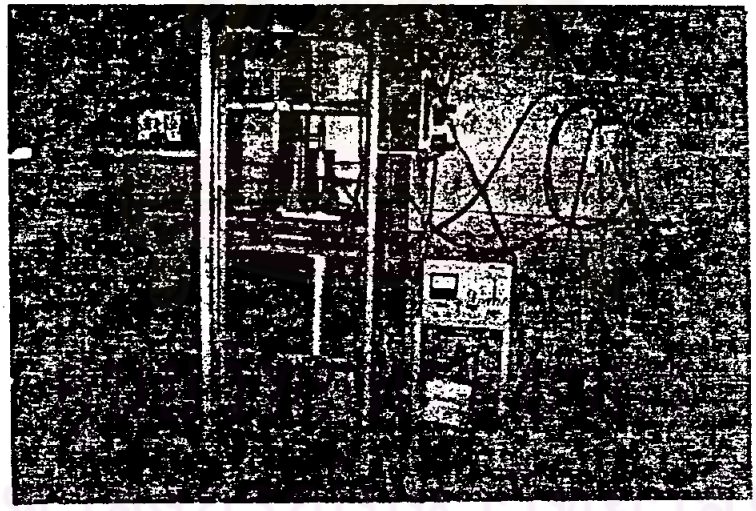
บทที่ 4

อุปกรณ์และขั้นตอนการปลูกผลึก

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

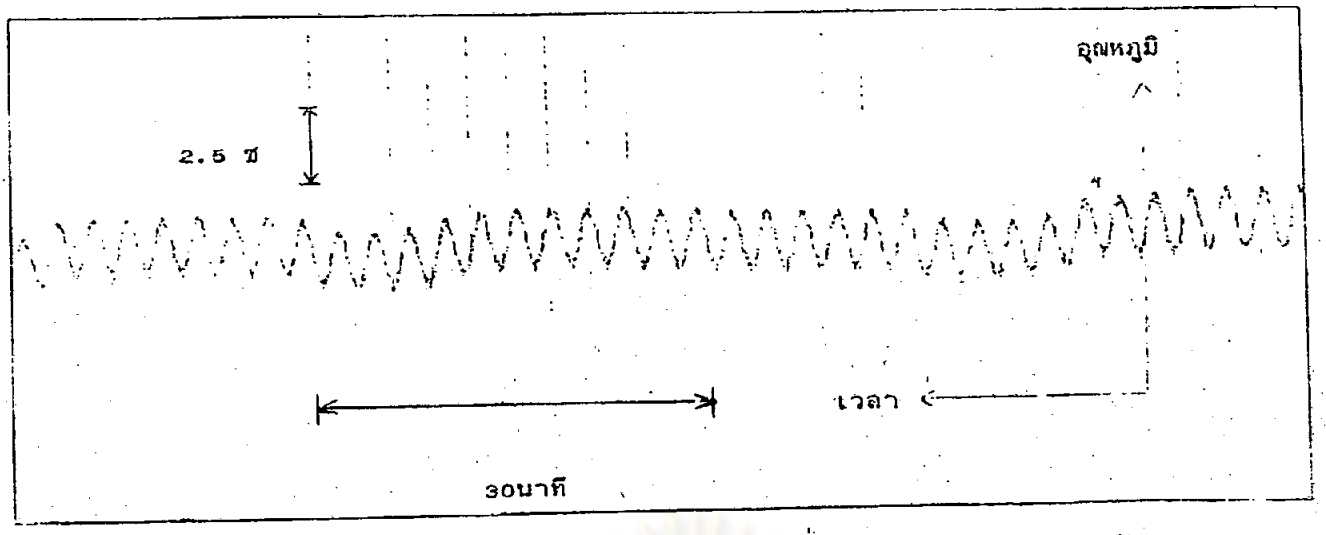
4.1 อุปกรณ์

ชุดอุปกรณ์แนวดิ่งที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นแบบเดียวกับของ Baliga (40) มีลักษณะภายนอกดังรูปที่ 4.1 ซึ่งประกอบไปด้วยเตาความต้านทาน (resistive furnace) ที่ควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ตามต้องการด้วยเครื่องควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller) เสถียรภาพค่อนข้างดี การแกว่งของอุณหภูมิซึ่งแสดงไว้ในรูปที่ 4.2 นั้น มีค่าคลาดเคลื่อนประมาณ $\pm$ 1 $^{\circ}$ ซ ตัว Chamber สำหรับการปลูกผลึกเป็นภาชนะปิดแยกจากบรรยากาศภายนอกเพื่อจะ



รูปที่ 4.1 ลักษณะภายนอกของชุดอุปกรณ์แนวดิ่งซึ่งใช้ในงานวิจัย

ได้ปล่อยก๊าซไฮโดรเจนจากเครื่อง palladium-diffused Hydrogen purifier ไหลผ่านภายในได้อย่างปลอดภัย ส่วนประกอบในรายละเอียดของมันได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.3 แบ่งออกเป็น 2 ส่วนโดยมีวาวว์ประตู (gate valve) สำหรับปิดหรือเปิดถึงกัน ส่วนบนเป็น

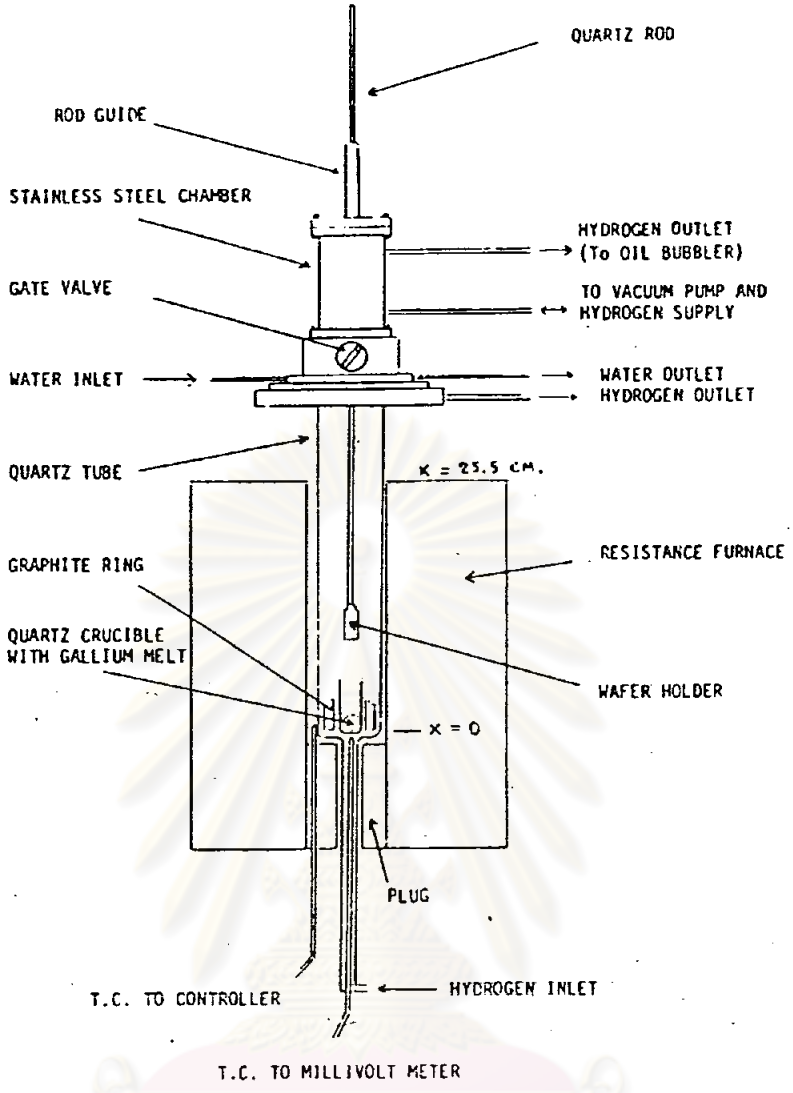


รูปที่ 4.2 ลักษณะการแกว่งของอุณหภูมิอันเนื่องมาจากการทำงานของตัวควบคุม

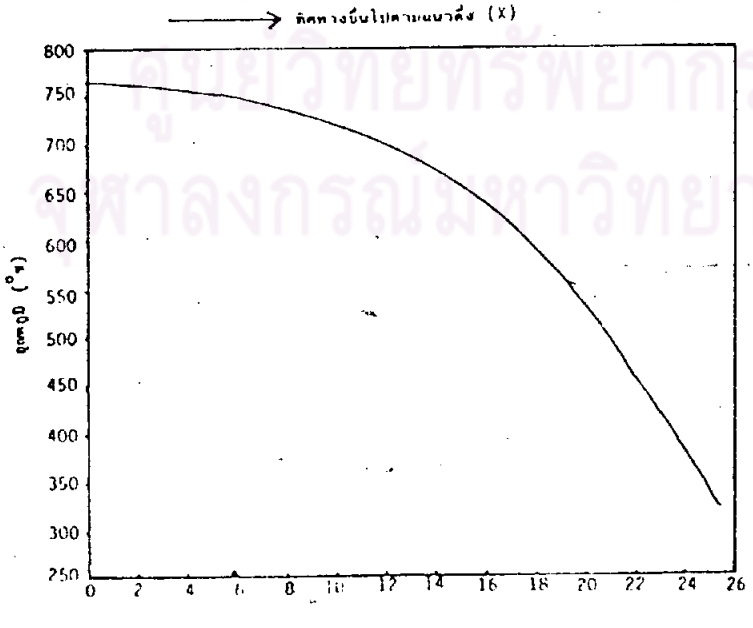
stainless steel สำหรับพักซับสเตรตก่อนที่จะถูกหย่อนเข้าสู่ chamber ส่วนล่างซึ่งเป็นท่อควอทซ์ลักษณะไหม่ที่ช่วงบนแล้วไปตีบเล็กลงตรงช่วงล่าง บริเวณความยาวช่วงกลางของท่อสอดอยู่ภายในโพรงเตา ในการทำงานปกติจะให้มีน้ำเย็นไหลผ่านรอบคอ stainless steel chamber เพื่อรักษาอุณหภูมิของรอยต่อระหว่างควอทซ์กับ stainless steel มิให้ร้อนเกินไป

ถ้วยควอทซ์เส้นผ่านศูนย์กลาง 2.5 ซม. สำหรับใส่แกลเลียมถูกวางตั้งไว้โดยมีวงแหวนแกรไฟต์ล้อมประคองอยู่ ณ ตำแหน่งที่ท่อควอทซ์ตีบลง จากผลการวัด profile ของอุณหภูมิขณะไม่มีถ้วยควอทซ์ดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.4 จะเห็นว่าบริเวณที่จะมีการปลูกผลึกจริง ๆ นั้น อุณหภูมิตามแนวดิ่งเกือบจะสม่ำเสมอ อย่างไรก็ดีตำแหน่งตรงกันถ้วยจะมีอุณหภูมิสูงที่สุดขึ้นมาจนถึงระยะ 2 เซนติเมตร temperature gradient มีค่าประมาณ -2.5 °ซ ต่อ ซม. ซับสเตรตถูกวางราบและหนีบให้แนบกับตัวยึดซับสเตรต (substrate holder) ทำด้วยแผ่นแกรไฟต์ ซึ่งยึดติดไว้ตรงปลายของก้านควอทซ์ที่สามารถเลื่อนขึ้นลงได้ตามแนวดิ่งผ่านวงแหวนยาง O-ring 2 ตัว ตรงบริเวณก้าน stainless steel ตอนบนสุด ในกรณีของการทำให้สารละลายอิ่มตัวเราก็จะใช้ก้านควอทซ์อีกอันหนึ่งซึ่งปลายมีหลอดควอทซ์เล็ก ๆ ที่ปลายล่างปิดและถูกบากให้ทะลุไว้หลายรู สำหรับใส่ polycrystalline GaAs เพื่อหย่อนลงไปละลายในสารละลาย ภาพของส่วนประกอบต่าง ๆ เหล่านั้นแสดงไว้ในรูปที่ 4.5

ท่อที่ต่อไปยังปั๊มสูญญากาศมีจุดประสงค์เพื่อสูบอากาศออกจาก chamber ก่อนจะปล่อยไฮโดรเจนบริสุทธิ์เข้า และยังใช้ในการสูบอากาศจาก chamber ตอนบนทั้งหลังจากการหย่อนซับสเตรตไว้ในตำแหน่งพัก ก่อนที่จะเปิดวาล์วกั้นระหว่าง chamber ทั้งสองตอนและทั้งก่อนที่จะนำซับสเตรตและชั้นเอพิแทกซีที่ปลูกขึ้นได้ออกจาก chamber

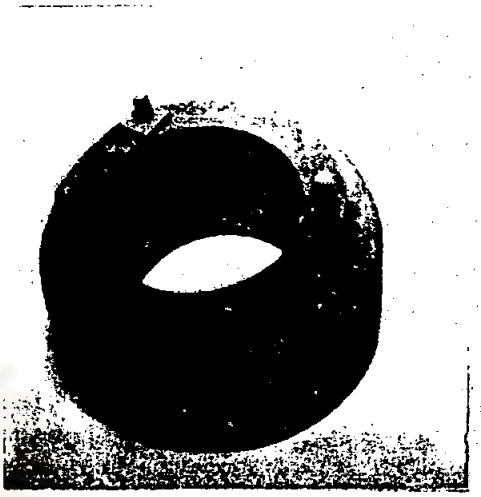


รูปที่ 4.3 รายละเอียดส่วนประกอบของตัว chamber



รูปที่ 4.4 Temperature profile ของเตาเมื่อไม่มีถ้วยควอทซ์

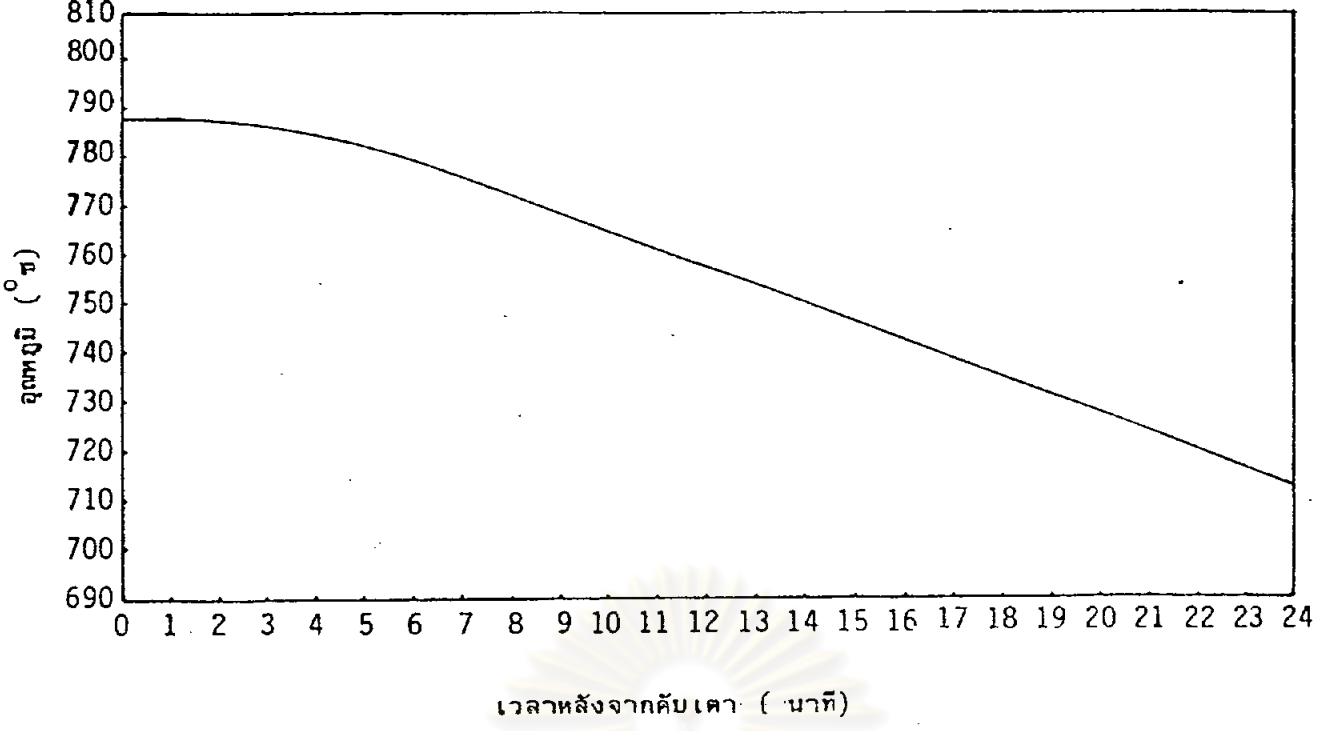
(ก)



(ข)

(ค)

รูปที่ 4.5 ลักษณะของชิ้นส่วนสำคัญ ได้แก่ (ก) ถ้วยควอทซ์ (ข) วงแหวนแกรไฟส์ และ (ค) ก้านควอทซ์ต่าง ๆ



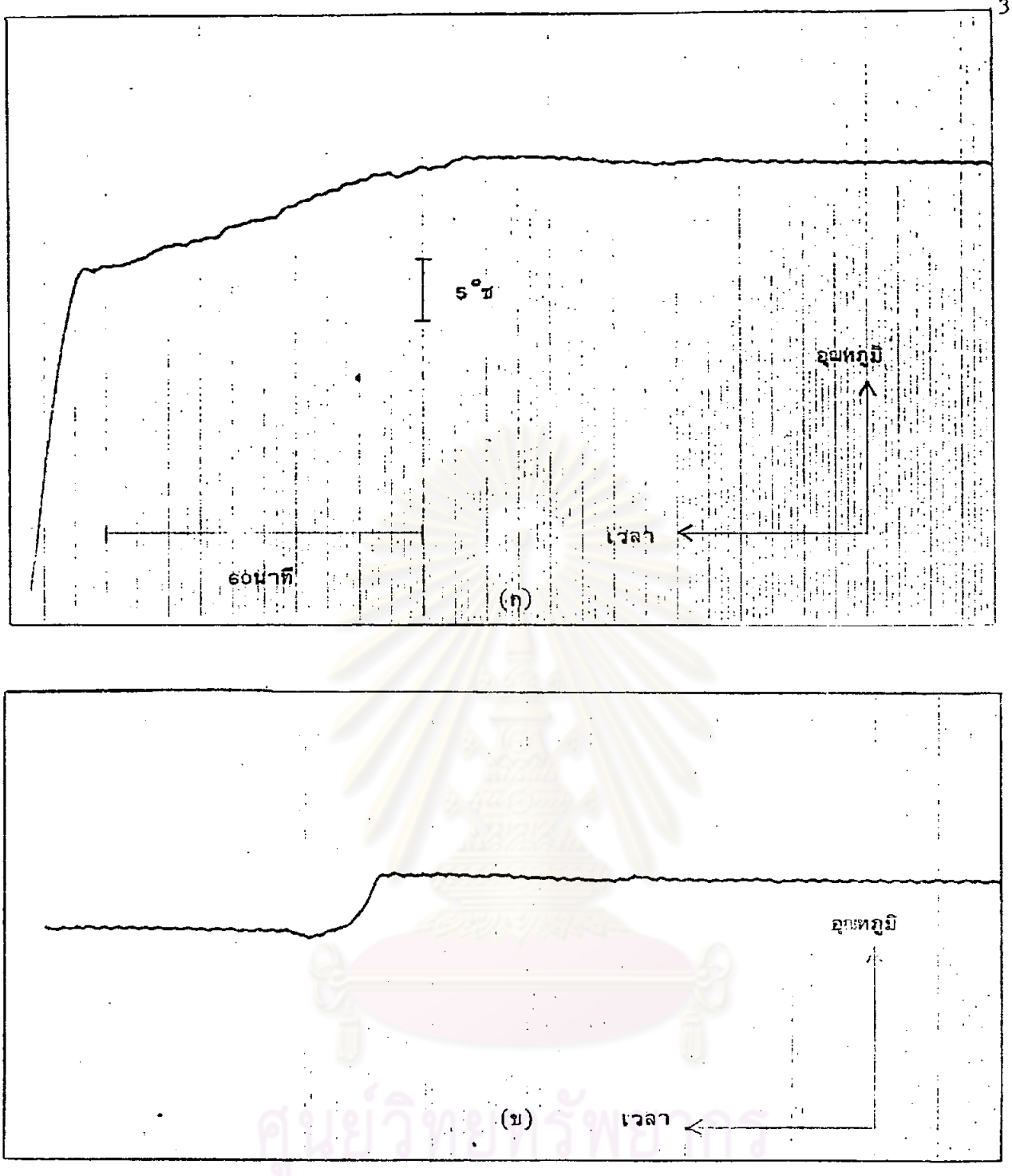
รูปที่ 4.6 การลดลงของอุณหภูมิภายหลังการดับเตา

ในการลดอุณหภูมิด้วยอัตราคงที่สูงสุดนั้น ตัดตอนเอามาจากช่วงเวลาหนึ่งของระยะเวลาหลังจากการดับเตาซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิกับเวลาเป็นดังรูปที่ 4.6 อัตราการลดอุณหภูมิที่ได้จากการกระทำเช่นนี้มีค่าประมาณ 4 °ซ ต่อนาที

และเนื่องจากชุดอุปกรณ์ยังขาดส่วนที่ควบคุมการลดอุณหภูมิแบบอัตโนมัติหรือที่เรียกกันว่า ramp generator การลดอุณหภูมิในอัตราที่ต่ำกว่าอัตราการดับเตา จึงกระทำได้เพียงการปรับล้อตั้งอุณหภูมิเป็นช่วง ๆ ตามกำหนดเวลาที่พอเหมาะกับอัตราที่ต้องการ ดังนั้นในรายละเอียดอัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจึงไม่คงที่จริง ๆ และมีลักษณะดังเช่นที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.7 ซึ่งได้แสดงถึงผลการปรับอุณหภูมิลดลงแบบเป็นขั้น เพื่อการปลูกผลึกด้วยวิธีสเต็ป คูลลิ่งด้วย การแกว่งของอุณหภูมิอันเนื่องมาจากการทำงานของตัวควบคุมนั้น มีผลทำให้อุณหภูมิกันถ้วยควอทซ์ไม่คงที่ แต่ก็มีแอมปลิจูดน้อยกว่า คือมีความคลาดเคลื่อนประมาณ $\pm$ 0.25 °ซ

4.2 ขั้นตอนการเตรียมปลูกผลึก

4.2.1 การทำความสะอาดชิ้นส่วนที่อยู่ใกล้หรือต้องสัมผัสกับสารละลายโดยตรง โดยใช้ความร้อน ถ้วยควอทซ์และก้านควอทซ์ตลอดจนตัวห่อลวอทซ์เอง ซึ่งผ่านการทำความสะอาดทางเคมีแล้ว รวมทั้งชิ้นส่วนแกรไฟต์ต่าง ๆ ถูกนำเข้าประจำที่ในตำแหน่งที่จะมีการปลูกผลึกจริงแล้วทำการเปิดเตาไว้ที่อุณหภูมิสูง โดยมีไฮโดรเจนบริสุทธิ์ไหลผ่านภายใน Chamber ตลอดเวลาเป็นเวลานาน ทั้งนี้เพื่อขับไล่โมเลกุลแปลกปลอมซึ่งอาจถูกดูดกลืนไว้ที่ผิวของชิ้นส่วนเหล่านั้น



รูปที่ 4.7 โปรไฟล์ (profile) ของอุณหภูมิกับเวลา (ก) การพยายามปรับให้ลดลงด้วยอัตราคงที่ (ข) การตั้งอุณหภูมิให้ลดลงเป็นขั้นเพื่อทำการปลูกผลึกด้วยวิธีสเต็ปคูลลิ่ง

4.2.2 การทำความสะอาด Polycrystalline GaAs สำหรับแท่ง polycrystalline GaAs ซึ่งจะใช้เป็นตัวถูกละลายเพื่อทำให้สารละลายอิ่มตัวด้วยอาร์เซนิค · เราได้ทำความสะอาดทางกระบวนการทางเคมีดังขั้นตอนต่อไปนี้

(ก) เขย่าด้วยเครื่องอุลตราโซนิคในภาชนะที่บรรจุน้ำ DI (deionized water) แล้วเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน

(ข) เขย่าด้วยเครื่องอุลตราโซนิคในภาชนะที่บรรจุ trichloro-ethylene (MOS grade)

(ค) เขย่าด้วยเครื่องอุลตราโซนิคในภาชนะที่บรรจุ acetone (MOS grade)

(ง) เขย่าด้วยเครื่องอุลตราโซนิคในภาชนะที่บรรจุน้ำ DI แล้วเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน

(จ) เขย่าด้วยเครื่องอุลตราโซนิคในภาชนะที่บรรจุ methyl alcohol แล้วเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน

(ฉ) กัดผิวด้วย H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O (5:1:1) ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที

(ช) เขย่าด้วยเครื่องอุลตราโซนิคในภาชนะที่บรรจุน้ำ DI จำนวนมาก จากนั้นเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน

4.2.3 การเตรียมซับสเตรต ผลึกซับสเตรตที่ใช้ในการทดลองมีขนาดโดยเฉลี่ยประมาณ 7 × 8 × 0.3 มม^3 ส่วนใหญ่ตัดออกมาจากแว่นผลึก ซึ่งเป็นชนิดเอ็นมีสารเจือปนคือซิลิคอนที่มีความเข้มข้นประมาณ 2.9 - 3.1 × 10^{18} ซม.$^{-3}$ และมีค่าสภาพต้านทานประมาณ 1 - 1.2 × 10^{-3} โอห์ม-ซม. พื้นผิวเป็นระนาบ 100 2° off (110) ข้างหนึ่งขัดมันส่วนอีกข้างหนึ่งซึ่งจะใช้เป็นด้านที่ให้สัมผัสกับเนื้อสารละลายได้รับการจัดมันเป็นที่เรียบร้อยแล้วจากผู้ผลิต ขั้นตอนการทำความสะอาดทางเคมีสำหรับซับสเตรต มีดังต่อไปนี้

(ก) ต้มใน trichloro-ethylene (MOS grade) ที่อุณหภูมิ 70 °ซ เป็นเวลา 5 นาที

(ข) ต้มใน acetone (MOS grade) ที่อุณหภูมิ 70 ° ซ เป็นเวลา 5 นาที

(ค) ล้างด้วยน้ำ DI จำนวนมาก จากนั้นเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน

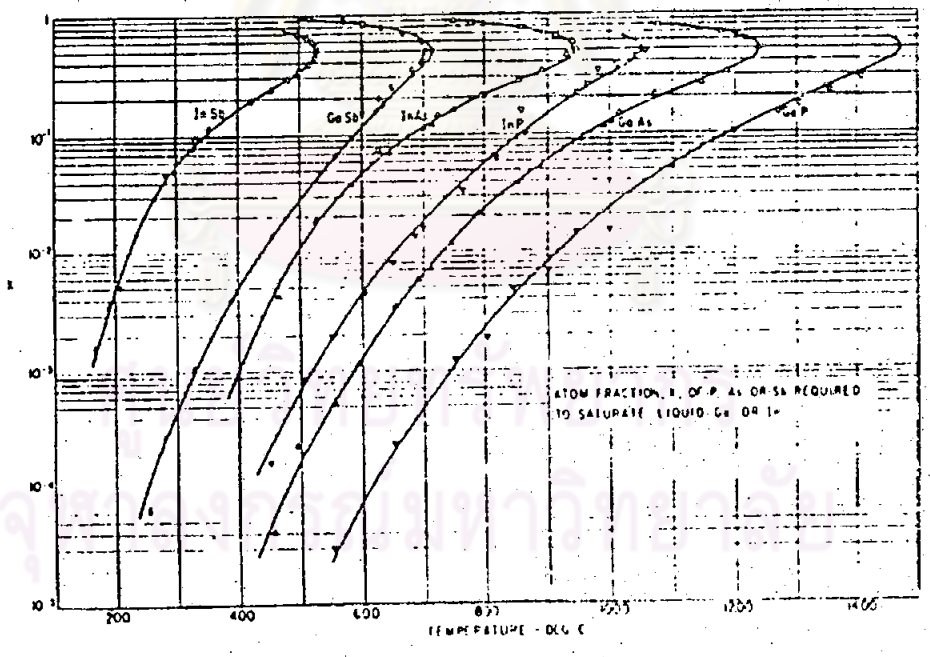
(ง) กัดผิวด้วย H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O (5:1:1) ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 15 นาที

(จ) ล้างด้วยน้ำ DI จำนวนมาก จากนั้นแช่ทิ้งไว้ประมาณ 20-30 นาที

(ฉ) กัด oxide ออกด้วย HCl : H_2O (1:1) ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 นาที

(ช) ล้างด้วยน้ำ DI จำนวนมาก จากนั้นเป่าให้แห้ง นำไปวางราบแล้วหนีบไว้บน Substrate holder พร้อมที่จะหย่อนลงใน chamber ตอนบนในทันที

4.2.4 การเตรียมสารละลายอิ่มตัว เราได้ใช้แกลเลียมที่มีความบริสุทธิ์ 99.9999 % (6N) จำนวน 50 กรัม ใส่ในถ้วยควอทซ์แล้วหย่อนเข้าประจำที่ เปิดเตาที่อุณหภูมิ 792 ° ซ ความดัน 1 บรรยากาศ โดยมีก๊าซไฮโดรเจนไหลผ่านตลอดเวลานาน 12 ชั่วโมง เพื่อกำจัดออกไซด์ของแกลเลียมบริเวณผิวหน้าของแกลเลียมเหลว จากนั้นอาศัยกราฟ solubility data ของ GaAs โดย Hall (41) ดังรูปที่ 4.8 ใช้แห่ง polycrystalline GaAs จำนวน 1.5 กรัม ใส่ลงไปในถ้วยของแกลเลียม และอีกจำนวนหนึ่งซึ่งมากกว่า 2.5 กรัม ใส่ในหลอดตรงปลายก้านควอทซ์ ให้ทำหน้าที่เป็น saturator แล้วนำเข้าที่โดยให้ตำแหน่งของ saturator อยู่ในบริเวณ chamber ตอนบน จากนั้นเปิดเตารักษาอุณหภูมิของสารละลายไว้ที่อุณหภูมิของการปลูกผลึกคือ 792 ° ซ และเมื่อสังเกตุว่า polycrystalline GaAs ละลายหมดแล้วจึงดันก้านควอทซ์ลงไปให้ saturator จุ่มลงในสารละลาย มีการบิดหมุนก้านควอทซ์ไปมาเป็นครั้งคราว เพื่อเป็นการกวนสารละลายตลอดช่วงเวลาประมาณ 3 ชั่วโมง เพื่อให้แน่ใจว่าสารละลายอิ่มตัวด้วยอาร์เซนิคอย่างแท้จริงที่อุณหภูมิซึ่งเราเลือกนั้น



รูปที่ 4.8 Solubility ของสารประกอบ III-V ใน Ga หรือ In

4.2.5 การปลูกผลึก

เมื่อทำให้สารละลายอิ่มตัวแล้ว ก็ทำการดึง saturator ขึ้นไว้ในบริเวณพักตอนบน ปรับอัตราการไหลของไฮโดรเจนให้ลดลงจาก 24 มิลลิลิตรต่อนาที เหลือเพียง 18 มิลลิลิตรต่อนาที ที่ความดัน 1 บรรยากาศ ปิดวาวว์ประตูใช้ปั๊มสูญญากาศแบบโรตารีสูบไฮโดรเจนออกจากบริเวณพักจนความดันลดลงไปต่ำสุด แล้วเติมเข้าไปใหม่ ทำประมาณ 2 เที่ยวก่อน จะเปิดฝา chamber แล้วเปลี่ยนเอาก้านควอทซ์ที่มีซับสเตรตอยู่ตรงปลายเข้าแทนที่ก้านควอทซ์สำหรับ saturator ปิดฝา chamber กลับคืน สูบอากาศออกแล้วปล่อยไฮโดรเจนเข้า สูบไฮโดรเจนออกแล้วเติมเข้าไปใหม่ รวม 4 เที่ยว จึงเปิดวาล์วประตู นับตั้งแต่การเริ่มดึง saturator ขึ้นจนถึงการที่พร้อมจะจุ่มซับสเตรตได้นี้ใช้เวลาประมาณ 45 นาที จากนั้นจึงปรับอุณหภูมิของสารละลายตามเงื่อนไขที่ต้องการ การดันซับสเตรตลงไปเหนือผิวสารละลาย ใช้เวลา 5 นาที และก็จะต้องอยู่ที่ตำแหน่งนั้นประมาณ 2 นาที จึงจะเริ่มจุ่มลงในสารละลายได้ การที่เลือกใช้เวลาน้อยก็เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาการระเหยของอาร์เซนิคออกจากผิวซับสเตรต (42) แต่ก็หวังได้ว่านานพอที่ซับเสตรตจะมีอุณหภูมิใกล้เคียงกับสารละลายก่อนการจุ่ม สำหรับกรณีของการปลูกผลึกแบบทรานเซียนโหมดลิควิดเอพิแทกซีนั้น อุณหภูมิที่แตกต่างกันระหว่างซับสเตรตกับสารละลายก็ได้จากการเลือกระดับของชั้นซับสเตรตที่เหนือจากผิวสารละลาย เมื่อถึงเวลาของการปลูกผลึกก็ทำการดันซับสเตรตลงไปอย่างรวดเร็ว ใช้เวลาประมาณ 15 ถึง 20 วินาที ในการปลูกผลึกด้วยวิธีสเต็ปคูลลิ่งมักพบว่าเมื่ออุณหภูมิของสารละลายลดต่ำลงไปเกิด $T = 5^{\circ}$ เพียงเล็กน้อย ก็จะเกิดการตกผลึกเองขึ้นทันที หลังการยุติการปลูกผลึกและดึงผลึกขึ้นจาก chamber แล้ว มักจะมีแกลเลียมเกาะติดมากับผิวชั้นเอพิแทกซีด้วย จึงจำเป็นต้องล้างออกก่อนเสมอ ก่อนจะทำไปทำการวิเคราะห์ใด ๆ โดยต้มใน HCl : H_2O (1:1) ที่อุณหภูมิ 70° ซ เป็นเวลา 5 ถึง 15 นาที เช็ดด้วยปลายก้านสำลี แล้วล้างด้วยน้ำ DI จากนั้นเป่าให้แห้ง ในการทำงานปกติการปลูกผลึกจะกระทำได้เพียงวันละ 1 ตัวอย่าง ภายหลังการปลูกผลึกติดต่อกัน 2 ครั้ง ก็จะมีการเปิดเตาทิ้งไว้ที่อุณหภูมิ 792° ซ ถึง 802° ซ รวมเป็นเวลาประมาณ 15 ชั่วโมง เพื่อทำความสะอาดสารละลายแกลเลียมก่อนการปลูกผลึกในครั้งต่อไป มีการปลูกผลึกในงานวิจัยนี้ทั้งสิ้น 56 ครั้ง และเปลี่ยนสารละลาย 1 ครั้ง การพิจารณาให้หมายเลขแก่ตัวอย่างต่าง ๆ ก็เป็นไปตามลำดับก่อนหลัง เช่นตัวอย่างหมายเลข 56 ก็คือ ตัวอย่างสุดท้ายของงานวิจัย เป็นต้น

I 18196780