

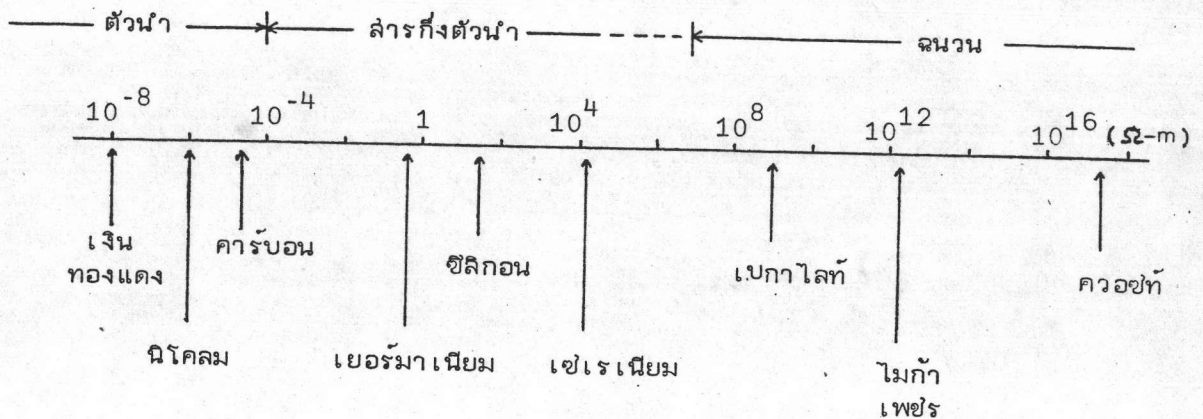


บทที่ 3

สารกึ่งตัวนำและวิธีเตรียมผลึกโลหะผสมกึ่งตัวนำ

3.1 สารกึ่งตัวนำ (8)

ของแข็งทั่วไปมีค่าการนำไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงในช่วงกว้าง คือ ตั้งแต่ 2×10^{-17} Ω/m สำหรับแก้วควอทซ์ซึ่งเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี จนถึง 6×10^7 Ω/m สำหรับโลหะเงินซึ่งเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี ส่วนสารที่มีการนำไฟฟ้าอยู่ระหว่างค่าเหล่านี้ เรียกว่า "สารกึ่งตัวนำ (semiconductor)" ดังแสดงในรูปที่ 3.1

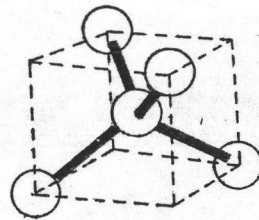


รูป 3.1 ค่าความต้านทานจำเพาะที่แตกต่างกันของสารตัวนำ, สารกึ่งตัวนำ และฉนวน

สารกึ่งตัวนำเป็นสารที่ถูกนำไปใช้ทำให้เป็นสิ่งประดิษฐ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ มากมาย ดังนั้นเพื่อที่จะเข้าใจการทำงานของสารกึ่งตัวนำพวกนี้ จึงจำเป็นต้องศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึกตลอดจนวิธีการเตรียมผลึก เพื่อให้ได้ผลึกที่มีลักษณะโครงสร้างผลึกที่เหมาะสมตามที่ต้องการ จึงเป็นเหตุให้มีการนำธาตุหลาย ๆ ธาตุมาหลอมผสมกันเป็นสารกึ่งตัวนำตัวใหม่ ๆ ดังนั้นพวกสารกึ่งตัวนำจึงอาจจะประกอบขึ้นด้วยธาตุเพียงธาตุเดียวหรือหลาย ๆ ธาตุก็ได้ ซึ่งสามารถจัดแบ่งประเภทสารกึ่งตัวนำได้ดังนี้

3.1.1 สารกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุเดี่ยว (monoelements)

โดยธรรมชาติผลึกกึ่งตัวนำที่ดีโดยมากมีลักษณะโครงสร้างพันธะเป็นแบบพันธะเชิงสี่ กล่าวคือ ทุก ๆ อะตอมในผลึก มีอะตอมอื่น ๆ ที่อยู่ใกล้เคียงที่ล้อมรอบอยู่สี่อะตอม พันธะเชิงสี่นี้เกิดจากการรวมตัวของวงโคจร s และวงโคจร p ในอะตอมของธาตุกึ่งตัวนำ การรวมตัวของวงโคจรทั้งสองนี้เรียกว่า "ไฮบริดเซชัน (hybridization)" เป็นผลให้ธาตุกึ่งตัวนำเกิดพันธะ sp^3 แล้วพันธะ sp^3 นี้เกิดการรวมตัว (resonance) กับพันธะ sp^3 อื่น ๆ ของธาตุกึ่งตัวนำ การเกิดรวมตัวนี้ขยายออกไปเป็นผลทำให้เกิดพันธะเชิงสี่ขึ้นในผลึก โดยแต่ละพันธะของพันธะเชิงสี่นี้ประกอบด้วยสองอิเล็กตรอน ซึ่งเป็นอิเล็กตรอนวาเลนซ์ ลักษณะของพันธะเชิงสี่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 3.2



รูป 3.2 แสดงพันธะเชิงสี่ของสารกึ่งตัวนำ Si หรือ Ge แต่ละอะตอมจะมีอะตอมอื่น ๆ อีกสี่อะตอมล้อมรอบ

การรวมตัวของพันธะ sp^3 นี้ทำให้แต่ละอะตอมประกอบด้วยอิเล็กตรอนวาเลนซ์ 8 อิเล็กตรอน แต่บางครั้งอาจทำให้จำนวนมีมากกว่าหรือน้อยกว่า 8 ได้ ด้วยการเติมสารอสุทริ (impurity) สารอสุทรินี้อาจจะเป็นธาตุที่มีจำนวนอิเล็กตรอนวาเลนซ์เท่ากับ 3 หรือ 5 ก็ได้ เมื่อเติมสารอสุทริแล้วอะตอมของสารอสุทริเข้าไปแทนที่อะตอมในโครงสร้างผลึกสารกึ่งตัวนำ อะตอมที่เติมเข้าไปนี้ยังคงมีการจับคู่กับอิเล็กตรอนวาเลนซ์ของอะตอมข้างเคียงอยู่เพื่อคงไว้ของลักษณะพันธะเชิงสี่ แต่ก่อให้เกิดการขาดหรือเกินของจำนวนอิเล็ก-

ตรอนวาเลนซ์ชั้นในบางพันธะ ในกรณีแรกนั้นบางพันธะจะมีอิเล็กตรอนอยู่เพียงตัวเดียว ทำให้ผลึกเหล่านี้มีความต้องการอิเล็กตรอนมาเพิ่มเติม ส่วนกรณีที่สองนั้นทุกพันธะรอบอะตอมของแต่ละอะตอมมีอิเล็กตรอนครบตามจำนวนคือ มี 2 อิเล็กตรอนต่อหนึ่งพันธะ นอกจากนี้ยังมีอิเล็กตรอนเหลืออีกหนึ่งตัว อิเล็กตรอนประเภทนี้ เป็นอิเล็กตรอนที่อาจเคลื่อนที่เร่รอนอยู่ทั่วไปภายในผลึกของสารกึ่งตัวนำ สภาพที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปมาได้ อย่างสะดวกนี้ทำให้ผลึกมีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ ธาตุที่รวมตัวเป็นผลึกกึ่งตัวนำกลุ่มนี้ได้แก่ เพชร (C), ซิลิกอน (Si), เยอรมันเนียม (Ge) และดีบุก (Sn) เป็นต้น

3.1.2 สารประกอบกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุเดี่ยวสองชนิด (binary

compounds) สารประกอบกึ่งตัวนำแบบนี้อาจแยกได้เป็น 2 กลุ่ม ดังนี้

กลุ่มแรก เป็นกลุ่ม II-VI เป็นสารประกอบกึ่งตัวนำที่ได้จากการรวมตัวกันของธาตุกลุ่ม II ซึ่งมีอิเล็กตรอนวาเลนซ์สองตัว กับธาตุในกลุ่ม VI ซึ่งมีอิเล็กตรอนวาเลนซ์หกตัว เช่น CdS, CdTe, ZnSe และ ZnS เป็นต้น

กลุ่มสอง เป็นกลุ่ม III-V เป็นสารประกอบกึ่งตัวนำที่ได้จากการรวมตัวกันของธาตุกลุ่ม III กับธาตุในกลุ่ม V เช่น GaAs, AlP, และ InSb เป็นต้น

ถ้าพิจารณาดูก็พบความจริงว่าสารประกอบกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุเดี่ยวสองชนิดนี้ได้มาจากการนำธาตุกลุ่ม IV มาขยายเป็น 2 เท่าแล้วแทนธาตุกลุ่ม IV ทั้งสองอะตอมด้วยธาตุกลุ่ม II 1 อะตอมและธาตุกลุ่ม VI 1 อะตอม หรือด้วยธาตุกลุ่ม III 1 อะตอมและธาตุกลุ่ม V 1 อะตอม สารประกอบกึ่งตัวนำพวกนี้จะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบซิงค์เบลนด์หรือเวอรัทไซต์อย่างใดอย่างหนึ่ง

3.1.3 สารประกอบกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุเดี่ยวสามชนิด (ternary

compounds) สารประกอบกึ่งตัวนำแบบนี้อาจแยกได้เป็น 2 กลุ่ม ดังนี้

กลุ่มแรก เป็นกลุ่ม I-III-VI₂ ซึ่งได้มาจากการนำสารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม II-VI มาขยายเป็น 2 เท่า แล้วแทนที่ธาตุกลุ่ม II ทั้งสองอะตอมด้วยธาตุกลุ่ม I 1 อะตอม และธาตุกลุ่ม III 1 อะตอม ก็ได้สารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม I-III-VI₂ ตัวอย่างสารประกอบพวกนี้ เช่น AgInS₂, CuInS₂, CuInTe₂, AgGaTe₂

และ AgGaSe_2 เป็นต้น สารประกอบกึ่งตัวนำพวกนี้มีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์

กลุ่มสอง เป็นกลุ่ม II-IV-V₂ ซึ่งได้มาจากนำสารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม III-V มาขยายเป็น 2 เท่า แล้วแทนที่ธาตุกลุ่ม III ทั้งสองอะตอมด้วยธาตุกลุ่ม II 1 อะตอม และธาตุกลุ่ม IV 1 อะตอม ก็ได้สารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม II-IV-V₂ ตัวอย่างสารประกอบพวกนี้เช่น ZnGeAs_2 , CdSnAs_2 เป็นต้น สารประกอบกึ่งตัวนำพวกนี้ก็มีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์อีกเช่นกัน

3.1.4 โลหะผสมกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุ 4, 5 หรือ 6 ชนิด

(quarternary, pentenary or hexanary semiconductor alloys)

สารกลุ่มนี้ได้มาจากกลุ่ม I-III-VI₂ หรือ II-IV-V₂ โดยการทำให้เป็นโลหะผสมกึ่งตัวนำ (semiconductor alloys) เช่น นำเอาสารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม I-III-VI₂ มาหนึ่งสาร สมมติว่าเป็น AgGaTe_2 แล้วแทนที่ Ag ใน AgGaTe_2 ด้วย Cu ในสัดส่วนอะตอม (x) (atomic fraction, x) ต่าง ๆ กัน จะได้ $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GaTe}_2$ ซึ่งเป็นโลหะผสมกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุ 4 ชนิด ในทำนองเดียวกันอาจแทนที่ธาตุ Ga ด้วย In ในสัดส่วนอะตอม (y) ต่าง ๆ กัน จะได้ $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{Te}_2$ ซึ่งเป็นโลหะผสมกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุ 5 ชนิด โดยอาศัยหลักการอันเดียวกันอีก สามารถแทนที่ธาตุ Te ด้วยธาตุ Se ในสัดส่วนอะตอม (z) ต่าง ๆ กันจะได้โลหะผสมกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุ 6 ชนิด คือ $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{Te}_{2(1-z)}\text{Se}_{2z}$

ในการวิจัยนี้ได้เตรียมโลหะผสมสารกึ่งตัวนำที่ประกอบขึ้นด้วยธาตุ 5 ชนิด ณ ที่สัดส่วนอะตอม $x = 1$, สัดส่วนอะตอม $y = 0.2$ คงที่ แต่สัดส่วนอะตอม z มีค่าต่าง ๆ กัน 6 ค่า คือ 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1.0 ในที่สุดก็ได้สารที่เตรียมทั้งหมด 6 สาร เพื่อศึกษาสภาวะการเปลี่ยนแปลง ค่าคงที่โครงสร้างผลึก กับสัดส่วนอะตอม z หรือกับอุณหภูมิ และศึกษาโครงสร้างของผลึกเดี่ยวบางตัวโดยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

สิ่งที่น่าสนใจเกี่ยวกับสารประกอบกึ่งตัวนำ รวมทั้งโลหะผลั่มกึ่งตัวนำที่กล่าวมาแล้วข้างต้น คือ สารพวกนี้ยังคงรักษาโครงสร้างของผลึกเป็นแบบพันธะเชิงสี่ แม้ว่าลักษณะของหนึ่งหน่วยเซลล์ของผลึกมีความแตกต่างกันไปก็ตาม ลักษณะเช่นนี้แสดงว่าทุก ๆ ตำแหน่งอะตอม มีอิเล็กตรอนวาเลนซ์ 4 ตัว หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคือ สารประกอบกึ่งตัวนำและโลหะผลั่มกึ่งตัวนำที่กล่าวมาแล้วข้างต้นสอดคล้องตามกฎ ที่ว่า

$$\frac{\text{ผลรวมของจำนวนอิเล็กตรอนวาเลนซ์ของทุกอะตอม}}{\text{จำนวนอะตอมในสารประกอบตระกูลนี้}} = 4 \frac{\text{อิเล็กตรอน}}{\text{ตำแหน่งอะตอม}}$$

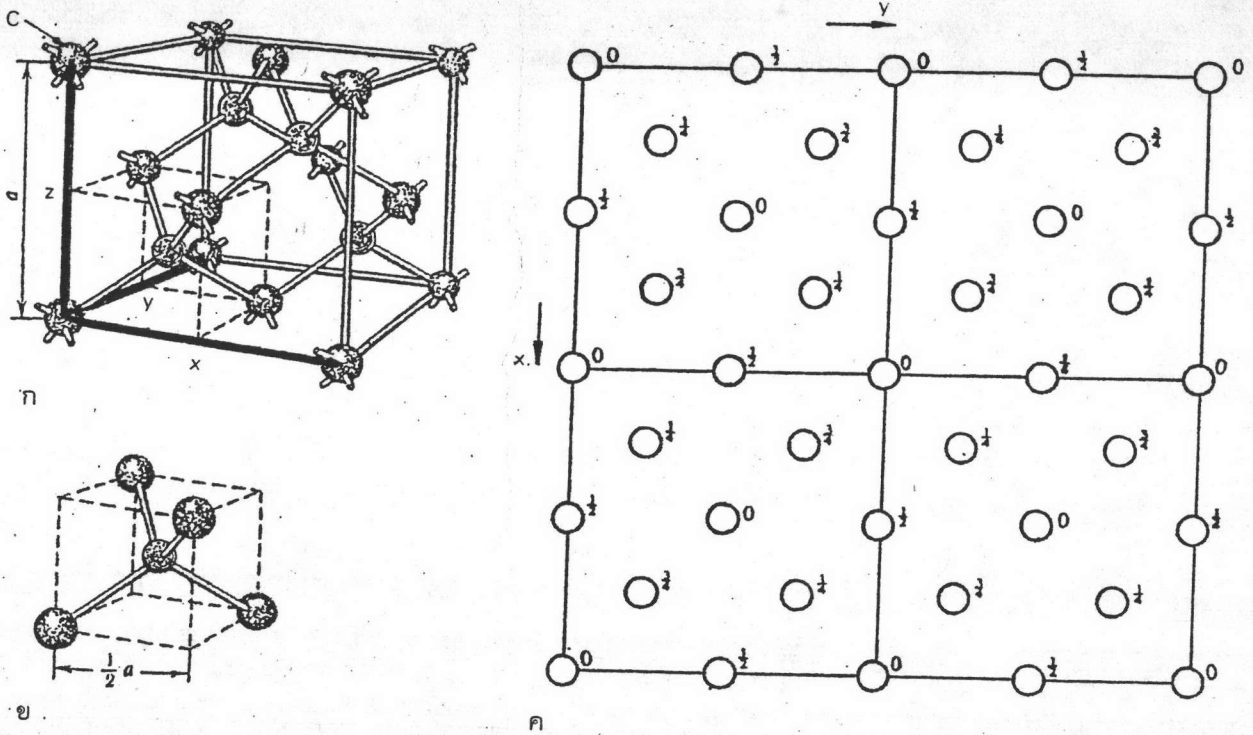
จากหลักการที่กล่าวมาข้างต้นทั้งหมด สามารถนำไปใช้เป็นแนวทางแสวงหาสารกึ่งตัวนำชนิดใหม่ ๆ ได้มากมาย

3.2 โครงสร้างของสารกึ่งตัวนำ

แม้ว่าสารประกอบและโลหะผลั่มกึ่งตัวนำที่กล่าวมาแล้ว จะมีลักษณะของพันธะเป็นแบบพันธะเชิงสี่ แต่เนื่องจากอะตอมของธาตุชนิดต่าง ๆ กันนั้น มีขนาดและอำนาจในการดึงดูดซึ่งกันและกันไม่เท่ากัน เป็นผลให้โครงสร้างผลึกมีลักษณะแตกต่างกันไป ซึ่งอาจแบ่งโครงสร้างของพันธะเชิงสี่ออกเป็นโครงสร้างหลายแบบดังนี้

3.2.1 โครงสร้างแบบเพชร (Diamond structure)

ลักษณะของโครงสร้างแบบเพชรเป็นระบบคิวบิก ดังแสดงในรูปที่ 3.3 มีหมู่ลุ่มมาตรสามมิติ เป็น $Fd\bar{3}m$ หนึ่งหน่วยเซลล์ ของโครงสร้างแบบนี้มี 8 อะตอม ซึ่งเป็นอะตอมชนิดเดียวกันอยู่ที่ตำแหน่ง $(0, 0, 0; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) +$ เฟสเซ็นเตอร์ริง (face centering). โดยที่แต่ละอะตอมมีพันธะกับอะตอมอื่น 4 อะตอม สารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบนี้คือพวกธาตุกลุ่ม IV ได้แก่ เพชร (C), ซิลิกอน (Si), เยอรมันเนียม (Ge) และดีบุก (Sn) เมื่อพิจารณาารูปแบบเส้นการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผลึกของเพชร มีลักษณะดังตาราง 3.1



- รูป 3.3
- ก. การจัดเรียงตัวของอะตอมในโครงสร้างเพชร
 - ข. ส่วนหนึ่งในรูป 3.3 ก. ซึ่งมีการยึดกันระหว่างอะตอมแบบพันธะเชิงสี่
 - ค. 4 หน่วยเซลล์ของโครงสร้างเพชรพร้อมทั้งแสดงตำแหน่งที่อยู่ของอะตอม C

ตาราง 3.1 ลักษณะรูปแบบเส้นการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผลึกผงของเพชร (จาก JCPDS powder diffraction file)

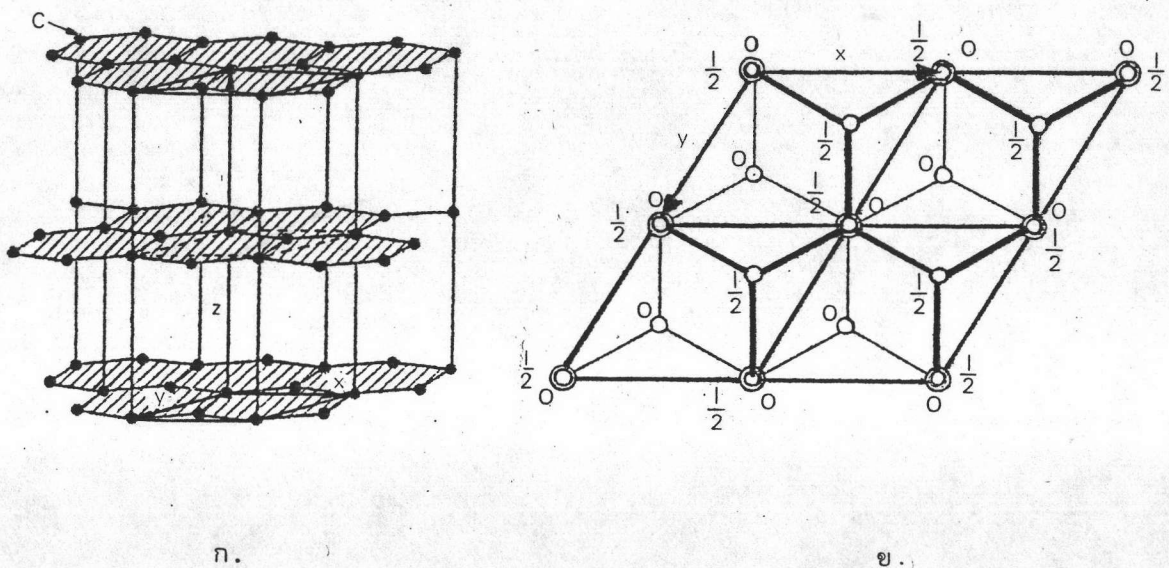
6-675

d	2.06	1.26	1.08	2.06	(C)8F	★
I/I ₁	100	25	16	100	Carbon	
						Diamond
Rad. CuKα ₁ A 1.5405 Filter Ni Dia. Cut off 1/1 ₁ Diffractometer 1/1 cor. Ref. NBS Circular 539, Vol. 2, 5-6 (1953)					d A	I/I ₁
S.G. Fd3m (227)					hkl	d A
a ₀ 3.5667 b ₀ c ₀ A c						I/I ₁
α β γ Z 8 Dx 3.515						hkl
Ref. Ibid.					2.06	100
en 2V D nωβ 2.4195 sy Sign Color Colorless Ref. Ibid.					1.261	25
Sample was an industrial abrasive powder. X-ray pattern at 26°C. Merck Index, 8th Ed., p. 339 and 207.					1.0754	16
					0.8916	8
					.8182	16

พวกโครงสร้างแบบเพชรนี้แข็งแรงมาก เพราะว่าแต่ละอะตอมของคาร์บอนมีพันธะแบบโควาเลนต์ที่แข็งแรงกับอะตอมของคาร์บอนตัวอื่น ๆ อีก 4 อะตอม นอกจากนี้ถ้านำแกรไฟต์มาให้ความดัน 130 กิโลบาร์ ณ ที่อุณหภูมิเกิน 1000 °C ก็ได้เพชรที่มีโครงสร้างเป็นเอ็กแซิกโกนัลหรือที่เรียกว่าลอนส์เดลไลท์ (lonsdaleite) มีหมู่สมมาตรสามมิติเป็น $P6_3mc$ ซึ่งซิลิกอนพบอยู่ในแบบนี้บ้างเหมือนกัน แต่ไม่บ่อยนัก

3.2.2 โครงสร้างแบบแกรไฟต์ (Graphite structure)

ธาตุคาร์บอนสามารถเกิดมีโครงสร้างผลึกได้หลายรูปแบบ ซึ่งขึ้นอยู่กับสถานะในตอนที่ก่อตัวเป็นโครงสร้างผลึกตอนนั้นว่ามีอุณหภูมิและความดันอย่างไร พวกโครงสร้างแบบแกรไฟต์ก็เป็นโครงสร้างแบบหนึ่งของธาตุคาร์บอน ได้แสดงไว้ในรูปที่ 3.4



รูป 3.4

- ก. การจัดเรียงตัวของอะตอมในโครงสร้างแกรไฟต์
 ข. 4 หน่วยเซลล์ของโครงสร้างแกรไฟต์ พร้อมทั้งแสดงตำแหน่งที่อยู่ของอะตอม C

ซึ่งลักษณะโครงสร้างเป็นระบบ เอ็กแซ็กโกนัลมีหมู่สมมาตรสามมิติเป็น $P6_3mc$ หนึ่งหน่วย
 เซลล์ของโครงสร้างแบบนี้มี 4 อะตอม มีอะตอม 2 อะตอมอยู่ที่ตำแหน่ง $2a : 0, 0, z;$
 $0, 0, \frac{1}{2} + z$ โดยที่ $z = 0$ และมี 2 อะตอมอยู่ที่ตำแหน่ง $2b : \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z;$
 $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z$ โดยที่ $z \approx 0$ โครงสร้างพวกนี้มีลักษณะเป็นชั้น ๆ (layers) ซึ่ง
 แต่ละอะตอมที่อยู่ในชั้นเดียวกัน มีพันธะกับอะตอมตัวอื่น ๆ อีก 3 ตัว เพื่อก่อรูปแบบ
 เป็นโครงร่าง เอ็กแซ็กโกนัล (hexagonal network) และในระหว่างชั้นมีการยึดเหนี่ยว
 กันที่อ่อนมาก (weak bonding) จึงเกิดมีลักษณะเป็นรอยแยก (cleavage) และคุณ
 สมบัติอื่น ๆ ของแกรไฟต์ ต่อมาเมื่อพิจารณาในระหว่างชั้นของแกรไฟต์ พบว่าชั้นของ
 แกรไฟต์มีการเลื่อนไปทางแกน $a = \frac{2}{3}$ ทางแกน $b = \frac{1}{3}$ และทางแกน $c = \frac{1}{2}$ ใน
 ชั้นถัดกันขึ้นไปเรื่อย ๆ ซึ่งโครงสร้างผลึกแบบนี้ เมื่อพิจารณารูปแบบเส้นการเลี้ยว
 เบนรังสีเอ็กซ์ของผลึกผงของแกรไฟต์แบบนี้ มีลักษณะดังตาราง 3.2

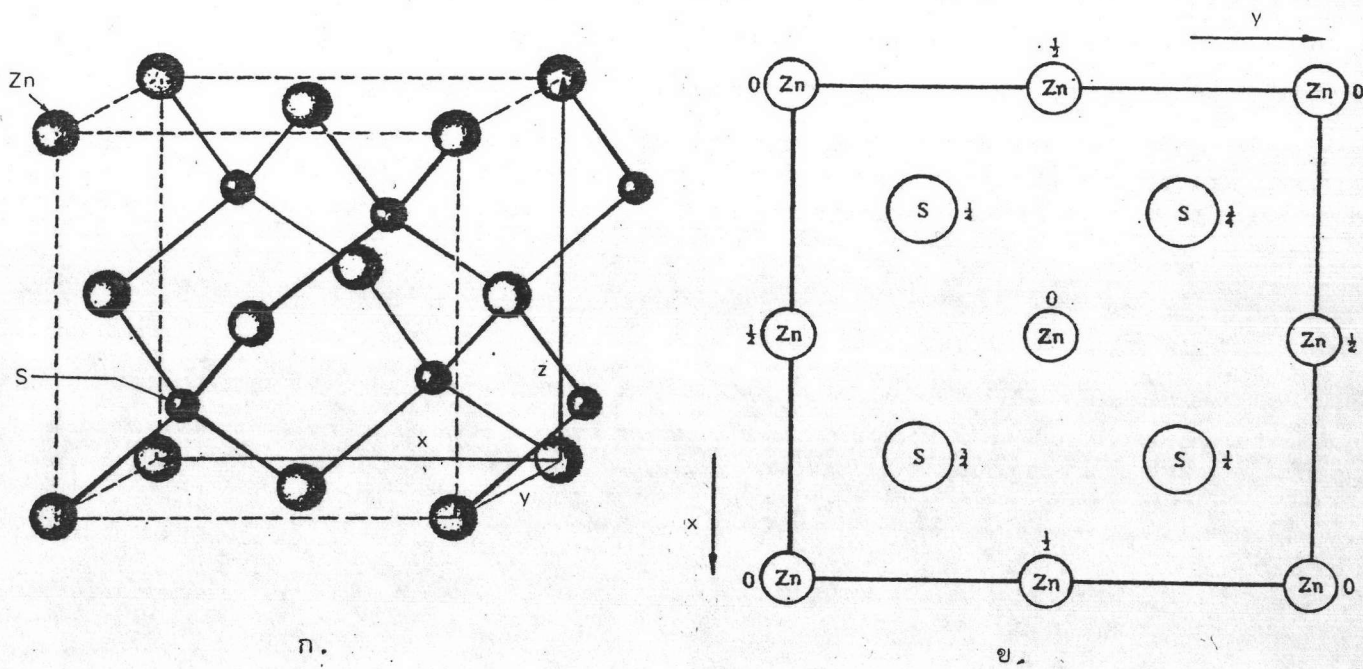
ตาราง 3.2 ลักษณะรูปแบบเส้นการเลี้ยว เบนรังสีเอ็กซ์ของผลึกผงของแกรไฟต์
 (จาก JCPDS powder diffraction file)

25-284						CALCULATED PATTERN - PEAK HEIGHT					
3.35	2.03	1.67	100	15	6	d Å	I/I ₀	h k l	d Å	I/I ₀	h k l
(C)4I						1.116	1	006			
Carbon (Graphite 4I)						1.050	1	201			
Ref. Private Communication (1974); Holcombe, USAHC						0.990	4	114			
Oak Ridge Y-12 Plant, Report Y1887 (1973)						.960	1	203			
Sys. Hexagonal S.G. P6 ₃ mc (186) Dx 2.280 Z 4						.872	1	107			
a ₀ 2.456 b ₀ c ₀ 6.696						.837	1	008			
α Ref. Ibid. β γ						.833	1	205			
Scale factor (Integrated Intensities)						.826	4	116			
k 1.54178						.798	2	211			
d Å	I/I ₀	h k l	d Å	I/I ₀	h k l						
3.348	100	002	1.540	4	103						
2.127	3	100	1.315	1	104						
2.027	15	101	1.228	4	110						
1.795	3	102	1.153	6	112						
1.674	6	004	1.133	1	105						

3.2.3 โครงสร้างแบบสฟาเลอไรท์หรือซิงค์เบลนด์ (Sphalerite or Zincblende Structure)

ลักษณะของโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ (ZnS) เป็นระบบคิวบิก

ดังรูปที่ 3.5

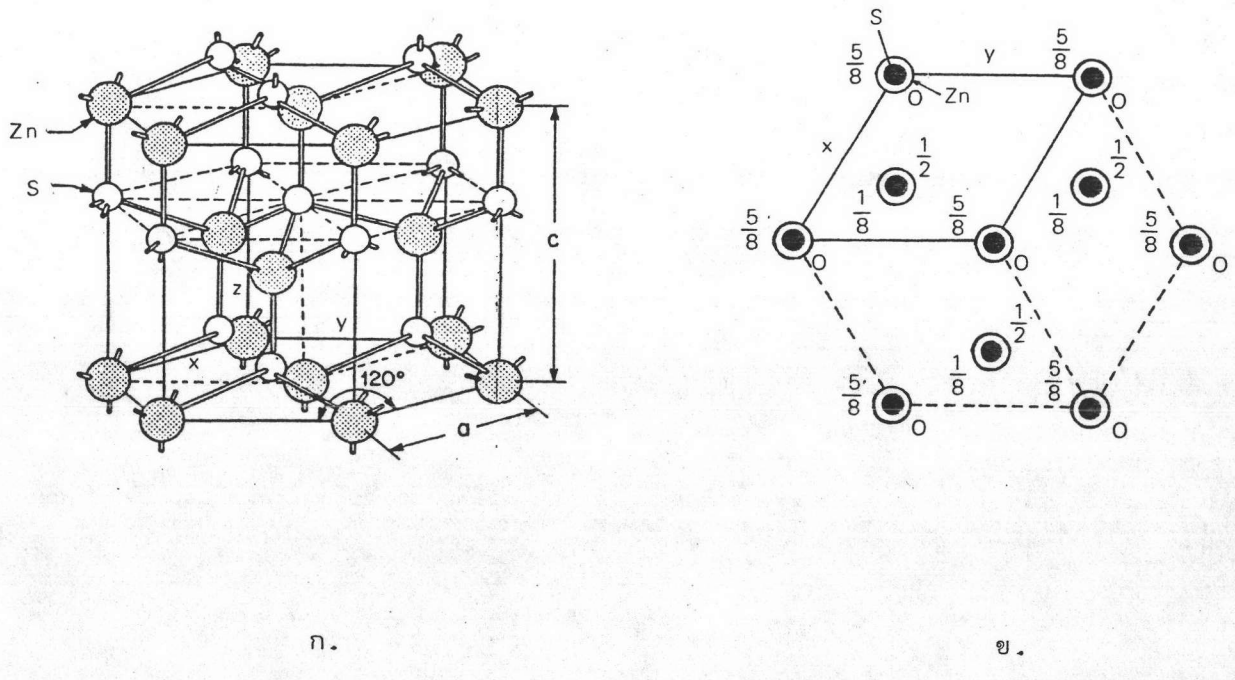


รูป 3.5 ก. การจัดเรียงตัวของอะตอมในโครงสร้างสฟาเลอไรท์หรือซิงค์เบลนด์
 ข. ตำแหน่งที่อยู่ของอะตอม Zn กับ S ในหนึ่งหน่วยเซลล์ของสฟาเลอไรท์

3.2.4 โครงสร้างแบบเวอริทไซต์ (Wurtzite structure)

ลักษณะของโครงสร้างแบบเวอริทไซต์ เป็นระบบเอ็กแซกโกนัล

ได้แสดงไว้ในรูปที่ 3.6



รูป 3.6 ก. การจัดเรียงตัวของอะตอมในโครงสร้าง เวอริทไซต์
 ข. ตำแหน่งที่อยู่ของอะตอม Zn กับ S ในหนึ่งหน่วยเซลล์ของเวอริทไซต์

มีหมู่สมมาตรสามมิติเป็น $P6_3mc$ หนึ่งหน่วยเซลล์ของโครงสร้างแบบนี้ มีอะตอมของ Zn อยู่ 2 อะตอม และอะตอมของ S อยู่ 2 อะตอม มี 2 อะตอมของ Zn อยู่ที่ตำแหน่ง : $0, 0, 0$; $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}$ กับ 2 อะตอมของ S อยู่ที่ตำแหน่ง : $0, 0, \frac{5}{8}$; $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{8}$ ซึ่งเป็นโครงสร้างอีกแบบหนึ่งของ ZnS เล็ททิรไนต์ในบรรยากาศที่อุณหภูมิ $1020^\circ C$ ขึ้นไป แต่สามารถคงรูปแบบของโครงสร้างแบบนี้ได้เป็นเวลานาน เมื่ออยู่ ณ ที่อุณหภูมิห้อง เมื่อพิจารณารูปแบบของเส้นการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผลึกผงของเวอริทไซต์ มีลักษณะดังตาราง 3.4

ตาราง 3.4 ลักษณะรูปแบบเส้นการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผลึกผงของ เวอร์ทไซต์

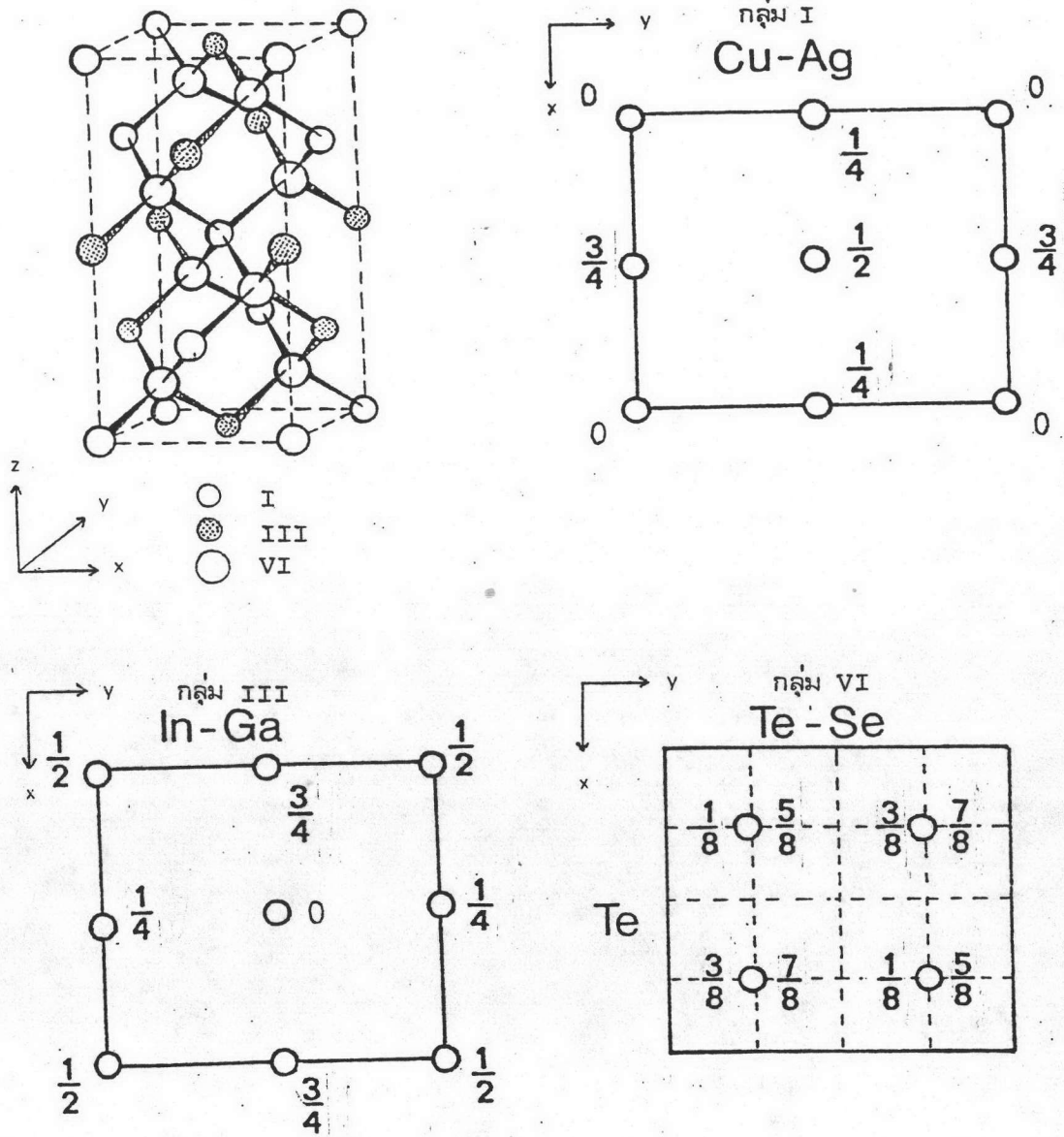
(จาก JCPDS: powder diffraction file)

5-0492

d	3.31	3.13	2.93	3.31	(ZnS)4H	★					
1/1 ₁	100	86	84	100	Zinc Sulfide	(Wurtzite 2H)					
Rad. CuK _α λ	1.5405	Filter Ni	Dia.		d Å	1/1 ₁	hkl	d Å	1/1 ₁	hkl	
Cut off	1/1 ₁	Diffractometer	1/1 cor.		3.309	100	100	1.0724	6	213	
Ref. Swanson and Fuyat, NBS Circular 539, Vol. 2, 14 (1953)					3.128	86	002	1.0401	5	302	
Sys. Hexagonal		S.G. P6 ₃ mc (186)			2.925	84	101	0.9979	6	205	
a ₀ 3.820	b ₀	c ₀ 6.260	A	c 1.639	2.273	29	102	.9766	<1	214	
β		γ	Z 2	Dx 4.089	1.911	74	110	.9551	6	220	
Ref. Ibid.					1.764	52	103	.9175	5	310	
ea	nwβ	mp	sy	Sign	1.654	10	200	.9151	7	116	
2V	D		Color		1.630	45	112	.9080	2	311	
Ref.					1.599	12	201	.8845	8	215	
					1.564	2	004	.8398	9	313	
					1.462	5	202				
					1.414	1	104				
					1.296	14	203				
					1.251	6	210				
					1.226	3	211				
					1.210	10	114				
					1.1703	4	105				
					1.1611	8	212				
					1.1364	<1	204				
					1.1029	13	300				

3.2.5 โครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ (Chalcopyrite structure)

ลักษณะของโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ เป็นโครงสร้างซึ่งพบกัน
อย่างกว้างขวางในหมู่สารประกอบกึ่งตัวนำ I-III-VI₂ และ II-IV-V₂ นั้นได้
แสดงไว้ในรูปที่ 3.7 จัดอยู่ในระบบเตตระโกนัล มีหมู่สมมาตรสามมิติเป็น I $\bar{4}2d$
โดยที่หนึ่งหน่วยเซลล์ของโครงสร้างแบบนี้มีอะตอมของธาตุกลุ่ม I เช่น Cu, Ag อยู่
4 อะตอม อยู่ที่ตำแหน่ง 4a : 0, 0, 0; 0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ + บอร์ดี้ เซ็นเตอร์ริง (body
centering), อะตอมของธาตุกลุ่ม III เช่น In, Ga มีอยู่ 4 อะตอม อยู่ที่ตำแหน่ง
4b : 0, 0, $\frac{1}{2}$; 0, $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$ + บอร์ดี้ เซ็นเตอร์ริง และอะตอมของธาตุกลุ่ม VI
เช่น Te, Se มีอยู่ 8 อะตอม อยู่ที่ตำแหน่ง 8d : x, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$; \bar{x} , $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{8}$; $\frac{3}{4}$, x,
 $\frac{7}{8}$; $\frac{1}{4}$, \bar{x} , $\frac{7}{8}$ + บอร์ดี้ เซ็นเตอร์ริง โดยที่ $x = \frac{1}{4} + u$ เมื่อ u เป็นค่าการ



รูป 3.7 การจัดเรียงตัวของอะตอมในโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ของสารประกอบกึ่งตัวนำ I-III-VI₂ และลักษณะตำแหน่งที่อยู่ของอะตอมของกลุ่ม I, III และ VI ในหนึ่งหน่วยเซลล์ของโครงสร้างซาลโคไพไรท์

เลื่อนแบบเตตระโกนัล (tetragonal distortion) เกิดจากอะตอมของธาตุชนิดต่าง ๆ มีขนาดและอำนาจในการดึงดูดซึ่งกันและกันไม่เท่ากัน เป็นผลให้เกิดมีการเลื่อนแบบเตตระโกนัลขึ้น ซึ่งเดิมถ้าเป็นสารประกอบกึ่งตัวนำซัลโคไฟไรท์ (CuFeS₂) ที่สมบูรณ์จะมีค่าของ $x = \frac{1}{4}$ โดยมี $u = 0$ ก็จะทำให้รูปแบบของเส้นรังสีเอ็กซ์ของผลึกของซัลโคไฟไรท์ (CuFeS₂) มีลักษณะดังตาราง 3.5

ตาราง 3.5 ลักษณะรูปแบบเส้นการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผลึกของซัลโคไฟไรท์ (จาก JCPDS powder diffraction file)

9-423 MINOR CORRECTION									
d	3.03	1.85	1.59	3.03	(CuFeS ₂) _{16U}				
I/I ₁	100	80	60	100	COPPER IRON SULFIDE	CHALCOPYRITE			
Rad. FEKα	λ 1.9373	Filter MnO	Dis. 57.5mm	d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Cut off	1/1, VISUAL			3.03	100	112			
Ref. R. B. FERGUSON AND M. A. PEACOCK, GEOL. SOC. AM. MEM.	85 50 (1962)			2.63	5	020,004			
Sys. TETRAGONAL	S.G. I4 ₂ d (122)			1.865	40	220			
a ₀ 5.280	b ₀	c ₀ 10.409	A	1.854	80	024			
a	β	γ	Z 4	1.591	60	132			
Ref. BURDICK AND ELLIS, J. AM. CHEM. SOC. 29 2518 (1917)			Dx 4.283	1.573	20	116,033			
f α	n w β	f γ	Sign	1.518	5	224			
ZV	D 4.2	mp	Color BRASS-YELLOW	1.323	10	040			
Ref. DANA'S SYSTEM OF MINERALOGY, 7TH ED.				1.303	5	008			
SAMPLE FROM CUMBERLAND, ENGLAND.				1.214	10	332			
PAULING AND FRECHETAY FIND A ₀ = 5.24, c ₀ = 10.30.				1.205	30	136,143			
				1.077	60	244			
				1.069	30	228			
				1.018	20	152			
				1.014	10	336			
				1.005	5	1.1.10			

ซึ่งข้อมูลโครงสร้างของโลหะผลึกกึ่งตัวนำ I-III-VI₂ นั้นได้มีผู้ศึกษาค่าคงที่โครงสร้างผลึกไว้แล้วดังตารางที่ 3.6

จากความรู้เกี่ยวกับค่าคงที่โครงสร้างผลึกดังกล่าวมาแล้วข้างต้นได้ใช้เป็นแนวทางในการศึกษาค่าคงที่โครงสร้างผลึกของโลหะผลึกกึ่งตัวนำ $Cu_{1-x}Ag_xIn_{1-y}Ga_yTe_{2(1-z)}Se_{2z}$ ว่าค่าคงที่โครงสร้างผลึกจะมีแนวโน้มมีค่ามากขึ้นหรือลดลง เมื่อมีการเพิ่มปริมาณของอะตอมหนึ่ง เข้าไปแทนที่อีกอะตอมหนึ่ง

ตาราง 3.6 ค่าคงที่โครงผลึก (a,c) ของสารประกอบ I-III-VI₂

I-III-VI ₂	a (Å)	c (Å)	c/a
CuAlS ₂	5.323	10.44	1.96
	5.312	10.42	1.96
	5.31	10.41	1.96
	5.336	10.444	1.958
CuAlSe ₂	5.617	10.92	1.94
	5.60	10.90	1.95
	5.60	10.86	1.94
	5.6035	10.977	1.959
CuAlTe ₂	5.967	11.80	1.97
	5.96	11.74	1.97
CuGaS ₂	5.34741	10.47429	1.9588
	5.360	10.49	1.96
	5.35	10.48	1.96
	5.34	10.47	1.96
	5.351	10.484	1.959
	5.328	10.462	1.964
CuGaSe ₂	5.349	10.480	1.959
	5.618	11.01	1.96
	5.602	11.00	1.964
	5.60	10.98	1.96
CuGaTe ₂	5.6159	11.0182	1.962
	6.006	11.93	1.98
	5.99	11.92	1.99
CuInS ₂	6.025	11.948	1.983
	5.528	11.08	2.00
	5.51	11.02	2.00
	5.524	11.13	2.01
CuInSe ₂	5.52279	11.13295	2.0158
	5.785	11.57	2.00
CuInTe ₂	5.77	11.54	2.00
	6.179	12.36	2.00
CuTlS ₂	6.16	12.32	2.00
	5.58	11.16	2.00
CuTlSe ₂	5.83	11.60	1.99
AgAlS ₂	5.707	10.28	1.80
	5.69	10.24	1.80
AgAlSe ₂	5.968	10.77	1.80
	5.95	10.71	1.89
AgAlTe ₂	6.309	11.85	1.88
	6.29	11.83	1.88
AgGaS ₂	5.755	10.28	1.79
	5.74	10.27	1.79
	5.75	10.305	1.79
	5.75722	10.3036	1.7897
AgGaSe ₂	5.985	10.90	1.82
	5.97	10.87	1.82
	5.9920	10.8863	1.817
AgGaTe ₂	6.301	11.96	1.90
	6.29	11.95	1.90
AgInS ₂	5.829	11.19	1.92
	5.81	11.16	1.92
AgInSe ₂	6.102	11.69	1.92
	6.092	11.64	1.91
	6.09	11.69	1.92
	6.0913	11.7122	1.923
AgInTe ₂	6.419	12.58	1.96
	6.40	12.54	1.96
	6.446	12.634	1.960

3.3 วิธีการเตรียมผลึกโลหะผสมกึ่งตัวนำโดยทั่วไป (9, 10)

วิธีการเตรียมผลึกโลหะผสมกึ่งตัวนำมีอยู่หลายวิธี โดยแต่ละวิธีเหมาะสมสำหรับผลึกโลหะผสมแต่ละตัว ดังนั้นก่อนที่จะมีการเลือกวิธีเตรียมผลึกโลหะผสมกึ่งตัวนำใด ๆ ก็ตาม ต้องทำการศึกษาองค์ประกอบต่าง ๆ ดังนี้

ก. พิจารณาปฏิกิริยาทางเคมีของสารประกอบหรือธาตุต่าง ๆ ก่อน ถ้าหากธาตุหรือสารประกอบทำปฏิกิริยากับผนังหลอดขณะหลอมแล้ว จะทำให้เกิดสารเจือปน (impurities) มาปนกับสารที่เตรียมได้ ดังนั้นจึงต้องมีการเคลือบผนังภายในหลอดด้วยคาร์บอนโดยวิธีไพโรไลซิส (pyrolysis) ของเบนซีน (benzene) หรือ มีเทน (methane) และถ้าธาตุแต่ละตัวหรือสารประกอบสามารถทำปฏิกิริยากับอากาศภายนอก ดังนั้นต้องดูดเอาอากาศออกจากหลอดแล้วปิดหลอดก่อนจึงนำไปหลอม

ข. พิจารณาค่าความดันไอของธาตุต่าง ๆ เพราะว่าธาตุบางชนิดเมื่อกลายเป็นไอ มีความดันไอค่อนข้างสูง ส่งผลทำให้หลอดแตกได้ เช่น ถ้าสารที่เตรียมเป็นสารประกอบฟอสไฟด์หรือซัลไฟด์ (phosphide or sulphide compound) จะต้องเพิ่มอุณหภูมิในการหลอมอย่างช้า ๆ เพื่อลดความดันไอของฟอสฟอรัส (P), ซัลเฟอร์ (S) และความร้อนภายในหลอดที่มีค่าสูงซึ่งอาจทำให้หลอดระเบิดได้ แต่สำหรับกรณีสารที่เตรียมอื่น เป็นสารประกอบเทลลูไรด์หรือเซเลไนด์ (telluride or selenide compound) สามารถเพิ่มอุณหภูมิการหลอมได้เร็วกว่ากรณีแรกเพราะความดันไอของเทลลูเรียม (Te) และเซเลเนียม (Se) มีค่าต่ำกว่า

ค. พิจารณารูทหลอมเหลวของสารประกอบหรือธาตุต่าง ๆ เพื่อใช้ในการเลือกอุณหภูมิที่ใช้ทำการหลอม โดยที่เลือกใช้อุณหภูมิในการหลอมให้สูงกว่าจุดหลอมเหลวของธาตุหรือสารประกอบต่าง ๆ ประมาณ 100°C ถึง 200°C เพื่อให้แน่ใจว่าธาตุหรือสารประกอบต่าง ๆ นั้น หลอมเหลวหมด

ง. พิจารณาว่าในขณะที่หลอมสารมีการเปลี่ยนเฟสหรือไม่ สำหรับสารที่มีการเปลี่ยนเฟสในขณะที่หลอมก็ควรทราบอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (phase transition temperature) เพื่อใช้ในการเลือกช่วงของอัตราการลดอุณหภูมิของสารให้เหมาะสม

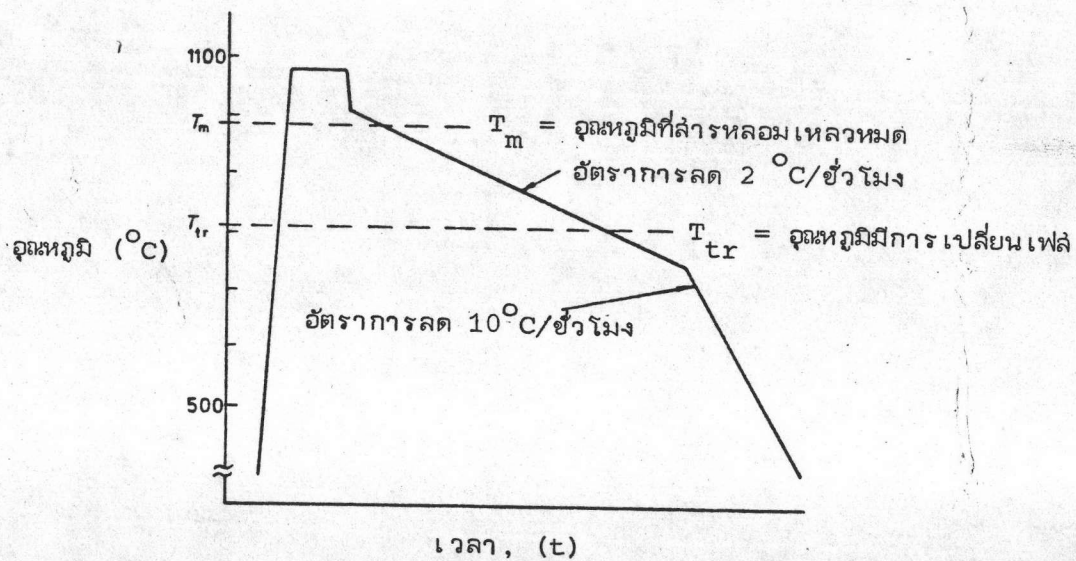
จากลุ่มปฏิกิริยาการของธาตุหรือสารประกอบต่าง ๆ นั้น ให้นำมาพิจารณา เพื่อเลือกวิธีการเตรียมผลึกโลหะผลึกกึ่งตัวนำ วิธีการเตรียมผลึกโลหะผลึกกึ่งตัวนำนั้น มีอยู่ด้วยกันหลายวิธี ดังนี้

3.3.1 วิธีเตรียมแบบเทคนิคการหลอมโดยตรงและแอนนิล (direct melt and anneal technique)

การเตรียมวิธีนี้เริ่มโดยการนำธาตุต่าง ๆ ที่ต้องการเตรียมผลึกมา คำนวณหาน้ำหนัก แล้วชั่งธาตุต่าง ๆ ให้ได้น้ำหนักตามที่ต้องการ บรรจุลงในหลอดแก้ว ครอบหุ้มและอุดอากาศออกจากหลอดเพื่อทำให้เป็นสุญญากาศ จนความดันของอากาศภายใน หลอดควรต่ำกว่า 10^{-5} ทอร์ เมื่อได้ความดันภายในหลอดตามต้องการแล้วก็ให้หลอม ปากหลอดให้ปิด จากนั้นนำหลอดไปวางในเตาหลอมซึ่งอยู่ในแนวตั้งแล้วให้ความร้อนแก่ หลอดในอัตราที่เหมาะสม ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่เตรียมจนกระทั่งอุณหภูมิสูงกว่า จุดหลอมเหลวสูงสุดของธาตุที่ใช้เตรียมประมาณ 100°C ถึง 200°C และปล่อยให้ธาตุ ต่าง ๆ หลอมเหลวเป็นระยะเวลาหนึ่ง ซึ่งอาจอยู่ในช่วง 5 ถึง 24 ชั่วโมง ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่เตรียมอีกเช่นกัน ขณะหลอมเหลวให้เขย่าหลอด เพื่อให้ธาตุต่าง ๆ ผสมกันดีขึ้น หลังจากนั้นก็ลดอุณหภูมิลงในอัตราหนึ่งที่เหมาะสมจนถึงอุณหภูมิห้อง แล้ว ทำการแอนนิล (annealing furnace) ณ ที่อุณหภูมิต่ำหนึ่งซึ่งเรียกว่า อุณหภูมิไขแอนนิล ปกติแล้วอุณหภูมินี้ควรอยู่ต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของสารประกอบที่ได้ประมาณ 50°C ให้หลอดอยู่ ณ ที่อุณหภูมิไขแอนนิล เป็นระยะเวลาหนึ่งที่เหมาะสม เพื่อให้ตำแหน่ง อะตอมต่าง ๆ เกิดการสัดเรียงตัวจนกระทั่งอยู่ในภาวะสมดุล (equilibrium condition) ระยะเวลาที่ใช้ในการแอนนิลนั้นจะขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่ต้องการเตรียม เมื่อแอนนิลได้ ระยะเวลาที่ต้องการแล้วค่อย ๆ ลดอุณหภูมิจนกระทั่งถึงอุณหภูมิห้องก็ได้สารตามต้องการ ซึ่งสามารถนำไปศึกษาคุณสมบัติทางฟิสิกส์ได้ พวกโลหะผลึกกึ่งตัวนำ $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{Te}_{2(1-z)}\text{Se}_{2z}$ ซึ่งได้ทำการวิจัยนี้ ส่วนมากเป็นสารที่ได้รับการเตรียมโดยวิธีนี้

3.3.2 วิธีเตรียมแบบเทคนิคของบริดจ์แมน (Bridgman technique)

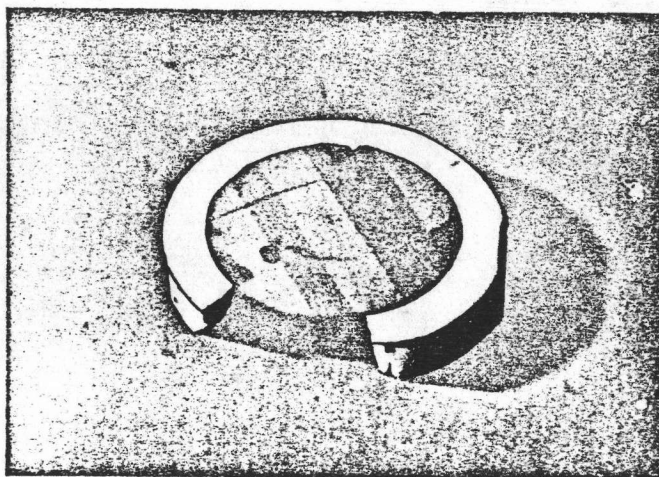
การเตรียมวิธีนี้ควรใช้หลอดแก้วควอทซ์ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 10 มิลลิเมตร และยาว 150 มิลลิเมตร (10) บรรจุธาตุต่าง ๆ หรือพวกผลึกพหุพันธ์ (polycrystalline) โดยที่ภายในหลอดนี้ต้องดูดเอาอากาศออกเพื่อทำให้เป็นสุญญากาศ จนความดันของอากาศภายในหลอดเป็น 10^{-6} ทอร์ แล้วก็หลอมปากหลอดให้ปิด จากนั้นนำหลอดไปวางในเตาหลอมตรงตำแหน่งที่ร้อนมากที่สุดของเตา แล้วให้ความร้อนแก่หลอดในอัตราที่เหมาะสมจนกระทั่งถึงอุณหภูมิหนึ่ง ซึ่งสูงกว่าจุดหลอมเหลวสูงสุดของธาตุที่ใช้เตรียมประมาณ 100°C ถึง 200°C และปล่อยให้ธาตุต่าง ๆ หลอมเหลวเป็นระยะเวลาอย่างน้อย 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นก็ลดอุณหภูมิลงอย่างช้า ๆ ซึ่งมีแผนภูมิแสดงการหลอมสสารแบบบริดจ์แมน ดังรูปที่ 3.8



รูป 3.8

การเพิ่มและลดอุณหภูมิตามวิธีการหลอมสสารแบบบริดจ์แมน

วิธีการลดอุณหภูมิมี 2 วิธีดังนี้ วิธีแรก ทำการควบคุมอุณหภูมิของเตาให้คงที่แล้วค่อย ๆ เลื่อนหลอดให้ต่ำลงในอัตราการเลื่อน 0.5 ถึง 2.5 มิลลิเมตรต่อชั่วโมง ถ้าเตามี เกรเดียนต์ของอุณหภูมิ (temperature gradient) คงที่เท่ากับ 5°C ถึง 10°C ต่อ เซนติเมตร ส่วนวิธีที่สองนั้นวางหลอดอยู่ในตำแหน่งคงที่ภายในเตา แล้วลดอุณหภูมิของ เตาด้วยอัตราการลด 2°C ต่อชั่วโมง ในช่วงของอุณหภูมิ 1020°C ถึง 750°C และด้วยอัตราการลด 10°C ต่อชั่วโมง ในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 750°C จนถึงอุณหภูมิจ ึ่ง ห้าง เมื่อเย็นแล้วก็นำเอาออกมาจากเตามาสังเกตรูปร่างที่ได้ออกมา ถ้ามีขนาดใหญ่แล้ว สังเกตไม่เห็นลักษณะช่วงของการเป็นทวิน (twin band) ก็แสดงว่าสารที่ได้อาจเป็นผลึก เอกพันธ์ (single crystal) แต่ก็อาจมีสารบางตัวที่แสดงให้เห็นการเกิดช่วงของการ เป็นทวินได้ ตัวอย่างเช่น พวก CuInSe_2 ดังรูป 3.9

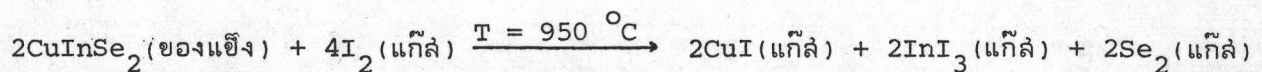


รูป 3.9 ความไม่สมบูรณ์ของผลึกที่มีรอยแตก (cracks), มีช่องว่าง (voids) และทวิน (twins) ของผลึก CuInSe_2 ที่ได้จากการเตรียมแบบเทคนิคของบริดจ์แมน

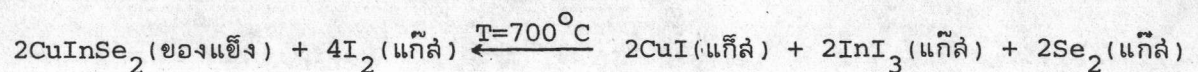
3.3.3 วิธีการพาสารประกอบด้วยไอสารเคมี (chemical vapor deposition หรือ CVD)

การเตรียมวิธีนี้ให้ใช้หลอดแก้วควอทซ์ มีเส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 22 ถึง 30 มิลลิเมตร และมีความยาว 180 มิลลิเมตร บรรจุธาตุต่าง ๆ หรือใช้ผลึกพหุพันธ์ (polycrystalline) ก็ได้ แล้วเติมไอโอดีนหรือสารอื่นลงไปเพื่อใช้เป็นตัวพาสารประกอบ (transport agent) ตามปกติจะเติมลงไปหลอดแก้วควอทซ์ประมาณ 5 ถึง 10 มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ต่อมาดูดอากาศภายในหลอดออกภายใต้อุณหภูมิไนโตรเจนเหลวเพื่อป้องกันไม่ให้ไอโอดีนเป็นไอ ขณะที่กำลังดูดอากาศภายในหลอดออก จนความดันภายในหลอดต่ำกว่า 10^{-5} ทอร์ ก็หลอมปากหลอดให้ปิด นำหลอดดังกล่าววางในเตาที่อยู่ในแนวระดับ โดยให้อุณหภูมิที่ปลายหลอดทั้งสองต่างกันเท่ากับ 250°C โดยที่ปลายหลอดด้านที่บรรจุธาตุหรือผลึกพหุพันธ์ (สำหรับผลึก CuInSe_2) มีอุณหภูมิประมาณ 950°C ส่วนปลายอีกด้านหนึ่งควรให้มีอุณหภูมิ 700°C ขบวนการที่เกิดภายในหลอดมีอยู่ 2 ขั้นตอน คือ

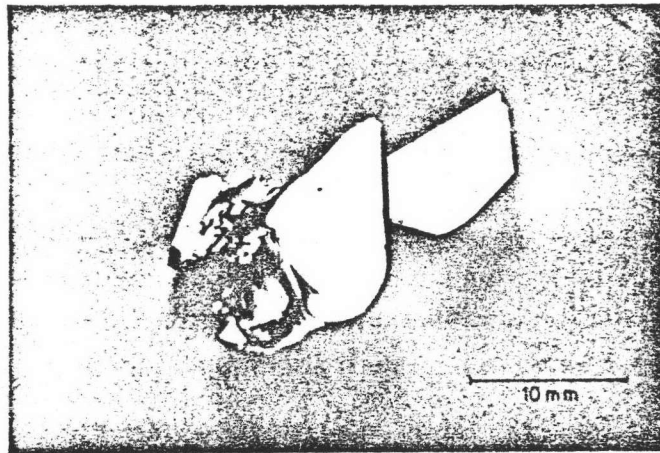
ขั้นแรก เป็นตอนที่สารภายในหลอดเข้าทำปฏิกิริยากับไอโอดีนอยู่ในเตา ณ ที่อุณหภูมิ 950°C ดังสมการ



ขั้นสอง หลังจากนั้นเมื่อแก๊สที่ได้จากปฏิกิริยาข้างต้นแพร่ไปถึงปลายหลอดอีกปลายหนึ่งซึ่งมีอุณหภูมิต่ำกว่า ก็เกิดปฏิกิริยาผันกลับ (reverse reaction) ได้เป็นสารประกอบตัวเดิม แต่มีการจัดเรียงตัวของโครงสร้างให้เป็นระเบียบดีขึ้น ดังสมการ



แล้วแก๊สไอโอดีนก็แพร่มาเริ่มปฏิกิริยาขั้นแรกใหม่อีกเรื่อย ๆ เพราะฉะนั้นในช่วงเวลา 2 ถึง 3 วัน จะพบว่าสารที่ถูกบรรจุไว้ ณ ที่ปลายหลอดด้านอุณหภูมิสูงนั้น ถูกพาไปตกผลึก ณ ที่ปลายหลอดด้านที่มีอุณหภูมิต่ำตามต้องการ ลักษณะของผลึกที่ได้จากการเตรียมโดยวิธีนี้มีลักษณะเป็นแผ่นหรือเป็นรูปเข็ม (needle-like) ดังรูปที่ 3.10



รูป 3.10 รูปผลึก CuInSe_2 ที่เตรียมได้ตามวิธีเตรียมแบบ CVD โดยใช้ ไอโอดีนเป็นตัวพาสารประกอบ ผลึกมีลักษณะเป็นแผ่น

จากวิธีการเตรียมผลึกในแต่ละวิธีดังกล่าว สามารถนำไปใช้เป็นแนวทางในการคัดเลือก วิธีการเตรียมผลึกกึ่งตัวนำชนิดต่าง ๆ ส่วนในการวิจัยนี้ต้องการเตรียมโลหะผลมกึ่งตัวนำ $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{Te}_{2(1-z)}\text{Se}_{2z}$ ซึ่งเป็นพวกโลหะผลมกึ่งตัวนำพวก I-III-VI₂ และได้มีนักวิทยาศาสตร์หลายกลุ่มได้ศึกษาวิธีเตรียมที่เหมาะสมสำหรับผลึกพวกนี้แต่ละตัวไว้ ดังตารางที่ 3.7 จะเห็นว่าถ้าต้องการเตรียมผลึกโลหะผลมกึ่งตัวนำ $\text{AgGa}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Te}_{2(1-z)}\text{Se}_{2z}$ โดยที่ z มีค่าต่าง ๆ ดังนี้ = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1 ก็เห็นว่าน่าที่จะใช้วิธีเตรียมแบบเทคนิคการหลอมโดยตรงและแอนนิล เพราะเป็นวิธีที่เหมาะสมสำหรับพวกธาตุที่เป็นองค์ประกอบเหล่านี้ ตามที่พิจารณาจากตารางข้างต้น

ตาราง 3.7 วิธีการเตรียมสารประกอบพวก I-III-VI₂ โดยใช้เทคนิคแบบต่าง ๆ โดยที่ CVD คือ วิธีการพาสารประกอบด้วยไอสารเคมี พวกลำสารเคมีที่ใช้เป็นพวก I₂ หรือ Cl₂; M คือ วิธีหลอมโดยตรงและแอนนิล หรือใช้เทคนิคของบริดจ์แมน

สารประกอบ	เทคนิคการเตรียม	สารประกอบ	เทคนิคการเตรียม
CuAlS ₂	CVD	AgAlS ₂	CVD
CuAlSe ₂	CVD	AgAlSe ₂	CVD
CuAlTe ₂	CVD	AgAlTe ₂	CVD
CuGaS ₂	M, CVD	AgGaS ₂	M, CVD
CuGaSe ₂	M	AgGaSe ₂	M
CuGaTe ₂	M	AgGaTe ₂	M
CuInS ₂	M	AgInS ₂	M
CuInSe ₂	M	AgInSe ₂	M
CuInTe ₂	M	AgInTe ₂	M