียนของอุณหภูมิ ดังนั้นจึงเลื่อนเตาให้เกิดผลึกส่วนหนึ่งก่อน แล้วเลื่อนเตากลับให้ผลึกบางส่วน (20%) ระเหยกลับ แล้วจึงเลื่อนเตาให้เกิดผลึกต่ออีก ทำเช่นนี้หลายครั้งจนสุดความยาวของแคปซูล ในขณะที่เกิดผลึกจะเลื่อนเตาอย่างช้า ๆ เพื่อให้เกิดผลึกที่สมบูรณ์ แต่ขณะที่ให้ผลึกส่วนหนึ่งระเหยออกจะเลื่อนเตาด้วยอัตราที่เร็วเพื่อไม่ให้ผลึกระเหยกลับมากเกินไป ทั้งนี้อัตราเร็วของการเลื่อนเตาและระยะที่เลื่อนเตาจะขึ้นกับโปรไฟล์ของเตา

2.3.3 ลักษณะผลึกที่ปลูกได้

การสังเคราะห์ ZnSe โดยตรงจากธาตุจะเกิด ZnSe เพียงครึ่งหนึ่ง โดยส่วนหนึ่งจะเกาะเป็นกลุ่มผงสีเหลืองเป็นหย่อม ๆ กระจายอยู่ข้างหลอด และอีกส่วนหนึ่งซึ่งค่อนข้างมากจะมีผงสีดำ (Se) หุ้มอยู่โดยรอบ Zn ที่เหลืออยู่บางส่วนจะมีลักษณะเป็นเม็ดเช่นเดียวกับเม็ด Zn ที่ใส่ตอนแรก และบางส่วนจะเคลือบติดผนังหลอดเป็นเงามัน เนื่องจากขณะลดอุณหภูมิได้พลิกหลอดกลับ ดังนั้นสารจะแยกออกสองข้าง ข้างหนึ่ง (บน) จะเกิดจากการเย็นตัวของไอ มีลักษณะเป็นผงถึงเป็นก้อนเกาะผนังหลอด โดยตรงกลางหลอดจะกลวง ส่วนอีกข้างหนึ่ง (ล่าง) จะเกิดจากการแข็งตัวของของเหลวที่เหลือจากปฏิกิริยา มีลักษณะเป็นก้อนแข็งสีดำด้าน (Se) บางส่วนที่ผิวเป็นวงก้นหอย (spiral) ดังในรูปที่ 2.16 ซึ่งแสดงถึงการเกิดผลึกแบบวิสเคอร์ (ในหัวข้อ 2.2.4) รอบสกรูดีสโลเคชัน (screw dislocation) [32]

ที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดหลอมเหลวของ Se Se จะหลอมกลายเป็นของเหลวหมด

(ไม่มีเม็ด Se เหลือจากปฏิกิริยา) จากการที่ Se มีความดันไอสูง Se จึงเพิ่มให้ความดันในหลอดสูงขึ้นมาก จึงมี Zn เพียงบางส่วนเท่านั้นที่สามารถหลอมได้ (ถึงแม้ว่าอุณหภูมิจะถึงจุดหลอมเหลวปกติของ Zn) Zn ที่เหลวบางส่วนจะทำปฏิกิริยากับ Se และบางส่วนจะระเหยกลายเป็นไอไปทำปฏิกิริยากับ Se กลายเป็น ZnSe จากการที่มี Se อยู่เป็นปริมาณมากทั้งที่เป็นไอและเป็นของเหลว ZnSe ที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่จึงมี Se หุ้มอยู่โดยรอบ ถึงแม้ว่า ZnSe จะเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูง แต่ก็ยังมีข้อจำกัดที่จุดเดือดของของ Se [34] เมื่ออุณหภูมิถึงจุดเดือดของ Se ความดันไอของ Se จะมากกว่า Zn มีการเปลี่ยนแปลงได้น้อยมาก การเพิ่มผง ZnSe เข้าไปในการสังเคราะห์จะช่วยให้เกิด ZnSe ได้มากขึ้น [17]



รูปที่ 2.16 ภาพถ่ายผิวผลึก Se แสดงผิววงก้นหอยของการปลูกผลึกแบบวิสเคอร์

ในการกลั่นบริสุทธิ์สารที่สังเคราะห์ได้ในสุญญากาศ (10^{-5} torr) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มถึง 200°C จะสังเกตเห็นไอสีแดง (Se) เกาะที่ขอบหลอดชวาบนอกเตา แสดงว่าที่ความดันต่ำ Se สามารถกลายเป็นไอได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลวปกติ (ในตารางที่ 2.1) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นไอ Se จะมีสีเข้มขึ้นจนกลายเป็นสีดำแดง ที่อุณหภูมิ 500°C จะเริ่มเห็นสีดำมันเงาของ Zn ที่ขอบหลอด แสดงว่ามี Zn บางส่วนที่ผ่านการร้อน แต่ Zn มีปริมาณน้อยกว่า Se มาก ผงสารสังเคราะห์เดิมที่บดปนกับเศษ Se มีสีเหลืองเขียว เมื่อกลั่นแล้วจะกลายเป็นผงสีเหลืองสด และมีบางส่วนที่กลายเป็นไอไปเกาะบริเวณฝาปิดหลอด

ผง ZnSe จากบริษัท Koch-Light limited มีลักษณะเป็นผงละเอียด (ฝุ่น) สีแดงอิฐ(ส้มแดง) พบว่าเมื่อเผาในบรรยากาศไฮโดรเจน หรือในสุญญากาศที่ 200°C จะมีไอน้ำออกมาและเปลี่ยนเป็นสีเหลืองสด ซึ่งถ้าทิ้งไว้ในอากาศอีกผงสีเหลืองสดนี้จะเปลี่ยนเป็นสีแดงอิฐอีกครั้ง สรุปได้ว่าผง ZnSe ที่มีโมเลกุลน้ำรวมอยู่ด้วยและไม่ได้อยู่ในรูปผลึก (จากการถ่ายภาพรังสีเอกซ์ ในบทที่ 3) ถ้าให้ความร้อนน้ำจึงถูกไล่ออกและหากจะไม่ให้ผง ZnSe กลับรวมตัวกับโมเลกุลน้ำอีก จะต้องเผาให้มีอุณหภูมิสูงพอที่จะเกิดผลึก ได้ทดลองนำผง ZnSe นี้ไปกลั่น เมื่ออุณหภูมิถึง 250°C จะมีไอสีเหลืองเคลือบข้างหลอด เมื่ออุณหภูมิประมาณ 600°C มีสีดำเกาะข้างหลอดบริเวณขอบเตา และมีผงสีเหลืองเกาะหนาข้างล่างสีดำนี้ ที่อุณหภูมิ 700°C สังเกตเห็นแถบสีเทาและแถบสีดำมันเป็นเงา ในการกลั่นถึงอุณหภูมิ 800°C จะเหลือสารสีเหลืองในหลอดที่บรรจุผงสาร ถ้ากลั่นต่อถึง 900°C จะเหลือก้อนสารสีดำ และในที่สุดที่ 1000°C จะไม่เหลือสารในหลอดบรรจุสารนี้เลย แต่จะมีก้อนสารสีแดงถึงชมพูไปเกาะที่ฝาปิดหลอด ไอที่เกิดขึ้นเหล่านี้อาจมาจากการแตกตัวของ ZnSe ที่อุณหภูมิสูง [1] ส่วนแถบสีเทา (ZnO) อาจเกิดจาก Zn ทำปฏิกิริยากับไอน้ำที่ออกมาจาก ZnSe นั้น หรือเป็นส่วน ZnO ที่เจือปนในผง ZnSe เองก็ได้ ZnSe ที่เกาะติดผนังหลอดมีสีเหลืองส้ม สามารถร้อนเป็นแผ่นได้ ด้านที่ติดกับผนังหลอดจะเรียบเป็นมัน ส่วนด้านในหลอดจะขรุขระ ซึ่งเป็นลักษณะของผลึกเดนไดรต์ (ในหัวข้อ 2.2.4)

ศูนย์วิจัยและพัฒนาการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 2.17 ภาพถ่ายแสดงขนาดก้อนผลึก ZnSe ที่ปลูกได้



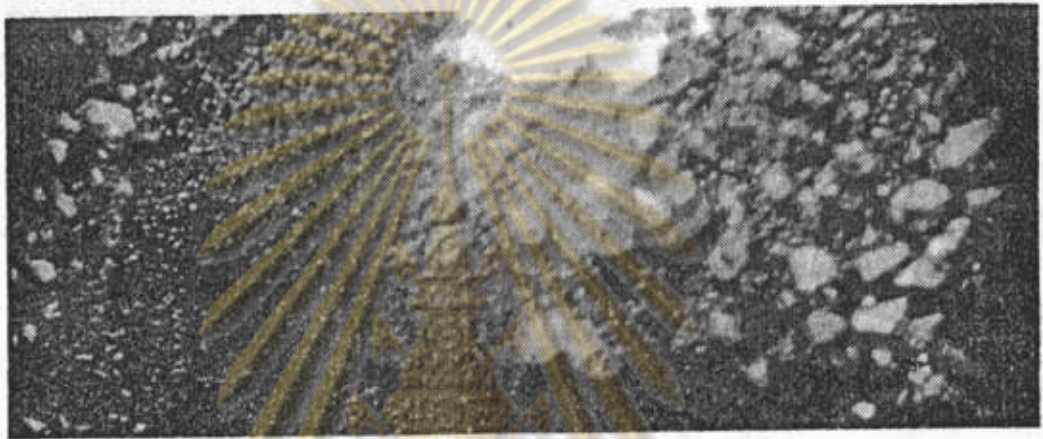
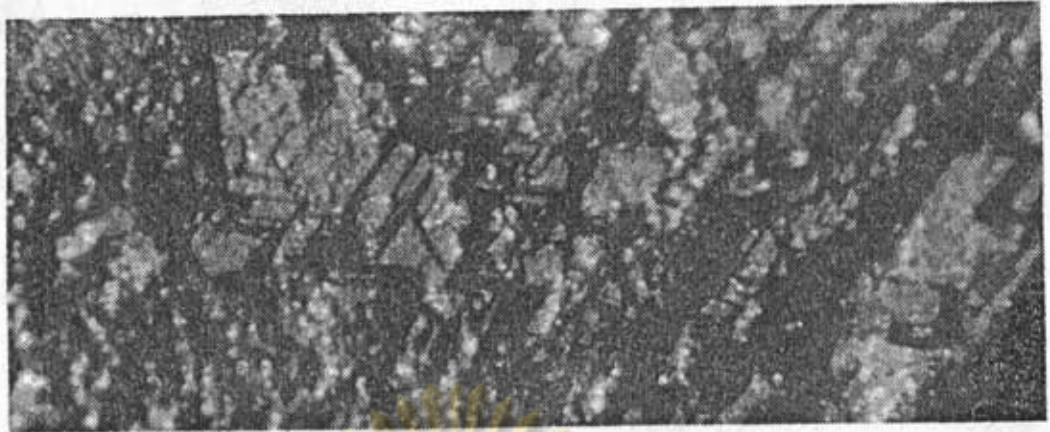
ในการปลูกผลึกจากสภาวะไอ ก้อนผลึกที่ปลูกได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2 cm ยาวประมาณ 3 cm ดังในรูปที่ 2.17 ก้อนผลึกบริเวณปลายแหลมนี้จะแบ่งเป็นสองส่วน โดยส่วนที่ติดกับปลายแหลมจะใสกว่าอีกส่วนหนึ่ง ซึ่งแสดงว่ามีการสภาพการปลูกผลึกที่ต่างกัน สำหรับผลึกที่ปลายแหลม หลังจากเกิดนิวเคลียสเอชขึ้นแล้วผลึกที่เกิดขึ้นใหม่อาจจะเกิดต่อจากนิวเคลียสเอชนี้ขึ้น หรือสร้างนิวเคลียสเอชขึ้นใหม่บนควอท์ซ์ แล้วเกิดผลึกต่อออกไป ผลึกในบริเวณนี้จึงมีเกรนเล็ก แต่เมื่อผลึกเกิดถัดออกมาถึงขอบของปลายแหลม (ส่วนตรงของแคปซูล) ผลึกที่เกิดขึ้นจะมี

โอกาสที่เกิดนิวเคลียสเอชเอ็นใหม่บนผิวควอทซ์ได้ยาก จึงเกิดผลึกต่อบนผิวผลึกเก่า ทำให้ผลึกถัดเข้ามามีเกรนขนาดใหญ่ เนื่องจากหลอดที่ใช้ปลูกผลึกมีขนาดเล็กดังนั้นขนาดเกรนในแนวรัศมีจะเล็กแต่จะยาว ตามแนวของหลอด ในหลอดขนาดใหญ่เกรนที่ได้จะมีขนาดใหญ่ขึ้น โดยเฉลี่ยเกรนมีขนาดประมาณถึง 0.5 cm แต่มักจะเกิดทวิน (เส้นขนาน) ขึ้นในเกรนดังในรูปที่ 2.18 ที่ผิวของหลอดจะเห็นเกรนขนาดใหญ่ ซึ่งเกิดเนื่องจากแก๊ส H_2 ที่ไหลนอกแคปซูลทำให้ผิวหลอดเย็นกว่าข้างในและมีการระบายความร้อนที่ดีกว่า แต่เกรนที่ผิวนี้จะไม่ลิก ผิวผลึกด้านปลายตัดมีลักษณะเป็นผิวสามเหลี่ยมซ้อนกันเป็นชั้น ดังในรูปที่ 2.19g ซึ่งแสดงถึงผิวอิสระ (free surface) ที่หน้า (111) บางบริเวณที่สามเหลี่ยมเกิดขึ้นที่ระยะห่างกันแต่ยังคงมีหน้าสามเหลี่ยมหันไปทางทิศเดียวกัน แสดงว่าทั้งบริเวณนั้นจะเป็นผลึกเกรนเดียวกัน บางผิวตัดจะมีลักษณะเป็นเกาะกระจายอยู่ทั่วผิว โดยแต่ละเกาะจะมีหน้าสามเหลี่ยมที่หันไปทางทิศเดียวกัน ดังรูปที่ 2.19ข

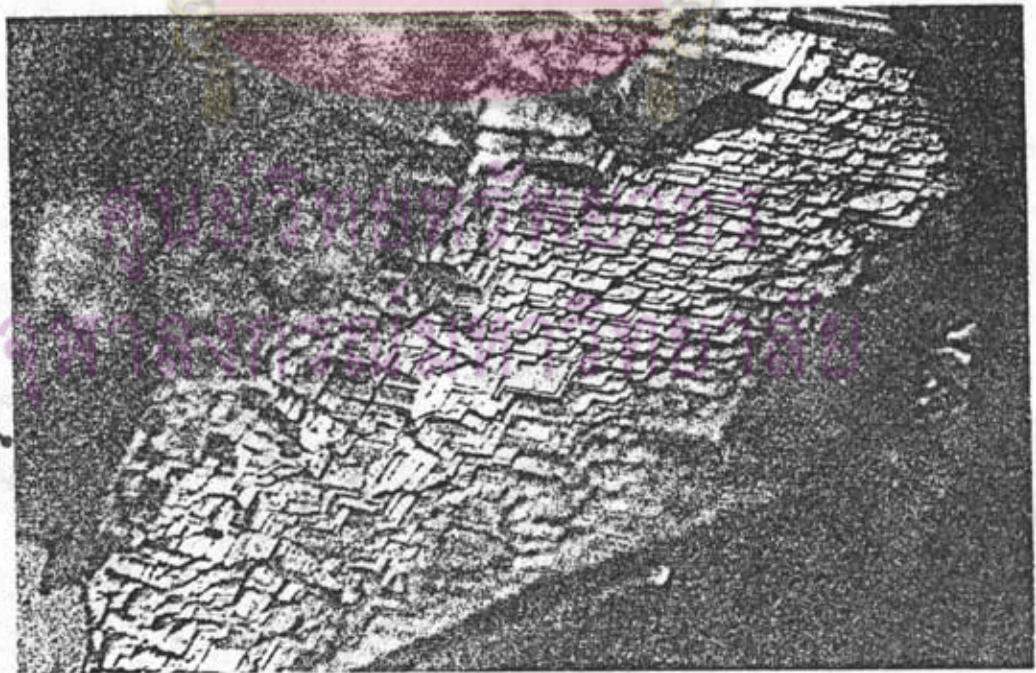


รูปที่ 2.18 ภาพถ่ายภาคตัดขวางของผลึกแสดงขอบเกรนและแถบทวิน (เส้นขนาน)

เมื่อก่อนผลึกแตก ผลึกจะแตกตามระนาบที่แตกง่ายของผลึก (100) ซึ่งจะทำให้เกิดรูปสามเหลี่ยมบนระนาบ (111) ซ้อนกันอยู่ ดังนั้นการสังเกตระนาบของรูปสามเหลี่ยมทำให้ทราบทิศทาง <111> ของแต่ละเกรนได้ ผลึกที่ซ้อนกันเป็นชั้น ๆ ดังรูป 2.20 เป็นการปลูกผลึกแบบชั้นบนผิวอนอชิงกูลาร์ (ในหัวข้อ 2.2.4) สำหรับในรูปที่ 2.21ก เป็นผิวผลึกที่หักบริเวณปลายแหลม จะสังเกตเห็นได้ว่าตอนต้นผลึกที่เกิดจะมีทิศ <111> ตามแนวแคปซูล

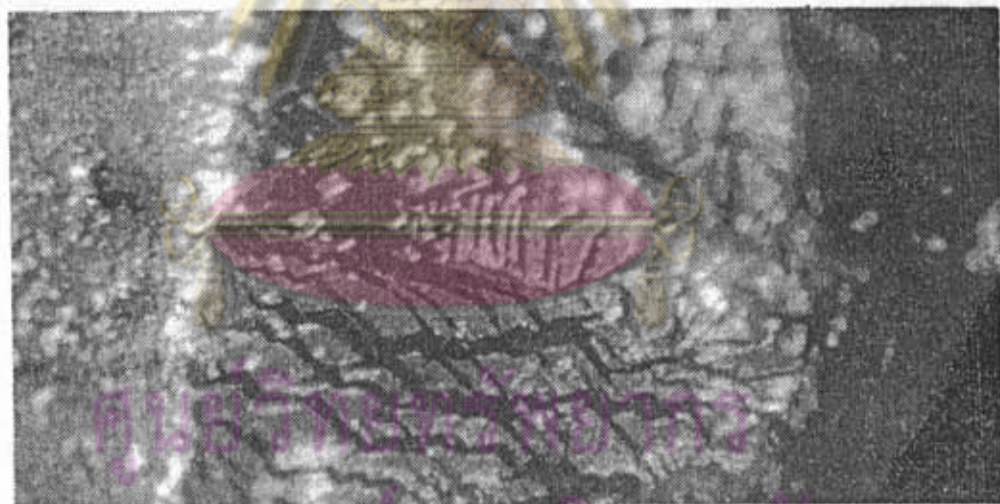
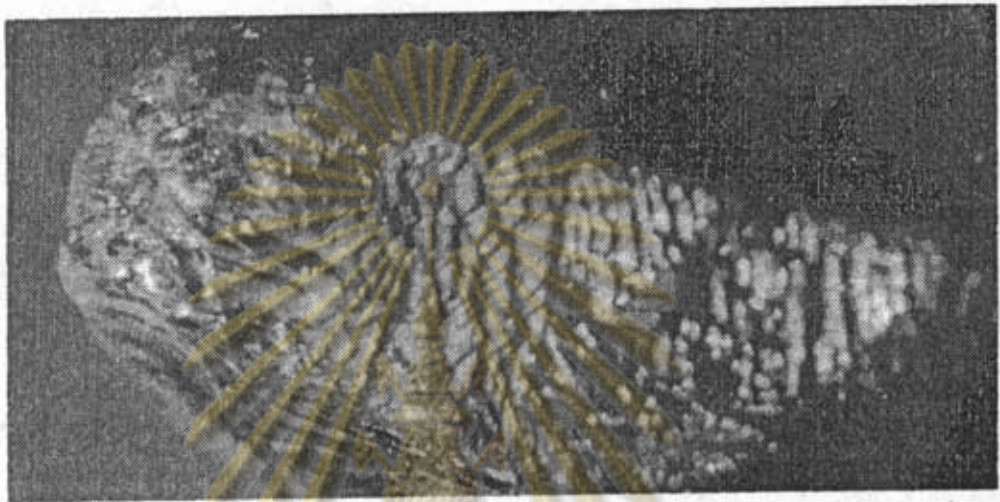


รูปที่ 2.19 ภาพถ่ายปลายด้านตัดของก้อนผลึกที่ปลูกได้ แสดงผิวเปิดอิสระ ก) เป็นผิวสามเหลี่ยม
ซ้อนเป็นชั้น ข) เป็นเกาะกระจาย โดยผิวสามเหลี่ยมบนแต่ละเกาะจะขนานกัน



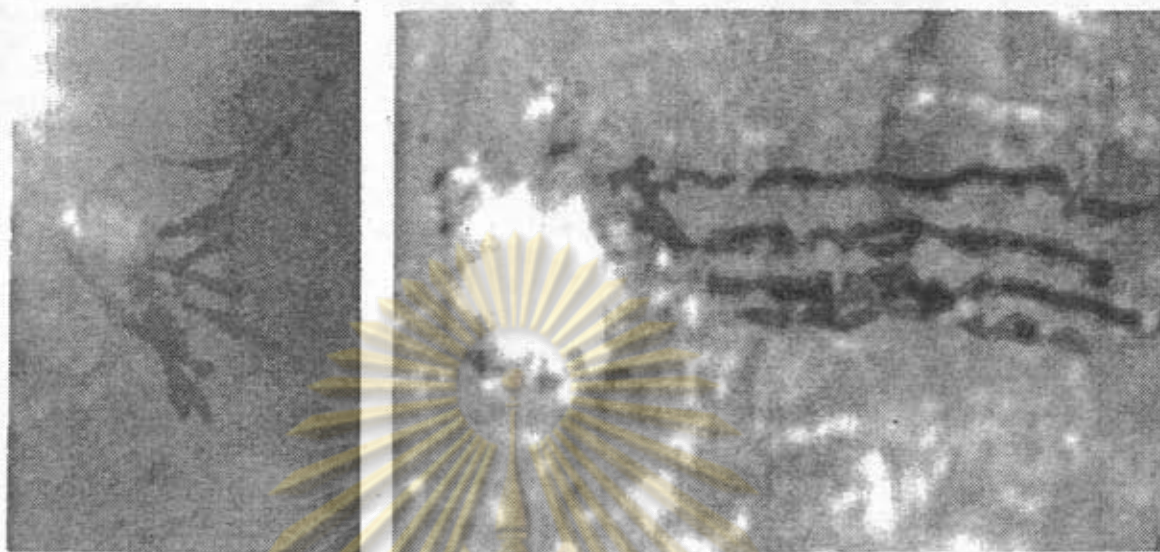
รูปที่ 2.20 ภาพถ่ายแสดงการปลูกผลึกแบบเป็นชั้น

(ตามแนวทิศของการปลูกผลึก) ต่อมาระนาบ (111) เริ่มบิดซึ่งเกิดเนื่องจากเกรนใหม่หรือ
ทวิน ส่วนในรูป 2.21ข แสดงการเปลี่ยนทิศของระนาบสามเหลี่ยมในบริเวณตอนกลาง
ของผลึก ผิวผลึกบางส่วนที่สัมผัสกับควอartz จะเกิดส่วนบกพร่องขึ้น อันเนื่องจากความ
ไม่เรียบของควอartz หรือมีสิ่งเจือปนที่เกาะติดกับควอartz จุดเหล่านี้จะเป็นจุดกำเนิดของส่วนพร่อง
ดังในรูปที่ 2.22



รูปที่ 2.21 ภาพถ่ายรอยแตกเป็นเส้นของผลึก ก) บริเวณปลายแหลม ข) แสดงการเปลี่ยนแนว
ของชั้นรอยแตก

ผลึกที่ปลูกได้จากการที่ใช้ผง ZnSe สำเร็จเป็นสารตั้งต้นจะมีสีเหลืองใส ใน
ขณะที่ผลึกที่ปลูกจาก ZnSe ที่สังเคราะห์เองมีสีแดงคล้ำดังในตารางที่ 2.2 ซึ่งแสดงถึงมีความ
บริสุทธิ์มากกว่า [16] ดังนั้น ZnSe ที่สังเคราะห์ได้จึงมีสิ่งเจือปนน้อยและเหมาะสมสำหรับ
นำมาใช้ปลูกผลึก ที่อุณหภูมิต่ำ (1100-1150 °C) สามารถปลูกผลึกจากสถานะไอได้ แต่

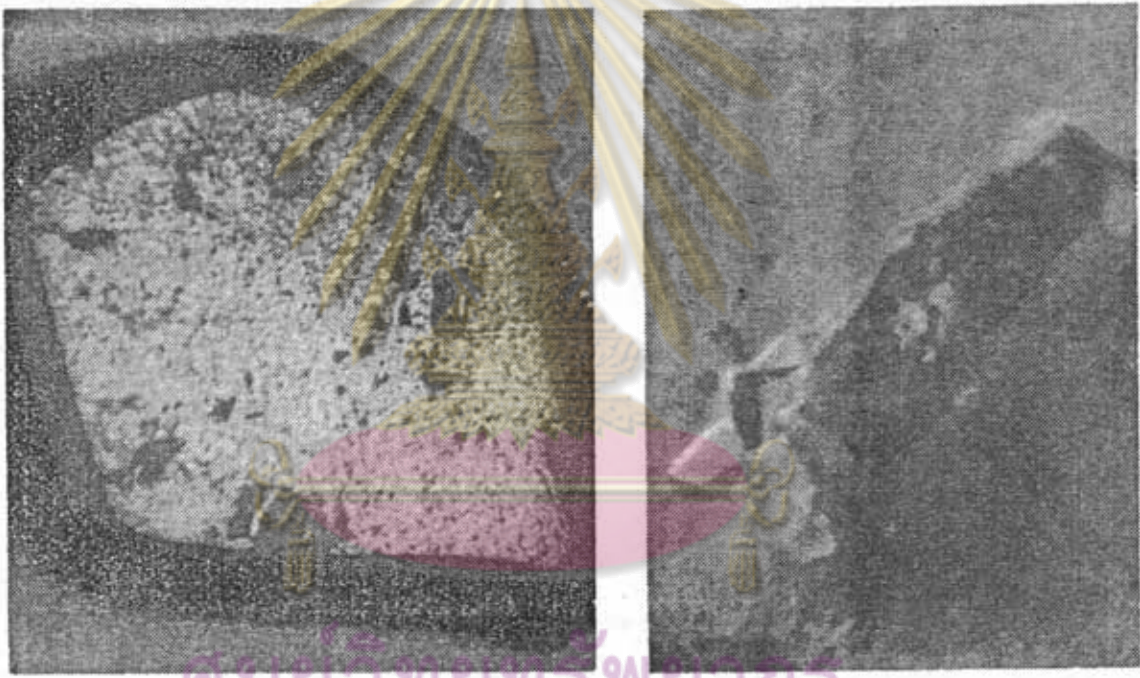


รูปที่ 2.22 ภาพถ่ายผิวผลึกด้านข้างแสดงสิ่งพริ้วที่เกิดจากผิวควอartz

สารตั้งต้น	อุณหภูมิ (°C)	ลักษณะผลึกที่ปลูกได้	หมายเหตุ
สารประกอบ ZnSe สำเร็จ	1100	สีเหลืองสด มีผลึกทุกชั้นบน	
สารประกอบ ZnSe สำเร็จ	1200	ผลึกสีเหลืองสด มีวอยด์	
สังเคราะห์เองโดยตรงจากธาตุ	1200	ผลึกสีเหลืองแดง	
สังเคราะห์เองโดยตรงจากธาตุ	1200	ผลึกเกรนใหญ่ สีเหลืองแดง	เลื่อนเตากลบไปมา
สังเคราะห์เองโดยตรงจากธาตุ	1250	ผลึกเกรนใหญ่ สีแดงคล้ำ	เลื่อนเตากลบไปมา
สังเคราะห์เองโดยตรงจากธาตุ	1250	ผลึกทุกชั้นทั้งหมด	ปริมาณสารมาก (70g)

ตารางที่ 2.2 แสดงลักษณะผลึกที่ปลูกได้ในสภาพต่าง ๆ

ผลึกที่ได้จะมีวอยด์มาก วอยด์เหล่านี้จะทำให้ผลึกที่ชิดกันแล้วเห็นเป็นจุดและที่ผิวหน้าจะมีหลุม
 ดังในรูป 2.23ก ที่ผิวบางส่วนของวอยด์ขนาดใหญ่ (รูปที่ 2.23ข) ยังมีลักษณะเป็นรูป
 สามเหลี่ยมซึ่งเป็นลักษณะของผิวอิสระ แสดงว่ามีการเกิดผลึกสองส่วน เข้าหากันและมีผิวอีก
 ส่วนหนึ่งปิดกัน ใอไม่ให้เกิดต่อไป กรณีนี้จะเกิดเมื่อมีไอเกิดขึ้นจำนวนน้อย, ที่อุณหภูมิ
 ต่ำหรือเลื่อนเตาเร็ว การปลูกผลึกที่อุณหภูมิต่ำยังทำให้เกิดผลึกขนาดเล็ก ๆ ลักษณะเป็นผลึก
 พหุพันธ์เกิดอยู่ในก้อนผลึก ผลึกเล็ก ๆ เหล่านี้จะทำให้ผลึกมีสีเหลืองขุ่น โดยปกติสีเหลืองขุ่น
 เหล่านี้จะเกิดมากทางด้านบนของผลึก เนื่องจากในขณะที่ปลูกผลึกแคปซูลไม่ได้อยู่ในตำแหน่ง
 กลางเตา(ในแนวรัศมี) หากแต่วางอยู่ต่ำกว่าเล็กน้อย ฉะนั้นหลอดทางด้านบนจะเย็นกว่า
 จึงเกิดนิวเคลียสเอชขึ้นของการเกิดผลึกและเกิดเป็นผลึกเล็ก ๆ ทางด้านบน

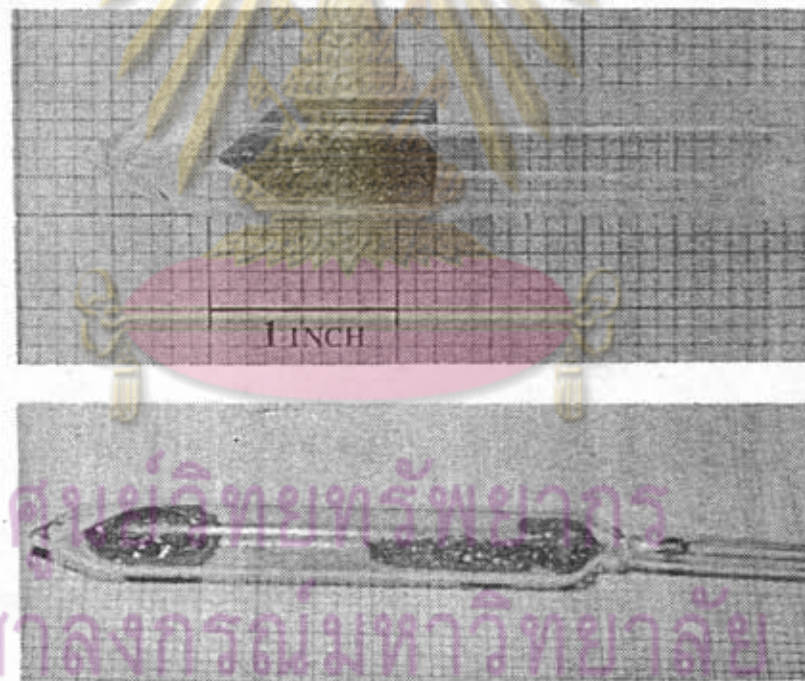


รูปที่ 2.23 ภาพถ่ายภาคตัดขวางของผลึกแสดง ก) วอยด์ขนาดเล็ก(จุด) ข) วอยด์ขนาดใหญ่
 ซึ่งจะสังเกตเห็นผิวสามเหลี่ยมด้านในวอยด์

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ในการปลูกผลึก นอกจากจะเกิดผลึกบริเวณปลายด้านแหลมแล้วยังเกิดผลึกบริเวณ
 ตอนกลางของแคปซูลที่บรรจุสารตั้งต้น และบริเวณตอนท้ายแคปซูลติดกับหลอดเล็กยาว ดังในรูปที่
 2.24 ลักษณะเช่นเดียวกับที่ Boyd และ Sihvonon รายงานไว้ในรูปที่ 2.2 ผลึก
 ทั้งสองบริเวณนี้จะมีลักษณะเป็นเกรนเล็กสีดำ (แต่เมื่ออบจะเห็นเป็นผงสีเหลืองส้ม) ผลึก
 ตอนกลางมีลักษณะซ้อนเป็นชั้นขึ้นไปยังกลางหลอด ผลึกเหล่านี้เกิดขึ้นเมื่อลดอุณหภูมิในขณะที่
 ยังคงมีไอเหลือ ไอไม่มีพลังงานพอที่จะเคลื่อนไปเกิดผลึกต่อทางด้านปลายแหลมจึงเกาะเป็นผลึก

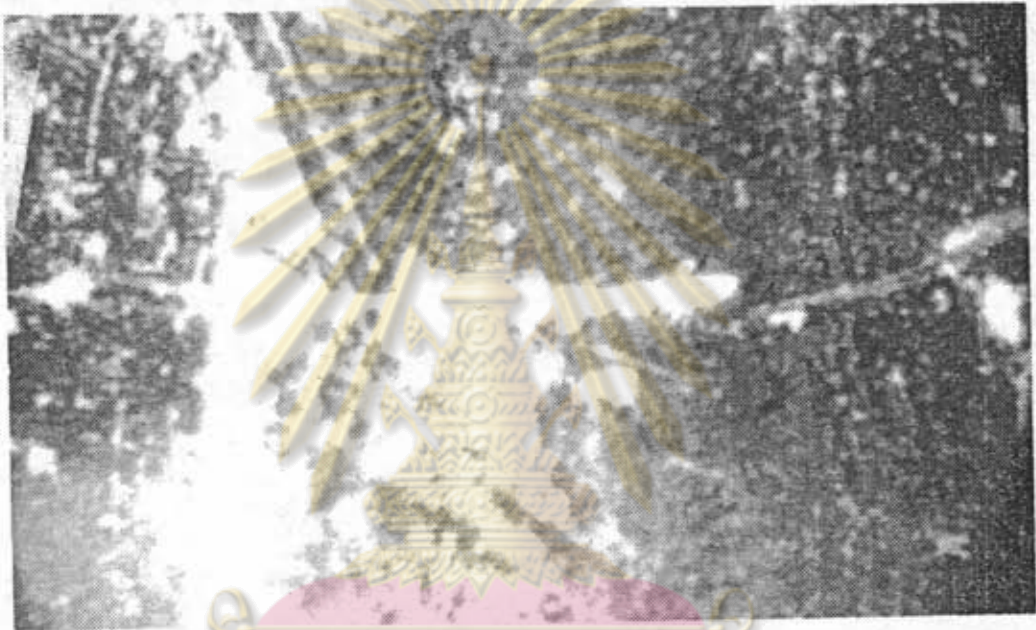
บริเวณเหล่านี้ บางครั้งบริเวณตอนกลางหลอดจะมีแผ่นสีขาวของ SiO_2 (จากการถ่ายภาพรังสีเอกซ์ ในบทที่ 3) จากควอartz ในการปลูกผลึกแบบเลื่อนเตาไปกลับผลึกที่เกิดขึ้นตอนท้ายจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเนื่องจากเมื่อเลื่อนเตาไปข้างหน้าผลึกส่วนนี้จะกลายเป็นไอไปไม่หมด ผลึกบางส่วนจึงเหลืออยู่ ซึ่งในผลึกส่วนนี้จะมีสิ่งเจือปนอยู่อย่างหนาแน่น ทำให้ผลึกที่ปลูกได้ทางด้านปลายแหลมบริสุทธิ์ขึ้น ผลึกที่ได้จากการเลื่อนเตาไปกลับนี้จะได้ผลึกที่มีเกรนใหญ่แต่ก็ยังคงมีทวินในเกรนอยู่บ้างเหมือนกัน เกรนขนาดใหญ่ที่สมบูรณ์ขนาดใหญ่อถึง 1 cm ในการปลูกผลึกแบบไปกลับบางครั้งที่ผิวผลึกจะมีรอยต่อ ลักษณะเช่นเดียวกับเมื่อดับเตาแล้วเริ่มปลูกผลึกใหม่ ดังในรูปที่ 2.25 บางส่วนของรอยต่อจะเป็นจุดกำเนิดสิ่งพร่องเช่นเดียวกับที่แสดงในรูปที่ 2.22 การที่ยังเกิดรอยต่อนี้แสดงว่าการเกิดเทอร์มัลแล็กไม่มากพอที่ผิวผลึกเก่าจะถูกกระเหยออก แต่ความยาวของผลึกระหว่างรอยต่อก็ยืนยันได้ว่าระยะการปลูกผลึกยังขึ้นกับระยะการเลื่อนเตา นั่นคืออัตราการปลูกผลึกขึ้นกับอัตราการเลื่อนเตานั้นเอง



รูปที่ 2.24 ภาพถ่ายลักษณะและตำแหน่งผลึกที่ปลูกได้ บริเวณปลายแหลม, สารตั้งต้น และส่วนท้าย

ในการทดลองปลูกผลึกขนาดใหญ่โดยใส่สารตั้งต้นปริมาณมาก 70g (โดยปกติจะใช้เพียง 5-30g) ในแคปซูลขนาดเท่าเดิม พบว่าได้ก้อนผลึกผงพุนรูปทรงกระบอกยาวตลอดแคปซูล ลักษณะเช่นนี้เกิดเนื่องจากเมื่อให้ความร้อนสารจะกลายเป็นไอ แต่เนื่องจากสารมีปริมาณมากความดันไอลจึงมากและมากกว่าความดันในขณะสมดุล จึงเกิดนิวคลีเอชันตลอดเวลาไอจึงกลายเป็นผลึกพหุหัตย์ หรือกล่าวได้ว่าเมื่อไอมมีปริมาณมากการถ่ายทอดพลังงาน

ของไอจากบริเวณที่มีอุณหภูมิสูง (พลังงานจลน์ของไอมาก) ไปยังบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำ (พลังงานจลน์ของไอน้อย) เป็นไปได้อย่างดี ดังนั้นบริเวณที่เย็นไวยังคงมีพลังงานมากเกินไปที่จะเกิดเป็นผลึกเดี่ยว ดังนั้นสรุปได้ว่าถึงแม้ว่าการปลูกผลึกจากสภาวะไอโดยเทคนิคของ Piper และ Polish จะไม่ขึ้นกับโปรไฟล์สามารถปลูกผลึกขนาดยาวเท่าใดก็ได้ แต่ปริมาณของสารตั้งต้นที่ใส่จะต้องสัมพันธ์กับขนาดของแคปซูลซึ่งขึ้นกับโปรไฟล์เตา ในการปลูกผลึก ZnSe จากสภาวะไอด้วยแคปซูลขนาด ϕ 1.5 cm ยาว 11 cm ควรใช้สารตั้งต้นประมาณ 30g



รูปที่ 2.25 ภาพถ่ายผลึกด้านข้างแสดงรอยต่อเมื่อมีการหยุดการปลูกผลึกหรือมีการปลูกผลึกไปกลับ

ได้ทดลองปลูกผลึก ZnSe ในสภาวะไอจากธาตุ Zn และ Se โดยตรง โดยใช้ Zn และ Se เป็นสารตั้งต้น (Bube และ Lind ในหัวข้อ 2.1.2) และให้หลอดเล็กที่ปลายของแคปซูลมีความยาวมาก ๆ ทั้งนี้เนื่องจาก Se มีจุดหลอมเหลวต่ำ แต่เนื่องจากความดันไอของ Zn และ Se มีค่ามาก เมื่อเลื่อนเตาความดันไอจะเปลี่ยน Zn และ Se ที่ปิดหลอดเล็กอยู่จำนวนมากไม่สามารถเลื่อนทัน หลอดเล็กข้างในจึงถูกดันออกมา ทำให้การปลูกผลึก ZnSe จาก Zn และ Se โดยวิธีนี้ไม่ได้ผล แต่พบว่าเกิด ZnSe สีเหลืองส้มจำนวนมากและไม่สังเกตเห็นเม็ด Zn หรือคราบโลหะสีเงามันเหลืออยู่เลย หากแต่มี Se เหลือเป็นก้อนสีดำด้าน หรือเป็นคราบสีแดง ถึงแม้วิธีนี้จะไม่เหมาะต่อการปลูกผลึก ZnSe แต่วิธีนี้สามารถสังเคราะห์ ZnSe ปริมาณมากกว่าวิธีเตรียมจากการสังเคราะห์ในสุญญากาศมาก แต่วิธีนี้อันตรายมากหากมีไอ Se ออกมานอกกระบอก