

บทที่ 4

การเตรียมผลึกกิ่งตัวนำจากสภาวะหลอมเหลว

ขั้นตอนอันเป็นพื้นฐานที่สำคัญของการวิจัยทางด้านฟิสิกส์สารกึ่งตัวนำโดยเฉพาะที่เกี่ยวกับสารกึ่งตัวนำชนิดใหม่ที่ค้นพบหรืออยู่ในระหว่างการพัฒนาคือการปรับปรุงคัดแปลงวิธีการเตรียมผลึกเพื่อให้ได้ผลึกที่เป็นแท่งขนาดโตพอสำหรับการวิจัย ผลึกของสารกึ่งตัวนำสามารถเตรียมได้ทั้งจากสภาวะหลอมเหลว (melt growth)(33,35) และสภาวะแก๊ส (vapor growth) การเตรียมผลึกของสารกึ่งตัวนำแต่ละชนิดจะเหมาะสมกับเทคนิคบางอย่างเท่านั้นเพื่อให้ได้มาซึ่งผลึกที่มีความบริสุทธิ์สูง อีกทั้งข้อบกพร่องของผลึก (crystal defects) ต้องมีน้อยที่สุด ทั้งนี้เพราะว่าความไม่สมบูรณ์ของผลึก (imperfections) และสิ่งเจือปน (impurity) ที่เกิดขึ้นจะเป็นตัวกำหนดสภาพเคลื่อนไค (mobility) และช่วงชีวิต (lifetime) ของพาหะอิสระ (free carriers) อันจะส่งผลโดยตรงต่อสมบัติต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้อง ดังนั้นการควบคุมชนิดและปริมาณของความไม่สมบูรณ์ของผลึกจึงเป็นปัจจัยสำคัญที่ต้องคำนึงถึง โดยเฉพาะอย่างยิ่งการทดลองที่สามารถกระทำซ้ำและผลที่ได้เหมือนเดิม (reproducible)

การเตรียมผลึกจากสภาวะหลอมเหลวมีหลายวิธีที่กระทำทั้งในระบบเปิด (open system) และระบบปิด (close system) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความดันไอของธาตุในขณะที่กำลังหลอมเหลว สำหรับกรณีความดันไอสูงมักจะใช้ระบบปิดเพื่อป้องกันการสูญเสียธาตุที่มีความดันไอสูงอันจะทำให้สารตัวอย่างที่เตรียมได้มีสมบัติต่างไปจากสโตยชิโอเมตริกที่ต้องการ ในที่นี้จะกล่าวถึงเฉพาะการเตรียมผลึกในระบบปิดแบบโคเรกชันนัล ฟรีซซิง (33) โดยวิธีบริดจ์แมน (Bridgman method) และวิธีลคอุณหภูมิ (temperature gradient freezing method) ดังในหัวข้อถัดไป

4.1 หลักในการพิจารณาโดยทั่ว ๆ ไป (31,33)

การเตรียมผลึกจากสภาวะหลอมเหลวประสบความสำเร็จในการเตรียมผลึกของสารกึ่งตัวนำหลายชนิดทั้งที่เป็นธาตุหรือสารประกอบโดยที่สัดส่วนอะตอมยังใกล้เคียงกับสโตยคิโอเมตริกตามที่ต้องการ แต่ข้อสำคัญที่ต้องพิจารณาเป็นอันดับแรกสำหรับเทคนิคในการเตรียมผลึกจากสภาวะหลอมเหลวนี้คือ ธาตุที่ใช้เตรียมจะต้องหลอมเหลวเป็นเนื้อเดียวกัน อุณหภูมิของจุดหลอมเหลวของสารประกอบต้องไม่ในช่วง (congruently melting point) (31,42) เพราะจะทำให้เกิดการแยกตัวเป็นสารประกอบหลายชนิดรวมกันอยู่ในขณะที่มีการลดอุณหภูมิให้ต่ำลงจากสภาวะหลอมเหลว อีกทั้งความดันไอของธาตุหรือสารประกอบที่กำลังหลอมเหลวจะต้องไม่เป็นการที่เตรียมผลึกด้วยเทคนิคนี้โดยเฉพาะ³¹ อย่างยิ่งส่วรประกอบที่มีธาตุ S และ P เป็นองค์ประกอบเนื่องจากทั้ง S และ P มีความดันไอสูงมาก แต่สำหรับ As, Se จะมีความดันไอลดกว่าด้วยข้อจำกัดเหล่านี้เป็นเหตุให้ผลึกหลายชนิดไม่สามารถเตรียมขึ้นได้จากสภาวะหลอมเหลว แต่ทว่า⁴⁰ บางครั้งอาจจะแก้ไขโดยการทำให้สารที่กำลังหลอมเหลวเย็นตัวลงทันทีพร้อมกันทั้งหมดเพื่อไม่เปิดโอกาสให้บางอัตราส่วนที่มีจุดหลอมเหลวสูงกว่าแยกตัวออกไปก่อน วิธีที่สะดวกก็คือนำเอาภาชนะที่บรรจุสารที่กำลังหลอมเหลวยุ่่นจุ่มลงในน้ำทันที สารที่กำลังหลอมเหลวจะแข็งตัวพร้อม ๆ กัน หลังจากนั้นจึงนำไปแอนนัลที่อุณหภูมิหนึ่งในช่วงเวลาที่เหมาะสมเพื่อให้อะตอมต่าง ๆ เกิดการจัดเรียงจนกระทั่งอยู่ในสภาวะสมดุลแต่ผลึกที่ได้จะเป็นพหุพันธ์เหมาะสำหรับที่จะใช้ศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์บางอย่างเท่านั้น ถ้านำไปประยุกต์ใช้ทำเป็นสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำจะใช้ผลึกเอกพันธ์ซึ่งต้องมีการปรับปรุงวิธีการเตรียมสารเพื่อให้ได้ผลึกเอกพันธ์ที่มีขนาดใหญ่ที่มีความบริสุทธิ์และขอบพร่องของผลึกต้องน้อยที่สุด

ความต้องการอุณหภูมิที่สูงเพื่อหลอมสารให้อยู่ในสภาวะหลอมเหลวมักจะเป็นอุณหภูมิที่สูงกว่าเทคนิคการเตรียมผลึกแบบอื่น ๆ เช่น LPE (Liquid-Phase Epitaxy) (35,41) CVD (Chemical Vapor Deposition) เป็นต้น หน้าที่ของอาหัยการออกแบบเตาที่เหมาะสมที่สามารถจะให้อุณหภูมิได้สูงพอและมีอายุการใช้งานยาวนาน การควบคุมอัตราการเพิ่มหรือลดของอุณหภูมิก็นับปัจจัยที่สำคัญ สิ่งที่ต้องคำนึงถึงอีกอย่างหนึ่งคือการเลือกใช้ภาชนะที่จะใช้หลอมสารเพื่อป้องกันไม่ให้วัสดุที่ใช้ทำภาชนะหลอมเข้าไปในสาร

ขณะที่กำลังหลอมเหลวซึ่งจะกลายเป็นสิ่งเจือปนเกิดขึ้นในเนื้อผลิตภัณฑ์ เป็นสิ่งที่ไม่ต้องการ และควรหลีกเลี่ยงเป็นอย่างยิ่ง

4.2 วิธีโคเรกซ์แนล ฟรีซซิง

วิธีนี้มีการใช้กันมาช้านานและเป็นที่แพร่หลายในการเตรียมผลิตภัณฑ์จากสภาวะหลอมเหลว โดยให้ส่วนที่หลอมเหลวและส่วนที่กำลังแข็งเป็นผลึกอยู่ในภาชนะเดียวกัน รูปร่างของภาชนะมีหลายแบบดังตัวอย่างในรูปที่ 4.1



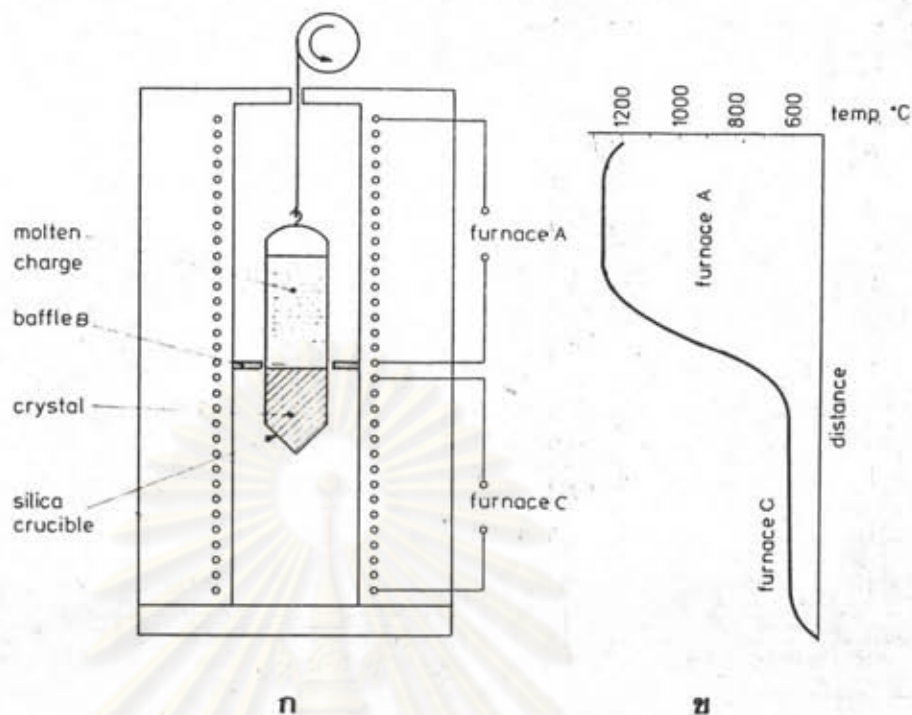
รูปที่ 4.1 แสดงลักษณะของภาชนะที่ใช้ในการเตรียมผลิตภัณฑ์จากสภาวะหลอมเหลว

โดยที่ภาชนะในรูปที่ 4.1 ก. และ 4.1 ข. มักจะใช้กับเตาหลอมสารที่อยู่ในแนวตั้ง ส่วนรูป 4.1 ค. ใช้กับเตาในแนวอนนบรรจจุหรือผลิตภัณฑ์เพื่อเตรียมผลิตภัณฑ์ของสารกึ่งตัวนำลงในภาชนะที่เลือกสรรแล้ว นำภาชนะเข้าไปวางในเตา ณ ตำแหน่งที่ต้องการ เพิ่มอุณหภูมิของเตาให้สูงขึ้นจนสารภายในภาชนะหลอมเหลวใช้เวลาในการหลอมระยะหนึ่งจึงเริ่มลดอุณหภูมิลง สารจะเริ่มเย็นจากด้านบนปลายที่แหลมของภาชนะไปยังอีกด้านหนึ่ง

จนแข็งเป็นแท่งตามรูปร่างของภาชนะ เหตุที่เริ่มให้ส่วนปลายแหลมแข็งตัวก่อนเพราะเชื่อว่า บริเวณปลายแหลมมีปริมาตรของสารน้อยกว่าส่วนอื่น จะก่อให้เกิดนิวเคลียส (nucleation) ของผลึกเอกพันธ์ขึ้นก่อนแล้วจึงทำให้ส่วนอื่น เกิดขึ้นตามมาจนเป็นผลึกเอกพันธ์ตลอดทั้งแท่ง ถ้าเลือกภาชนะที่ไม่เหมาะสมสารที่กำลังหลอมเหลวอาจจะทำปฏิกิริยากับผนังของภาชนะอันจะทำให้ผลึกที่เตรียมได้มีสิ่งเจือปนที่หลุดออกมาจากภาชนะ อีกทั้งยังก่อให้เกิดนิวเคลียสชนิดเทียม (7,33) (spurious nucleation) ทำให้ผลึกเอกพันธ์เกิดขึ้นพร้อมกันหลายแห่ง ซึ่งจะโค่งแท่งสารทั้งตัวน้ำที่ประกอบไปด้วยผลึกเอกพันธ์หลายเกรน (single grains) อยู่ด้วยกันเป็นสิ่งไม่พึงประสงค์ นอกจากนั้นการเกิดนิวเคลียสเทียมนี้ยังมีแนวโน้มที่จะทำให้ผลึกติดแน่นกับผนังของภาชนะในขณะที่ลดอุณหภูมิของเตาให้ต่ำลง แท่งผลึกที่เตรียมได้จะมีรอยแตก ร้าว (bulk cracks) เนื่องจากแรงเค้น (stress) ที่เกิดขึ้นจากสาเหตุที่สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน (thermal expansion coefficient) ของผลึกและภาชนะมีค่าต่างกัน

4.2.1 วิธีของบริจแมน-สโตคบาร์เกอร์ (Bridgman-Stockbarger method)

หลักการโดยทั่วไปของการเตรียมผลึกของสารทั้งตัวน้ำด้วยวิธีบริจแมนคือการให้ภาชนะที่บรรจุสารประกอบตั้งต้นเคลื่อนที่ผ่านเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ (temperature gradient) ภายในเตาจากส่วนที่มีอุณหภูมิสูงกว่าจุดหลอมเหลวของสารนั้นไปยังส่วนที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลวด้วยอัตราเร็วที่เหมาะสมและสม่ำเสมอ การเลือกใช้ขนาดของเกรเดียนต์ของอุณหภูมิก็เป็นสิ่งที่ต้องคำนึงถึงอย่างมาก ในการเตรียมผลึกของสารประกอบซาลโคไฟโรไนต์นิยมใช้เกรเดียนต์ของอุณหภูมิอยู่ในช่วง $15 - 20^{\circ}\text{C}/\text{cm}$. เพื่อให้เข้าใจได้ดียิ่งขึ้นการเตรียมผลึกด้วยวิธีบริจแมนที่ใช้เตาส่องโซลในแนวดิ่งจะแสดงผังรูปที่ 4.2 อุณหภูมิของเตา A จะสูงกว่าจุดหลอมเหลวของสารที่บรรจุในภาชนะ แต่เตา C จะมีอุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลว ในส่วนของบัฟเฟิล B (buffle B) เป็นเกรเดียนต์ของอุณหภูมิระหว่างเตาทั้งสอง ภาชนะที่บรรจุสารสามารถปรับให้เลื่อนขึ้นลงไปที่ตำแหน่งต่าง ๆ ของเตาได้ เมื่อเริ่มทำการหลอมภาชนะที่บรรจุสารที่จะใช้เตรียมผลึกจะถูกแขวนไว้ที่ตำแหน่งกลางของเตา A จนกระทั่งสารภายในภาชนะหลอมเหลวในช่วงเวลาหนึ่งจึงเลื่อนภาชนะลงช้า ๆ อย่างสม่ำเสมอผ่านบัฟเฟิล B จนเข้าไปอยู่ในเตา C สารทั้งตัวน้ำจะเริ่มแข็งตัว

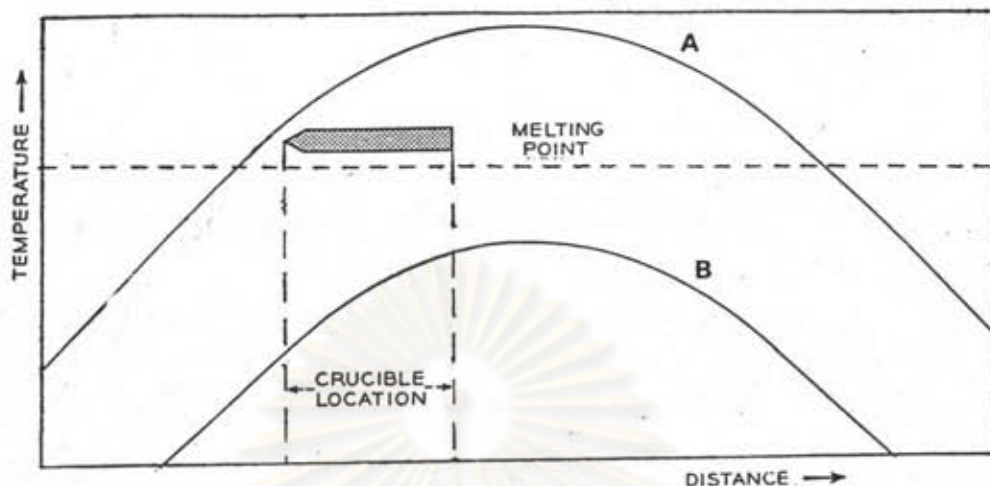


รูปที่ 4.2 ก) แสดงเตา 2 โซนในแนวตั้ง เพื่อใช้เตรียมผลึกของสารกึ่งตัวนำ
ด้วยวิธีบริดจ์แมน
ข) แสดงเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ

จากปลายคานแหลมจนกระทั่งแข็งตัวหมดทั้งแท่งตามรูปร่างของภาชนะ

จากวิธีดังกล่าวนี้ถ้าใช้การเลื่อนเตาขึ้นแทนที่จะเลื่อนภาชนะลง ซึ่งภาชนะนั้นจะต้องอยู่ในตำแหน่งที่เหมาะสมในขณะที่เตาเลื่อนไป วิธีนี้จะเรียกว่าวิธีของสต็อคบาร์เกอร์ (Stockbarger method) โดยทั่วไปจะเห็นว่าทั้งสองวิธีให้ผลเกือบเหมือนกัน ดังนั้นจึงนิยมเรียกวิธีการเตรียมผลึกทั้งสองวิธีนี้ทั้งในแนวตั้งและแนวนอนไม่ว่าจะเป็นการเลื่อนเตาหรือเลื่อนภาชนะว่าวิธีของบริดจ์แมน-สต็อคบาร์เกอร์ (Bridgman-Stockbarger method)

การเตรียมผลึกของสารกึ่งตัวนำด้วยวิธีของบริดจ์แมน-สต็อคบาร์เกอร์นอกจากจะใช้กับเตาชนิดสองโซนแล้วยังนิยมใช้กับเตาโซนเดียว (single zone furnace) ซึ่งเตาโซนเดียวจะมีลักษณะของเกรเดียนต์ของอุณหภูมิดังแสดงในรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 แสดงโปรไฟล์ของอุณหภูมิภายในเตาโซนเดียว

บริเวณตรงกลางเตาจะเป็นส่วนที่มีอุณหภูมิสูงที่สุดและจะค่อย ๆ ต่ำลงไปตามยาว
 สู่ปลายเตาทั้งสองข้าง เส้นโค้ง A และ B แสดงโปรไฟล์ของอุณหภูมิ
 (temperature profile) ซึ่งอุณหภูมิตรงกลางเตาตามโปรไฟล์ B จะต่ำกว่า A
 ถ้ากำหนดให้เส้นประในรูปที่ 4.3 แสดงอุณหภูมิของจุดหลอมเหลวของสารที่จะใช้เตรียม
 เป็นผลึก สำหรับในกรณีที่มีการออกแบบให้ภาชนะเลื่อนไปยังตำแหน่งต่าง ๆ ภายในเตาได้
 อย่างสะดวก โดยให้โปรไฟล์ของอุณหภูมิในขณะที่ทำการทดลองเป็นไปตามเส้นโค้ง A
 และภาชนะบรรจุสารที่กำลังหลอมเหลวจะอยู่บริเวณกลางเตา หลังจากที่ใช้เวลาในการ
 หลอมสารระยะหนึ่งจึงเลื่อนภาชนะไปทางคานข้ายมือของรูปที่ 4.3 อย่างช้า ๆ และ
 สม่ำเสมอ สารที่อยู่ในส่วนปลายแหลมของภาชนะจะเริ่มแข็งตัวเป็นผลึกก่อนในขณะที่ผ่าน
 จุดตัดระหว่างโปรไฟล์ A กับเส้นประจนกระทั่งภาชนะผ่านพ้นจุดนี้ไปแล้วสารจึงจะแข็ง
 ทั่วทั้งหมดเป็นอันยุติการเตรียมผลึก

ในทำนองเดียวกันแทนที่เราจะใช้วิธีการเลื่อนภาชนะไปทางข้ายมือแต่เปลี่ยนเป็น
 การเลื่อนตัวเตาไปทางคานขวามือด้วยอัตราเร็วเท่ากับที่ใช้เลื่อนภาชนะไปทางข้ายมือโดย
 ออกแบบให้เตาเลื่อนไปอย่างอิสระและภาชนะต้องนิ่งอยู่กับที่ ในขณะที่เตาเลื่อนไปสารจะ
 เริ่มแข็งตัวอย่างช้า ๆ ด้วยอัตราเร็วเท่ากับอัตราเร็วของเตาที่เลื่อนไป วิธีนี้เป็นวิธีหนึ่ง

ที่เราเลือกใช้ในการเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 รายละเอียดในทางปฏิบัติจะปรากฏ
อยู่ในบทที่ 9

4.2.2 วิธีลดอุณหภูมิ (temperature gradient freezing method)(14,27,31)

วิธีนี้เป็นที่นิยมกันอย่างแพร่หลายเนื่องจากไม่ต้องมีการเลือกภาชนะหรือเลื่อนเตา
ตั้งวิธีที่กล่าวมาในหัวข้อที่แล้ว แต่สิ่งสำคัญอยู่ที่การเลือกใช้เตาโซนเตี่ยวที่มีเกรเดียนท์ของ
อุณหภูมิให้เหมาะสมกับชนิดของสารกึ่งตัวนำที่ต้องการเตรียม อีกทั้งเกรเดียนท์ของอุณหภูมิ
ควรจะมีค่าคงที่ถึงแม้ว่าอุณหภูมิของเตาจะเปลี่ยนจากโปรไฟล์ A ไปเป็น B แล้วก็ตาม
(ดังรูปที่ 4.3) ถ้าให้อุณหภูมิของเตาเป็นไปตามโปรไฟล์ A สารในภาชนะจะหลอม
เหลวหมดแต่ถาลอุณหภูมิลงไปยังโปรไฟล์ B สารจะแข็งตัวเป็นแท่งเนื่องจากอุณหภูมิต่ำ
กว่าจุดหลอมเหลว ดังนั้นขณะที่ลดอุณหภูมิจากโปรไฟล์ A ไปยังโปรไฟล์ B ซ้ำ ๆ
อย่างสม่ำเสมอสารในภาชนะจะเย็นตัวลงจากด้านบนไหลสู่อีกด้านหนึ่งจนกระทั่งแข็งตัว
ทั้งหมดจึงเป็นอันเสร็จสิ้นการเตรียมผลึก

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย