

## บทที่ 2

### สมบัติของสารกึ่งตัวนำคอปเปอร์อินเดียมไดเซลิไนด์

ผลึกสารกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  จัดเป็นสารกึ่งตัวนำกลุ่มซาลโคไฟไรท์ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเทตระโกนอล (tetragonal system) [2] แตกต่างจากสารกึ่งตัวนำในกลุ่มที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบคิวบิก (cubic system) จึงทำให้สมบัติเชิงแสงของสารกึ่งตัวนำชนิดนี้มีสมบัติพิเศษ คือ มีปรากฏการณ์ไบรีฟรินเจนซ์ (birefringent) [2] ซึ่งสามารถนำไปประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์เปลี่ยนความถี่แสงแบบไม่เชิงเส้น (non-linear optical devices) ได้ ในปัจจุบันได้มีการศึกษาอย่างกว้างขวางในโลกที่จะนำสารกึ่งตัวนำกลุ่มนี้ไปประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์

ในบทนี้จะกล่าวถึงบางผลงานและแนวทางวิจัยในการปลูกผลึก  $\text{CuInSe}_2$  ที่ได้ทำมา ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับโครงสร้างผลึก โครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ และการทดลองปลูกผลึกสารกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$

#### สารกึ่งตัวนำ

การศึกษาสมบัติต่างๆ ของสารกึ่งตัวนำโดยทั่วไปอยู่ในแง่ของการศึกษาโครงสร้างทางผลึก โครงสร้างแถบพลังงาน สมบัติเชิงไฟฟ้า และสมบัติเชิงแสง เป็นต้น ที่อุณหภูมิห้อง สารต่างๆ มีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (resistivity,  $\rho$ ) อยู่ในช่วง  $10^6 - 10^{12} \Omega\text{-cm}$ . จากค่าสภาพต้านทานไฟฟ้างกล่าวว่าจะจำแนกประเภทของสารได้ดังนี้คือ สำหรับโลหะซึ่งเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดีมี  $\rho = 10^{-6} \Omega\text{-cm}$ . ส่วนสารกึ่งตัวนำมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าอยู่ในช่วง  $10^{-3} - 10^6 \Omega\text{-cm}$  และฉนวนซึ่งเป็นตัวนำไฟฟ้าที่เลวมีค่า  $\rho = 10^{12} \Omega\text{-cm}$ . [8] ผลจากการศึกษาค้นคว้าได้ข้อสรุปที่เป็นสมบัติที่สำคัญของสารกึ่งตัวนำดังนี้

1. มีค่าสัมประสิทธิ์อุณหภูมิของความต้านทานเป็นลบ (negative temperature coefficient of resistance) กล่าวคือ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นความต้านทานของสารกึ่งตัวนำจะลดลง
2. มีปรากฏการณ์ยอมให้กระแสไฟฟ้าผ่านได้สะดวกในทิศเดียว (rectifying effects)
3. สามารถตอบสนองต่อแสง กล่าวคือ เมื่อมีแสงตกกระทบสารจะมีแรงเคลื่อน

ไฟฟ้า (photo-voltage) เกิดขึ้น และความต้านทานไฟฟ้า (resistance) เปลี่ยนแปลงได้

4. ให้กำลังไฟฟ้าเนื่องจากความร้อนมีค่าสูง (high thermoelectric power)

5. สามารถเติมอะตอมสิ่งเจือปนที่เรียกว่า การโด๊ป (doping) ทำให้ความต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงและปรับระดับพลังงานเฟอร์มิ (fermi level) ของสารกึ่งตัวนำได้

สมบัติเหล่านี้ สามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎีแถบพลังงาน สำหรับสารกึ่งตัวนำที่เป็นผลึกอะตอมของสารจะเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ ทำให้สนามศักย์ในผลึกมีลักษณะเป็นคาบ (periodic potential) พฤติกรรมของอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่อยู่ในผลึกที่มีสนามศักย์สามารถอธิบายได้ด้วยกลศาสตร์ควอนตัมโดยใช้ทฤษฎีบลอค (Bloch's theorem) [9] ตามแบบจำลองอย่างง่าย ๆ ของโครนิคและเพนนี่ (Kronig and Penny model) แสดงให้เห็นถึงการเกิดแถบพลังงาน โดยที่อิเล็กตรอนทั้งหมดในผลึกจะมีระดับพลังงานอยู่ในแถบพลังงานเท่านั้นและช่องว่างแถบพลังงานที่เกิดขึ้นอิเล็กตรอนไม่สามารถมีค่าระดับพลังงานอยู่ในช่วงนี้ได้

จากลักษณะแถบพลังงานดังกล่าว จึงมีความสำคัญต่อการเข้าใจสมบัติของสารกึ่งตัวนำ โดยเฉพาะอย่างยิ่งแถบพลังงานแถบบนสุดที่มีอิเล็กตรอนอยู่ซึ่งเรียกว่า แถบเวเลนซ์ (valance band) และแถบพลังงานที่อยู่ถัดขึ้นไปเรียกว่า แถบการนำ (conduction band) แถบพลังงานทั้งสองนี้จะถูกคั่นด้วยช่องว่างแถบพลังงาน (energy gap) แคบที่มีขนาดประมาณไม่เกิน 3 eV

ที่อุณหภูมิสูงขึ้น อิเล็กตรอนจากแถบเวเลนซ์มีโอกาสที่จะกระโดดขึ้นไปยังแถบพลังงานที่อยู่สูงถัดไปได้เนื่องจากพลังงานความร้อน (thermal energy) ทำให้เกิดที่ว่างขึ้นในแถบเวเลนซ์ เมื่อผ่านสนามไฟฟ้าเข้าไปในสารนี้จะทำให้เกิดการนำไฟฟ้าขึ้น จากทั้งอิเล็กตรอนในแถบการนำและโฮลในแถบเวเลนซ์ จึงเป็นที่แน่ชัดว่าความกว้างของช่องว่างแถบพลังงานมีความสำคัญมากในการเข้าใจถึงสมบัติของสารกึ่งตัวนำ

สารกึ่งตัวนำดังกล่าวนี้มีอยู่เป็นจำนวนมากทั้งที่เป็นธาตุเดี่ยวและเป็นสารประกอบแบบผลึก (crystal) พหุผลึก (polycrystal) หรือ อสัณฐาน (amorphous) ทั้งที่พบได้ในธรรมชาติและที่ผลิตขึ้น ดังจะกล่าวถึงในหัวข้อต่อไป

### ชนิดของสารกึ่งตัวนำ [10]

สารกึ่งตัวนำมีทั้งที่เป็นธาตุเดี่ยวและสารประกอบที่เกิดจากธาตุหลายชนิด ซึ่งสารกึ่งตัวนำที่รู้จักกันมาก คือ Si และ Ge ต่างก็เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างผลึกคล้ายเพชร

โครงสร้างผลึกแบบนี้เกิดจากการจับกันของอะตอมเป็นแบบพันธะเชิงสี่หน้า (tetrahedral bond) โดยเฉลี่ยแล้วแต่ละอะตอมจะมีอิเล็กตรอนเวเลนซ์อยู่ 4 ตัว ซึ่งสอดคล้องกับกฎของแปมปลิน (Pamplin rule) [2] ที่กล่าวว่า

$$\frac{\text{ผลรวมของจำนวนอิเล็กตรอนเวเลนซ์ของทุกอะตอม}}{\text{จำนวนอะตอมในสารประกอบชนิดนั้น}} = \frac{4 \text{ อิเล็กตรอน}}{\text{ตำแหน่งอะตอม}}$$

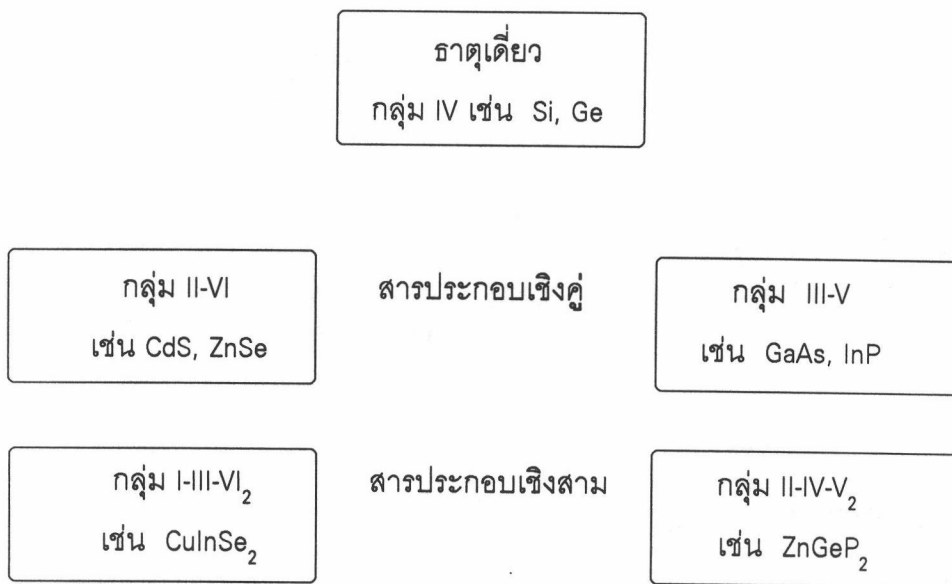
จึงสามารถจำแนกผลึกกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบเพชรได้ 4 ประเภทต่างกันได้คือ ประเภทที่ 1 ผลึกกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุเดี่ยว (mono-element) เป็นธาตุในกลุ่ม IV ของตารางธาตุ เช่น ซิลิกอน (Si) และ เยอรมาเนียม (Ge) เป็นต้น ส่วนเพชรจัดเป็นสารอัญรูปหนึ่งของคาร์บอน (C) เป็นฉนวนเพราะมีช่องว่างแถบพลังงาน (Eg) มากกว่า 5.0 eV. [11] ประเภทที่ 2 เป็นผลึกกึ่งตัวนำของสารประกอบเชิงคู่ (binary compounds) ผลึกกึ่งตัวนำในประเภทนี้ประกอบด้วยธาตุ 2 ชนิด จำแนกได้เป็น 2 กลุ่มใหญ่ๆ คือ กลุ่ม II-VI เป็นสารประกอบกึ่งตัวนำที่เกิดจากการรวมตัวของธาตุกลุ่ม II ซึ่งมีอิเล็กตรอนเวเลนซ์ 2 ตัว กับธาตุกลุ่ม VI ซึ่งมีอิเล็กตรอนเวเลนซ์ 6 ตัว ได้แก่ ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS และ CdTe เป็นต้น กลุ่ม III-V เป็นสารประกอบกึ่งตัวนำที่เกิดจากการรวมตัวของธาตุกลุ่ม III ซึ่งมีอิเล็กตรอนเวเลนซ์ 3 ตัว กับธาตุกลุ่ม V ซึ่งมีอิเล็กตรอนเวเลนซ์ 5 ตัว ได้แก่ AlP, AlAs, GaP, GaAs, InP และ InAs เป็นต้น ประเภทที่ 3 เป็นผลึกกึ่งตัวนำของสารประกอบเชิงสาม (ternary compounds) ผลึกสารกึ่งตัวนำประเภทนี้จะประกอบด้วยธาตุ 3 ชนิด สามารถจำแนกได้เป็น 2 กลุ่ม กลุ่มแรกคือกลุ่ม I-III-V<sub>2</sub> เกิดจากการนำสารประกอบเชิงคู่กลุ่ม II-VI มาขยายเป็นสองหน่วยเซลล์ แล้วแทนที่อะตอมทั้งสองของธาตุกลุ่ม II ด้วยธาตุกลุ่ม I 1 อะตอมและธาตุกลุ่ม III 1 อะตอม สารประกอบกึ่งตัวนำในกลุ่มนี้ประกอบขึ้นจากธาตุในกลุ่ม I คือ Cu, Ag กลุ่ม III คือ Al, Ga, In และกลุ่ม VI คือ S, Se, Te ซึ่งสารประกอบตัวอย่างในประเภทนี้คือ CuGaS<sub>2</sub>, AgInTe<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub> เป็นต้น และกลุ่มสองเป็น II-IV-V<sub>2</sub> เกิดจากการนำสารประกอบเชิงคู่กลุ่ม III-V มาขยายเป็นสองหน่วยเซลล์แล้วแทนที่อะตอมทั้งสองของธาตุกลุ่ม III ด้วยธาตุกลุ่ม II 1 อะตอมและธาตุกลุ่ม IV 1 อะตอม สารประกอบกึ่งตัวนำในกลุ่มนี้ประกอบขึ้นจากธาตุในกลุ่ม II คือ Zn, Cd กลุ่ม IV คือ Si, Ge, Sn และกลุ่ม V คือ P, As, Sb ซึ่งสารประกอบตัวอย่างในประเภทนี้คือ ZnGeP<sub>2</sub>, CdSiP<sub>2</sub>, ZnSnAs<sub>2</sub> เป็นต้น ประเภทที่ 4 เป็นโลหะผสมกึ่งตัวนำ (alloy) สารกึ่งตัวนำในประเภทนี้จะมีทั้งที่เป็นธาตุและสาร

ประกอบเกิดจากการนำธาตุในกลุ่มเดียวกันสองธาตุมาวางแทนที่กันให้มีสัดส่วนของอะตอมต่างกันก็จะได้สารกึ่งตัวนำเป็นจำนวนมากในสารแต่ละชนิด และมีสมบัติทางฟิสิกส์แตกต่างกัน ตัวอย่างโลหะผสมกึ่งตัวนำมีหลายชนิดดังนี้

1. ชนิดเป็นธาตุ ได้แก่  $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$
2. ชนิดเป็นสารประกอบเชิงคู่ ได้แก่  $\text{Ga}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{As}$ ,  $\text{CdS}_{(1-y)}\text{Te}_y$  เป็นต้น
3. ชนิดเป็นสารประกอบเชิงสาม ได้แก่  $\text{AgIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ ,  $\text{AgIn}_{(1-y)}\text{Ga}_y\text{Te}_{2(1-z)}\text{Se}_{2z}$

$\text{Cu}_{(1-x)}\text{Ag}_x\text{Ga}_{(1-y)}\text{In}_y\text{Se}_{2(1-z)}\text{Te}_{2z}$  เป็นต้น

จากการจำแนกชนิดของสารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างคล้ายเพชรตามข้างต้น สามารถแสดงความสัมพันธ์เป็นแผนภาพได้ดังนี้



รูปที่ 2.1 ความสัมพันธ์ระหว่างสารกึ่งตัวนำ  
โครงสร้างคล้ายเพชรในกลุ่มต่างๆ

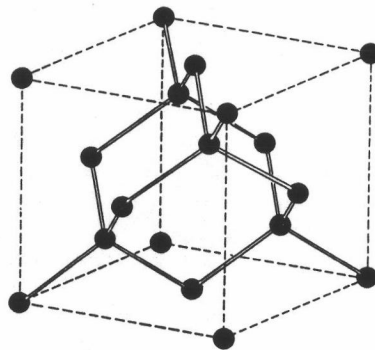
### โครงสร้างผลึกสารกึ่งตัวนำ

สารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างคล้ายเพชร อะตอมจะมีการจัดเรียงตัวกันแบบพันธะ เชิงสี่หน้า ซึ่งจากการจำแนกชนิดสารกึ่งตัวนำทั้งที่เป็นธาตุเดี่ยวและสารประกอบจึงได้โครงสร้างผลึก

ที่มีรูปร่างแตกต่างกันออกไปโดยจำแนกได้ดังนี้

### 1. โครงสร้างผลึกแบบเพชร (diamond structure)

โครงสร้างแบบเพชรนี้เกิดจากการนำโครงสร้างผลึกแบบกึ่งกลางผิวน้ำลูกบาศก์ (face-centered cubic lattice) 2 หน่วยเซลล์ มาวางเรียงซ้อนกันให้เหลื่อมกันเป็นระยะทาง  $1/4$  ตามแนวเส้นทะแยงมุมดังรูปที่ 2.2 อะตอมในแต่ละหน่วยเซลล์เป็นชนิดเดียวกันซึ่งในหนึ่งหน่วยเซลล์ของโครงสร้างผลึกแบบเพชรมีจำนวนอะตอมทั้งหมด 8 อะตอมอยู่ที่ตำแหน่ง  $0\ 0\ 0$ ,  $0\ 1/2\ 1/2$ ,  $1/2\ 0\ 1/2$ ,  $1/2\ 1/2\ 0$ ,  $1/4\ 1/4\ 1/4$ ,  $1/4\ 3/4\ 3/4$ ,  $3/4\ 1/4\ 3/4$ ,  $3/4\ 3/4\ 1/4$ . โดยที่อะตอมหนึ่งๆจะมีอะตอมข้างเคียงเป็นอะตอมชนิดเดียวกัน 4 ตัวจับกันในแต่ละแกนของพันธะเชิงสี่หน้าจึงให้แรงดึงเท่ากันหมดทุกทิศทาง โครงสร้างผลึกจึงมีสมมาตรมากที่สุดซึ่งสารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบนี้คือผลึกของธาตุในกลุ่ม IV ได้แก่ C, Si, Ge, Sn.



รูปที่ 2.2 โครงสร้างผลึกแบบเพชร

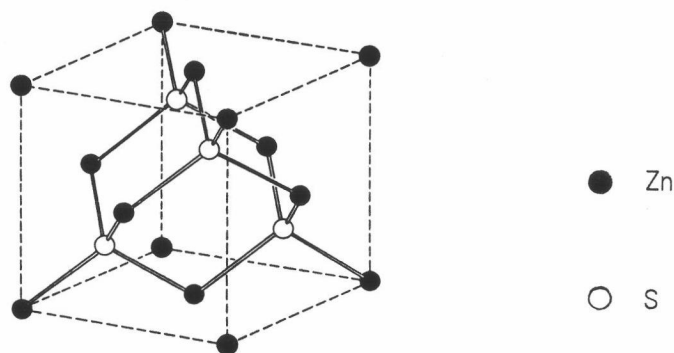
### 2. โครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ (zincblend structure)

โครงสร้างผลึกแบบนี้เกิดจากการนำโครงสร้างผลึกแบบกึ่งกลางผิวน้ำลูกบาศก์ ที่มีอะตอมต่างชนิดกันมาซ้อนกันในแบบเดียวกับโครงสร้างแบบเพชร ซึ่งผลึกที่มีโครงสร้างแบบนี้ได้แก่ผลึกกึ่งตัวนำของสารประกอบเชิงคู่ ในกลุ่ม II-VI และ III-V ดังนั้น ในหนึ่งหน่วยเซลล์ของโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์จะมีอะตอมอยู่สองชนิด แต่ละชนิดมี 4 อะตอม ตัวอย่างเช่น ZnS (ซิงค์ซัลไฟด์) ดังรูปที่ 2.3 มีตำแหน่งของอะตอมดังนี้

อะตอม Zn อยู่ที่  $0\ 0\ 0$ ,  $0\ 1/2\ 1/2$ ,  $1/2\ 0\ 1/2$ ,  $1/2\ 1/2\ 0$ .

อะตอม S อยู่ที่  $1/4\ 1/4\ 1/4$ ,  $1/4\ 3/4\ 3/4$ ,  $3/4\ 1/4\ 3/4$ ,  $3/4\ 3/4\ 1/4$ .

โดยที่อะตอมของ Zn จะมีอะตอมของ S จับอยู่ 4 อะตอม  
และอะตอมของ S จะมีอะตอมของ Zn จับอยู่ 4 อะตอม  
ดังนั้น โครงสร้างผลึกแบบนี้จึงมีสมมาตรน้อยกว่าโครงสร้างผลึกแบบเพชร



รูปที่ 2.3 โครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ของ (ZnS)

### 3. โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์ (chalcopyrite structure)

โครงสร้างแบบนี้เป็นโครงสร้างของผลึกสารประกอบเชิงสามทั้งในกลุ่ม I-III-V<sub>2</sub> และกลุ่ม II-IV-V<sub>2</sub> มีโครงสร้างเหมือนกับการนำหน่วยเซลล์ที่มีโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ 2 หน่วย เซลล์มาวางซ้อนกันตามแนวแกนผลึกซี (C-axis) ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ทำให้มีจำนวนอะตอมทั้งหมด 16 อะตอมต่อหนึ่งหน่วยเซลล์มีการจัดเรียงตัวของอะตอมทั้งสามชนิดดังเช่น คอปเปอร์อินเดียมไดซีลีไนด์ (CuInSe<sub>2</sub>) คือ

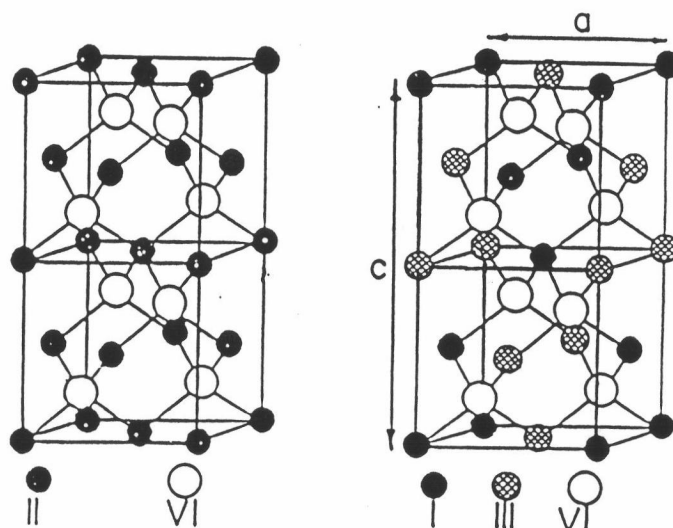
อะตอม Cu มี 4 อะตอมอยู่ที่ตำแหน่ง  $0\ 0\ 0$ ,  $1/2\ 0\ 1/4$ ,  $1/2\ 1/2\ 1/2$ ,  $0\ 1/2\ 3/4$

อะตอม In มี 4 อะตอมอยู่ที่ตำแหน่ง  $1/2\ 1/2\ 0$ ,  $0\ 1/2\ 1/4$ ,  $0\ 0\ 1/2$ ,  $1/2\ 0\ 3/4$

อะตอม Se มี 8 อะตอมอยู่ที่ตำแหน่ง  $3/4\ x\ 1/8$ ,  $1/4\ \bar{x}\ 1/8$ ,  $\bar{x}\ 1/4\ 3/8$ ,  $x\ 3/4\ 3/8$

$3/4\ \bar{x}\ 5/8$ ,  $1/4\ x\ 5/8$ ,  $x\ 1/4\ 7/8$ ,  $\bar{x}\ 3/4\ 7/8$

โดยที่  $x = 1/4 + u$ ,  $\bar{x} = 3/4 + u$ ;  $u$  เป็นค่าการกระจัดของแอนไอออน (anion displacement) เกิดจากการจับกันของอะตอม Se กับอะตอม Cu และ In แล้วได้ความยาวพันธะ (bond length) ทั้งสองคู่ไม่เท่ากันจึงส่งผลให้แรงดึงดูดระหว่างอะตอมในแกนตั้งฉากและแกนขนานกับแกนซี มีขนาดไม่เท่ากัน (tetragonal distortion) เป็นผลให้อัตราส่วนของความยาวแกนผลึกซีต่อแกนผลึกเอ (c/a) มีค่าไม่เท่ากับ 2



รูปที่ 2.4 เปรียบเทียบโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ กลุ่ม II-VI  
กับโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ กลุ่ม I-III-VI<sub>2</sub>

### โครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ [12]

แถบพลังงานของของแข็งคือความสัมพันธ์ระหว่างพลังงาน  $E$  กับเวกเตอร์คลื่น (wavevector)  $k$  อาจคำนวณได้จากสมการชเรอดิงเงอร์ (Schrodinger) โดยเป็นการคำนวณแบบประมาณของอิเล็กตรอนตัวเดียวซึ่งอาศัยทฤษฎีของบลอคและแบบจำลองของโคโรนิคและเพนนี่ จากความสัมพันธ์ระหว่าง  $E$  กับ  $k$  ที่  $k$  ค่าต่างๆจะเหมือนกันในโซนแรกของบริลลันโซน (1-st Brillouin Zone) ตามคุณสมบัติสมมาตรในผลึก ดังนั้น การเขียนความสัมพันธ์ระหว่าง  $E$  กับ  $k$  จึงอยู่ในโซนแรกเท่านั้น โดยโครงสร้างผลึกแบบเพชรและแบบซิงค์ซัลไฟด์ ดังในรูปที่ 2.5 สามารถแสดงจุดสมมาตรและเส้นสมมาตรที่สำคัญของแบบพลังงาน ดังนี้

$\Gamma$  หมายถึง จุดศูนย์กลางของโซน คือตำแหน่ง  $2\pi/a(0, 0, 0)$

$\Lambda$  หมายถึง แกนในทิศ  $\langle 111 \rangle$

$L$  หมายถึง จุดที่แกนในทิศ  $\langle 111 \rangle$  ตัดกับขอบของ 1-st Brillouin Zone

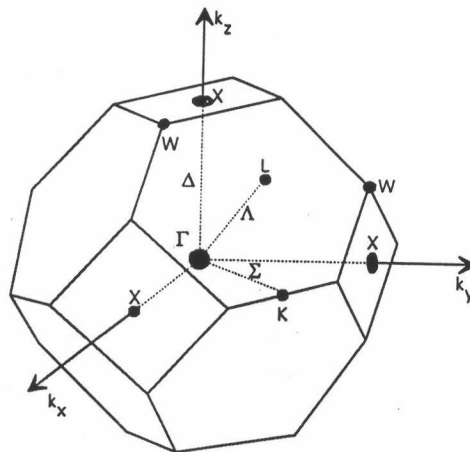
คือ  $2\pi/a(1/2, 1/2, 1/2)$

$\Delta$  หมายถึง แกนในทิศ  $\langle 100 \rangle$

X หมายถึง จุดที่แกนในทิศ  $\langle 100 \rangle$  ตัดกับขอบของ 1-st Brillouin Zone คือ  $2\pi/a(0, 0, 1)$

$\Sigma$  หมายถึง แกนในทิศ  $\langle 110 \rangle$

K หมายถึง จุดที่แกนในทิศ  $\langle 110 \rangle$  ตัดกับขอบของ 1-st Brillouin Zone คือ  $2\pi/a(3/4, 3/4, 0)$



รูปที่ 2.5 แสดง 1-st Brillouin Zone ของโครงสร้างผลึกแบบเพชร และแบบซิงค์ซัลไฟด์

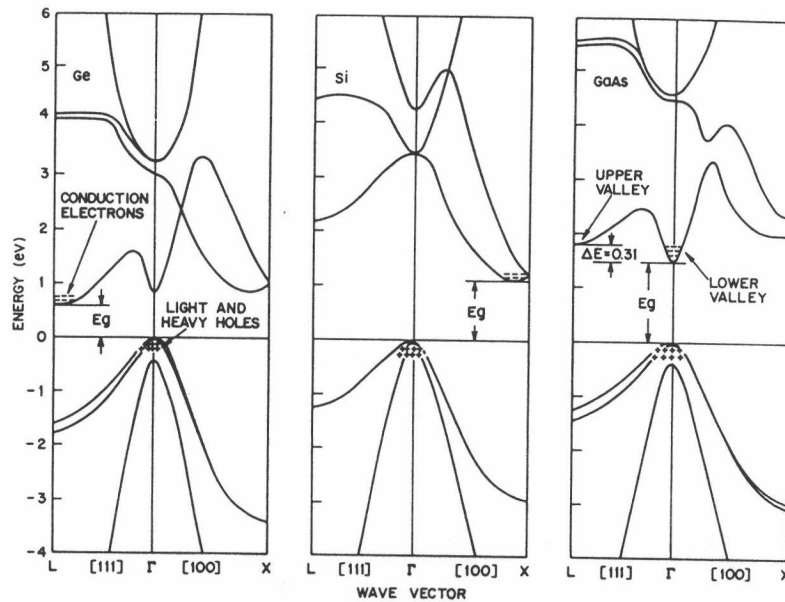
จากการคำนวณจริงโครงสร้างแถบพลังงานของผลึกต่างๆยังมีลักษณะที่แตกต่างกันไปตามชนิดของอะตอมในผลึก โครงสร้างผลึก ระยะห่างระหว่างอะตอม ดังนั้นโครงสร้างแถบพลังงานจึงแบ่งออกเป็นกลุ่มใหญ่ๆ ที่มีโครงสร้างแถบพลังงานคล้ายคลึงกันได้ตามลักษณะโครงสร้างผลึก

#### 1. โครงสร้างแถบพลังงานของโครงสร้างผลึกแบบเพชร

โครงสร้างแถบพลังงานแบบนี้จะมีจุดสูงสุดของแถบเวเลนซ์อยู่ไม่ตรงกับจุดต่ำสุดของแถบการนำ เราเรียกโครงสร้างแถบพลังงานแบบนี้ว่า แบบเฉียง เช่น Si มีจุดสูงสุดของแถบเวเลนซ์อยู่ที่จุด  $\Gamma$  และจุดต่ำสุดของแถบการนำอยู่ที่จุด X ของบริลลันโซน หรือ Ge มีจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์อยู่ที่จุด  $\Gamma$  และจุดต่ำสุดของแถบนำอยู่ที่จุด L ของบริลลันโซน ส่วนช่องว่างแถบพลังงานที่อุณหภูมิ 300 K มีขนาดเท่ากับ 1.12 และ 0.66 eV ตามลำดับ



นอกจากนี้ทั้ง Si และ Ge มีการแยกของแถบเวเลนซ์ เนื่องจากอันตรกิริยา ของ สปินกับออร์บิต (spin-orbit Interaction) เท่ากับ 0.044 และ 0.29 eV ตามลำดับ [13]



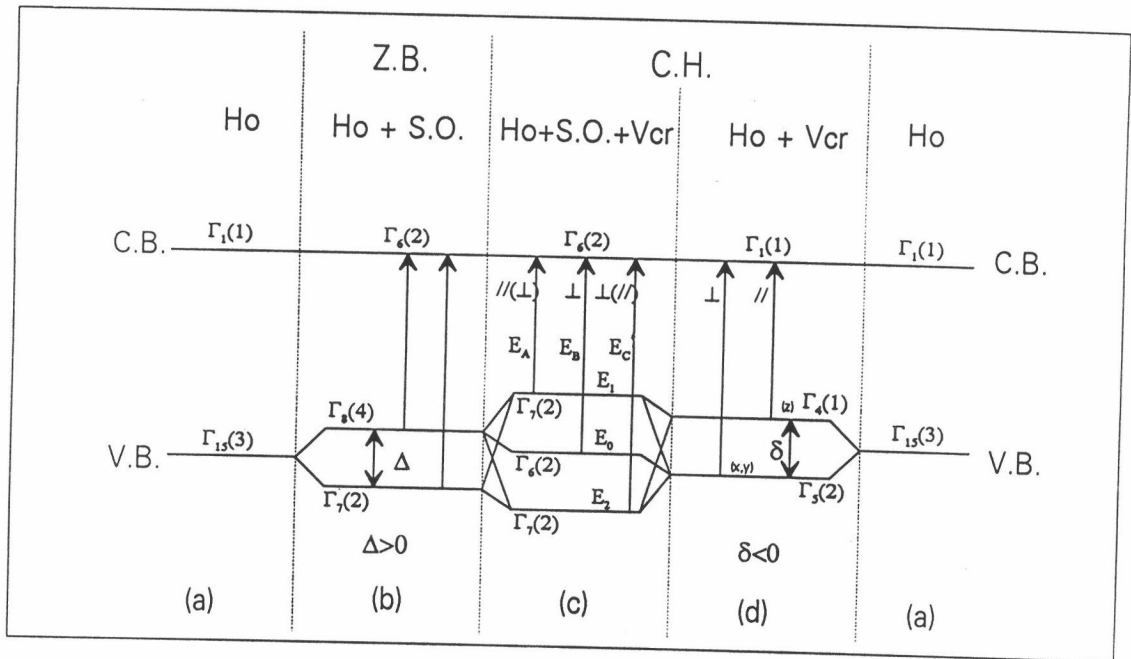
รูปที่ 2.6 โครงสร้างแถบพลังงานของ Ge , Si และ GaAs ในรีดิวซ์โซน

## 2. โครงสร้างแถบพลังงานของผลึกแบบซิงค์เบลนด์

โครงสร้างแถบพลังงานแบบนี้จะมีจุดสูงสุดของแถบเวเลนซ์และจุดต่ำสุดของแถบการนำอยู่ที่จุดเดียวกัน เราเรียกโครงสร้างแถบพลังงานแบบนี้ว่า แบบตรง เช่น โครงสร้าง แถบพลังงานของแกเลียมอาร์ซีไนด์ (GaAs) ที่มีจุดสูงสุดของแถบเวเลนซ์และจุดต่ำสุดของแถบการนำอยู่ที่จุด  $\Gamma$  ของบริลลันโซน มีขนาดช่องว่างแถบพลังงานเท่ากับ 1.424 eV ที่อุณหภูมิ 300 K และมีการแยกของแถบเวเลนซ์เนื่องจากอันตรกิริยาของสปินกับออร์บิตเท่ากับ 0.33 eV.

## 3. โครงสร้างแถบพลังงานของผลึกแบบซาลโคไฟไรท์

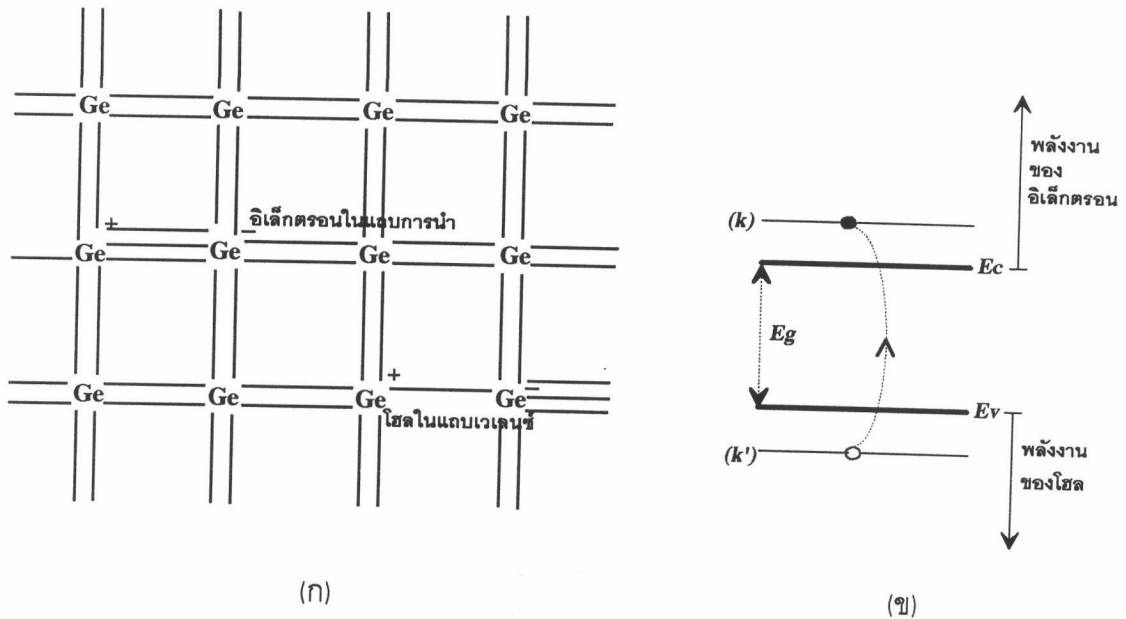
จากลักษณะโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ที่คล้ายคลึงกับโครงสร้างผลึก แบบซิงเบลนด์พบว่าโครงสร้างแถบพลังงานที่คล้ายคลึงกันคือมีโครงสร้างแถบพลังงาน เป็นแบบตรง และมีการแยกของแถบเวเลนซ์เนื่องจากอันตรกิริยาของสปินกับออร์บิต แต่ในผลึก แบบซาลโคไฟไรท์ประกอบไปด้วยอะตอมของธาตุ 3 ชนิด ทำให้เกิดอันตรกิริยาจากสนามของผลึกซึ่งไม่เป็นรูปลูกบาศก์ (non-cubic crystalline field) ขึ้นอีก ซึ่งผลรวมของอันตรกิริยา ทั้งสองแบบที่เกิดขึ้นภายในผลึกแบบซาลโคไฟไรท์นี้ทำให้แถบเวเลนซ์แยกออกเป็นสามระดับด้วยกันดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 แสดงการแยกของแถบเวเลนซ์ของผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ที่จุด  $\Gamma$

**อิเล็กตรอนอิสระและโฮล**

ปกติแล้วที่อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์ (zero absolute temperature) สารกึ่งตัวนำ คือ สารที่มีอิเล็กตรอนอยู่เต็มในแถบเวเลนซ์ ส่วนในแถบการนำซึ่งอยู่ถัดขึ้นไปจะว่างเปล่าโดยถูกคั่นอยู่ด้วยช่องว่างแถบพลังงาน ( $E_g$ ) ที่มีค่าไม่มาก (ประมาณ 1 eV) เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น สารกึ่งตัวนำจะได้รับพลังงานความร้อน ทำให้อิเล็กตรอนในแถบเวเลนซ์สามารถกระโดดข้ามช่องว่างแถบพลังงานขึ้นไปยังแถบการนำได้จึงมีอิเล็กตรอนอิสระเกิดขึ้นในแถบการนำ ส่วนตำแหน่งของอิเล็กตรอนในแถบเวเลนซ์จะเป็นสถานะว่างที่ประพฤติตัวเหมือนอนุภาคที่มีประจุบวกเคลื่อนที่ไปมาในแถบเวเลนซ์เรียกว่า โฮล เป็นเหตุให้สารกึ่งตัวนำมีพาหะนำประจุ (charge carrier) สองชนิด คือ โฮลในแถบเวเลนซ์และอิเล็กตรอนในแถบการนำ ดังรูปที่ 2.8(ข) และ 2.8(ก) เราสามารถมองปรากฏการณ์ดังกล่าวนี้ได้ในรูปแบบของโครงสร้างพันธะคือเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นพลังงานความร้อนจะไปทำให้พันธะโคเวเลนต์บางพันธะของอะตอมขาดลงอิเล็กตรอนที่ร่วมอยู่ในพันธะนั้นจะมีสภาพเป็นอิเล็กตรอนอิสระสามารถเคลื่อนที่ไปได้ทั่วผลึก การที่ขาดอิเล็กตรอนไปทำให้พันธะโคเวเลนต์นั้นเกิดช่องว่างขึ้น เรียกว่า โฮล ซึ่งอะตอมนั้นมีสภาพทางไฟฟ้าเหมือนประจุบวกจะดึงอิเล็กตรอนจากพันธะข้างเคียงมาเติมลงในช่องว่างนี้ ทำให้ช่องที่ว่างนี้สามารถเปลี่ยนตำแหน่งได้เปรียบเสมือน โฮลมีการเคลื่อนที่นั่นเอง



รูปที่ 2.8 การเกิดคู่ของอิเล็กตรอนอิสระและโฮล

ก) โดยอาศัยโครงสร้างพันธะ

ข) โดยอาศัยโครงสร้างแถบพลังงาน

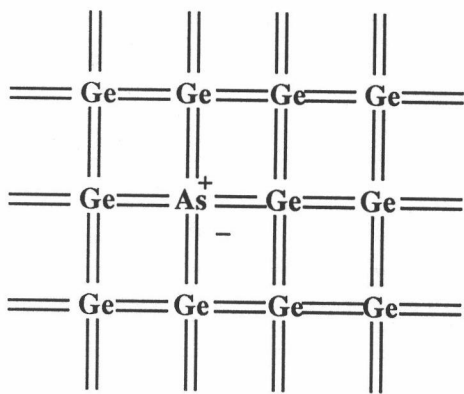
### การนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ

ในสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ (pure or intrinsic semiconductor) จำนวนอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในแถบการนำจะเท่ากับจำนวนโฮลในแถบเวเลนซ์ ซึ่งจะมีจำนวนมากน้อยอย่างไรขึ้นอยู่กับช่องว่างแถบพลังงานและอุณหภูมิ การโด๊ปซึ่งหมายถึงการเติมอะตอมของสิ่งเจือปน (impurity) ลงไปในผลึกสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์เป็นวิธีการที่จะทำให้อิเล็กตรอนอิสระและโฮลเพิ่มขึ้น พร้อมทั้งสามารถควบคุมได้ สารกึ่งตัวนำที่ถูกโด๊ปแล้วเรียกว่าสารกึ่งตัวนำเอ็กซทรินซิก (extrinsic semiconductor) การโด๊ปเป็นการควบคุมสมบัติทางไฟฟ้าได้วิธีหนึ่ง

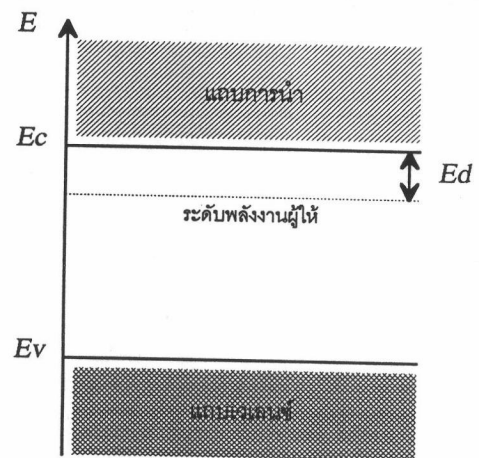
ในกรณีสารกึ่งตัวนำธาตุเดี่ยวกลุ่ม IV สิ่งเจือปนที่เติมเข้าไยยังคงมีการจับคู่กับอิเล็กตรอนของอะตอมข้างเคียงเพื่อให้คงไว้ซึ่งลักษณะของพันธะเชิงสี่หน้า แต่จะก่อให้เกิดการขาดหรือเกินของจำนวนอิเล็กตรอนเวเลนซ์ในบางพันธะ เช่น ถ้าสิ่งเจือปนที่เติมเข้าไปเป็นธาตุกลุ่ม V ทุกๆ พันธะของแต่ละอะตอมจะมีอิเล็กตรอนครบตามจำนวน แต่จะมีอิเล็กตรอนเหลืออีกหนึ่งตัวซึ่งเป็นอิเล็กตรอนประเภทร่อนเร่อยู่ทั่วไปภายในผลึก สิ่งเจือปนที่เติมลงไปนี้ เรียกว่า

สิ่งเจือปนผู้ให้ (donor impurity) ทุกๆอะตอมของสิ่งเจือปนที่เติมเข้าไปจะให้อิเล็กตรอนอิสระหนึ่งตัว ทำให้เกิดระดับพลังงานผู้ให้ (donor energy level)  $E_d$  ของสิ่งเจือปนขึ้น ดังรูปที่ 2.9 จำนวนอิเล็กตรอนมีมากกว่าโฮล กระแสไฟฟ้าส่วนใหญ่ที่เกิดขึ้นจึงเกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน เรียกสารกึ่งตัวนำแบบนี้ว่าสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) ในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นอิเล็กตรอนซึ่งมีจำนวนมากกว่า เรียกว่า พาหะข้างมาก (majority carrier) ส่วนโฮลซึ่งมีจำนวนน้อยกว่า เรียกว่า พาหะข้างน้อย (minority carrier)

สำหรับกรณีที่สิ่งเจือปนที่เติมเข้าไปเป็นธาตุกลุ่ม III บางพันธะจะมีอิเล็กตรอนอยู่เพียงตัวเดียว ทำให้ผลึกมีความต้องการอิเล็กตรอนมาเพิ่มในตำแหน่งที่ว่างในพันธะซึ่งขาดอิเล็กตรอนอยู่หนึ่งตัวหรือมีโฮลอยู่หนึ่งตัว สารกึ่งตัวนำที่ได้จะสามารถรับอิเล็กตรอนจากภายนอกได้อีกเพื่อให้จำนวนอิเล็กตรอนในพันธะมีครบจำนวน สิ่งเจือปนที่เติมให้นี้เรียกว่า สิ่งเจือปนผู้รับ (acceptor impurity) โครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำที่ได้จึงมีโฮลเกิดขึ้นทุกๆอะตอมของสิ่งเจือปนที่เติมเข้าไป ทำให้เกิดระดับพลังงานผู้รับ (acceptor energy level)  $E_a$  ดังนั้นจำนวนโฮลจึงมีมากกว่าอิเล็กตรอนอิสระ กระแสไฟฟ้าส่วนใหญ่จึงเกิดจากการเคลื่อนที่ของโฮล สารกึ่งตัวนำแบบนี้ถูกเรียกว่าสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type semiconductor) ในสารกึ่งตัวนำชนิดพีซึ่งมีโฮลจำนวนมากจะเป็นพาหะข้างมาก ส่วนอิเล็กตรอนซึ่งมีจำนวนน้อยกว่าเป็นพาหะข้างน้อย

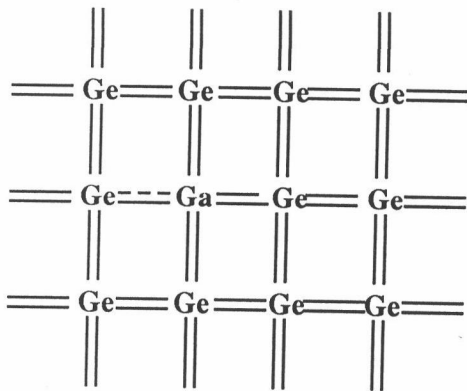


(ก)

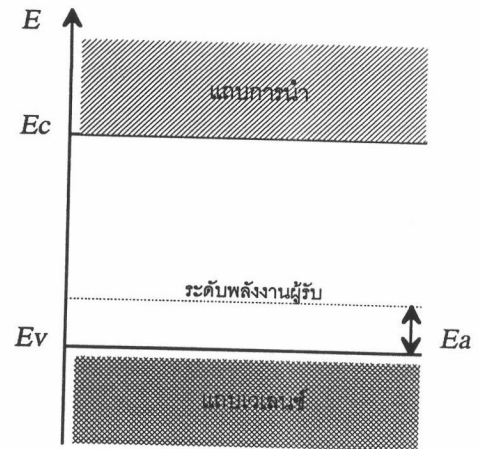


(ข)

รูปที่ 2.9 ก) โครงสร้างผลึก Ge มีอะตอมของสิ่งเจือปนกลุ่ม V แทรก  
ข) ระดับพลังงานของสิ่งเจือปนผู้ให้



(ก)



(ข)

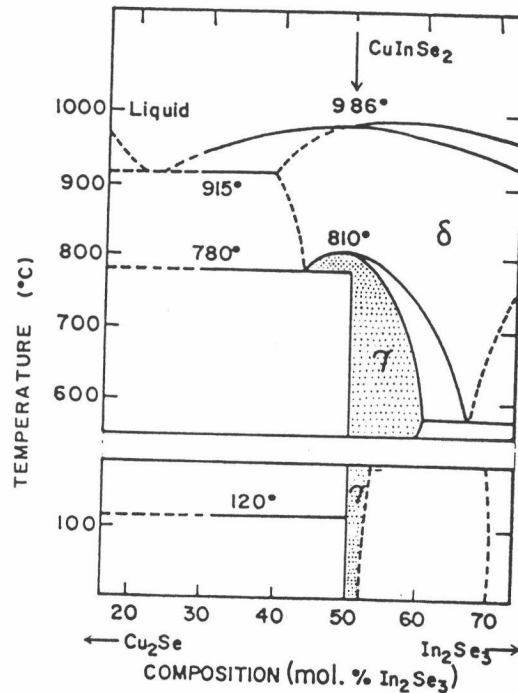
รูปที่ 2.10 ก) โครงผลึก Ge มีอะตอมของสิ่งเจือปนกลุ่ม III แทนกร  
 ข) ระดับพลังงานของสิ่งเจือปนผู้รับ

จะเห็นว่าในสารกึ่งตัวนำธาตุเดี่ยวเมื่อมีการโด๊ปจะมีสิ่งเจือปนชนิดผู้ให้หรือชนิดผู้รับเพียงอย่างใดอย่างหนึ่ง แต่สารกึ่งตัวนำที่เป็นสารประกอบการบกพร่อง (defect) ของผลึกจะทำหน้าที่คล้ายกับสิ่งเจือปนได้ทั้งชนิดผู้ให้และชนิดผู้รับ ดังนั้น สารกึ่งตัวนำที่เป็นสารประกอบจะแสดงชนิดของการนำไฟฟ้าแบบใดนั้นขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของพาหะข้างมาก (majority carrier concentration) ว่า จะเกิดจากข้อบกพร่องที่ทำหน้าที่คล้ายกับสิ่งเจือปนชนิดใด

#### แผนภาพเฟส (phase diagram)

สารประกอบกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  ส่วนใหญ่ได้จากการสังเคราะห์ขึ้นโดยตรง (direct synthesis) ระหว่างธาตุ Cu, In และ Se ด้วยสัดส่วนอะตอม 1:1:2 จากการศึกษาสารประกอบระหว่างธาตุทั้งสามในสัดส่วนต่างๆ พบว่า ที่สัดส่วนดังกล่าวหรือที่เรียกว่า ปริมาณสัมพันธ์ (stoichiometry) และสัดส่วนใกล้เคียงกัน (near-stoichiometry) สารประกอบนี้จะอยู่ในเฟสเดียวกัน

แผนภาพเฟสของสารประกอบ Cu - In - Se ได้ผ่านการศึกษาค้นคว้าละเอียดโดยอาศัยแผนภาพเฟสเชิงคู่เทียม [14] (pseudobinary phase diagram) ระหว่าง  $\text{Cu}_2\text{Se}$  กับ  $\text{In}_2\text{Se}_3$  ดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 แสดงแผนภาพเฟสเชิงคู่เทียมของสารประกอบ CuInSe<sub>2</sub>

ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 986°C สารประกอบ CuInSe<sub>2</sub> จะเปลี่ยนจากสภาวะหลอมเหลวเป็นของแข็งซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิกซิงค์เบลนด์ (δ-phase) โดยที่ Cu กับ In จะกระจายแบบสุ่ม (random) ในตำแหน่งซับแลตทิซของแคตไอออน (cation sublattice) ที่อุณหภูมิ 810°C โครงสร้างของสารจะเปลี่ยนจากคิวบิกซิงค์เบลนด์ไปเป็นเทอร์โกนอลซาลโคไฟไรท์ (γ-phase) โดยที่ Cu อยู่ที่ตำแหน่งซับแลตทิซ A และ In อยู่ที่ตำแหน่งซับแลตทิซ B จากการศึกษาสารประกอบ CuInSe<sub>2</sub> ของ Becker และ Wagner [14] โดยใช้วิธี DTA (differential thermal analysis) พบว่า มีการเปลี่ยนเฟสอีกที่อุณหภูมิ 790°C และ 665°C แต่โครงสร้างที่แท้จริงของสารประกอบในช่วงอุณหภูมินี้ยังไม่เป็นที่ยืนยัน สำหรับช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 665°C สารประกอบจะเปลี่ยนโครงสร้างเป็นแบบซาลโคไฟไรท์

### การปลูกผลึกสารกึ่งตัวนำ

ในงานวิจัยทั่วไปได้นิยมปลูกผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe<sub>2</sub> ด้วยวิธีไดเรกชันนัลฟรีซซิง (directional freezing) ปัญหาที่นักวิจัยต้องคำนึงถึงเป็นอย่างมากในการปลูกผลึกด้วยวิธีนี้

ที่สำคัญสรุปได้ดังนี้ [14,15,16]

1. มีรอยแยกขนาดเล็ก (microcracks) และขนาดใหญ่ (bulk cracks) รวมทั้งผลึกแฝด (twins) ซึ่งมักเกิดขึ้นเมื่อลดอุณหภูมิของเตาหลอมลงด้วยอัตราที่เร็วเกินไป
2. ความดันไอ (vapor pressure) ของ Se ที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิสูงกว่า  $217^{\circ}\text{C}$  รวมทั้งปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic reaction) ระหว่าง In ที่หลอมเหลวกับ Se ในสถานะแก๊ส ซึ่งจะทำให้เกิดความดันภายในหลอดแก้วควอทซ์ที่ใช้ปลูกผลึกเพิ่มขึ้นอย่างมาก ในช่วงอุณหภูมิ  $220^{\circ}\text{C} - 320^{\circ}\text{C}$  เป็นเหตุให้หลอดแตกในกรณีที่หลอมปิด (sealed) ไม่ดีพอหรือในกรณีบริเวณที่หลอมปิดนั้นเนื้อแก้วควอทซ์บางเกินไป
3. สารประกอบติดข้างหลอดแก้วควอทซ์ที่ใช้บรรจุ ทำให้หลอดแตกขณะที่ลดอุณหภูมิของเตาหลอมลง
4. ช่องว่าง (voids) มักเกิดขึ้นในเนื้อสารและบริเวณที่สัมผัสกับผิวด้านในของหลอดแก้วควอทซ์
5. สารประกอบที่ได้ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (inhomogeneities) ทั้งด้านองค์ประกอบ (composition) และชนิดการนำไฟฟ้า (conductivity type) ซึ่งในบางครั้งพบว่า แท่งผลึกที่ได้บางส่วนเป็นชนิดพี แต่บางส่วนเป็นชนิดเอ็น

จากปัญหาดังกล่าว Haupt และ Hess [17] ได้ตั้งสมมติฐานเพื่อจะอธิบายและแก้ไขปัญหาที่เกิดขึ้นดังนี้

1. ต้องคำนึงถึงชนิดและรูปทรงเรขาคณิตของภาชนะที่ใช้บรรจุสารในการปลูกผลึก จะเป็นแบบแอมโพล (ampoule) หรือบ้ำหลอม (crucible)
2. ลักษณะของสารตั้งต้นที่ใช้ในการปลูก อันได้แก่ ปริมาณและความบริสุทธิ์ของธาตุ
3. วิธีการปลูก

จากสมมติฐานดังกล่าว Haupt และ Hess ได้ทดลองปลูกผลึกตัวอย่างตามขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. หลอดที่บรรจุสารทำจากแก้วควอทซ์ ปลายหลอดเป็นรูปกรวย
2. ใช้ผลึกพหุพันธ์ (polycrystalline) เป็นสารตั้งต้น
3. อุณหภูมิที่ใช้หลอมสารจะต้องสูงกว่าจุดหลอมเหลวของสารตั้งต้นประมาณ

100°C และใช้เวลาในการหลอมเหลวอย่างน้อย 24 ชั่วโมง

4. ลดอุณหภูมิของเตาลงอย่างช้าๆ ด้วยอัตราที่เหมาะสมจนต่ำกว่าอุณหภูมิที่จะก่อให้เกิดการเปลี่ยนเฟส (phase transition temperature)

จากขั้นตอนดังกล่าวทำให้เขาทั้งสองปลูกผลึกตัวอย่างได้ผลเป็นที่น่าพอใจ โดยที่ในกรณีที่ผลึกตัวอย่างที่เตรียมได้ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน Haupt และ Hess แก้ไขโดยการเลือกใช้ผลึกพหุพันธ์เป็นสารตั้งต้น ส่วนในกรณีที่ผลึกตัวอย่างติดข้างหลอดและเกิดช่องว่างบริเวณผิวของผลึกตัวอย่างที่สัมผัสกับผิวของหลอดบรรจุสาร แก้ไขโดยก่อนนำหลอดแก้วควอทซ์มาใช้บรรจุสารจะต้องล้างให้สะอาดด้วยสารละลายเคมี (chemical solution) แล้วอบให้แห้งด้วยอุณหภูมิ 100°C และหลอมสารที่อุณหภูมิ 1100°C โดยใช้เวลาอย่างน้อย 24 ชั่วโมง ขณะที่หลอมเหลวจะต้องเขย่าหลอดบรรจุสารเป็นระยะๆ เพื่อช่วยให้สารหลอมเหลวเป็นเนื้อเดียวกันได้ดียิ่งขึ้น [14,15] หลังจากนั้นจึงค่อยๆลดอุณหภูมิให้ต่ำลง เงื่อนไขที่สำคัญที่สุดก็คือช่วงอุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนเฟสคือจะต้องให้อัตราเร็วในการลดอุณหภูมิอย่างเหมาะสม อย่างเช่น Tomlinson [15] ได้ทำการลดอุณหภูมิจาก 1080°C ลงถึง 1000°C อย่างรวดเร็ว จากอุณหภูมิ 1000°C ถึง 950°C ลดด้วยอัตรา 2°C/hr เพื่อป้องกันการเกิดช่องว่าง จาก 950°C ถึง 850°C ลดด้วยอัตรา 6°C/hr และในช่วง 850°C ลงถึง 810°C ลดลงด้วยอัตรา 2°C/hr เพื่อลดรอยแยกขนาดเล็กที่เกิดขึ้นในเนื้อสารใน ขณะที่สารประกอบ  $\text{CuInSe}_2$  เปลี่ยนเฟสที่อุณหภูมิ 810°C หลังจากนั้นจึงเพิ่มอัตราการลดอุณหภูมิเป็น 10°C/hr จนถึงอุณหภูมิ 300°C จึงยุติการลดอุณหภูมิ เพื่อป้องกันการแตกของหลอดแก้วควอทซ์และเกิดออกไซด์ Tomlinson ใช้หลอดแก้วควอทซ์สองชั้น

### การเปลี่ยนแปลงสมบัติในการนำไฟฟ้า

สารประกอบกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  ส่วนใหญ่ที่เตรียมได้จะเป็นชนิดพี ทั้งที่ไม่ได้เติมสิ่งเจือปน (undoped) ซึ่งอาจเกี่ยวข้องกับข้อบกพร่องที่เกิดขึ้นและรวมทั้งระดับพลังงานของสิ่งเจือปนที่อยู่ภายในช่องว่างแถบพลังงาน

สารประกอบกึ่งตัวนำในกลุ่ม I-III-V<sub>2</sub> ที่มีค่าช่องว่างแถบพลังงานน้อยกว่า 1.5 eV [4] ส่วนใหญ่สภาพนำไฟฟ้า (conductivity) สามารถเปลี่ยนจากชนิดเอ็นไปเป็นชนิดพีได้ (หรือในทางกลับกัน) ด้วยการแอนนิล (anneal) ในลักษณะต่างๆ [15,18] ซึ่งอาจเนื่องมาจากเกิดข้อบกพร่องขึ้นภายในผลึกในขณะที่แอนนิล



การปลูกผลึก  $\text{CuInSe}_2$  โดยการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนอะตอมไปจากปริมาณสัมพันธ์เล็กน้อย (small deviations from stoichiometry) จะทำให้เกิดการเปลี่ยนชนิดของการนำไฟฟ้าและจำนวนของพาหะอิสระ เช่น ถ้ามี Cu หรือ In มากเกินไปเล็กน้อยจะได้สารกึ่งตัวนำชนิด เอ็นและถ้ามี Se มากเกินไปเล็กน้อยจะได้สารชนิดพี หรือถ้าลด Se ลงเล็กน้อยจะได้ชนิดเอ็น [15,19,20] ชนิดและสภาพนำไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงได้ ยังไม่เป็นที่เข้าใจอย่างชัดเจน จากการศึกษาระดับพลังงานที่เกิดขึ้นภายในช่องว่างแถบพลังงานทั้งระดับพลังงานผู้ให้และระดับพลังงานผู้รับของผลึกตัวอย่างที่ไม่ได้รับการเติมสิ่งเจือปนอื่นใด นอกจากการปรับสัดส่วนของธาตุทั้งสามจากสัดส่วนปริมาณสัมพันธ์เล็กน้อย รวมทั้งการแอนนิลที่สภาวะต่างๆกันพอจะสรุปได้ว่า ชนิดและสภาพนำไฟฟ้าที่ได้นี้เกิดขึ้นจากข้อบกพร่องที่เกิดขึ้นเองภายในผลึก (intrinsic defect) ซึ่งเรียกว่าข้อบกพร่องทางเคมี (chemical defects) ซึ่งมักจะเกิดขึ้นกับผลึกของสารประกอบเคมีทั่วไป สำหรับในกรณีผลึก  $\text{CuInSe}_2$  ชนิดและโอกาสของการเกิดข้อบกพร่องที่เป็นไปได้ของผลึกนี้สามารถอธิบายได้โดยอาศัยทฤษฎีพลังงานยึดเหนี่ยวของอะตอมในผลึกชนิดนี้ ซึ่งมีแบบจำลองพันธะไอออนิก - โคเวเลนต์ (ionic-covalent bonding model) [3] อธิบายถึงพลังงานยึดเหนี่ยวและโครงสร้างผลึกที่ได้และสามารถนำไปสู่การคำนวณหาค่าพลังงานของการเกิดความบกพร่องแบบต่างๆได้ ลักษณะที่เป็นไปได้ของข้อบกพร่องจากแบบจำลองนี้มี 4 รูปแบบคือ

1. เซลล์แทรก (interstitial cell) เป็นข้อบกพร่องที่เกิดจากการที่อะตอมหรือไอออนชนิดใดชนิดหนึ่งไปปรากฏในตำแหน่งซึ่งปกติไม่เป็นตำแหน่งของอะตอมในโครงผลึกชนิดนี้ หรือนัยหนึ่งก็คือตำแหน่งที่อยู่ระหว่างตำแหน่งปกติของอะตอมในโครงผลึก ลักษณะของอินเตอร์สติเชียลจึงมีได้ 3 ชนิด คือ Cu, In และ Se ซึ่งหมายถึงการที่ Cu, In และ Se ไปปรากฏที่ตำแหน่งดังกล่าวข้างต้น

2. เวแคนซี (vacancy) หมายถึงการเกิดที่ว่างในตำแหน่งแลตทิซซึ่งปกติมีอะตอมอยู่ ลักษณะของข้อบกพร่องแบบนี้จึงมีได้ 3 ชนิดเช่นเดียวกัน คือ  $V_{\text{Cu}}$ ,  $V_{\text{In}}$  และ  $V_{\text{Se}}$  ซึ่งหมายถึงการเกิดที่ว่างขึ้นในตำแหน่งของ Cu, In และ Se ตามลำดับ

3. ความไม่เป็นระเบียบในแคตไอออนซับแลตทิซ (antisite disorder in cation sublattice) หมายความว่า ในสารที่มีโครงสร้างเป็นแบบซาลโคไฟไรท์ที่มีธาตุที่เป็นแคตไอออนอยู่ 2 ชนิดอยู่ที่ซับแลตทิซ A และ B ลักษณะของข้อบกพร่องแบบนี้มีได้ 2 รูปแบบคือ  $\text{Cu}_{\text{In}}$ ,  $\text{In}_{\text{Cu}}$  ซึ่งหมายถึงการที่ Cu ไปอยู่ที่ตำแหน่งซับแลตทิซของ In และ In ไปอยู่ที่ตำแหน่งซับแลตทิซของ Cu ตามลำดับ

4. ความไม่เป็นระเบียบของแคตไอออนกับแอนไอออน (cation - anion disorder) หมายถึง ในตำแหน่งแลตทิซของแคตไอออนอะตอมของธาตุที่เป็นแอนไอออนไปปรากฏอยู่ ณ ตำแหน่งนั้นหรือทางกลับกัน มีได้ทั้งหมด 4 ชนิด คือ  $Se_{Cu}$ ,  $Se_{In}$ ,  $In_{Se}$ ,  $Cu_{Se}$  ซึ่งหมายถึงการที่ Se ไปอยู่ที่ตำแหน่งแลตทิซของ In, Cu และการที่ In, Cu ไปอยู่ที่ตำแหน่งแลตทิซของ Se ตามลำดับ

#### การทดลองและผลการทดลอง

ในงานวิจัยครั้งนี้ได้ปลูกผลึกกึ่งตัวนำ  $CuInSe_2$  ตามแบบไดเรกชันัลฟรีซซิงโดยเลือกใช้วิธีของบริดจ์แมน-สไตบาร์เกอร์แบบแวนอน ผลึกกึ่งตัวนำที่ปลูกขึ้นนี้ได้ปลูกจากการเติม Se และการโดป GaAs ลงไปในสารตั้งต้น เช่น Cu, In และ Se ตามสัดส่วนที่คำนวณได้ พร้อมทั้งพัฒนาระบบควบคุมการทำงานของเตาหลอมให้ทำงานชัดเจนและแน่นอนยิ่งขึ้น นำผลึกกึ่งตัวนำที่ปลูกได้ไปตรวจสอบระนาบพื้นผิวหน้าเปิด (free surface) และศึกษาโครงสร้างผลึกต่อไป

#### การปลูกผลึก

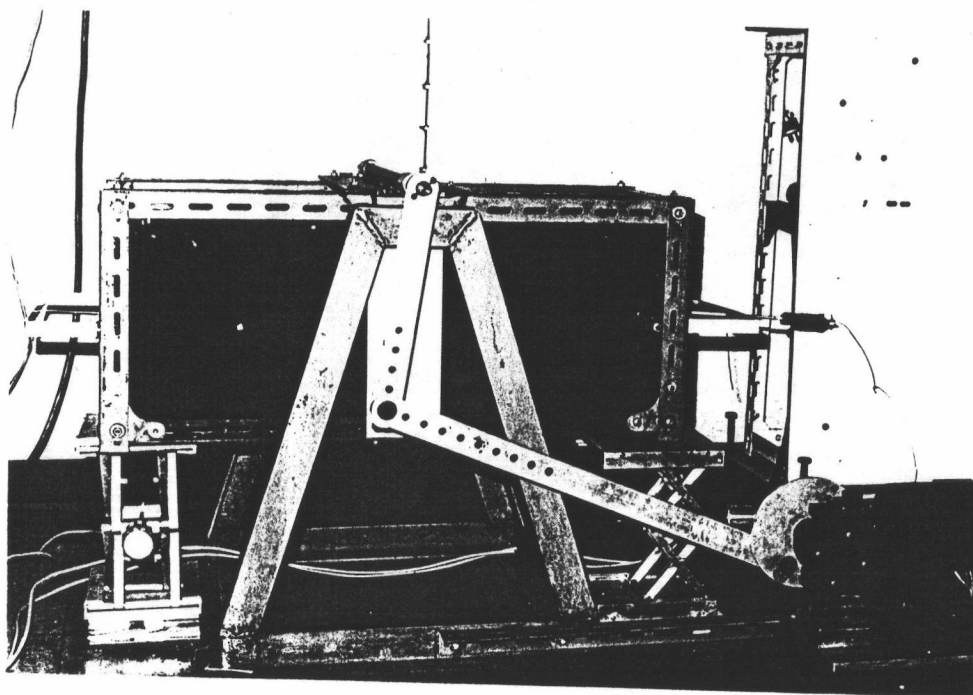
ผลึกกึ่งตัวนำ  $CuInSe_2$  ปลูกขึ้นจากสัดส่วนปริมาณสัมพัทธ์โดยการเติมธาตุที่เป็นส่วนประกอบตั้งต้น คือ Se และโดปด้วยสารประกอบ GaAs จุดประสงค์ของการปรับสัดส่วนและการเติมสิ่งเจือปนนี้ก็เพื่อให้ได้ผลึกกึ่งตัวนำที่มีชนิดการนำไฟฟ้าเป็นชนิดพี จากข้อสรุปของ Groenink และ Janse [42] ที่กล่าวไว้ว่า ถ้ามีการเติมธาตุที่เป็นแอนไอออนจากสัดส่วนอะตอมปกติจะทำให้เกิดข้อบกพร่องชนิดแอนไอออนเซลล์แทรก ข้อบกพร่องชนิดนี้มีสมบัติคล้ายสิ่งเจือปนผู้รับ ผลึกสารที่ได้ควรเป็นชนิดพี การเติม GaAs ซึ่งมีธาตุกลุ่ม III และกลุ่ม V ลงไป ธาตุกลุ่ม V ควรจะไปแทนที่ตำแหน่งของธาตุกลุ่ม VI ซึ่งจะขาดอิเล็กตรอนไป 1 ตัว ผลึกที่ได้ควรเป็นชนิดพี

#### อุปกรณ์ที่ใช้ในการปลูกผลึก

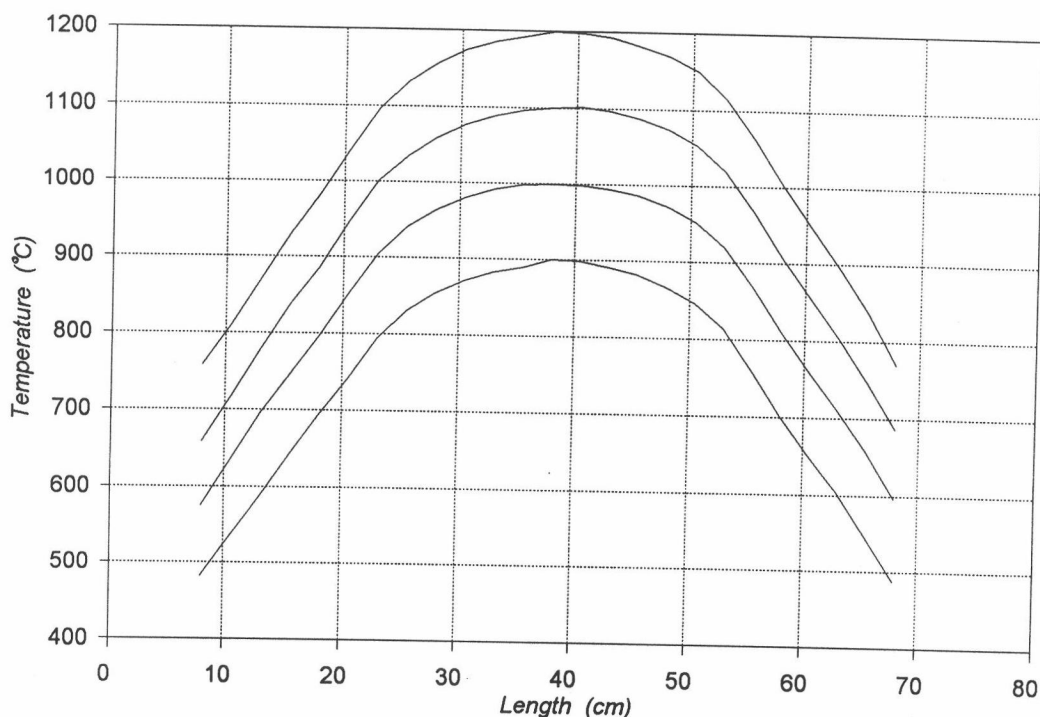
##### เตาหลอมสาร

เตาที่ใช้ในการปลูกผลึกสารกึ่งตัวนำ  $CuInSe_2$  ครั้งนี้เป็นเตาโซนเดี่ยวชนิดท่อ (single zone tube furnace) ซึ่งสร้างขึ้นเองที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประกอบด้วยท่อเซรามิกขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 51 mm ยาว 76 cm และหนาประมาณ 3 mm พื้นด้านนอกของท่อด้วยลวดความร้อนแคนดัล (kantal wire) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1.2 mm และความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะ 1.26  $\Omega$ /m ความต้านทานไฟฟ้าทั้งหมดของเตาประมาณ 31  $\Omega$  ท่อเซรามิกนี้บรรจุอยู่ในกล่องอลูมิเนียมขนาด 31x31x76 cm<sup>3</sup> โดยมีใยเซรามิก (ceramic fiber) เป็นฉนวนความร้อนบรรจุในช่องว่างระหว่างท่อกับผนังกล่องอลูมิเนียม ด้านหัวและด้านท้ายของกล่องอลูมิเนียมใช้แผ่นแอสเบสทอส (asbestos) ที่เจาะรูตรงกลางขนาดให้พอดีสำหรับตรึงปลายท่อเซรามิกทั้งสองด้าน ติดเพลาลูกกลิ้งบริเวณตรงกลางของฝากล่องเตาหลอมด้านบน วางปลายทั้งสองข้างของเพลาลูกกลิ้งกับร่องที่ติดอยู่ปลายเสาเหล็กตรึงค้ำทั้งสองข้างโดยให้เตาสามารถเอียงตัวเป็นมุมกับแนวนอนไม่เกิน 20 องศา ขึ้นลงได้อย่างอิสระ ยึดปลายด้านหนึ่งของเพลาลูกกลิ้งอย่างแน่นกับระบบกลไกของคานที่เชื่อมต่อกับมอเตอร์ ดังรูปที่ 2.12 โดยเตาที่สร้างนี้ให้ลักษณะโปรไฟล์ของอุณหภูมิภายในเตาดังแสดงในรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.12 ภาพถ่ายเตาหลอมซึ่งประกอบด้วยกลไกที่ทำให้เตาสามารถเอียงตัวขึ้นลงได้โดยอาศัยมอเตอร์เป็นเครื่องขับเคลื่อน



รูปที่ 2.13 แสดงโปรไฟล์ของอุณหภูมิภายในเตาหลอมโดยตั้งอุณหภูมิ  
ในกลางเตาให้เป็น 1200°C , 1100°C , 1000°C และ 900°C

### ระบบควบคุมการทำงานของเตาหลอมสาร

เตาหลอมสารนี้ใช้กับระบบไฟฟ้า 220 - 240 V ลวดความร้อนแคนดัลมีความต้านทานไฟฟ้าต่ำ เพื่อป้องกันไม่ให้กระแสไฟฟ้าที่ผ่านลวดมีค่ามากเกินไปจนลวดขาด พร้อมทั้งให้ความต่างศักย์ที่ตกคร่อมลวดในเตามีค่าเปลี่ยนแปลงได้ตามความต้องการจะต้องมีระบบควบคุมที่ดีและทำงานแม่นยำในการจ่ายกระแสไฟฟ้า ระบบจะต้องสามารถควบคุมและรักษาอุณหภูมิภายในเตาหลอมให้เป็นไปตามต้องการได้

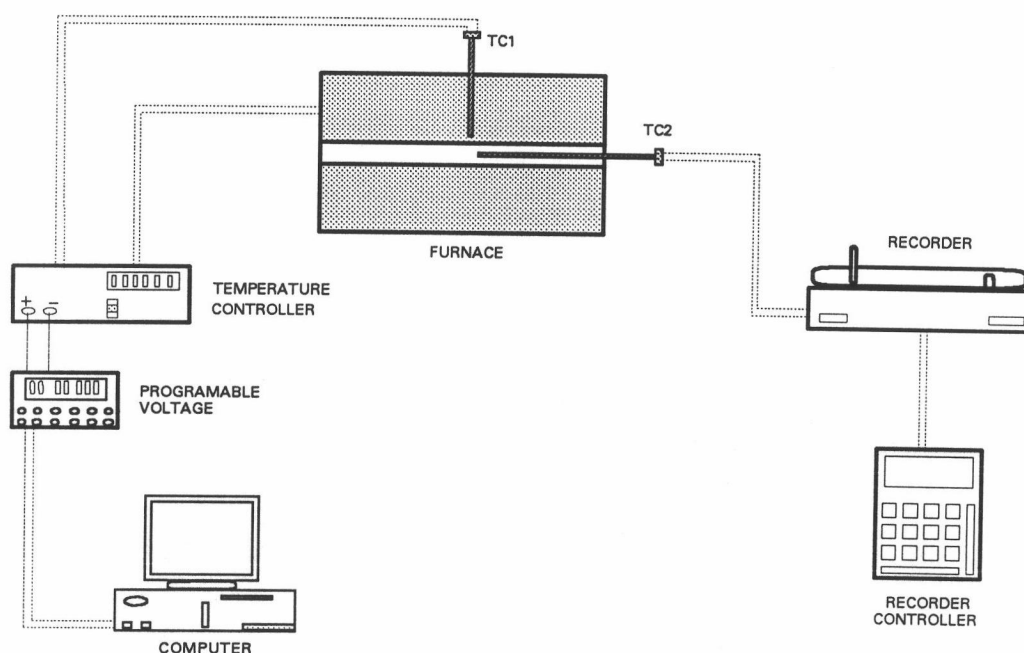
ในงานวิจัยครั้งนี้ ได้พัฒนาระบบควบคุมการทำงานของเตาหลอม (ควบคุมอุณหภูมิของเตา) จากระบบเดิมที่ใช้วงจรไฟฟ้ากึ่งกลศาสตร์เพื่อเพิ่มหรือลดอุณหภูมิให้แก่เตาหลอม โดยหันมาใช้เครื่องโปรแกรมแรงดันในรูปแบบของไมโครคอนโทรลเลอร์เป็นการทดแทน ทั้งนี้ก็เพื่อความสะดวกในการควบคุมทั้งช่วยให้การทำงานของเตามีประสิทธิภาพและแน่นอนขึ้นกว่าเดิม

ระบบที่ใช้ในการปลูกผลึกกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  ครั้งนี้ดังแสดงในรูปที่ 2.14 ประกอบด้วย

1. เตาหลอมสาร (furnace)
2. เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller)
3. เครื่องโปรแกรมแรงดันไฟฟ้า (programable voltage)
4. คอมพิวเตอร์ (computer)
5. เครื่องบันทึก (recorder)
6. เครื่องควบคุมการทำงานของเครื่องบันทึก (recorder controller)
7. TC1 เป็นเทอร์โมคัปเปิลชนิด นิเกน - โครเมียม กับ นิเกน - อลูมินัม (Nickel - Chromium Vs. Nickel - Aluminum) หรือเรียกว่าเทอร์โมคัปเปิลชนิด K
8. TC2 เป็นเทอร์โมคัปเปิลชนิด แพลทตินัม กับ แพลทตินัม - โรเดียม 13% (Platinum Vs. Platinum - 13% Rhodium) หรือเรียกว่า เทอร์โมคัปเปิลชนิด R อาจใช้ เทอร์โมคัปเปิลชนิดแพลทตินัม กับ แพลทตินัม - โรเดียม 10% (Platinum Vs. Platinum - 10% Rhodium) ทดแทนก็ได้เรียกเทอร์โมคัปเปิลชนิดนี้ว่าเทอร์โมคัปเปิลชนิด S
9. มอเตอร์ (motor)

การทำงานของระบบควบคุมเตาหลอมนี้มีขั้นตอนและเชื่อมโยงกัน กล่าวคือการเพิ่มหรือ ลดอุณหภูมิของเตาหลอมจะควบคุมเครื่องควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller) ซึ่งจะทำหน้าที่จ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับเตาหลอมโดยตรง การเปลี่ยนแปลงกระแสไฟฟ้าในเครื่องควบคุมอุณหภูมินี้จะเป็นไปตามข้อมูลในหน่วยความจำของเครื่องโปรแกรมแรงดันไฟฟ้า (programable voltage) ที่ตั้งไว้ทุกประการ ซึ่งจะทำงานตามทุกๆขั้นตอนตลอดการใช้งาน พร้อมกันนั้น เครื่องโปรแกรมแรงดันจะส่งข้อมูลเดียวกันนี้ไปยังคอมพิวเตอร์ ผลที่แสดงออกบนจอภาพของเครื่องคอมพิวเตอร์จะแสดงถึงการทำงานของเครื่องโปรแกรมว่าทำงานตามที่ตั้งไว้หรือไม่ เทอร์โมคัปเปิล TC1 ที่สอดเข้าไปตรงกลางด้านข้างของเตาจะทำหน้าที่อ่านค่าอุณหภูมิ ณ บริเวณ กลางเตาชั้นนอกท่อเซรามิกแล้วรายงานไปยังเครื่องควบคุมอุณหภูมิ ส่วนเทอร์โมคัปเปิล TC2 ที่สอดเข้าไปตรงกลางเตาทางด้านปลายของท่อเซรามิกจะวัดค่าอุณหภูมิ ณ บริเวณกลาง เตาชั้นในของท่อแล้วรายงานผลไปยังเครื่องบันทึก (recorder) การแปลค่าแรงดันไฟฟ้าจาก แผนกราฟของจุดบนกระดาษบันทึกโดยอาศัยตารางการเปลี่ยนค่าแรงดันไฟฟ้าเป็นอุณหภูมิก็สามารถรู้ค่าอุณหภูมิข้างในเตาได้ เครื่องควบคุมการทำงานของเครื่องบันทึกจะช่วยให้เครื่อง บันทึกทำงานเป็นจังหวะ

เพื่อให้ได้แผนกราฟที่บันทึกออกมาอยู่ในขนาดที่พอเหมาะ มอเตอร์จะเป็นเครื่องช่วยขับเคลื่อนให้เตาเอียงตัวขึ้นลงได้



รูปที่ 2.14 แสดงระบบที่ใช้ในการปลูกผลึกสารกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$

### การเตรียมหลอดแก้วควอทซ์เพื่อบรรจุสาร

ความสะอาดคือความจำเป็นอย่างยิ่งสำหรับภาชนะที่ใช้บรรจุสารในการปลูกผลึก นำหลอดแก้วควอทซ์ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางด้านในประมาณ 10 mm ความยาวประมาณ 25 cm มาทำความสะอาดโดยล้างด้วยอะซิโตน (acetone) และเมทานอล (methanol) ตามลำดับ ต่อจากนั้นล้างด้วยน้ำดีไอออไนซ์ (deionized water) หลายๆ ครั้งจนกระทั่งแน่ใจว่าสะอาดพอ เป่าแห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน (nitrogen gas) และเป่าร้อน หลังจากนั้นนำเข้าตู้อบเพื่อให้แห้งแล้วจึงนำไปปิดผนึกปลายหลอดด้านหนึ่งด้วยเครื่องเชื่อมแก๊สออกซิเจน - อะเซทิลีนให้เป็นรูปกรวยประมาณ 30 องศา จากนั้นทำคอคอดให้ห่างจากปลายปิดประมาณ 11 cm เพื่อให้ง่ายต่อการหลอมปิด (seal) เนื้อแก้วควอทซ์ตรงบริเวณคอคอดควรจะหนาพอสมควรเพื่อหลีกเลี่ยงการร้าวของหลอด

ในขณะที่หลอมปิดและยังทำให้หลอมมีความแข็งแรงทนต่อความดันไอของ Se ในขณะที่หลอมสารตัวอย่าง ควรเลือกใช้หลอมแก้วควอทซ์ที่มีความหนาพอและทนต่อความร้อนสูงอีกด้วย

นำหลอมแก้วควอทซ์ที่หลอมปิดปลายและทำคอคอดแล้วมาทำความสะอาดอีกครั้งหนึ่งเพื่อขจัดสิ่งเจือปนเบื้องต้นที่อาจเกิดขึ้นในผลึกกึ่งตัวนำที่ได้ ถ้าหลอมแก้วควอทซ์ไม่สะอาดพอผลึกกึ่งตัวนำที่ได้จะเกาะติดกับผนังหลอมซึ่งจะทำให้หลอมแก้วควอทซ์แตกได้ในขณะที่ผลึกเย็นตัวลง การทำความสะอาดหลอมแก้วควอทซ์ได้ปฏิบัติตามขั้นตอน ดังนี้

1. ล้างหลอมแก้วควอทซ์ด้วยน้ำดีไอออไนซ์เพื่อขจัดฝุ่นละอองสิ่งสกปรกออกให้หมด
  2. เติมหะซีโตนลงไปจนเต็มหลอมแล้วแช่ทิ้งไว้ 5 - 10 นาที รินออกเล็กน้อยแล้วเขย่าหลอมสักครู่จึงค่อยๆรินเอาอะซีโตนออกอีกเล็กน้อย แล้วเติมเมทานอลลงไปแทนที่จนมีปริมาตร เท่าเดิม เขย่าหลอมแล้วรินเอาอะซีโตนที่เจือจางออกเล็กน้อยแล้วเติมเมทานอลเข้าไปแทนที่ ทำซ้ำแบบเดิมประมาณ 10 ครั้ง จะทำให้อะซีโตนเจือจางลงเรื่อยๆ แล้วจึงรินทิ้งให้หมด
  3. เติมกรด อะควา - รีเจีย (Aqua - Regia ,  $\text{HCl} + \text{HNO}_3$  ด้วยอัตราส่วน 3:1 โดยปริมาตร) เจือจาง (65%) เข้าไปจนเต็มหลอมทิ้งไว้ประมาณ 1 วัน หรือ อะควา - รีเจียเข้มข้นเข้าไปจนเต็มหลอมทิ้งไว้ประมาณ 10 นาที รินออกเล็กน้อยแล้วเขย่าหลอมสักครู่รินออกเล็กน้อย เติมน้ำดีไอออไนซ์เข้าไปแทนที่จนมีปริมาตรเท่าเดิม ทำซ้ำแบบเดิมประมาณ 10 ครั้งจึงรินทิ้ง
  4. เติมสารละลายกรดของ  $\text{HF} + \text{HNO}_3$  (Hydrofluoric acid 48% + Nitric acid 65% ด้วยอัตรา 1:1 โดยปริมาตร) เจือจาง (ความเข้มข้นประมาณ 50%) ลงไปจนเต็มหลอม ทิ้งไว้ประมาณ 5 นาที รินออกเล็กน้อยแล้วเขย่าหลอมสักครู่รินออกเล็กน้อย เติมน้ำดีไอออไนซ์เข้าไปแทนที่จนมีปริมาตรเท่าเดิม ทำซ้ำแบบเดิมประมาณ 10 ครั้ง จนเชื่อว่ากรดเจือจางแล้วจึงรินทิ้ง ตามด้วยการล้างด้วยน้ำดีไอออไนซ์หลายๆครั้งจนแน่ใจว่าไม่มีกรดหลงเหลืออยู่
- ข้อควรระวัง สารละลายกรด  $\text{HF} + \text{HNO}_3$  ก็คือกรดกัดแก้วนั่นเอง ดังนั้นเวลาทำการผสมกรดทั้งสองชนิดเข้ากันควรใช้ภาชนะที่ทำด้วยพลาสติกเป็นภาชนะบรรจุ
5. เป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจนหรือนำไปอบแห้งด้วยตู้อบอุณหภูมิประมาณ  $70^\circ\text{C}$  เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง
  6. หุ้มหลอมแก้วควอทซ์ด้วยอลูมิเนียมฟอยล์ (aluminum foil) เพื่อป้องกันฝุ่นละอองก่อนที่จะบรรจุธาตุลงไป

ข้อควรระวัง สารเคมีที่นำมาใช้ในการล้างหลอดนี้เป็นอันตราย ผู้ใช้ต้องสวมถุงมือ และหน้ากากป้องกันไอพิษ อากาศในสถานที่ๆ ทำการล้างหลอดควรถ่ายเทได้สะดวก สถานที่ๆ เหมาะก็คือในตู้ดูดควัน (fume hood)

### การชั่งและบรรจุธาตุลงในหลอดแก้วควอทซ์

นำธาตุ Cu , In , Se และสารประกอบ GaAs ที่มีความบริสุทธิ์ สูงมาชั่งให้ได้น้ำหนัก ตามที่ได้คำนวณไว้ด้วยเครื่องชั่งไฟฟ้าที่อ่านค่าได้ละเอียดถึงทศนิยม 4 ตำแหน่งของกรัม ควรบรรจุซีลีเนียมลงในหลอดก่อนแล้วจึงตามด้วยอินเดียมและทองแดงตามลำดับ ทั้งนี้เพื่อให้ อินเดียมและซีลีเนียมอยู่ห่างจากคอคอด เพราะซีลีเนียมมีจุดเดือดต่ำจะระเหยได้ง่าย เมื่อได้รับความร้อนขณะหลอมปิดคอคอดด้วยไฟจากเครื่องเชื่อมแก๊สออกซิเจน - อะเซทิลีน รายละเอียด และสมบัติของธาตุที่จัดหามาเพื่อปลูกผลึกสารกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  จำนวน 25 กรัมตามปริมาณ สัมพันธ์ และปริมาตรธาตุ Se พร้อมด้วยสารประกอบ GaAs ที่ใช้เติมและโด๊ปในปริมาณ 0.3 at.% ของ  $\text{CuInSe}_2$  ดังแสดงในตารางที่ 2.1 และ 2.2 ตามลำดับ

ธาตุ	ความบริสุทธิ์ (%)	น้ำหนักอะตอม	น้ำหนักธาตุ (g)	จุดหลอมเหลว ( $^{\circ}\text{C}$ )	จุดเดือด ( $^{\circ}\text{C}$ )	ลักษณะของธาตุ
Cu	99.9999	63.546	4.7241	1083	2567	เป็นก้อนโลหะแข็ง เหนียว เป็นมันวาว สีเหลืองแดง
In	99.9999	114.820	8.5359	156.4	2050	เป็นก้อนโลหะอ่อน เหนียว สีบรอนซ์
Se	99.9999	78.960	11.7400	217	688	เป็นก้อนเล็ก ๆ เปราะ สีเทาดำ

ตารางที่ 2.1 แสดงน้ำหนักของธาตุต่างๆที่คำนวณได้และพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับการหลอมผลึก  $\text{CuInSe}_2$

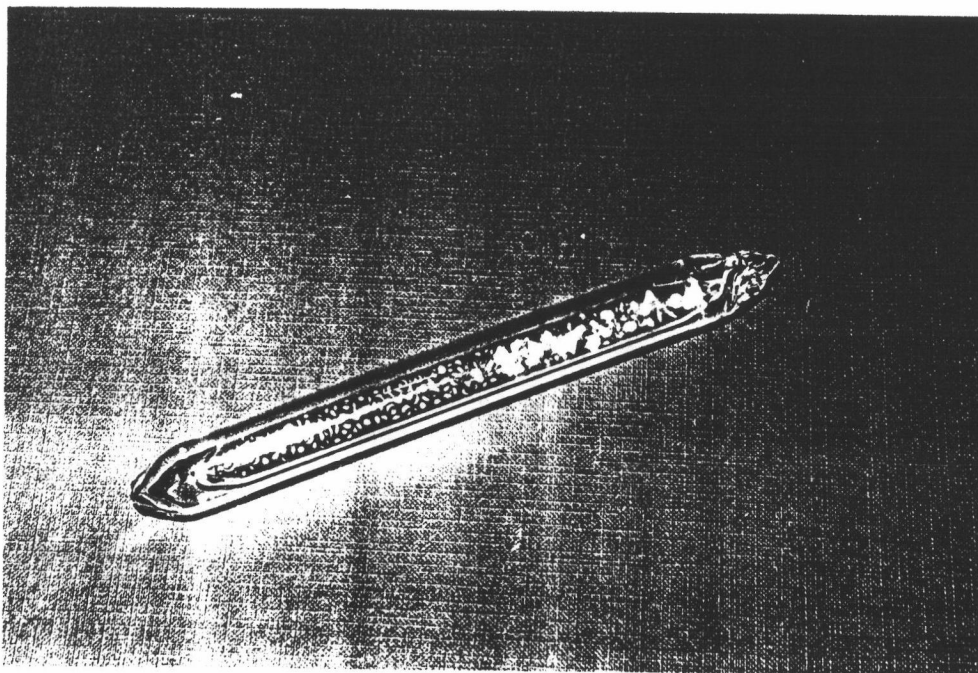


ธาตุ	น้ำหนักอะตอม	น้ำหนักธาตุ (g)	จุดหลอมเหลว (°C)
Se	63.546	0.0352	1083
GaAs	144.642	0.0322	1513

ตารางที่ 2.2 แสดงน้ำหนักของธาตุและสารประกอบที่ใช้เติมและโดป

### การหลอมปิดหลอดแก้วควอทซ์

ทางด้านนอกของปากหลอดแก้วควอทซ์ที่บรรจุธาตุเรียบร้อยแล้วด้วยจาระบีที่ใช้กับระบบสุญญากาศ (vacuum grease) แล้วเสียบเข้ากับท่อของระบบปั๊มสุญญากาศ ซึ่งประกอบด้วยปั๊มแบบการแพร่ด้วยโรตารี (rotary - diffusion pump) ซึ่งมีกับดักไนโตรเจนเหลว (trap for liquid nitrogen) เพื่อดูดอากาศภายในหลอดออกให้มากที่สุดเพื่อป้องกันไม่ให้อากาศที่อยู่ข้างในหลอดทำปฏิกิริยากับอากาศขณะที่กำลังหลอมอยู่ที่อุณหภูมิสูงระบบปั๊มสุญญากาศนี้สามารถทำให้ความดันภายในหลอดต่ำลงถึงอันดับ  $1 \times 10^{-5}$  Torr (1 Torr เท่ากับ 1 mmHg) ซึ่งอ่านค่าความดันได้จากไอออไนเซชันเกจ (ionization gauge) เมื่อความดันที่อ่านได้อยู่ในอันดับที่ต้องการแล้วควรทิ้งไว้อย่างน้อย 1 ชั่วโมง เพื่อให้แก๊สที่ถูกดูดซึม (absorb) ไว้ที่ผิวของธาตุถูกดูดให้เหลือน้อยที่สุดแล้วจึงหลอมปิดคอคอดโดยใช้ไฟจากเครื่องเชื่อมแก๊สออกซิเจน - อะเซทิลีน ลมรอบๆคอคอดให้เนื้อแก้วควอทซ์ค่อยๆเชื่อมเข้าอย่างช้าๆจนติดเป็นเนื้อเดียวกันแล้วจึงหลอมปิดให้ขาดกลายเป็นแอมโพล์ (ampoule) ต้องระวังไม่ให้หลอดรั่ว หลอดแก้วควอทซ์ที่บรรจุธาตุเรียบร้อยแล้วนี้อาจแตกง่ายได้ง่ายขณะที่กำลังหลอมอยู่ในเตาที่อุณหภูมิสูงหรือในขณะที่ลดอุณหภูมิลง ดังนั้นเพื่อป้องกันไม่ให้อากาศภายนอกเข้าไปทำปฏิกิริยากับผลึกที่ปลูกได้ในหลอดขณะที่แตกง่าย จึงนำหลอดนี้ไปบรรจุในหลอดแก้วควอทซ์ที่ใหญ่กว่าซึ่งได้ผ่านการทำความสะอาดตามวิธีดังกล่าวมาข้างต้นและหลอมปิดปลายด้านหนึ่งเรียบร้อยแล้ว นำหลอดแก้วควอทซ์สองชั้น (หลอดข้างในกลายเป็นแอมโพล์ที่บรรจุธาตุเรียบร้อยแล้ว) เข้าสู่ระบบปั๊มสุญญากาศด้วยโรตารีจนความดันภายในหลอดต่ำลงถึงอันดับ  $2 \times 10^{-5}$  Torr แล้วจึงหลอมปิดให้กลายเป็นแอมโพล์อีกครั้ง ก็จะได้หลอดแก้วควอทซ์ที่เป็นแอมโพล์สองชั้นซึ่งมีธาตุบรรจุอยู่พร้อมที่จะนำไปใส่เตาหลอมเพื่อปลูกผลึกกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  ต่อไป



รูปที่ 2.15 ภาพถ่ายแสดงแอมโพลีหลอดแก้วควอทซ์สองชั้นที่บรรจุธาตุอยู่ข้างในพร้อมที่จะนำไปหลอมได้

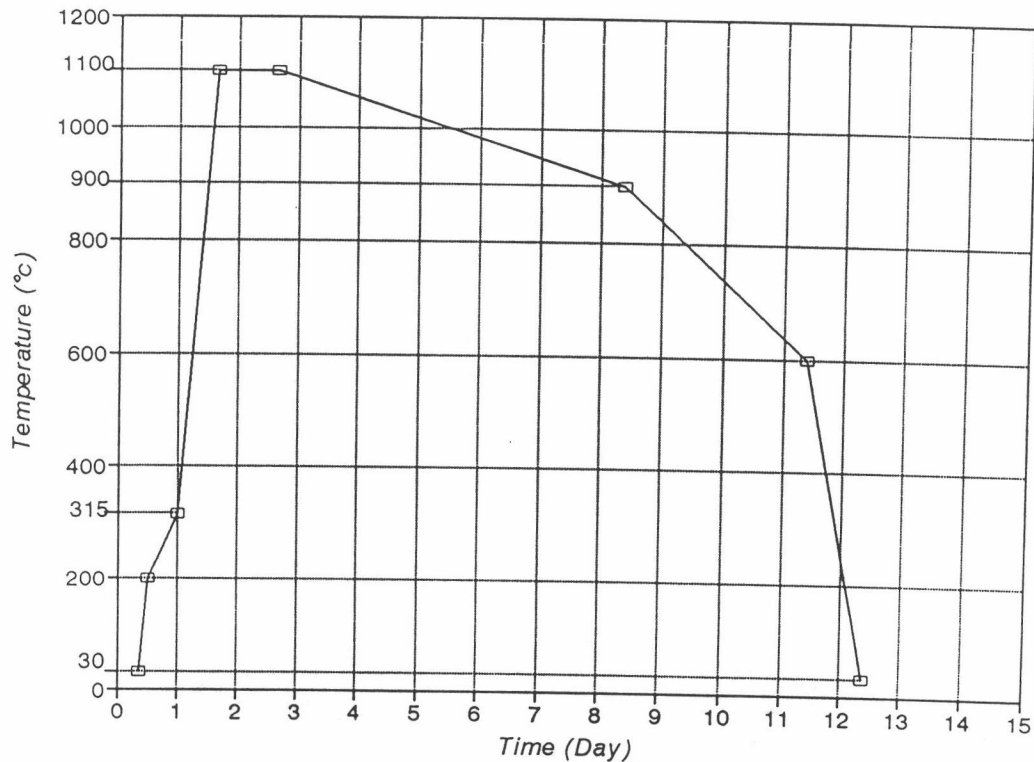
### การปลูกผลึกกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2$ ด้วยวิธี ของบริดจ์แมน - สโตคบาร์เกอร์

การปลูกผลึกกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  ครั้งนี้ผู้วิจัยตั้งจุดประสงค์ไว้ว่าเพื่อให้ผลึกกึ่งตัวนำที่ได้จากการหลอมเป็นเนื้อเดียวกันมากที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ ดังนั้น จึงทำการทดลองปลูกผลึกเป็นสองรูปการแยกกัน แต่ยังคงยึดวิธีการปลูกแบบไดเรกชันนัลฟรีซซิง ของบริดจ์แมน - สโตคบาร์เกอร์ในแนวนอนไว้เหมือนเดิม การปลูกผลึกตามรูปการที่หนึ่งคือการปลูกโดยวางเตาหลอมให้อยู่ในแนวนอน ตลอดระยะเวลาที่สารกำลังหลอมเหลวอยู่ที่อุณหภูมิสูง จะใช้แท่งเซรามิกเขี่ยหลอดเป็นระยะๆ เพื่อให้สารหลอมเหลวเข้ากันได้ดียิ่งขึ้น การปลูกผลึกตามรูปการที่สองคือการปลูกโดยปรับให้เตาหลอมสามารถเอียงตัวขึ้นลงทำมุมกับแนวนอนได้ ผู้วิจัยเชื่อว่าด้วยรูปการที่สองนี้จะช่วยให้สารหลอมเหลวเข้ากันได้ดียิ่งขึ้นกว่ารูปการที่หนึ่ง อีกทั้งช่วยไม่ให้เกิดช่องว่างเล็กๆ (voids) ภายในเนื้อสารอีกด้วย ส่วนขั้นตอนการเพิ่มและลดอัตราเร็ว ของอุณหภูมิการหลอมผลึกของทั้งสองรูปการนี้จะเหมือนกันและมีรายละเอียดของการหลอมดังนี้

ในกรณีที่เตาหลอมไม่เอียงตัวได้ นำหลอดแก้วควอทซ์สองชั้นที่บรรจุสารไว้ภายใน เรียบร้อยแล้วเข้าไปวางไว้ในเตาโดยให้หลอดแก้วควอทซ์อยู่กลางเตา ส่วนในกรณีที่เตาหลอม สามารถเอียงตัวได้ เราพันหลอดแก้วควอทซ์สองชั้นนี้ด้วยเส้นลวดความร้อนแคนดัล หลังจากนั้น นำเข้าไปวางไว้ในเตาหลอมโดยให้หลอดแก้วควอทซ์อยู่กลางเตาเช่นเดียวกัน ยึดลวดแคนดัล ไว้กับปลายเตาทั้งสองด้านเพื่อไม่ให้หลอดแก้วควอทซ์ขยับไปมาขณะที่เตาหลอมเอียงตัวขึ้นลง อุณหภูมิที่เตาทั้งสองด้านด้วยอิฐทนไฟ เพื่อไม่ให้อากาศภายนอกซึ่งเย็นกว่าไหลผ่านเข้าไป ในเตา

เพิ่มอุณหภูมิเตาหลอมขึ้นอย่างช้าๆ ในอัตรา  $50^{\circ}\text{C}$  ต่อชั่วโมง จนถึงอุณหภูมิประมาณ  $200^{\circ}\text{C}$  แล้วเปลี่ยนอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น  $230^{\circ}\text{C}$  ต่อวัน จนถึงอุณหภูมิ  $315^{\circ}\text{C}$  หลังจากนั้น เปลี่ยนอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น  $50^{\circ}\text{C}$  ต่อชั่วโมง จนถึงอุณหภูมิ  $1100^{\circ}\text{C}$  ที่อุณหภูมินี้ อย่างน้อย 24 ชั่วโมง ในระหว่างนี้จะใช้แท่งเซรามิกยาวประมาณ 80 cm เชี่ยวให้หลอดแก้วควอทซ์ กลิ้งไปมา (กรณีเตาไม่สามารถเอียงตัวได้) กระทำเป็นระยะห่าง ๆ กันประมาณ 6 ถึง 7 ครั้ง ตลอดระยะหลอมเหลว หลังจากนั้น เมื่อใกล้จะถึงจุดการลดอุณหภูมิลง เราเลื่อนหลอดแก้ว ควอทซ์อย่างช้า ๆ ให้ปลายแหลมไปอยู่ที่ระยะ 25 - 28 cm ห่างจากปลายเตาด้านหนึ่งจึงเริ่มลด อุณหภูมิของเตาลงด้วยอัตราเร็วประมาณ  $35^{\circ}\text{C}$  ต่อวัน เกรเดียนท์ของอุณหภูมิเตามีค่าประมาณ  $19.685^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  จะค่อย ๆ ผ่าน Cu, In และ Se ที่กำลังหลอมเหลว จะทำให้สารที่กำลังหลอมเหลว นี้เย็นลงช้า ๆ อย่างสม่ำเสมอจนเป็นของแข็งจากปลายด้านหนึ่งไปสู่ปลายอีกด้านหนึ่งด้วยอัตรา เร็วประมาณ 0.0762 cm ต่อชั่วโมง จนถึงอุณหภูมิ  $900^{\circ}\text{C}$  เลื่อนหลอดแก้วควอทซ์กลับคืนเข้าไป ไว้ที่กลางเตาเหมือนเดิม หลังจากนั้นเปลี่ยนอัตราการลดอุณหภูมิเป็น  $100^{\circ}\text{C}$  ต่อวัน จนถึง อุณหภูมิประมาณ  $600^{\circ}\text{C}$  จึงหยุดจ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับเตาดังแสดงในรูปที่ 2.16 ที่ไว้ประมาณ 1 วัน จึงนำเอาหลอดแก้วควอทซ์ออกจากเตาเพื่อนำผลึกกึ่งตัวนำที่ได้ออกจากหลอดแก้วควอทซ์ การปลูกผลึกแต่ละครั้งจะใช้เวลาอย่างน้อย 14 วัน

การปลูกผลึกกึ่งตัวนำครั้งนี้พบว่า ผลึกกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  ที่ได้มีสมบัติแข็งแต่เปราะ ง่ายสีเทาดำ ผิวที่สัมผัสกับหลอดแก้วควอทซ์ส่วนใหญ่จะไม่เรียบด้าน เกิดมีช่องว่างขนาดเล็ก อยู่ผิวของสารที่สัมผัสกับผิวชั้นล่างของหลอดแก้วควอทซ์ ส่วนบริเวณผิวหน้าเปิดซึ่งไม่สัมผัส กับผิวของหลอดแก้วควอทซ์นั้นค่อนข้างเรียบและเป็นเงา เมื่อนำเอาไปดูผ่านกล้องจุลทรรศน์ (microscope) จะพบว่า ณ บริเวณผิวหน้าเปิดนั้นเป็นชั้น ๆ ที่เกิดจากการซ้อนกันของระนาบเล็ก ๆ นั้นเอง ผลึกส่วนใหญ่จะติดกับเนื้อหลอดแก้วควอทซ์อันก่อให้เกิดมีรอยแยกในเนื้อสารซึ่งอาจมี



รูปที่ 2.16 แผนกราฟแสดงการโปรแกรมอุณหภูมิเตาหลอม  
สำหรับการปลูกผลึก  $\text{CuInSe}_2$

ผลเนื่องมาจากหลอดแก้วควอทซ์ไม่สะอาดพอ หรือ อาจเป็นเพราะการลดอุณหภูมิของเตาลงเร็วเกินไป การปลูกผลึกบางชุดสามารถได้ผลึก  $\text{CuInSe}_2$  ที่มีเนื้อแน่นพอสมควรและไม่มีรอยแยกเล็กๆซึ่งเหมาะแก่การนำไปตัดเป็นชิ้นบางๆสำหรับศึกษาสมบัติต่างๆของผลึกต่อไป

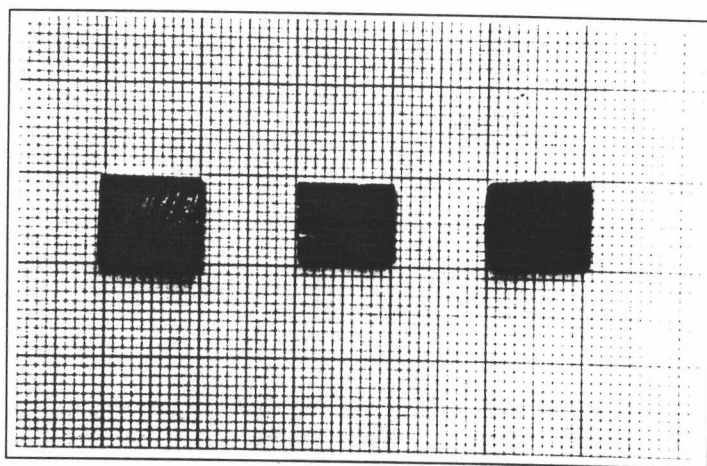
#### การตัดผลึกด้วยเครื่องสตริงซอ (string saw)

นำแท่งผลึกกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  ที่ปลูกได้โดยผ่านการคัดเลือกแล้วมาวางบนแท่นไม้ที่เตรียมไว้ก่อนแล้ว หยดด้วยเทียนไขเพื่อให้แท่งผลึกยึดติดแน่นกับแท่นไม้แล้วนำไปวางบนแท่นที่สามารถเลื่อนตำแหน่งสารไปในทิศทางที่ต้องการได้บนเครื่องสตริงซอ ตัดผลึกให้เป็นชิ้นบางๆหนาประมาณ 1 mm โดยใช้ผงซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมกับน้ำมันเครื่องช่วยในการตัดผลึก ชิ้นผลึกที่ตัดได้มีความกว้างประมาณ  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  ดังรูปที่ 2.17 มีทั้งเทียนไข น้ำมันเครื่องและผงซิลิกอน

คาร์โบไดคิออยู่ ซึ่งจะต้องล้างออกให้หมดตามขั้นตอนดังนี้

1. แช่ในทินเนอร์เดือดประมาณ 5 นาที จำนวน 2 ครั้ง
2. แช่ในอะซิโตนเดือดประมาณ 5 นาที จำนวน 2 ครั้ง
3. แช่ในเมทานอลเดือดประมาณ 5 นาที จำนวน 2 ครั้ง
4. ล้างด้วยน้ำดีไอออไนซ์หลายๆ ครั้งจนแน่ใจว่าสะอาดพอ

หลังจากนั้นทำการเป่าแห้งชิ้นสารเหล่านี้ด้วยแก๊สไนโตรเจนแล้วจึงนำเอาไปศึกษาในขั้นต่อไป



รูปที่ 2.17 ภาพถ่ายแสดงชิ้นสารกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  ที่ตัดเป็นชั้นบางๆ  
ความหนาประมาณ 1 mm และพื้นที่ประมาณ  $1 \text{ cm}^2$

### การตรวจสอบระนาบที่เกิดบริเวณผิวหน้าเปิด

#### การศึกษาค่าคงที่ของโครงสร้างโดยวิธีการเลี้ยวเบน ของรังสีเอกซ์

การศึกษาสมบัติของสารกึ่งตัวนำที่ได้จากการเตรียมในกระบวนการต่างๆ ล้วนแต่  
ต้องมีการศึกษา หรือ ตรวจสอบโครงสร้างของสารที่เตรียม ได้โดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์  
(X-ray diffraction) เพื่อเป็นการยืนยันว่าสารตัวอย่างที่เตรียมได้นั้นมีโครงสร้างและความสมบูรณ์  
ทางผลึก เราต้องครบถ้วนเพียงใด

ทฤษฎีเบื้องต้นที่เกี่ยวข้องกับการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เนื่องจากระนาบของผลึกสามารถใช้เป็นแนวทางในการหาค่าคงที่ของโครงผลึกของผลึกสารกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  ที่ปลูกได้ดังต่อไปนี้

### 1. การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เนื่องจากผลึก [21,22]

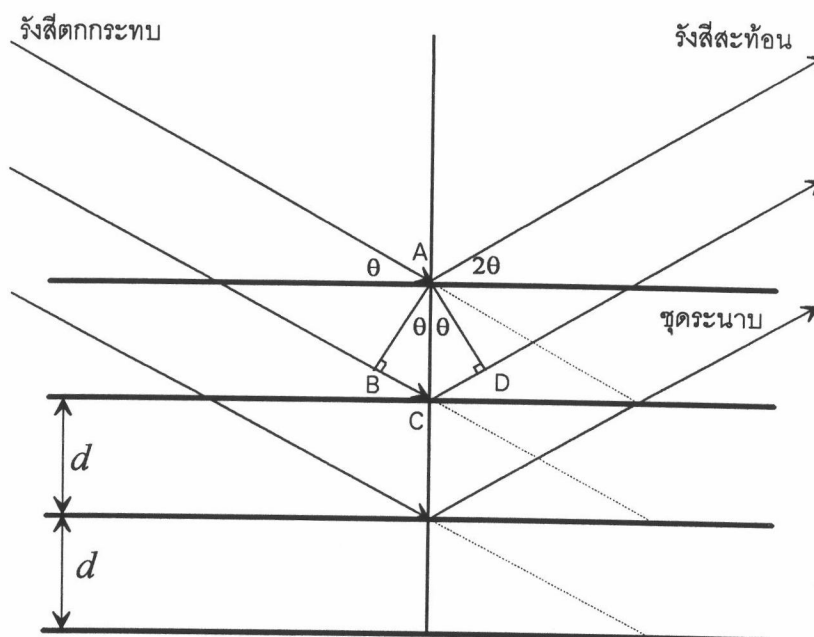
รังสีเอกซ์จัดเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่สามารถทะลุผ่านตัวกลางต่างๆได้ดี โดยช่วงความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่เหมาะสมสำหรับหาค่าคงที่ของโครงผลึกควรมีค่าอยู่ระหว่าง 0.5 ถึง 3 อังสตรอม เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผลึกจะเกิดการเลี้ยวเบนเพราะอิเล็กตรอนของอะตอมในผลึกสั่นเนื่องจากสนามแม่เหล็กไฟฟ้า แล้วให้พลังงานออกมาในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความถี่เดียวกันกับรังสีเอกซ์ที่มาตกกระทบ โดยเปรียบเสมือนอิเล็กตรอนในอะตอมจะทำหน้าที่เป็นต้นกำเนิดรังสีเอกซ์ความถี่เดียวกับรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้ามาในอะตอม ขบวนการแบบนี้จึงจัดเป็นการกระเจิงแบบหนึ่ง

เมื่อรังสีเอกซ์มาตกกระทบอะตอมซึ่งจัดเรียงตัวอยู่บนระนาบของโครงสร้าง ผลึกอะตอมเหล่านี้จะทำหน้าที่กระเจิงรังสีเอกซ์ และมีสภาพเหมือนกับว่ารังสีเอกซ์ที่มาตกกระทบลงบนระนาบแล้วเกิดการสะท้อนโดยที่ระยะห่างระหว่างระนาบเป็น  $d$  ดังในรูปที่ 2.18 ให้รังสีเอกซ์ตกกระทบลงบนระนาบที่จุด A และ C ทำมุม  $\theta$  แล้วสะท้อนออกมาจากระนาบเป็นมุม  $\theta$  เท่าเดิม เรียกมุม  $\theta$  ว่า มุมของแบร็กก์ (Bragg angle)

หน้าคลื่นของรังสีเอกซ์ที่สะท้อนจากระนาบต่างกันจะทำให้เกิดความแตกต่างของระยะทางเดินของคลื่นเท่ากับ  $BC + CD$  หรือเท่ากับ  $2d \sin \theta$  และในกรณีที่เกิดการเสริมกันของคลื่นแล้ว  $2d \sin \theta$  จะมีค่าเป็นจำนวนเต็ม  $n$  เท่าของความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์  $\lambda$  มีสมการดังนี้

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

เมื่อ  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$  ตามลำดับ  
เงื่อนไขดังกล่าวนี้เรียกว่า กฎของแบร็กก์ (the Bragg law) เรียก  $d_{hkl}$  ว่าเป็นระยะห่างของระนาบ ( $h k l$ )



รูปที่ 2.18 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากระนาบในผลึกตามเงื่อนไขของแบร์ริก

## 2. ความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างของระนาบกับค่าคงที่แลตทิซ

ในทางผลึกศาสตร์ (crystallography) สามารถพิจารณาได้ว่า ผลึกประกอบด้วยชุดระนาบต่างๆ (the various sets of planes) โดยเขียนสัญลักษณ์แทนระนาบแต่ละชุดได้ดังนี้ คือ  $(hkl)$  ซึ่ง  $h$ ,  $k$  และ  $l$  เป็นเลขจำนวนเต็มมีค่าตั้งแต่  $0, 1, 2, \dots$  เรียกว่า ดัชนีมิลเลอร์ (Miller indices) ระยะห่างระหว่างระนาบในชุดเดียวกันขึ้นอยู่กับดัชนีมิลเลอร์  $h, k, l$  และค่าคงที่โครงผลึก ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ) ความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างของระนาบกับค่าคงที่โครงผลึกของระบบผลึกแบบต่างๆสามารถหาได้ในหนังสือการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ทั่วไป

ในกรณีของผลึกที่มีโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ซึ่งจัดอยู่ในระบบคิวบิก ( $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) มีความสัมพันธ์ดังนี้คือ [21]

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.2)$$

จากสมการ (2.1) เมื่อ  $n = 1$  แทนใส่ในสมการ (2.2) จะได้ความสัมพันธ์ที่ใช้หาค่าคงที่ของโครงผลึก ( $a$ ) เมื่อทราบมุมแบร์ริก ( $\theta$ ) ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ( $\lambda$ ) และดัชนีมิลเลอร์ ( $h, k, l$ ) ดังสมการ

$$\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.3)$$

ส่วนผลึก  $\text{CuInSe}_2$  มีโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์ จัดอยู่ในระบบเทตระโกนอล (tetragonal system,  $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) มีความสัมพันธ์ดังนี้คือ

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.4)$$

ในทำนองเดียวกันจากสมการ (2.1) เมื่อ  $n = 1$  แล้วแทนใส่ในสมการ (2.4) จะได้ความสัมพันธ์ที่ใช้หาค่าคงที่ของแลตทิซ ( $a, c$ ) เมื่อทราบมุมแบร์ริก ( $\theta$ ) ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ( $\lambda$ ) และดัชนีมิลเลอร์ ( $h, k, l$ ) ดังสมการ

$$\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.5)$$

### 3. ความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นการเลี้ยวเบนของระนาบต่างๆในผลึก [21,24]

การศึกษาความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นการเลี้ยวเบน (the relative intensity of the diffraction lines,  $I$ ) เนื่องจากระนาบต่างๆ ในผลึกจะเป็นข้อมูลที่แสดงถึงชนิดของโครงสร้างผลึก และรายละเอียดในหน่วยเซลล์ (unit cell) ตำแหน่งและชนิดของอะตอมต่างๆ ที่อยู่ในหน่วยเซลล์ มีอิทธิพลต่อความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นการเลี้ยวเบนและทิศทางการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ดังนั้น จำเป็นต้องหาความสัมพันธ์ดังกล่าว โดยเริ่มพิจารณาความเข้มของรังสีเอกซ์ที่ถูกกระเจิงด้วย อิเล็กตรอนหนึ่งตัวจนถึงอะตอมหนึ่งตัวและไปยังอะตอมตัวต่างๆ ภายในเซลล์ตามลำดับ พบว่า ความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นการเลี้ยวเบนเป็นไปตามความสัมพันธ์นี้



N	hkl	
	zinc blende	chalcopyrite
3	111	112
4	200	200
		4
8	220	220
		204
11	311	312
		116
12	222	224
16	400	400
		008
19	331	332
		316
20	420	420
		404
		208
24	422	424
		228
27	511	512
	333	336
		1110
32	440	440
		408
35	531	532
		516
		3110
36	600	600
		0012
40	620	620
		604
		2012
43	533	536
		3310
		101
		103
		105
		130
		202
		211
		213
		301
		323
		325
		402
		413

ตารางที่ 2.3 แสดงความสัมพันธ์ของระนาบในโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์  
กับโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์

$$l\alpha|F|^2pL \quad (2.6)$$

โดยแฟคเตอร์พหุคูณ (multiplicity factor,  $p$ ) คือจำนวนของระนาบที่ต่างกันแต่เกิดการเลี้ยวเบนที่มุมแบร์ริก ( $\theta$ ) ค่าเดียวกัน ค่าแฟคเตอร์พหุคูณนี้ขึ้นอยู่กับสมมาตรของผลึก (crystal symmetry) และดัชนีมิลเลอร์ของระนาบสะท้อน (Miller indices of reflecting plane)

ส่วนแฟคเตอร์ลอเรนซ์ - โพลารไรเซชัน ( $L$ ) มีค่าขึ้นอยู่กับมุมของแบร์ริก ( $\theta$ ) ดังสมการ

$$L = \frac{1+\cos^2\theta 2\theta}{\sin^2\theta \cos\theta} \quad (2.7)$$

แฟคเตอร์โครงสร้าง ( $F$ ) คือ คลื่นลัพธ์ของรังสีเอกซ์ที่ถูกกระเจิงออกมาจากอะตอมทั้งหมดของหน่วยเซลล์ทั้งหมดของผลึก ดังนั้นแฟคเตอร์โครงสร้างจึงขึ้นอยู่กับชนิดของผลึกตลอดจนตำแหน่งของอะตอมต่างๆ ภายในหน่วยเซลล์ด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าแฟคเตอร์โครงสร้างยังขึ้นอยู่กับสมบัติการกระเจิงของอะตอมที่เรียกว่า แฟคเตอร์การกระเจิงของอะตอม (atomic scattering factor,  $f$ ) อีกด้วย ดังนั้นความสัมพันธ์ของแฟคเตอร์โครงสร้างกับค่าต่างๆ สามารถเขียนได้ดังนี้

$$F = \sum_n^N f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} \quad (2.8)$$

โดย  $f_n$  คือ แฟคเตอร์การกระเจิงของอะตอมตัวที่  $n$

$(x_n, y_n$  และ  $z_n)$  คือ ตำแหน่งของอะตอมตัวที่  $n$

$N$  คือ จำนวนอะตอมทั้งหมดในหน่วยเซลล์

### การตรวจสอบโครงสร้างผลึกและการวิเคราะห์ผล การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

ผลึกกิ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  ที่เตรียมได้เป็น ชิ้นโตนำเอาผลึกที่ปลูกได้ไปบดให้ละเอียดพอสมควรจนกลายเป็นผง (powder) แล้วนำเอาไปอัดแน่นให้เป็นแผ่นสี่เหลี่ยมในกรอบโลหะอลูมิเนียมซึ่งมีความหนาประมาณ 1 mm หลังจากนั้นก็สามารถนำไปตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนออกมาจากระนาบ

ต่างๆของผลึกในกรอบอูมิเนียนจะถูกบันทึกลงเป็นกราฟที่แปรกับค่ามุมสะท้อน ( $2\theta$ ) และจากผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้จะนำไปคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซของผลึกกึ่งตัวนำต่อไป สำหรับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ใช้เป็นรังสี  $\text{Cu - } k_\alpha$  มีค่าเท่ากับ 1.5405 อังสตรอม

เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบอะตอมของผลึกที่จัดเรียงตัวอยู่บนระนาบของโครงสร้างผลึก อะตอมเหล่านี้จะทำให้รังสีเอกซ์กระเจิงออกมา โดยหน้าคลื่นของรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนออกมาจากระนาบในโครงสร้างผลึกจะมีความสัมพันธ์ดังสมการ (2.1)

สำหรับผลึกกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  ที่มีโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ซึ่งจัดอยู่ในระบบเทตระโกนอล (tetragonal system,  $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) มีความสัมพันธ์ระหว่าง  $d$  และค่าคงที่แลตทิซ ดังสมการ (2.4)

จากกฎของแบร์ริก จะหาค่าคงที่แลตทิซ  $a$  และ  $c$  ได้จากความสัมพันธ์ของสมการที่ (2.5)

ในผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เนื่องจากระนาบผลึก เราสามารถอ่านค่ามุมแบร์ริก ( $\theta$ ) จากยอดของระนาบ ( $h, k, l$ ) ต่างๆ ที่ปรากฏ แล้วแทนค่าเหล่านั้นลงในสมการ (2.5) แล้วนำผลที่ได้ทั้งหมดมาคำนวณด้วยวิธีกำลังสองน้อยที่สุด (least square method) เป็นค่าคงที่แลตทิซ ( $a, c$ ) ดังนี้

$$\frac{1}{a^2} = \frac{\sum_i (l_i^2)^2 \sum_i (h_i^2 + k_i^2) D_i - \sum_i (h_i^2 + k_i^2) l_i^2 \sum_i (l_i^2) D_i}{\sum_i (h_i^2 + k_i^2)^2 \sum_i (l_i^2)^2 - \left( \sum_i (h_i^2 + k_i^2) l_i^2 \right)^2} \quad (2.9)$$

$$\frac{1}{c^2} = \frac{\sum_i (h_i^2 + k_i^2)^2 \sum_i (l_i^2) D_i - \sum_i (h_i^2 + k_i^2) l_i^2 \sum_i (h_i^2 + k_i^2) D_i}{\sum_i (h_i^2 + k_i^2)^2 \sum_i (l_i^2)^2 - \left( \sum_i (h_i^2 + k_i^2) l_i^2 \right)^2} \quad (2.10)$$

เมื่อ  $D_i = \frac{4 \sin^2 \theta_i}{\lambda^2}$

จากแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เนื่องจากแผ่นผงผลึกกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  ที่ปลูกได้ดังแสดงในรูปที่ 2.19 ถึง 2.24 พบว่า ผลึกสารที่ได้ซึ่งเตรียมจากการเติมธาตุ Se และโคปด้วยสารประกอบ GaAs นั้นมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบซาลโคไพไรท์เหมือนกันและมีค่าคงที่แลตทิซ

ใกล้เคียงกันคือ ค่า  $a$  อยู่ระหว่าง  $5.6842 \text{ \AA}$  ถึง  $5.7836 \text{ \AA}$  ค่า  $c$  อยู่ระหว่าง  $11.5671 \text{ \AA}$  ถึง  $11.7149 \text{ \AA}$  และค่า  $c/a$  อยู่ระหว่าง 2.0000 ถึง 2.0596

ผลการคำนวณค่าคงที่โครงสร้างของผลึกกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  ที่เตรียมได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.4

หมายเลข ผลึกกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2$	$a$ ( $\text{\AA}$ )	$c$ ( $\text{\AA}$ )	$c/a$
CISA1	5.7817	11.5910	2.0047
CISA2	5.7847	11.5834	2.0021
CISA3	5.7783	11.5716	2.0026
CISA4	5.7838	11.5702	2.0004
CISA5	5.7834	11.5671	2.0000
CISA6	5.7827	11.5710	2.0009
CISB1	5.6842	11.7076	2.0596
CISB2	5.6882	11.7149	2.0594

ตารางที่ 2.4 แสดงค่าคงที่แลตทิซของผลึกกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  ที่ปลูกได้ตามหมายเลข CISA1, CISA2, CISA3, CISA4, CISA5, CISA6 ปลูกจากการเติม Se CISB1, CISB2 ปลูกจากการโคปลูกสารประกอบ GaAs

เนื่องจากสารกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเทตระโกนอลซาลโคไฟไรท์ ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกซิงค์เบลนด์หรือแบบเพชร ดังนั้น แบบอย่างการเลี้ยวเบนของระนาบผลึกของ  $\text{CuInSe}_2$  จึงคล้ายกับแบบอย่างการเลี้ยวเบนของระนาบผลึกของ Si ซึ่งโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์มีแกน  $c$  ยาวเป็น 2 เท่าของโครงสร้างผลึกแบบเพชร ทำให้ระนาบที่สอดคล้องกันของโครงสร้างทั้งสองมีดัชนีมิลเลอร์ไม่เท่ากัน โดยที่ระนาบที่สอดคล้องกันนี้ ค่า  $l$  ของซาลโคไฟไรท์จะเป็น 2 เท่าของเพชร จากแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เนื่องจากระนาบของผลึกที่ได้พบว่าระนาบผลึกที่เกิดบริเวณผิวหน้าเปิดของ  $\text{CuInSe}_2$  เป็นระนาบ (112) ซึ่งสอดคล้องกับที่ผู้วิจัยอื่นรายงานไว้ [23]

## การตรวจสอบโครงสร้างผลึกของ $\text{CuInSe}_2$ ด้วยการทำให้ SEM [24]

การทำ SEM (scanning electron microscopy) เป็นวิธีการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของผลึกกึ่งตัวนำที่ได้วิธีหนึ่ง เทคนิคการทำ SEM จะช่วยให้เราสามารถเห็นภาพการซ้อนกันของระนาบเล็กๆ ที่เกิดขึ้น ณ บริเวณผิวหน้าเปิดของผลึก และจากการวิเคราะห์ผลึกด้วยเทคนิคการใช้ EDXS (energy dispersive X-ray analysis) นี้ก็จะช่วยให้ทราบถึงความบริสุทธิ์ของสารประกอบกึ่งตัวนำ และเปอร์เซ็นต์ของสารตั้งต้น เช่น Cu , In และ Se

จากภาพถ่ายที่ 2.25 ถึง 2.31 ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของระบบวัด SEM เป็นภาพถ่ายผิวหน้าของผลึกซึ่งแสดงให้เห็นว่าในผลึกกึ่งตัวนำที่ได้นั้นผิวหน้าเปิดเป็นชั้นๆ ซึ่งเกิดจากการเรียงตัวของระนาบเล็กๆ นั้นเอง และพบว่าการเรียงตัวของระนาบเหล่านี้มีขอบเขตในบริเวณใดบริเวณหนึ่ง อาจมีการเรียงตัวของระนาบชุดใหม่ขึ้น ในเนื้อ ผลึกบางชุดเกิดมีหลุมขนาดเล็กซึ่งอาจเกิดจากความไม่สมบูรณ์ของผลึกนั่นเอง

จากแผนกราฟที่ 2.32 ถึง 2.38 เป็นกราฟสเปกตรัมที่ได้จากการทำ EDXS บนพื้นผิวของผลึกเป็นบริเวณเล็กๆ จากการวัดด้วย EDXS ดังกล่าวได้ตรวจพบธาตุตั้งต้น เช่น Cu, In และ Se ที่ประกอบเป็นผลึก ณ บริเวณจุดตรวจ ซึ่งสามารถอ่านได้จากพื้นที่บริเวณใต้ยอดแหลมของเส้นสเปกตรัม แสดงให้เห็นว่าผลึกกึ่งตัวนำที่ได้ทุกๆ ชุดเป็นผลึกกึ่งตัวนำที่ค่อนข้างบริสุทธิ์ปราศจากการเจือปนของธาตุหรือสารประกอบอื่นๆ ได้

## สรุปและวิเคราะห์ผลการทดลอง

ในการวิจัยครั้งนี้ได้ทำการทดลองปลูกผลึกกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  จำนวน 10 ครั้งเพื่อให้ได้ผลึกเดี่ยวที่มีขนาดโตพอที่จะนำไปศึกษาสมบัติต่างๆ ของผลึกต่อไป โดยยึดเอาวิธีการปลูกผลึกแบบไดเรกชันนัลฟรีซซึ่งตามแนวนอนของบริดจ์แมน - สโตคบาร์เกอร์ การปลูกผลึก  $\text{CuInSe}_2$  ด้วยการเติมธาตุ Se และโดปด้วยสารประกอบ GaAs นั้นจะได้ผลึกกึ่งตัวนำที่มีชนิดการนำไฟฟ้าเป็นชนิดพี

ได้พัฒนาอุปกรณ์การทดลองที่เกี่ยวข้องกับระบบควบคุมการปลูกผลึกจากสภาพเดิมโดยมีการนำใช้วงจรไฟฟ้าเชิงตัวเลข (circuit of digital system) แทนวงจรไฟฟ้าแบบกึ่งกลศาสตร์ และนำใช้คอมพิวเตอร์เข้าช่วยเพื่อความสะดวกในการควบคุมอุณหภูมิเตาหลอม พร้อมทั้งทำให้การตั้งอุณหภูมิให้แก่เตาหลอมชัดเจนยิ่งขึ้น ดัดแปลงเตาหลอมให้สามารถเอียงตัวขึ้นลงได้ เพื่อให้สารได้หลอมเหลวเข้ากันได้ดียิ่งขึ้นกว่าการเขี่ยหลอมในขณะที่สารกำลังหลอมเหลวอยู่

เพื่อเปรียบเทียบผลของการปลูกผลึก ได้ทำการปลูกผลึกด้วยการเขย่าหลอดแก้วควอทซ์ 2 วิธีในขณะที่สารกำลังหลอมเหลวอยู่คือ

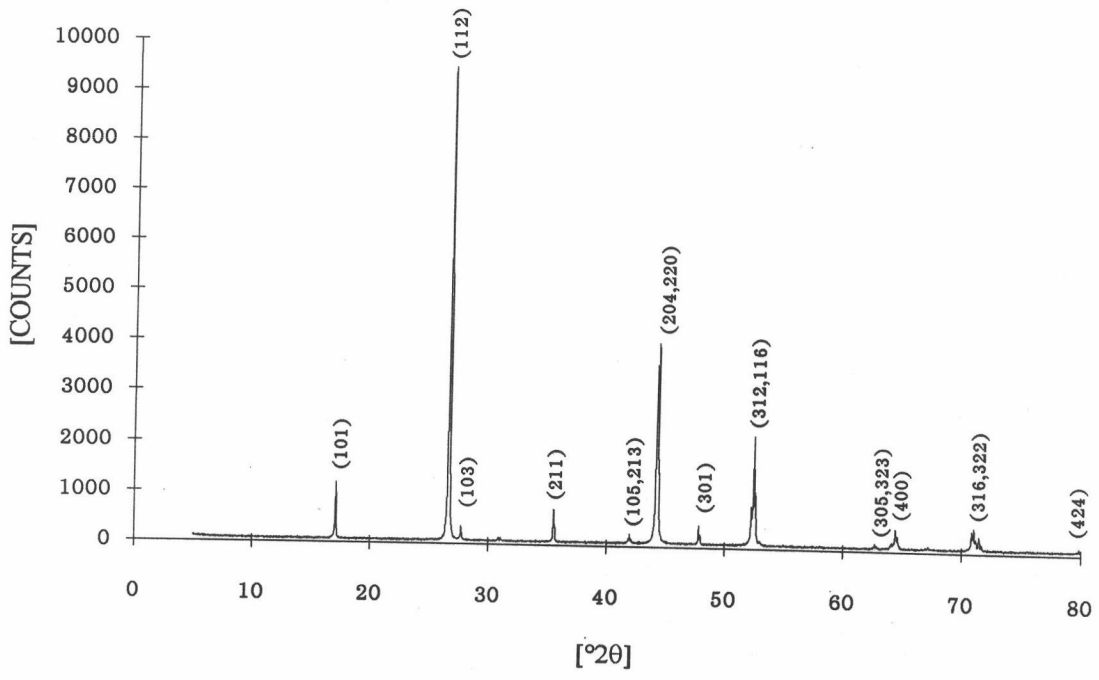
1. วางเตาหลอมในแนวนอนแล้วใช้แท่งเซรามิกเขย่าหลอดแก้วให้กิ้งไปมา
2. ให้เตาหลอมเอียงตัวขึ้นลงโดยใช้มอเตอร์เป็นตัวขับเคลื่อน

จากการเขย่าหลอดแก้วควอทซ์ด้วยสองวิธีนี้ พบว่า ผลึกกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  ที่ได้เป็นสีเทาดำและเปราะง่ายเหมือนกัน บริเวณผิวหน้าเปิดของผลึกซึ่งไม่สัมผัสกับผิวของหลอดแก้วควอทซ์นั้นค่อนข้างเรียบและเป็นเงาและพอมองเห็นได้ว่าเป็นชั้นๆ ตามแนวยาวของท่อนผลึก ซึ่งเกิดจากการซ้อนกันของระนาบเล็กๆ นั่นเอง ส่วนผิวที่สัมผัสกับผนังข้างในของหลอดแก้วควอทซ์ส่วนใหญ่จะไม่เรียบและเกิดมีช่องว่างขนาดเล็ก เนื้อผลึกค่อนข้างติดกับผิวของหลอดแก้วควอทซ์อันเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดมีรอยแยกขนาดเล็กในเนื้อผลึกซึ่งอาจมีผลเนื่องมาจากผิวของหลอดแก้วควอทซ์ที่ใช้บรรจุสารไม่สะอาดพอ หรือ อาจเป็นเพราะการลดอุณหภูมิของเตาลงเร็วเกินไป ยิ่งไปกว่านั้นยังทำให้หลอดแก้วควอทซ์ข้างในแตกร้าวอีกด้วย นอกจากนี้ความหนาและความสามารถทนต่อความร้อนของหลอดแก้วควอทซ์ก็มีความสำคัญต่อการปลูกผลึกอีกด้วย ผลึก  $\text{CuInSe}_2$  ที่ได้จากการปลูกผลึกด้วยสองวิธีที่กล่าวนี้ยังไม่สามารถยืนยันอย่างแน่ชัดว่ามีสมบัติของผลึกกึ่งตัวนำที่สอดคล้องกว่ากัน เนื่องจากว่าตลอดระยะเวลาการทำวิจัยได้นำใช้หลอดแก้วควอทซ์ที่มีความหนาไม่เท่ากัน ผลึกที่ได้จากการใช้หลอดแก้วควอทซ์ที่หนากว่าจะมีเนื้อแน่นและไม่มีรอยแยก เช่น CISA3 หลังจากการหลอมเสร็จแล้วหลอดแก้วควอทซ์ยังคงสภาพไม่แตกร้าว ส่วนผลึกที่ได้จากการใช้หลอดแก้วควอทซ์ที่มีความหนาน้อยกว่า เนื้อผลึกมีรอยแยกอันเนื่องมาจากผลึกติดกับผิวของหลอดแก้วควอทซ์อย่างแน่น เนื้อของผลึกไม่แน่นและไม่เป็นชั้นโตพอให้แก่การนำเอาไปศึกษาสมบัติอื่น ๆ ของผลึกต่อไป หลังจากการหลอมเสร็จแล้ว พบว่าหลอดแก้วควอทซ์แตกร้าวทุกครั้ง

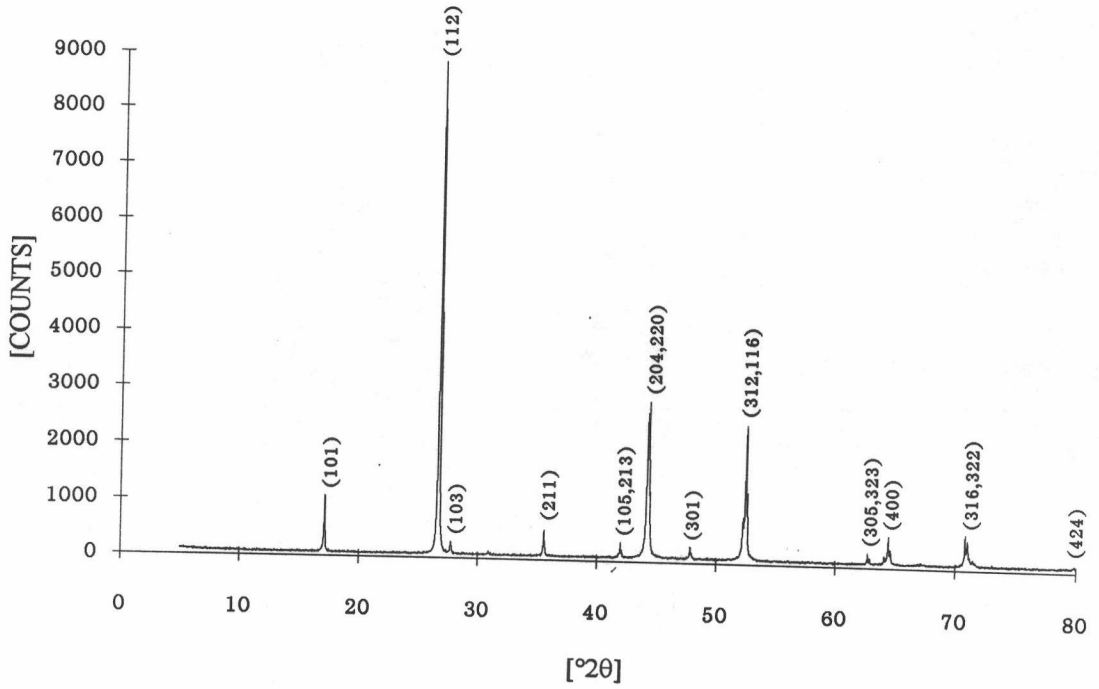
ผลึกที่ได้จากการหลอมแต่ละครั้งจะถูกนำไปตรวจสอบความเป็นผลึกและโครงสร้างผลึกด้วยการทำการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เนื่องจากระนาบของผลึก จากแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้และจากการคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซพบว่า ผลึกส่วนใหญ่มีโครงสร้างผลึกของ  $\text{CuInSe}_2$  แบบซาลโคไฟไรท์

จากภาพถ่ายผิวหน้าของผลึกที่ได้จากการทำ SEM พบว่า ผิวหน้าเปิดของผลึก เป็นชั้นๆ เนื่องจากการซ้อนกันของระนาบเล็กๆ ดังที่กล่าวมาข้างต้น และจากการทำ EDXS พบว่าผลึกที่ปลูกได้ค่อนข้างบริสุทธิ์ปราศจากการเจือปนของธาตุอื่นใด

สำหรับการปลูกผลึกกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  ด้วยการเติมธาตุ Se และโดปด้วยสารประกอบ GaAs จะได้ผลึกที่มีโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์เหมือนกัน แต่มีสมบัติเปลี่ยนแปลงไปเล็กน้อย ซึ่งรายละเอียดจะเสนอในบทต่อไป

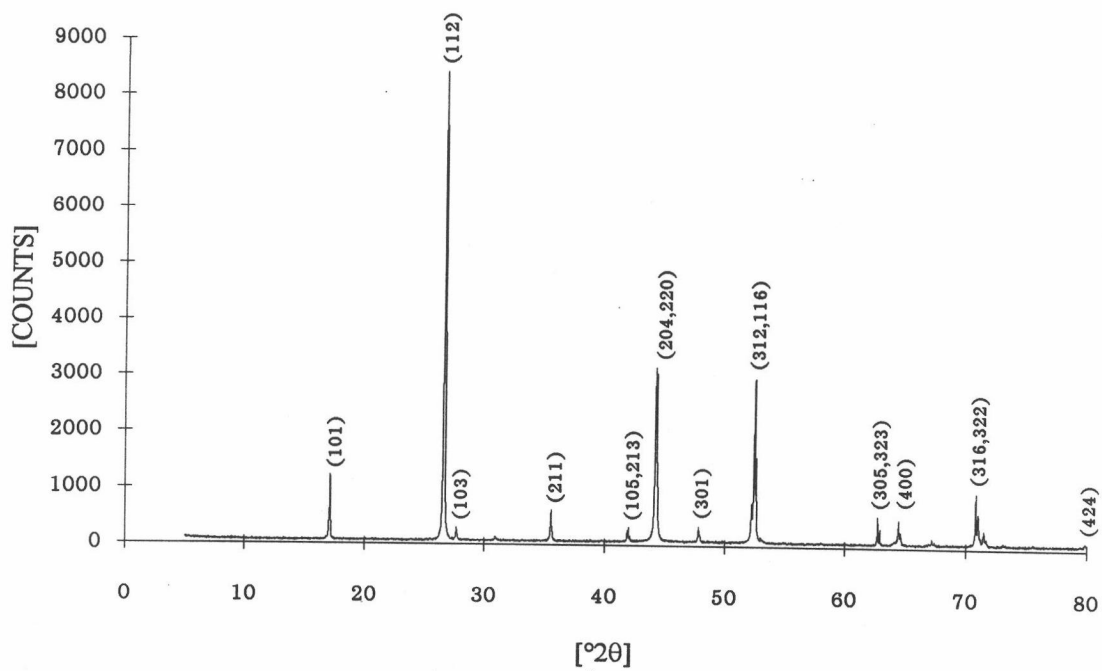


รูปที่ 2.19 แสดงแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์  
เนื่องจากระนาบของผลึกกึ่งตัวนำ CISA3

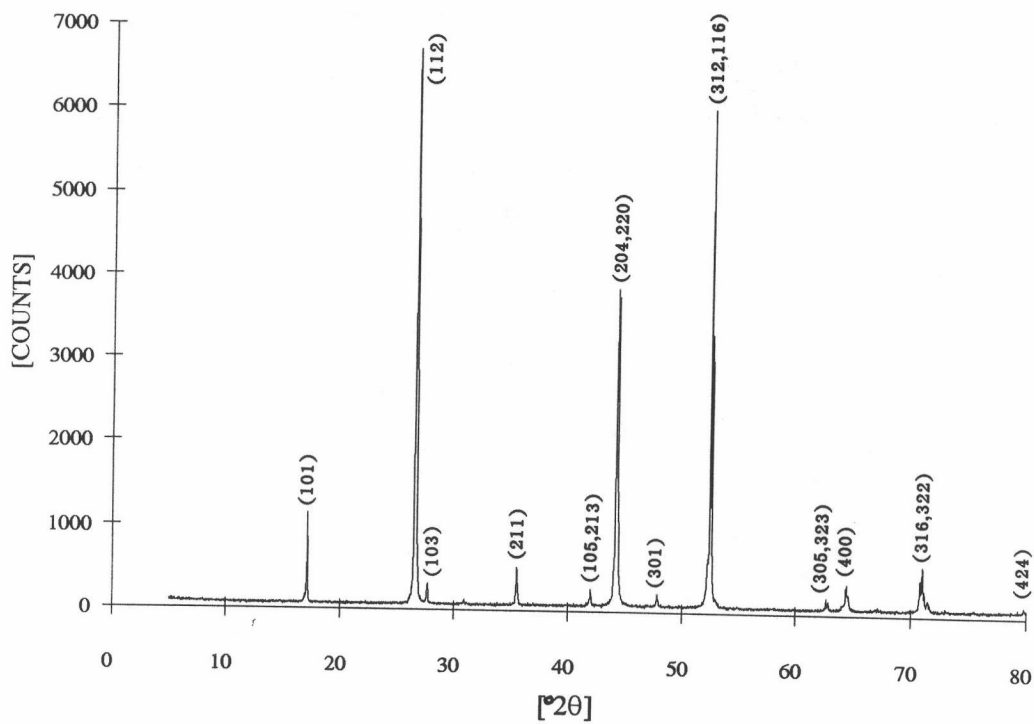


รูปที่ 2.20 แสดงแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์  
เนื่องจากระนาบของผลึกกึ่งตัวนำ CISA4

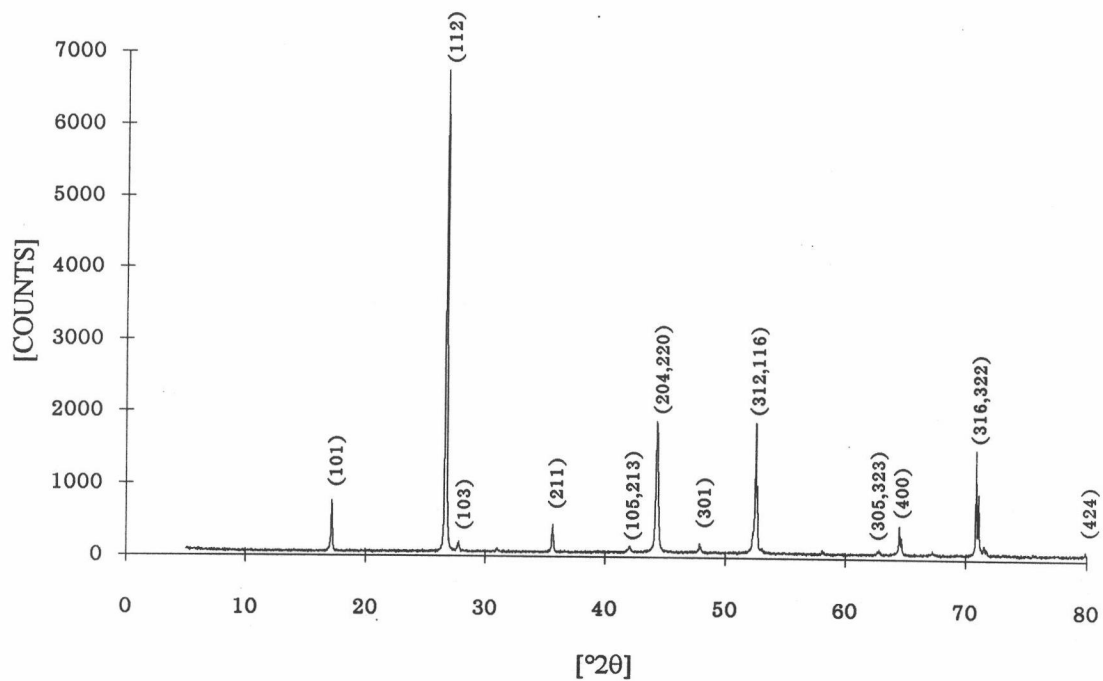




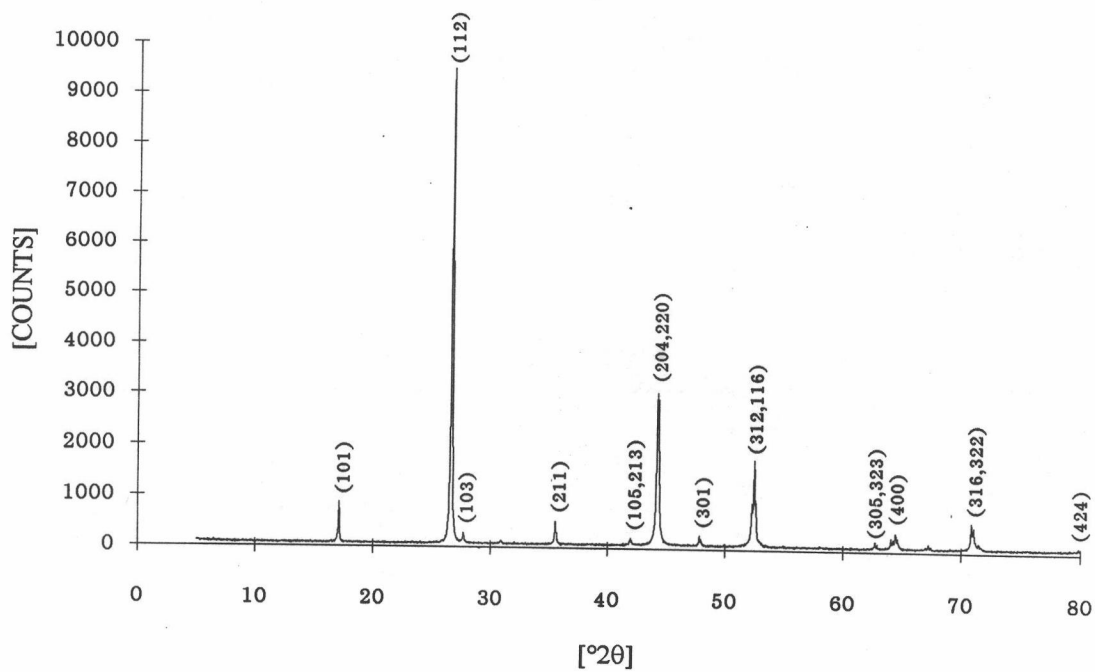
รูปที่ 2.21 แสดงแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์  
เนื่องจากระนาบของผลึกกึ่งตัวนำ CISA5



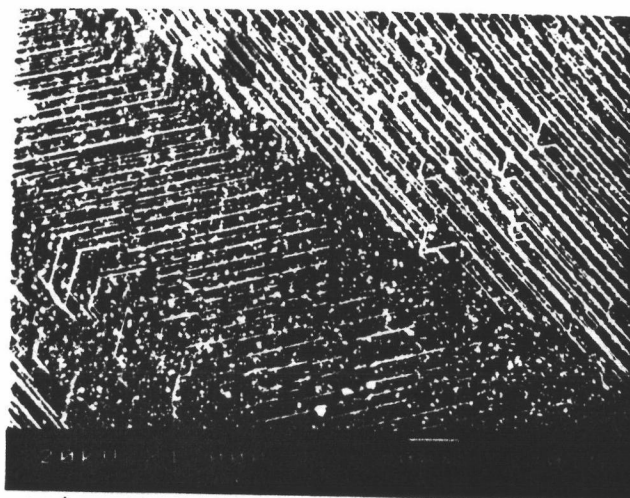
รูปที่ 2.22 แสดงแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์  
เนื่องจากระนาบของผลึกกึ่งตัวนำ CISA6



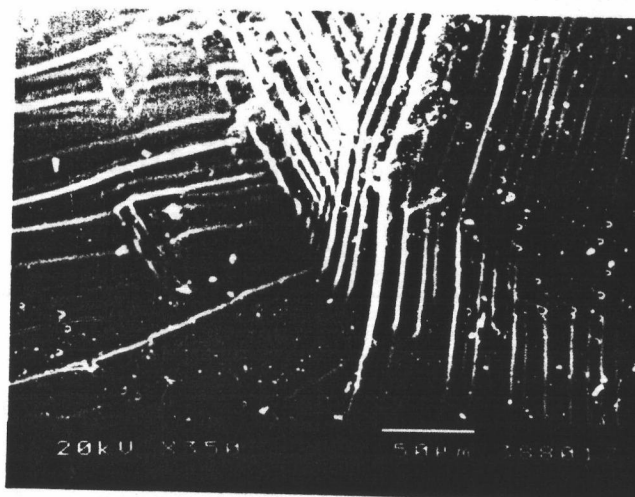
รูปที่ 2.23 แสดงแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์  
เนื่องจากระนาบของผลึกกึ่งตัวนำ CISB1



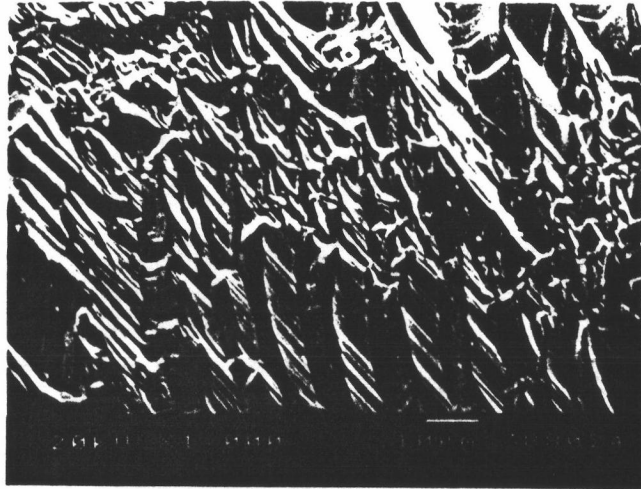
รูปที่ 2.24 แสดงแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์  
เนื่องจากระนาบของผลึกกึ่งตัวนำ CISB2



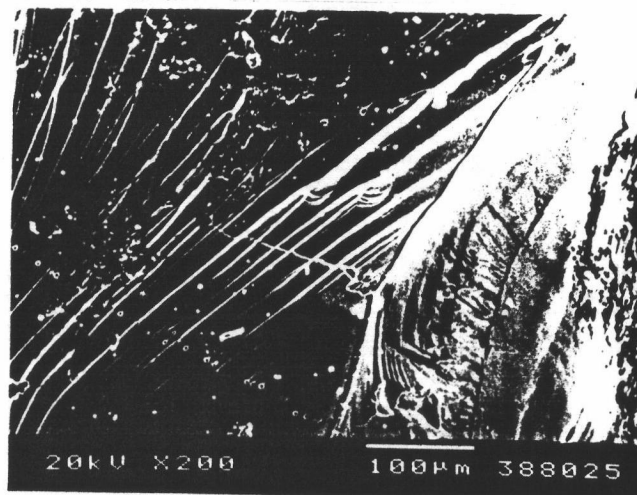
รูปที่ 2.25 ภาพสภาพผิวหน้าของผลึกกิ่งตัวนำ CISA2 ที่มีการซ้อนกัน  
ของระนาบเล็กๆ และเกิดมีหลุมขนาดเล็กๆ ในเนื้อผลึก  
ถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน



รูปที่ 2.26 ภาพสภาพผิวหน้าของผลึกกิ่งตัวนำ CISA3 ที่มีการซ้อนกัน  
ของระนาบเล็กๆ ถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน



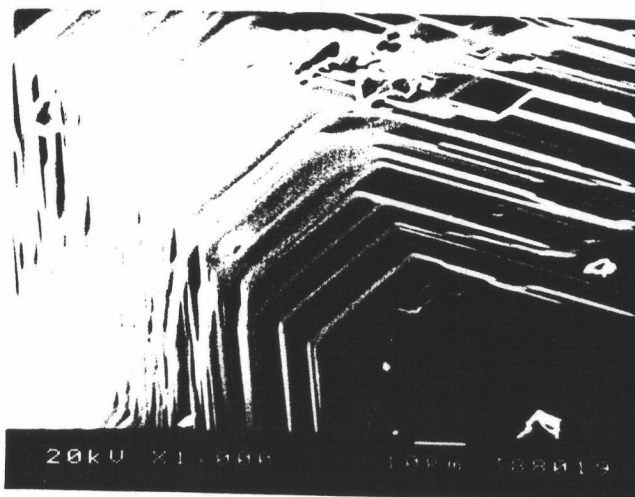
รูปที่ 2.27 ภาพสภาพผิวหน้าของผลึกกิ่งตัวนำ CISA4 ที่มีการซ้อนกัน  
ของระนาบเล็กๆ ถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน



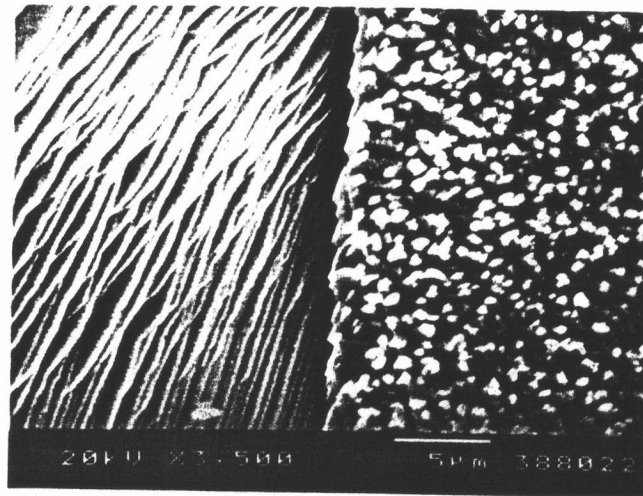
รูปที่ 2.28 ภาพสภาพผิวหน้าของผลึกกิ่งตัวนำ CISA5 ที่มีการซ้อนกัน  
ของระนาบเล็กๆ ถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน



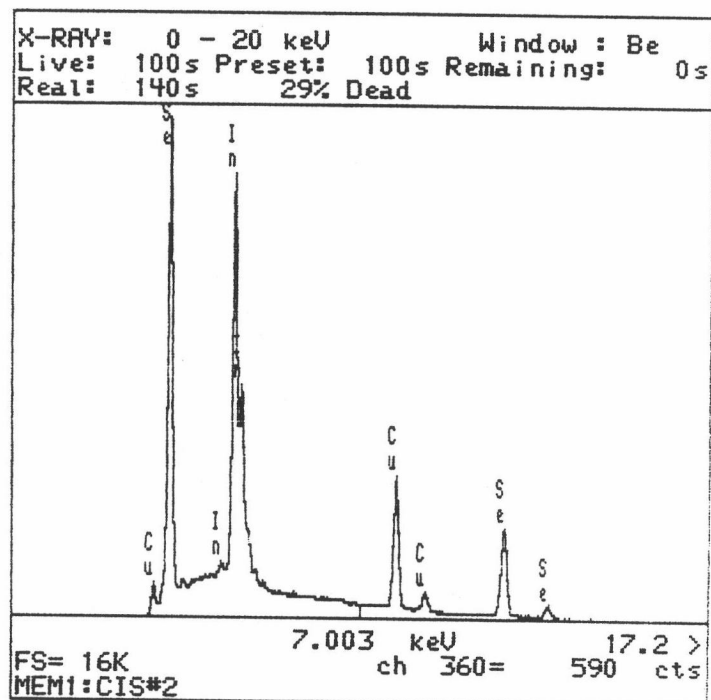
รูปที่ 2.29 ภาพสภาพผิวหน้าของผลึกกิ่งตัวนำ CISA6 ที่มีการซ้อนกัน  
ของระนาบเล็กๆ ถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน



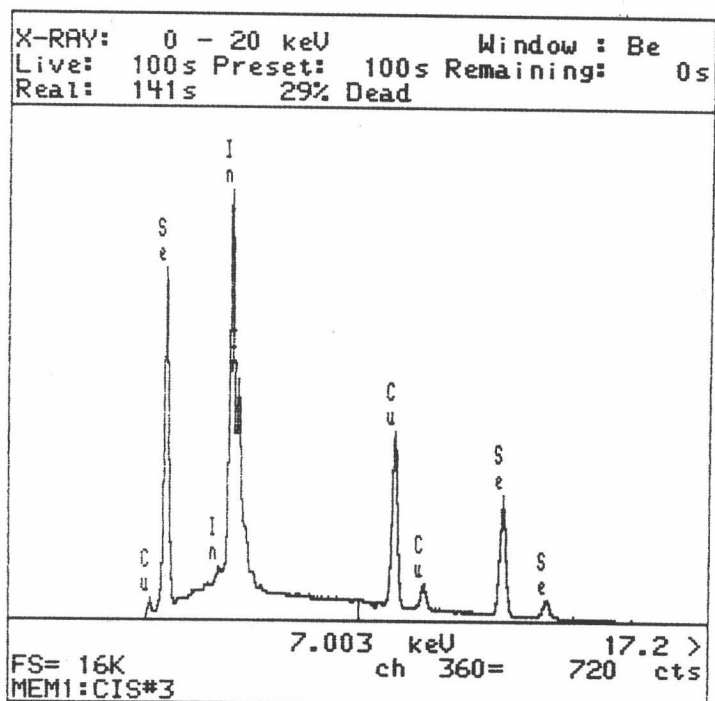
รูปที่ 2.30 ภาพสภาพผิวหน้าของผลึกกิ่งตัวนำ CISB1 ที่มีการซ้อนกัน  
ของระนาบเล็กๆ เนื้อผลึกค่อนข้างปอดกลม  
ถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน



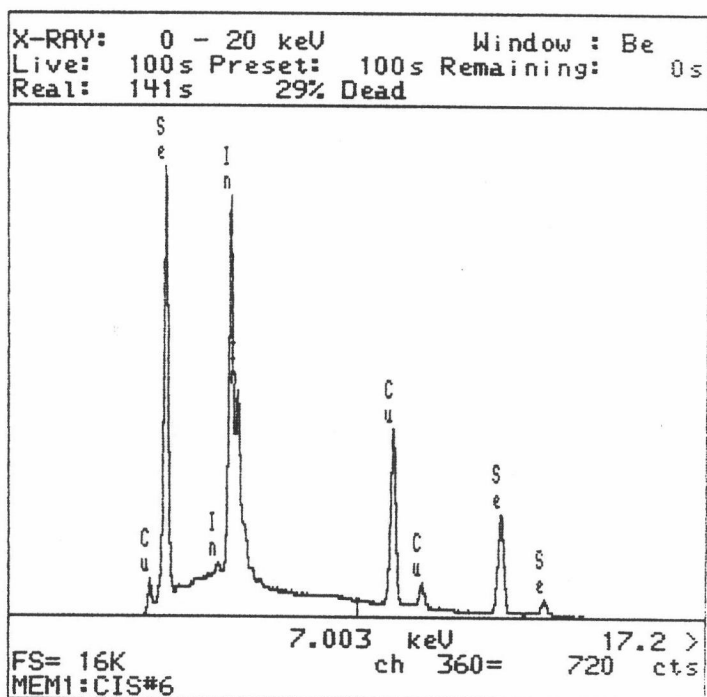
รูปที่ 2.31 ภาพสภาพผิวหน้าของผลึกกิ่งตัวนำ CISB2 ที่มีการซ้อนกัน  
ของระนาบเล็กๆ และเขตแบ่งชุดระนาบ  
ถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน



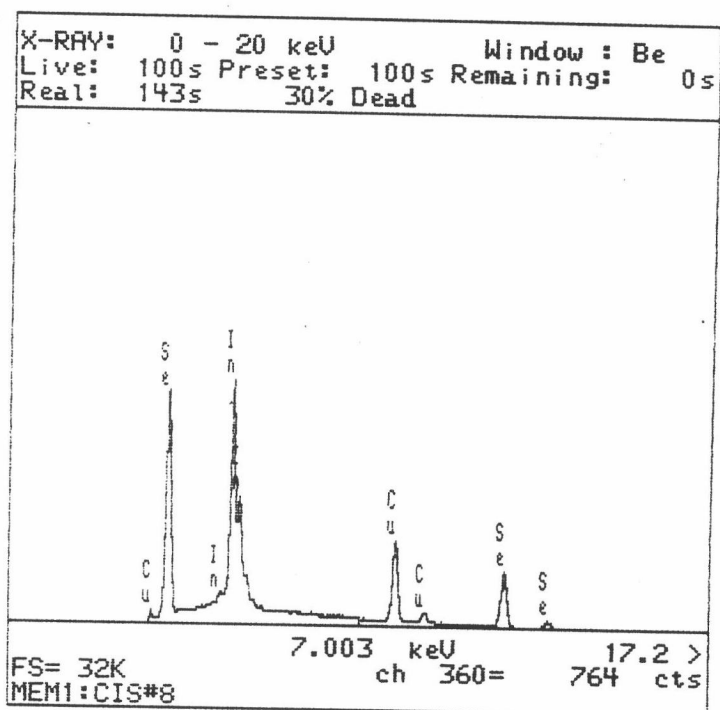
รูปที่ 2.32 แผ่นกราฟสเปกตรัมของการวิเคราะห์ด้วย EDXS  
กับผลึกกิ่งตัวนำ CISA2



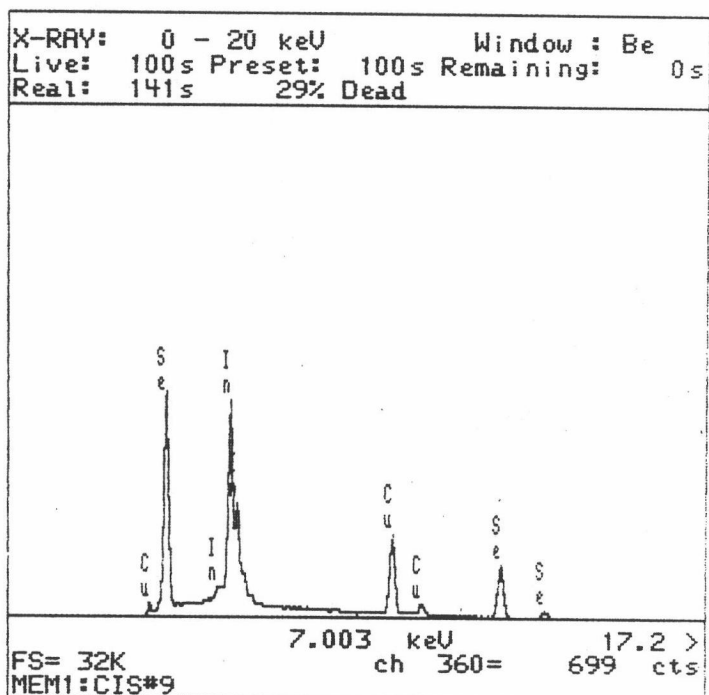
รูปที่ 2.33 แผ่นกราฟสเปกตรัมของการวิเคราะห์ด้วย EDXS  
 กับผลึกกิ่งตัวนำ CISA3



รูปที่ 2.34 แผ่นกราฟสเปกตรัมของการวิเคราะห์ด้วย EDXS  
 กับผลึกกิ่งตัวนำ CISA4

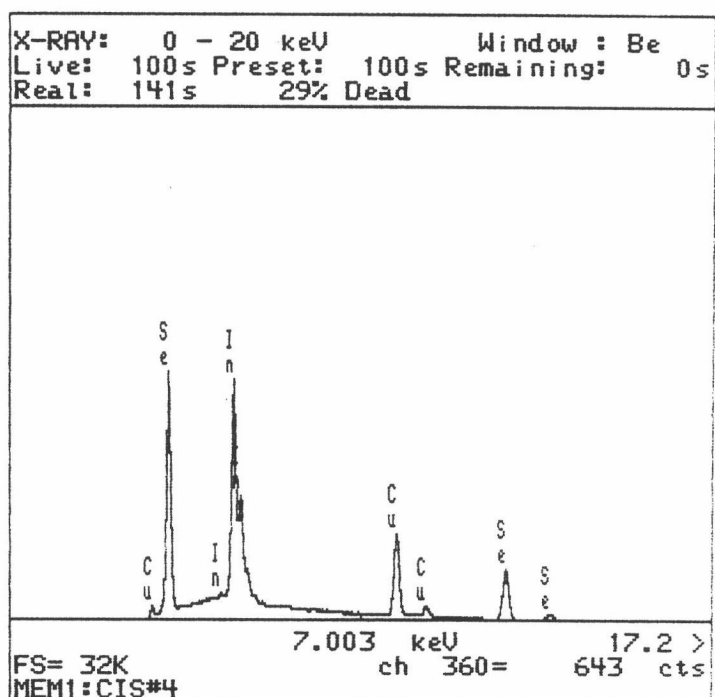


รูปที่ 2.35 แผ่นกราฟสเปกตรัมของการวิเคราะห์ด้วย EDXS  
กับผลึกกิ่งตัวนำ CISA5

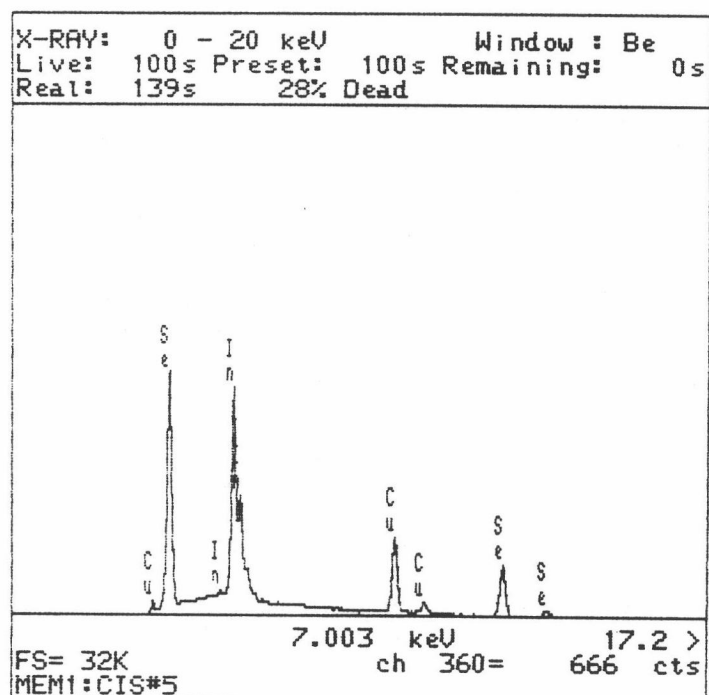


รูปที่ 2.36 แผ่นกราฟสเปกตรัมของการวิเคราะห์ด้วย EDXS  
กับผลึกกิ่งตัวนำ CISA6





รูปที่ 2.37 แผ่นกราฟสเปกตรัมของการวิเคราะห์ด้วย EDXS  
กับผลึกกิ่งตัวนำ CISB1



รูปที่ 2.38 แผ่นกราฟสเปกตรัมของการวิเคราะห์ด้วย EDXS  
กับผลึกกิ่งตัวนำ CISB2