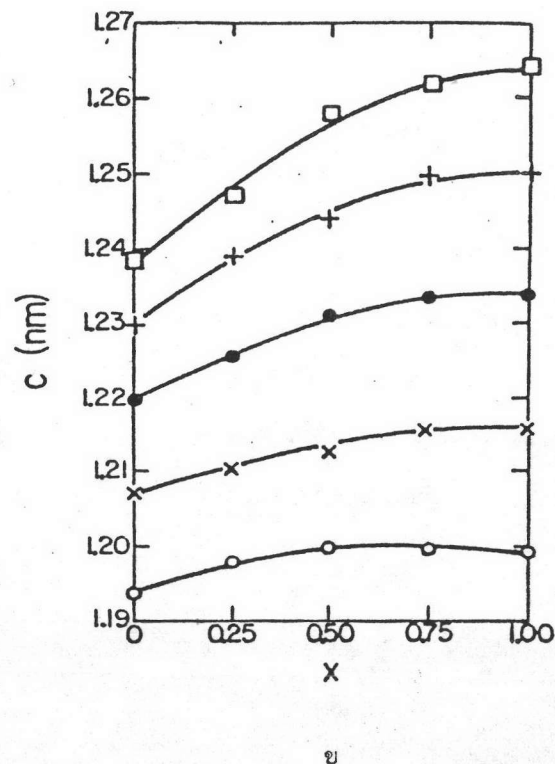
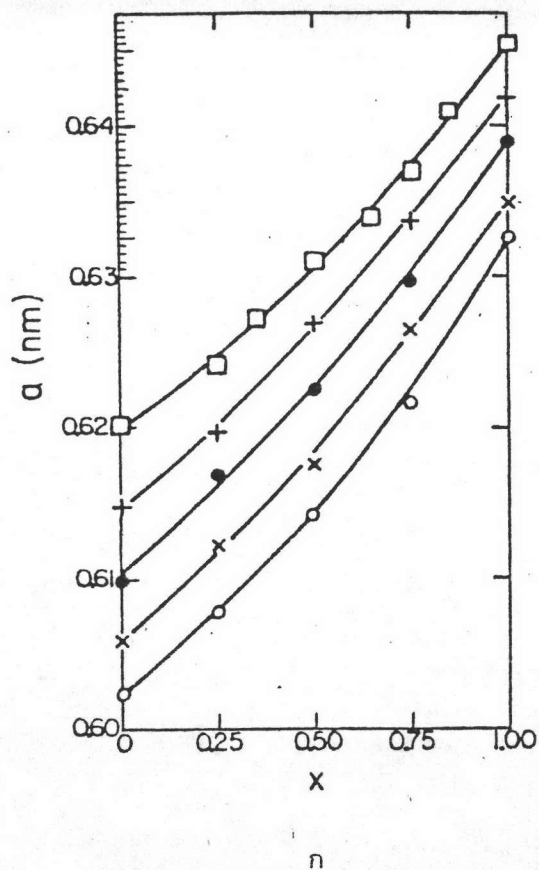


ลัทธิและวิจารณ์ผลการทดลอง

การเตรียมโลหะผสมกึ่งตัวนำ $Ag In_{0.8} Ga_{0.2} Te_{2(1-z)} Se_{2z}$ ให้สัดส่วนอะตอม z เป็นค่าต่าง ๆ ดังนี้ 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1.0 ทำให้ได้โลหะผสมกึ่งตัวนำ 6 ลัทธิ การเตรียมใช้วิธีเตรียมแบบเทคนิคการหลอมโดยตรงและแอนนัล ซึ่งพบว่า โลหะผสมกึ่งตัวนำทางด้านที่มีสัดส่วนอะตอม $z = 0.6, 0.8$ และ 1.0 จะลึกลับยาก เพราะต้องใช้เวลาในการแอนนัลนานกว่าทางด้านที่มีสัดส่วนอะตอม $z = 0.0, 0.2$ และ 0.4 เมื่อพิจารณาคุณสมบัติของโลหะผสมกึ่งตัวนำทั้งหมดหลังหลอมและหลังแอนนัล ก็พบว่าจะมีลักษณะร่วมกันอยู่อย่างหนึ่ง คือ มีความเปราะ ซึ่งอันนี้เป็นคุณสมบัติทั่ว ๆ ไปของพวกสารประกอบเซเลไนด์ ส่วนเรื่องของปัญหาที่เกิดขึ้นเมื่อในการเตรียมโลหะผสมกึ่งตัวนำ $Ag Ga_{0.8} In_{0.2} Te_{2(1-z)} Se_{2z}$ ก็คือ หลอดควอทซ์มักจะแตกในระหว่างที่มีการลดอุณหภูมิลงมา เหตุที่มีเหตุการณ์เช่นนี้อาจจะเนื่องมาจากเรื่องสัมประสิทธิ์การขยายตัวของโลหะผสมกึ่งตัวนำกับควอทซ์ มีค่าไม่สอดคล้องกัน แต่อย่างไรก็ตามปัญหานี้ส่วนใหญ่ไม่เป็นอุปสรรคต่อการเตรียมโลหะผสมกึ่งตัวนำเท่าไรนัก เพราะถึงแม้ว่าหลอดควอทซ์จะแตกก็ตาม แต่ถ้าผิวของสารโลหะผสมกึ่งตัวนำมีลักษณะไม่เป็นสีน้ำตาลคล้ำก็แสดงว่าเป็นสารโลหะผสมกึ่งตัวนำที่ต้องการเตรียม เพราะถ้าโลหะผสมกึ่งตัวนำพวกนี้ทำปฏิกิริยากับอากาศแล้วจะได้ลักษณะเนื้อสารเป็นสีน้ำตาลคล้ำ

ในการศึกษาค่าคงที่โครงสร้างผลึก a, c ของโลหะผสมกึ่งตัวนำทั้ง 6 ลัทธิ ผลจากการทดลองได้ลัทธิไว้ในตาราง 6.1 เมื่อเปรียบเทียบค่าคงที่โครงสร้างผลึก a, c ของโลหะผสมกึ่งตัวนำ $Ag In_{0.8} Ga_{0.2} Te_2$ กับการวิจัยของ เอวอนและคณะ (20) ดังรูปที่ 6.1 ก. และ ข.

พบว่ามีความใกล้เคียงกัน ต่อมาเมื่อต้องการพิจารณาความเป็นไปได้ของค่าคงที่โครงสร้างผลึก a, c ของโลหะผสมกึ่งตัวนำทั้ง 6 ลัทธิ ซึ่งจากข้อมูลที่นักวิทยาศาสตร์หลายคนได้ศึกษาไว้ในตารางที่ 3.6 พบว่าสารประกอบพวก $AgGaSe_2, AgGaTe_2,$

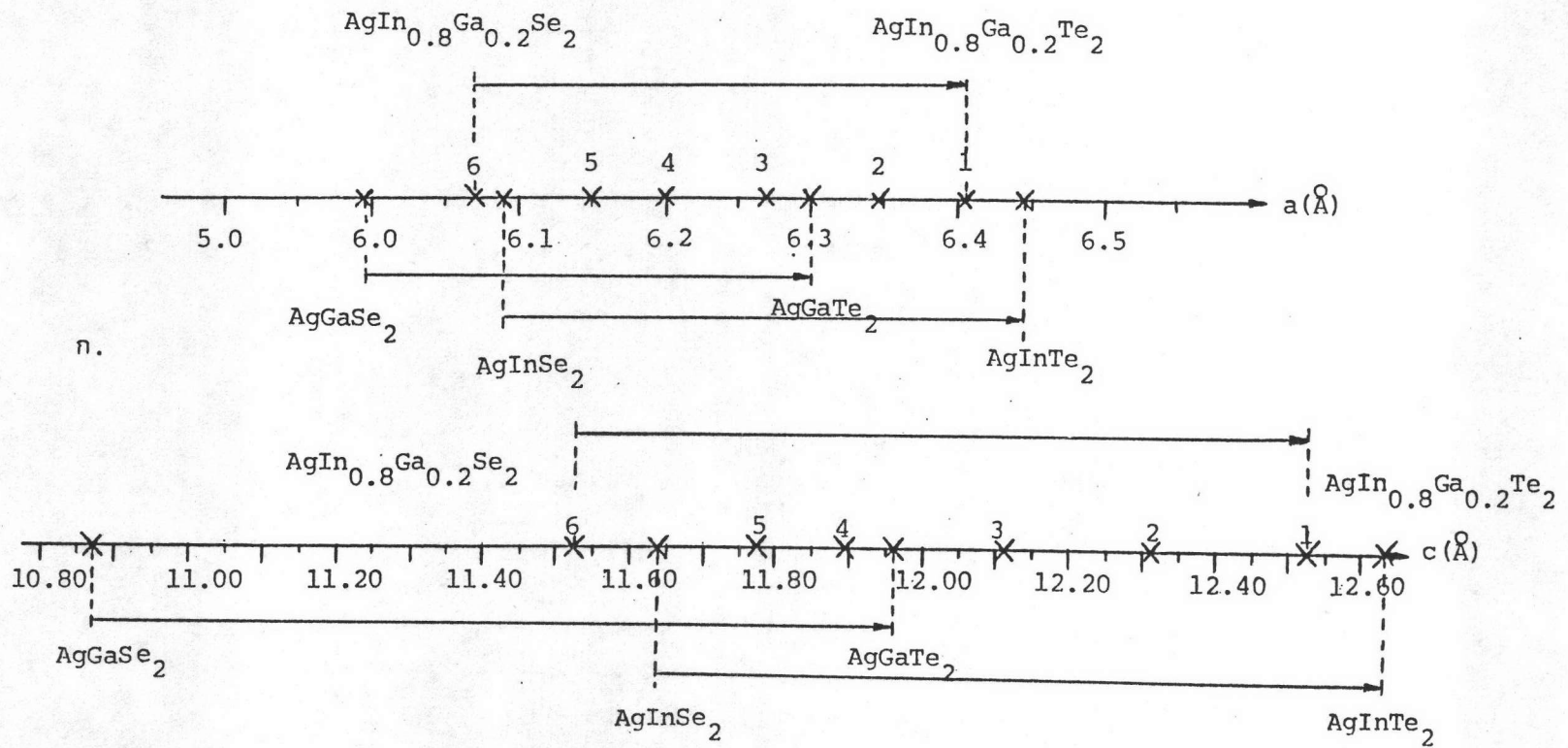


รูป 6.1 การเปลี่ยนแปลงค่าคงที่โครงผลึก a , c ของโลหะผสมกึ่งตัวนำ $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)(\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y)\text{Te}_2$ กับค่าสัดส่วนของอะตอม x เมื่อ $y = 0$ แสดงด้วยจุด \square , $y = 0.25$ แสดงด้วยจุด $+$, $y = 0.5$ แสดงด้วยจุด \bullet , $y = 0.75$ แสดงด้วยจุด \times และ $y = 1.0$ แสดงด้วยจุด \circ โดยที่รูป ก. แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่โครงผลึก a รูป ข. แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่โครงผลึก c

ตารางที่ 6.1 แสดงค่าคงที่โครงสร้างผลึก a , c และ c/a ของโลหะผสมกึ่งตัวนำทั้ง 6 สสาร

z	$\text{Ag In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_{2(1-z)}\text{Se}_{2z}$	a (Å)	c (Å)	c/a
0.0	$\text{Ag In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_2$	6.4060 ± 0.0003	12.5028 ± 0.0007	1.9517
0.2	$\text{Ag In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_{1.6}\text{Se}_{0.4}$	6.3470 ± 0.0005	12.3134 ± 0.0017	1.9400
0.4	$\text{Ag In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_{1.2}\text{Se}_{0.8}$	6.2776 ± 0.0003	12.1022 ± 0.0011	1.9278
0.6	$\text{Ag In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_{0.8}\text{Se}_{1.2}$	6.2008 ± 0.0003	11.8962 ± 0.0008	1.9185
0.8	$\text{Ag In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_{0.4}\text{Se}_{1.6}$	6.1522 ± 0.0005	11.7725 ± 0.0017	1.9135
1.0	$\text{Ag In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$	6.0701 ± 0.0004	11.5269 ± 0.0008	1.8990

AgInSe_2 และ AgInTe_2 มีค่าคงที่โครงสร้างผลึก a , c ต่าง ๆ ดังตารางที่ 6.2 เมื่อนำค่าคงที่โครงสร้างผลึก a , c ของโลหะผสมกึ่งตัวนำทั้ง 6 สสาร กับของสารประกอบ AgGaSe_2 , AgGaTe_2 , AgInSe_2 และ AgInTe_2 มาเขียนบนเส้นล่เกลอันเดียวกันจะได้ดังรูป 6.2 ก., ข. ตามลำดับ พบว่าค่าคงที่โครงสร้างผลึก a , c ของโลหะผสมกึ่งตัวนำ $\text{Ag In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$ และ $\text{Ag In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_2$ มีค่าอยู่ระหว่างค่าคงที่โครงสร้างผลึก a , c ของสารประกอบ AgGaSe_2 กับ AgInSe_2 โดยอยู่ใกล้สารประกอบ AgInSe_2 และ AgGaTe_2 กับ AgInTe_2 โดยอยู่ใกล้สารประกอบ AgInTe_2 ตามลำดับ ซึ่งเป็นลักษณะที่สอดคล้องกับความเป็นจริง เพราะองค์ประกอบในโลหะผสมกึ่งตัวนำ $\text{AgIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$ กับ $\text{AgIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_2$ มีค่าสัดส่วนของอะตอมของ In เท่ากับ 0.8 มากกว่าของ Ga ซึ่งเท่ากับ 0.2 ในการแบ่งกันบรรจุลงในตำแหน่งอะตอมเดียวกัน จากผลอันนี้จึงแสดงถึงความเป็นไปได้ของค่าคงที่โครงสร้างผลึก a , c ของโลหะผสมกึ่งตัวนำทั้ง 6 สสาร



ข.

รูป 6.2 ค่าคงที่โครงผลึก a ในรูป ก, c ในรูป ข. ของโลหะผสมกึ่งตัวนำทั้ง 6 สสาร (เมื่อ 1 คือ $\text{AgIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_2$, 2 คือ $\text{AgIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_{1.6}\text{Se}_{0.4}$, 3 คือ $\text{AgIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_{1.2}\text{Se}_{0.8}$, 4 คือ $\text{AgIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_{0.8}\text{Se}_{1.2}$, 5 คือ $\text{AgIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_{0.4}\text{Se}_{1.6}$, 6 คือ $\text{AgIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$) กับของสารประกอบ AgGaSe_2 , AgGaTe_2 , AgInSe_2 และ AgInTe_2 ซึ่งเขียนอยู่บนสเกลอันเดียวกัน

ตารางที่ 6.2 ค่าคงที่โครงสร้างผลึก a, c ของสารประกอบ AgGaSe_2 , AgGaTe_2 , AgInSe_2 และ AgInTe_2 ของนักวิทยาศาสตร์ต่าง ๆ

ชื่อสารประกอบ	a (Å)	c (Å)	ผู้ทำการทดลอง
AgGaSe_2	5.985	10.90	ฮาห์นและคณะ
	5.970	10.87	โกรยูโนวา
	5.9920	10.8863	บอยด์และคณะ
AgGaTe_2	6.301	11.96	ฮาห์นและคณะ
	6.29	11.95	โกรยูโนวา
AgInSe_2	6.102	11.69	ฮาห์นและคณะ
	6.092	11.64	เลอร์เนอร์
	6.09	11.69	โกรยูโนวา
	6.0913	11.7122	บอยด์และคณะ
AgInTe_2	6.419	12.58	ฮาห์นและคณะ
	6.40	12.54	โกรยูโนวา
	6.446	12.634	วูลเลย์และวิลเลียม

เมื่อนำค่าคงที่โคจรผลึก a, c ไปศึกษาหาความสัมพันธ์กับค่าสัดส่วนอะตอม z ของโลหะผลึกกึ่งตัวนำที่เตรียมได้ทั้ง 6 สสาร โดยใช้วิธีของกำลังสองน้อยที่สุด พบว่าได้ความสัมพันธ์อยู่ในรูปฟังก์ชันควอดราติก (quadratic function) ดังสมการ

$$a = -0.0143 z^2 - 0.3198 z + 6.4074 \quad (\text{A}) \quad 6.1$$

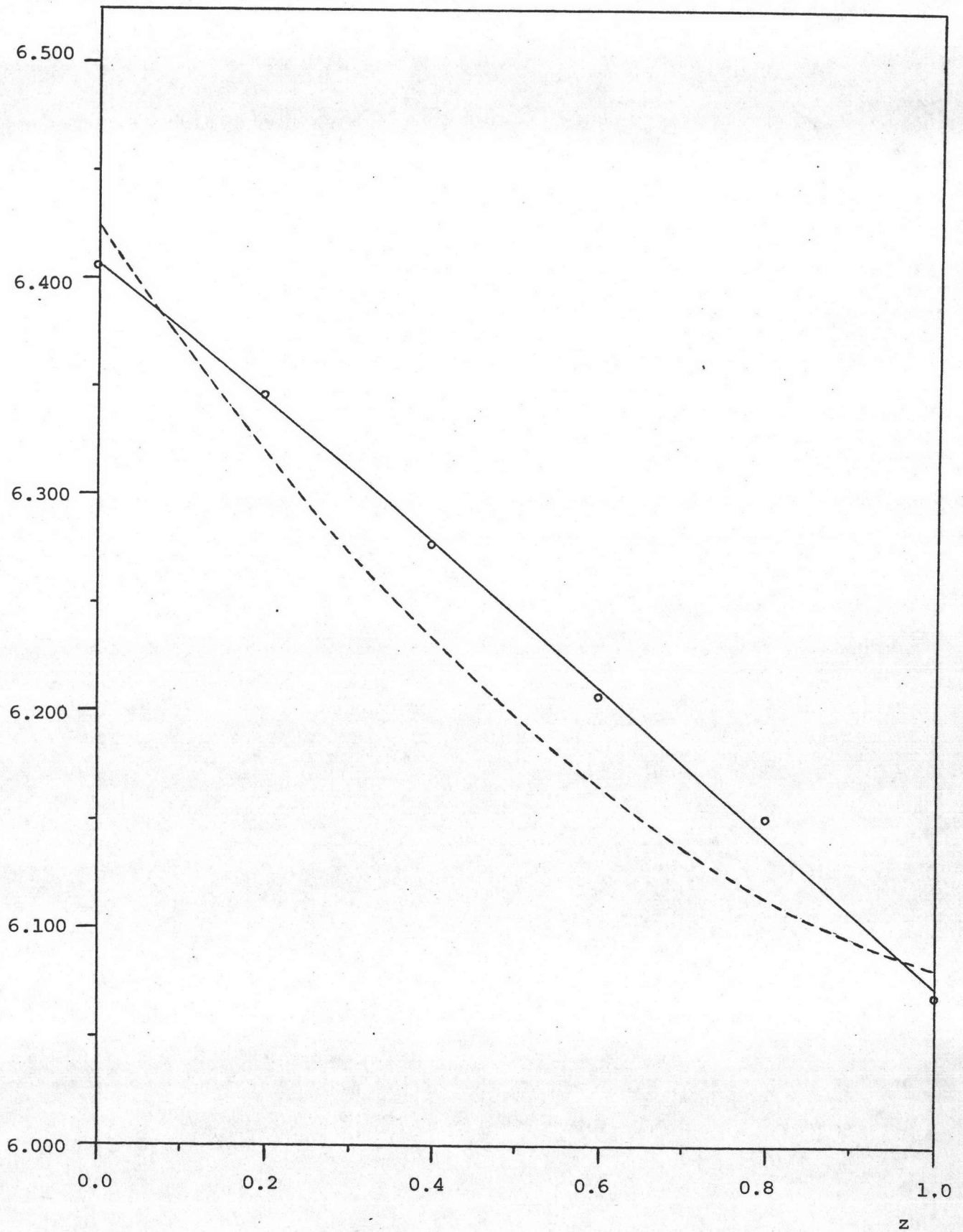
$$c = 0.0309 z^2 - 0.9887 z + 12.5020 \quad (\text{A}) \quad 6.2$$

ซึ่งจากความสัมพันธ์นี้ทำให้เราสามารถทราบค่าคงที่โคจรผลึก a, c ของโลหะผลึกกึ่งตัวนำ $\text{AgIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_{2(1-z)}\text{Se}_{2z}$ ที่สัดส่วนอะตอม z ค่าอื่น ๆ ได้ แต่เมื่อนำผลที่ได้จากการวิจัยอันนี้ไปเปรียบเทียบกับของเอวอนและคณะ (21) ซึ่งได้ทำการวิจัยหาความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่โคจรผลึก a, c กับสัดส่วนอะตอม z เช่นกัน แต่มีการเขียนสูตรเคมีแตกต่างกัน กล่าวคือ ของเอวอนและคณะ เขียนเป็น $\text{Cu}_{(1-x)}\text{Ag}_x\text{Ga}_{(1-y)}\text{In}_y\text{Se}_{2(1-z)}\text{Te}_{2z}$ ซึ่งเป็นโลหะผลึกกึ่งตัวนำที่ตรงกับที่เราทำการวิจัย ก็ต่อเมื่อมีค่า $x = 1, y = 0.8$ และ z (ในสูตรของเอวอนและคณะ) $= 1-z$ (ในสูตรที่ใช้ในการวิจัยนี้) โดยเอวอนและคณะ พบว่า

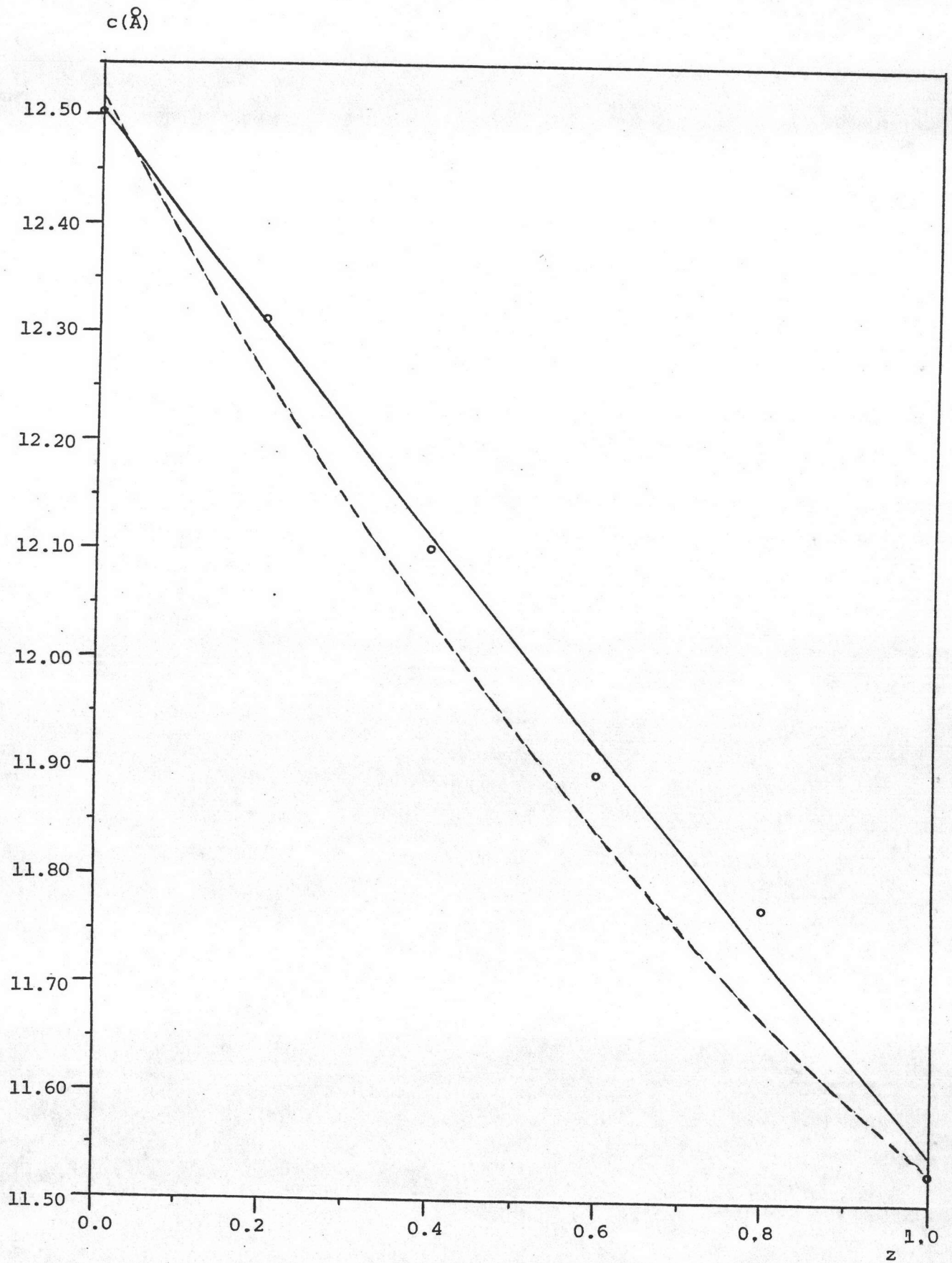
$$a = 0.2224 z^2 + 0.1208 z + 6.0812 \quad (\text{A}) \quad 6.3$$

$$c = 0.3515 z^2 + 0.6335 z + 11.5313 \quad (\text{A}) \quad 6.4$$

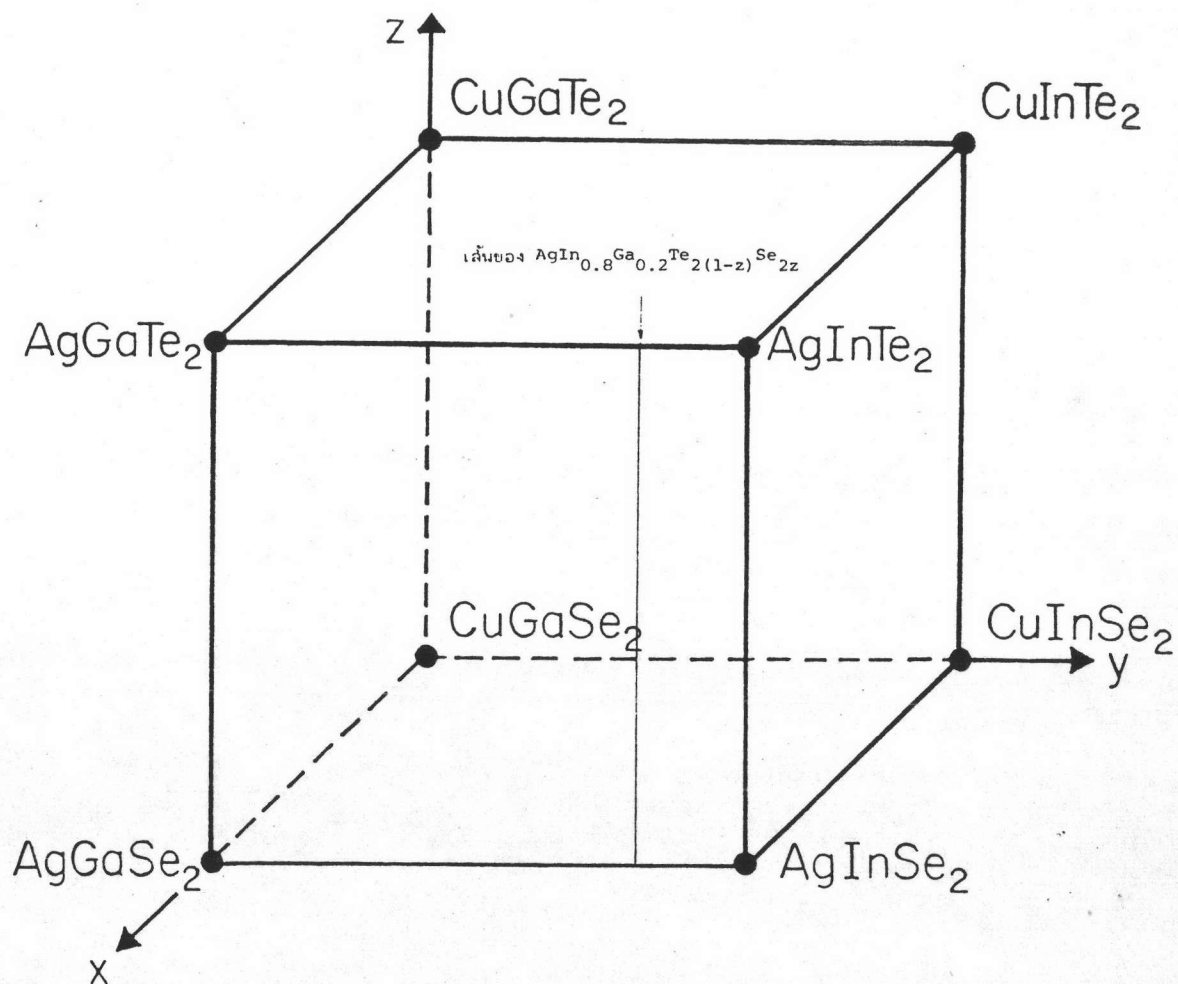
โดยที่ค่า z ในสมการ 6.3 กับ 6.4 เป็น z (ในสูตรของเอวอนและคณะ) เมื่อนำสมการ 6.1 กับ 6.3 และ 6.2 กับ 6.4 มาเขียนกราฟ แสดงความสัมพันธ์ของค่าคงที่โคจรผลึก a, c กับค่าสัดส่วนอะตอม z จะได้กราฟดังรูป 6.3 ก. และ ข. ตามลำดับ ซึ่งทำให้มองเห็นถึงความแตกต่างกันบ้างในผลการวิจัยทั้งสอง เมื่อมาคิดถึงสาเหตุที่ทำให้เกิดความแตกต่างกันก็จะพบว่า แต่เดิมก่อนจะได้สมการ 6.3 กับ 6.4 เอวอนและคณะได้หาสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่โคจรผลึก a, c กับค่าสัดส่วนอะตอม y และ z บนด้าน $x = 1$ ของสี่เหลี่ยมลูกบาศก์ดังรูป 6.3 ให้เป็นสมการในรูปแบบทั่วไปดังนี้



รูป 6.3 ก. กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่โครงผลึก a กับค่าสัดส่วนอะตอม z โดยที่กราฟเส้นทึบเป็นกราฟที่ได้จากการวัด ส่วนกราฟเส้นประเป็นกราฟของเอวอนและคณะ



รูป 6.3 ข. กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่โครงผลึก c กับค่าสัดส่วนอะตอม z โดยที่กราฟเส้นทึบเป็นกราฟที่ได้จากการวิจัย ส่วนกราฟเส้นประเป็นกราฟของเอวอนและคณะ



รูป 6.3 ค. รูปลูกบาศก์ที่แทนระบบของโลหะผสมกึ่งตัวนำ $\text{Cu}_{(1-x)}\text{Ag}_x$
 $\text{Ga}_{(1-y)}\text{In}_y\text{Te}_{2(1-z)}\text{Se}_{2z}$ ที่เอวอนและคณะท่า

$$a = A + B\bar{y} + C\bar{z} + D\bar{y}^2 + E\bar{z}^2 + F\bar{y}\bar{z} + G\bar{y}^2\bar{z} + H\bar{y}\bar{z}^2 + J\bar{y}^2\bar{z}^2 \quad 6.5$$

$$\text{และ } c = A' + B'\bar{y} + C'\bar{z} + D'\bar{y}^2 + E'\bar{z}^2 + F'\bar{y}\bar{z} + G'\bar{y}^2\bar{z} + H'\bar{y}\bar{z}^2 + J'\bar{y}^2\bar{z}^2 \quad 6.6$$

จากนั้น เหวอนและคณะใช้ค่าคงที่โครงผลึก a และ c ของโลหะผสมกึ่งตัวนำที่มีส่วนผสมแตกต่างกัน 17 ตัว บนด้าน $x = 1$ เป็นข้อมูลที่นำไปเฉลยหาค่าคงที่ ($A, B, C, \dots, A', B', C', \dots$) ของสมการ 6.5, 6.6 โดยวิธีการกำลังสองน้อยที่สุด จึงทำให้ได้ค่าคงที่โครงผลึก a และ c ที่ค่อนข้างหายาออกมา ดังนี้

$$a = 5.974 + 0.154\bar{y} + 0.277\bar{z} - 0.025\bar{y}^2 + 0.073\bar{z}^2 - 0.504\bar{y}\bar{z} + 0.386\bar{y}^2\bar{z} + 0.458\bar{y}\bar{z}^2 - 0.339\bar{y}^2\bar{z}^2 \quad (\text{Å}) \quad 6.7$$

$$c = 10.946 + 0.582\bar{y} + 0.789\bar{z} + 0.187\bar{y}^2 + 0.255\bar{z}^2 - 0.288\bar{y}\bar{z} + 0.117\bar{y}^2\bar{z} + 0.411\bar{y}\bar{z}^2 - 0.363\bar{y}^2\bar{z}^2 \quad (\text{Å}) \quad 6.8$$

ซึ่งหากแทนค่า $\bar{y} = 0.8$ ลงในสมการ 6.7 กับ 6.8 ก็จะได้สมการ 6.3 กับ 6.4 ตามลำดับ

ในการศึกษาค่าคงที่โครงผลึก a, c ของโลหะผสมกึ่งตัวนำทั้ง 6 สสาร ณ ที่อุณหภูมิระหว่าง 27.0°C ถึง 560°C ซึ่งผลจากการทดลองทั้งหมดได้สรุปไว้ในตาราง 6.3

เมื่อลองเปรียบเทียบค่าคงที่โครงผลึก a, c ของโลหะผสมกึ่งตัวนำทั้ง 6 สสาร ณ ที่อุณหภูมิห้อง (ซึ่งมีอุณหภูมิประมาณ 27.0°C ถึง 28.7°C) ที่หาได้จากการทดลองโดยใช้กล้องเดอบาย-เออร์เรอร์แบบอุณหภูมิสูง UNICAM S.70 กับค่าคงที่โครงผลึก a, c ของโลหะผสมกึ่งตัวนำทั้ง 6 สสาร ที่หาได้จากการทดลองโดยใช้กล้องกิเฌอร์-เอกก์ ก็พบว่า มีค่าใกล้เคียงกัน

เมื่อนำค่าคงที่โครงผลึก a, c ของโลหะผสมกึ่งตัวนำทั้ง 6 สสารไปหาความสัมพันธ์กับค่าอุณหภูมิ โดยเขียนเป็นกราฟจะได้ดังรูปที่ 6.4, 6.5, 6.6, 6.7, 6.8 และ 6.9

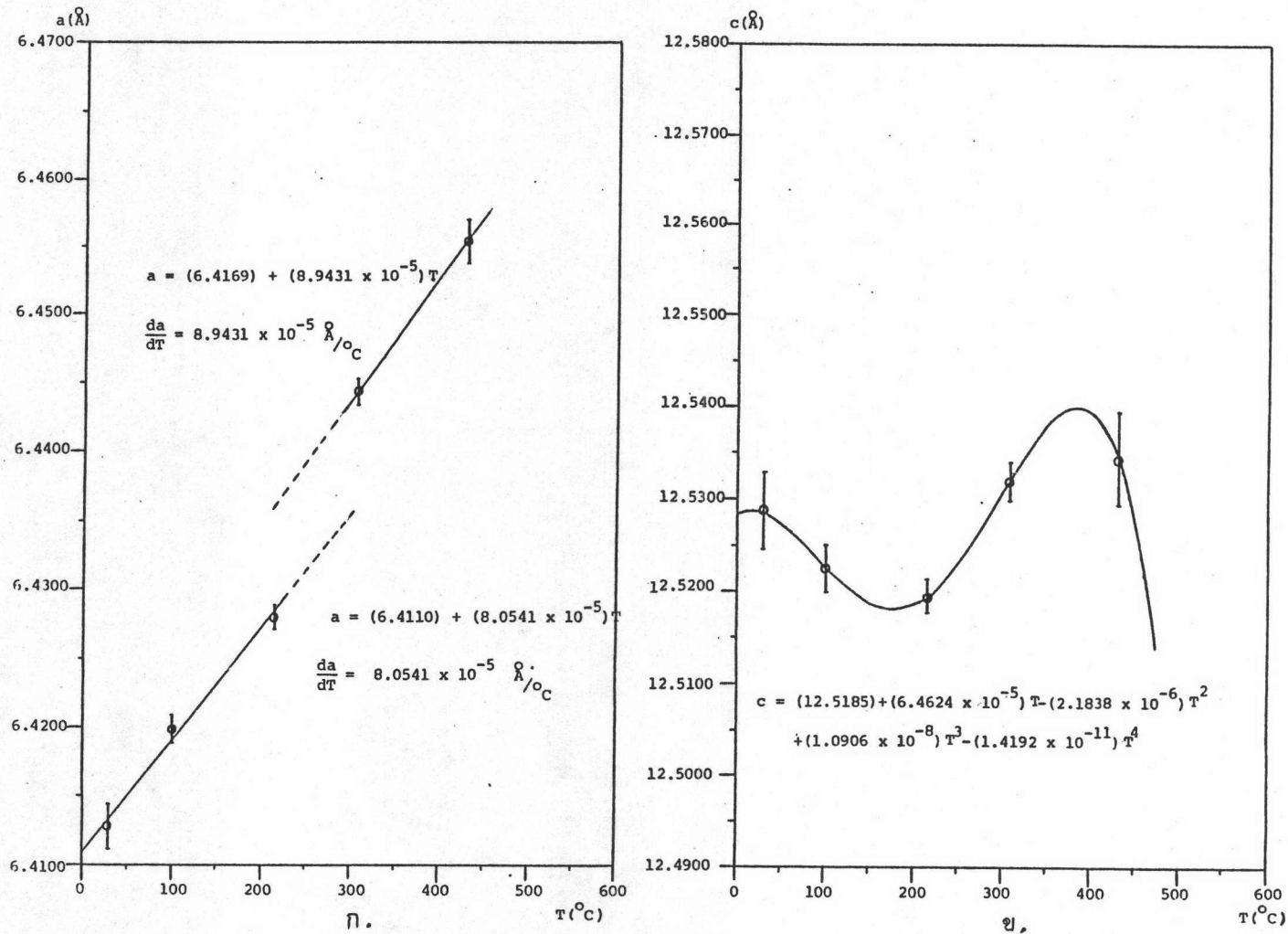
ตารางที่ 6.3 ค่าคงที่โครงสร้างผลึก a, c และ c/a ของโลหะผสมกึ่งตัวนำทั้ง 6 สสาร

ณ ที่อุณหภูมิระหว่าง 27.0 °C ถึง 560 °C

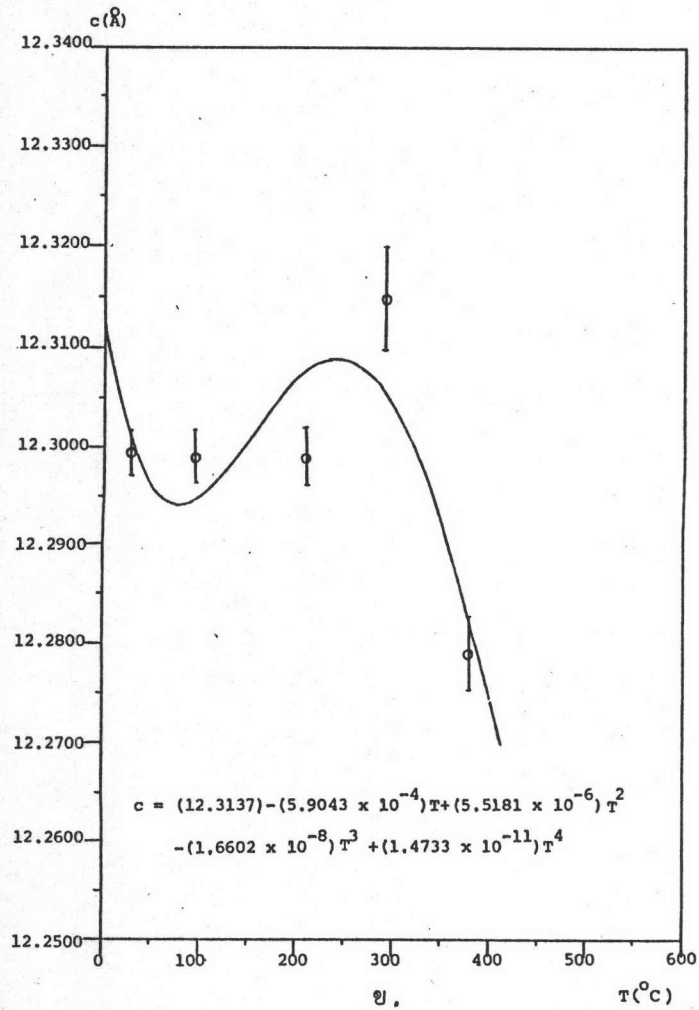
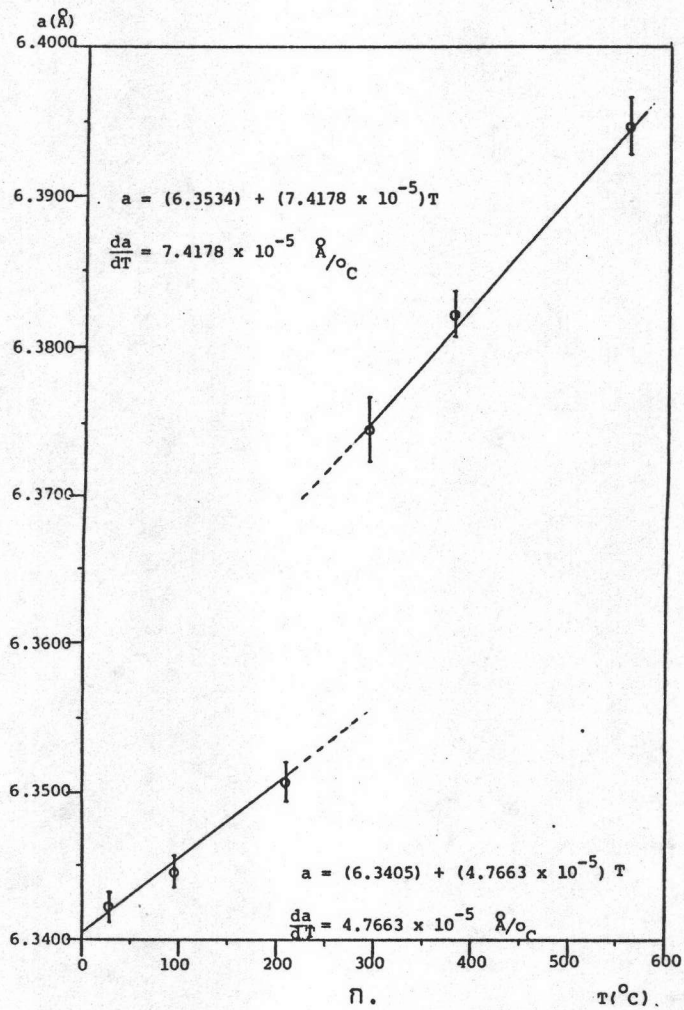
สสาร	อุณหภูมิ (°C)	ค่าคงที่โครงสร้างผลึก		c/a
		a (Å)	c (Å)	
AgIn _{0.8} Ga _{0.2} Te ₂	28.5	6.4128±0.0018	12.5188±0.0042	1.9522
	100	6.4198±0.0011	12.5126±0.0027	1.9491
	215	6.4280±0.0008	12.5095±0.0019	1.9461
	307	6.4444±0.0009	12.5220±0.0022	1.9431
	430	6.4554±0.0017	12.5244±0.0055	1.9401
	สูงขึ้นไป	มีเฟสอื่นปรากฏ		
AgIn _{0.8} Ga _{0.2} Te _{1.6} Se _{0.4}	28.7	6.3422±0.0010	12.2994±0.0023	1.9393
	95.0	6.3445±0.0012	12.2990±0.0027	1.9385
	210	6.3507±0.0013	12.2990±0.0031	1.9366
	292	6.3746±0.0022	12.3147±0.0052	1.9318
	380	6.3822±0.0016	12.2790±0.0037	1.9239
	560	6.3947±0.0019	12.2471±0.0056	1.9152
สูงขึ้นไป	มีเฟสอื่นปรากฏ			
AgIn _{0.8} Ga _{0.2} Te _{1.2} Se _{0.8}	28.5	6.2757±0.0015	12.1006±0.0074	1.9282
	105	6.2796±0.0010	12.1045±0.0050	1.9276
	195	6.2874±0.0014	12.0870±0.0048	1.9224
	330	6.2980±0.0010	12.0950±0.0052	1.9204
	407	6.3099±0.0010	12.0703±0.0051	1.9129
	490	6.3112±0.0009	12.0582±0.0045	1.9106
สูงขึ้นไป	มีเฟสอื่นปรากฏ			

ตารางที่ 6.3 ต่อ

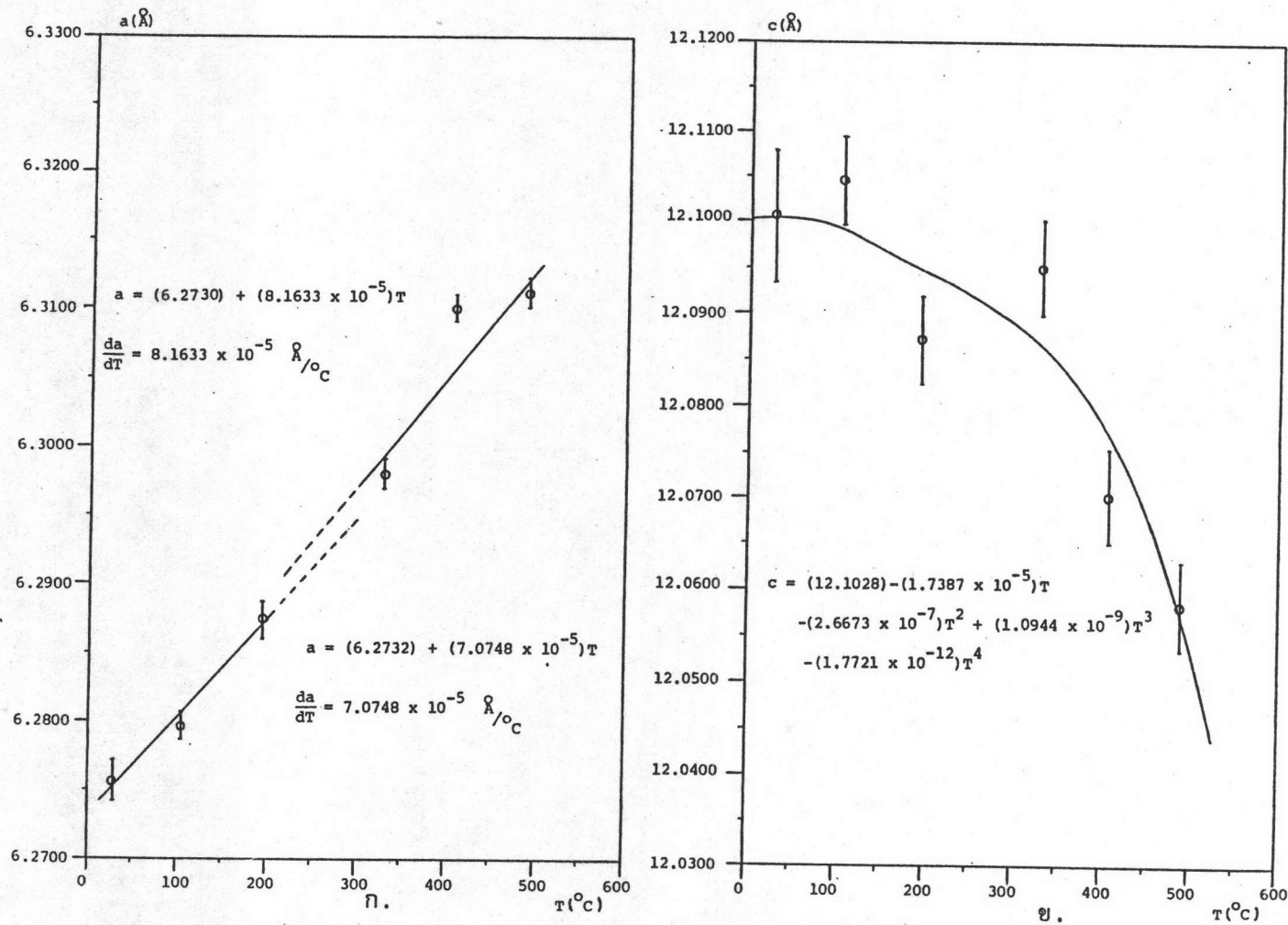
สาร	อุณหภูมิ (°C)	ค่าคงที่โครงผลึก		c/a
		a (Å)	c (Å)	
$\text{AgIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_{0.8}\text{Se}_{1.2}$	28.6	6.2007±0.0014	11.8906±0.0038	1.9176
	100	6.2049±0.0016	11.8829±0.0044	1.9151
	205	6.2106±0.0018	11.8793±0.0048	1.9127
	307	6.2292±0.0019	11.8639±0.0058	1.9046
	343	6.2317±0.0014	11.8662±0.0043	1.9042
	415	6.2361±0.0014	11.8536±0.0044	1.9008
	สูงขึ้นไป	มีเฟสอื่นปรากฏ		
$\text{AgIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_{0.4}\text{Se}_{1.6}$	27.0	6.1528±0.0021	11.7655±0.0056	1.9122
	110	6.1560±0.0014	11.7664±0.0037	1.9114
	202	6.1612±0.0018	11.7598±0.0038	1.9087
	301	6.1748±0.0008	11.7566±0.0021	1.9040
	400	6.1795±0.0030	11.7173±0.0124	1.8962
	สูงขึ้นไป	มีเฟสอื่นปรากฏ		
$\text{AgIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$	27.0	6.0798±0.0014	11.5357±0.0042	1.8974
	95.0	6.0815±0.0013	11.5329±0.0040	1.8964
	202	6.0894±0.0016	11.5208±0.0046	1.8919
	320	6.0976±0.0011	11.5117±0.0033	1.8879
	415	6.1046±0.0006	11.5022±0.0017	1.8842
	550	6.1195±0.0041	11.4312±0.0148	1.8680
	สูงขึ้นไป	มีเฟสอื่นปรากฏ		



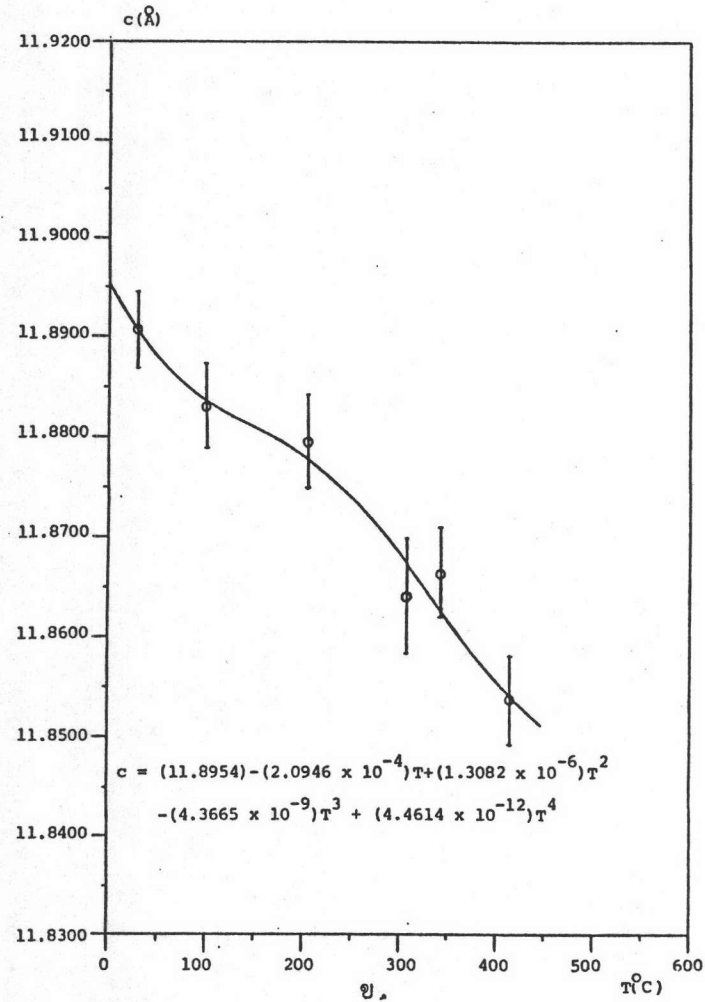
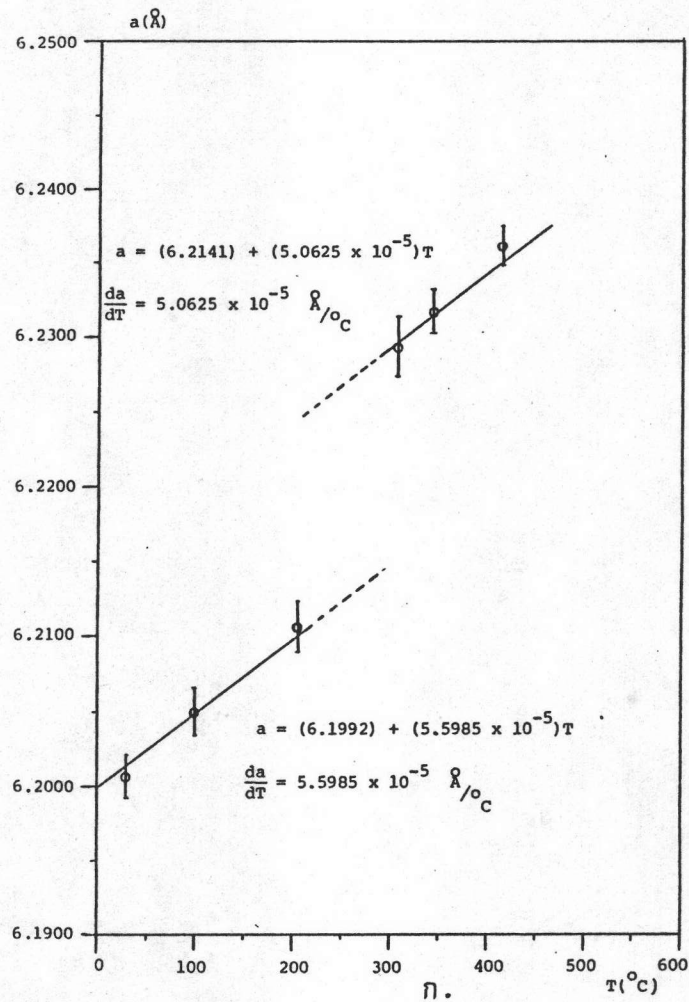
รูป 6.4 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่โครงผลึก a (รูป ก.), c (รูป ข.) กับอุณหภูมิ T ของโลหะผสมกึ่งตัวนำ $\text{AgIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_2$



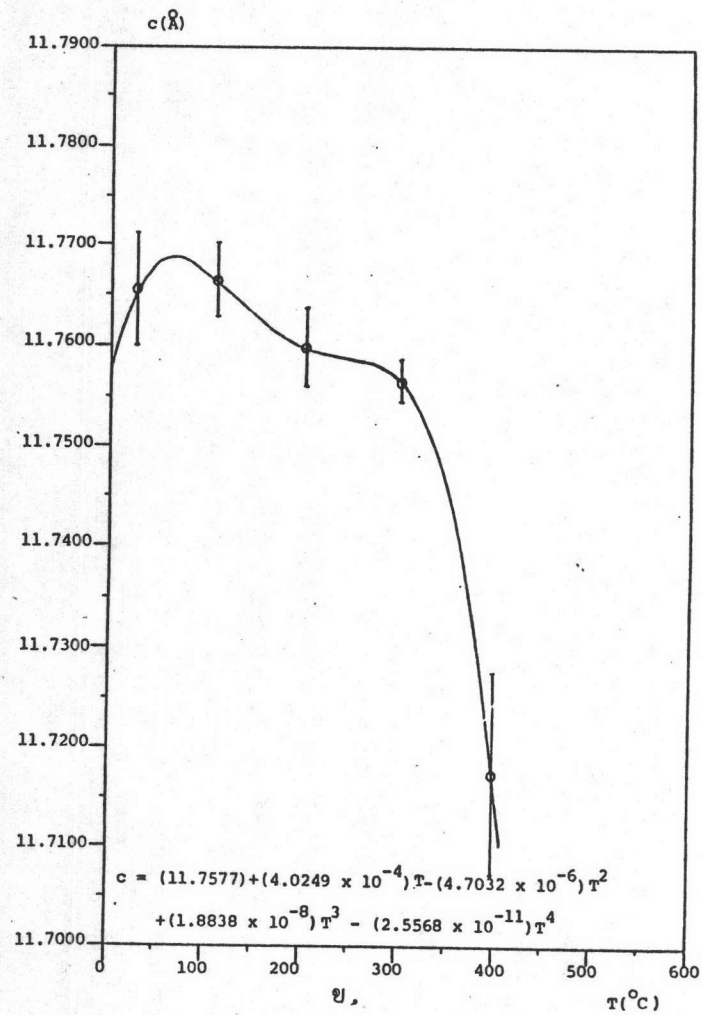
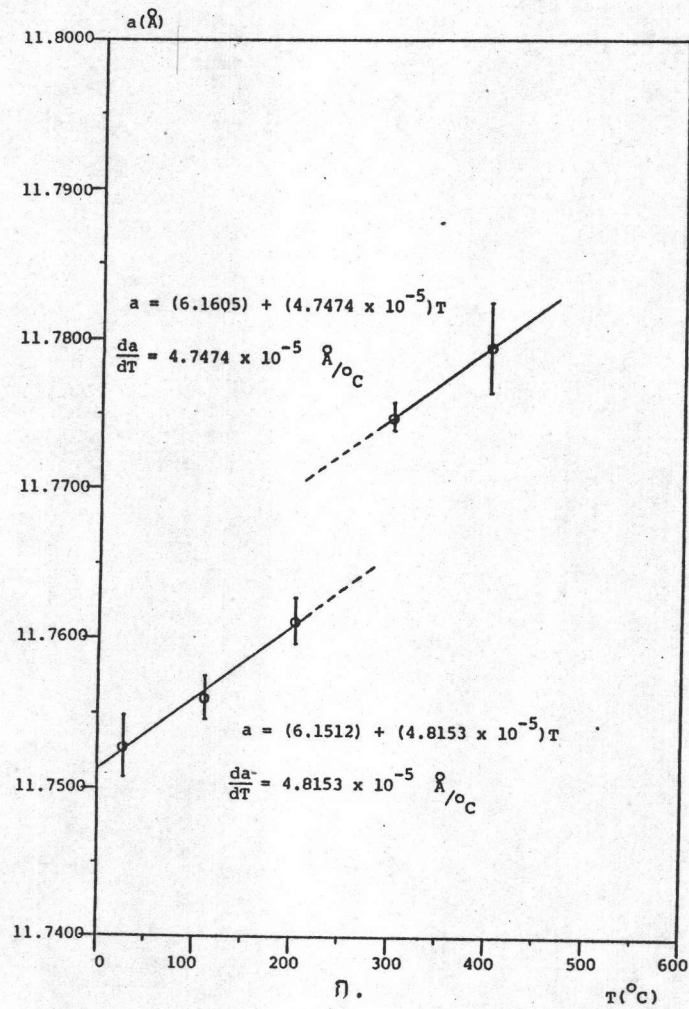
รูป 6.5 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่โครงผลึก a (รูป ก.), c (รูป ข.) กับอุณหภูมิ T และโลหะผสมกึ่ง-ตัวนำ $\text{AgIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_{1.6}\text{Se}_{0.4}$



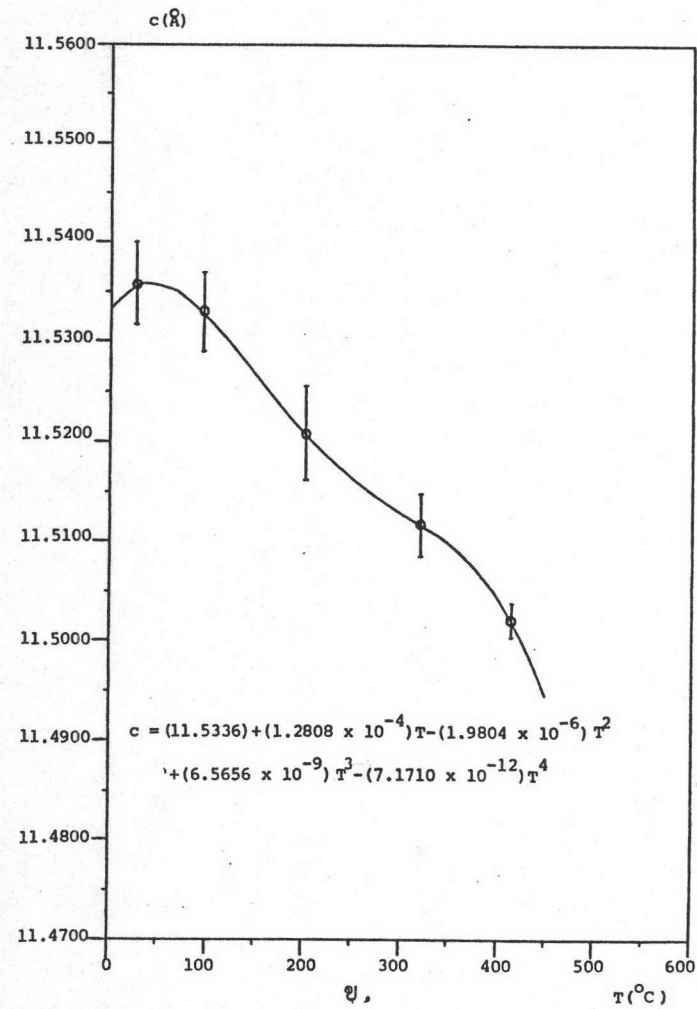
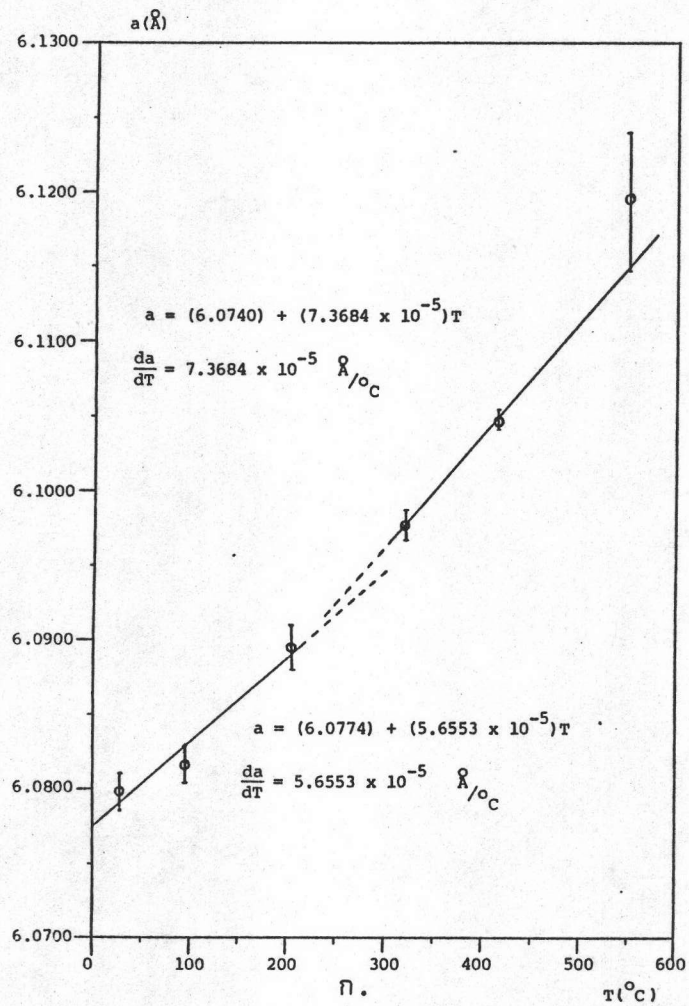
รูป 6.6 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่โครงผลึก a (รูป ก.), c (รูป ข.) กับอุณหภูมิ T ของโลหะผสมกึ่งตัวนำ $\text{AgIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_{1.2}\text{Se}_{0.8}$



รูป 6.7 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่โครงผลึก a (รูป ก.), c (รูป ข.) กับอุณหภูมิ T ของโลหะผสม-
กึ่งตัวนำ $\text{AgIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_{0.8}\text{Se}_{1.2}$



รูป 6.8 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่โครงสร้างผลึก a (รูป ก.1, c (รูป ข.) กับอุณหภูมิ T ของโลหะผสม-
กึ่งตัวนำ $\text{AgIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_{0.4}\text{Se}_{1.6}$



รูป 6.9 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่โครงสร้างผลึก a (รูป ก.), c (รูป ข.) กับอุณหภูมิ T ของโลหะผสมกึ่งตัวนำ $\text{AgIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$

จากรูปกราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่โครงสร้างผลึก a ของโลหะผสมกึ่งตัวนำ ทั้ง 6 สสาร กับอุณหภูมิ เช่นรูปที่ 6.4 ก. พบว่าจะมีการเปลี่ยนแปลงอัตราการเพิ่มค่าคงที่โครงสร้างผลึก a จากค่าหนึ่งไปสู่อีกค่าหนึ่ง ตรงช่วงของอุณหภูมิประมาณ 200 °C ถึง 300 °C ซึ่งการเปลี่ยนแปลงอัตราการเพิ่มค่าคงที่โครงสร้างผลึก a ของแต่ละสสารจากค่าอันหนึ่งไปสู่อีกอันหนึ่งนั้นได้แสดงไว้ในตารางที่ 6.4

ตารางที่ 6.4 ค่าอัตราการเพิ่มค่าคงที่โครงสร้างผลึก a ของโลหะผสมกึ่งตัวนำแต่ละสสาร ในช่วงของอุณหภูมิ 27.0 °C ถึง 200 °C กับในช่วงของอุณหภูมิ 300 °C ถึงมีการเปลี่ยนเฟสไป

z	$\text{AgIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_{2(1-z)}\text{Se}_{2z}$	$(\Delta a/\Delta T) \times 10^{-5} \left(\frac{\text{\AA}}{\text{°C}} \right)$	
		27.0 °C ถึง 200 °C	300 °C ถึงมีการเปลี่ยนเฟส
0.0	$\text{AgIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_2$	8.0541	8.9431
0.2	$\text{AgIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_{1.6}\text{Se}_{0.4}$	4.7663	7.4178
0.4	$\text{AgIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_{1.2}\text{Se}_{0.8}$	7.0748	8.1633
0.6	$\text{AgIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_{0.8}\text{Se}_{1.2}$	5.5985	5.0625
0.8	$\text{AgIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_{0.4}\text{Se}_{1.6}$	4.8153	4.7474
1.0	$\text{AgIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$	5.6553	7.3684

จากผลการวิจัยได้แสดงให้เห็นว่าโลหะผสมกึ่งตัวนำ $\text{AgIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_2$ มีอัตราการเพิ่มค่าคงที่โครงสร้างผลึก a มากที่สุดในพวกของโลหะผสมกึ่งตัวนำทั้ง 6 สสารที่เตรียมขึ้นมา ทั้งในช่วงของอุณหภูมิ 27.0 °C ถึง 200 °C กับ 300 °C ถึงมีการเปลี่ยนเฟสไป

ส่วนกราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่โครงสร้างผลึก c ของโลหะผสมกึ่งตัวนำ ทั้ง 6 ลสาร กับอุณหภูมิ เช่นรูป 6.4 ข. พบว่าลักษณะคล้าย ๆ กัน แต่มีการเลื่อนของหลุมในตอนล้นบนของกราฟแสดงค่าคงที่โครงสร้างผลึก c ของ $\text{AgIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_{2(1-z)}\text{Se}_{2z}$ กับอุณหภูมิไปทางด้านที่อุณหภูมิต่ำลง เมื่อ z มีค่าเปลี่ยนแปลงจาก 0.0 จนถึง 1.0 หรืออาจจะคิดอีกทางหนึ่งได้ว่า จะเกิดกราฟในลักษณะคล้าย ๆ กัน แต่มีหลุมในตอนล้นบนของกราฟตื้นขึ้นเรื่อย ๆ เมื่อ z มีค่าเปลี่ยนแปลงจาก 0.0 จนถึง 1.0 ก็ได้

เมื่อพิจารณาค่า c/a เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นของแต่ละลสาร ซึ่งจะแสดงถึงการเกิดการเลื่อนแบบเตตระโกนัล (tetragonal distortion) จากข้อมูลที่มีการวิเคราะห์โดย อับราฮัมและเบอร์นส์ไตน์ (Abrahams และ Bernstein) (9) ได้พบว่าในลสาร I-III-VI₂ หรือ II-IV-V₂ เมื่อค่า c/a น้อยลง จะทำให้ค่า x ซึ่งแสดงตำแหน่งอะตอมของกลุ่ม VI หรือ V ตามลำดับ มีค่ามากขึ้น' เมื่อนำมาตีความหมายของผลการวิจัยนี้ พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่า c/a ของลสารแต่ละลสารจะมีค่าน้อยลง แสดงว่าอะตอมของ (Te_{1-z}Se_z) เลื่อนเข้าใกล้พวกอะตอม (In_{0.8}Ga_{0.2}) มากขึ้น หรือมีการเคลื่อนของอะตอม (Te_{1-z}Se_z) ห่างออกไปจากพวกอะตอม Ag มากขึ้น แต่อาจจะคิดในอีกแง่หนึ่งได้ว่า ค่าของแรงยึดเหนี่ยวของอะตอม (Te_{1-z}Se_z) กับ (In_{0.8}Ga_{0.2}) มีค่าลดลงต่ำกว่าค่าของแรงยึดเหนี่ยวของอะตอม (Te_{1-z}Se_z) กับ Ag เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น จนถึงอุณหภูมิในช่วงของ 400 °C ถึง 560 °C ก็ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปบางส่วน แต่บางส่วนยังคงโครงสร้างเดิมไว้ จึงเกิดมีเส้นของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ บางส่วนยังคงเหลือให้เห็นว่ายังคงเป็นโครงสร้างลักษณะเดิมอยู่ แต่ลักษณะความเข้มของเส้นของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์เปลี่ยนแปลงไป อันนี้ย่อมแสดงว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งที่อยู่ของอะตอมใหม่ ประกอบกับมีเส้นการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์เส้นใหม่ ๆ เกิดขึ้น ย่อมแสดงว่าโครงสร้างออลโคไพโรทบางส่วนมีการเปลี่ยนแปลงไปเป็นโครงสร้างใหม่

ในส่วนของการศึกษาโครงสร้างผลึกของโลหะผสมกึ่งตัวนำ $\text{AgIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_{1.6}\text{Se}_{0.4}$ โดยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผลึกเดี่ยว ปรากฏว่าได้ข้อมูลของผลึกเบื้องต้นที่จะนำไปใช้ในการคำนวณโครงสร้างหรือหาตำแหน่งอะตอมต่าง ๆ ภายในหนึ่งหน่วยเซลล์ของผลึกนั้นได้รวบรวมไว้ทั้งหมดในตาราง 6.5

ตาราง 6.5 ข้อมูลผลึกทั่วไปของโลหะผสมกึ่งตัวนำ $\text{AgIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_{1.6}\text{Se}_{0.4}$

ระบบผลึก	เตตระโกนัล
ค่าคงที่โครงผลึก	$a = 6.3470(5) \text{ \AA}$ $c = 12.3134(17) \text{ \AA}$
หมู่สมมาตรสามมิติ	I $\bar{4}2d$
μ	211.74 ซม. ⁻¹
Z	4 หน่วยสูตร / หน่วยเซลล์
D_m	5.8 กรัม/ซม. ³
D_c	6.0 กรัม/ซม. ³

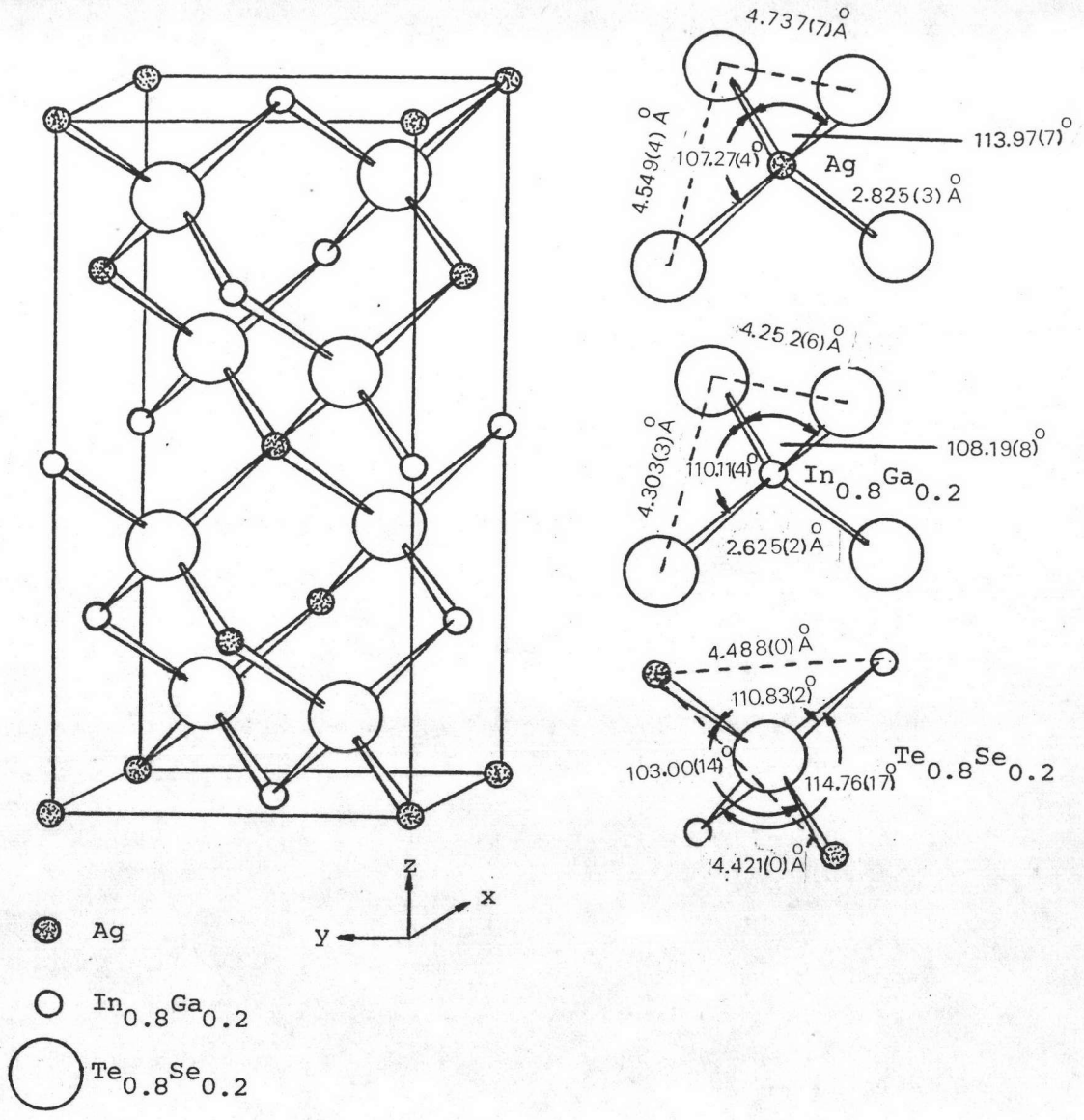
สำหรับตำแหน่งอะตอมของโลหะผสมกึ่งตัวนำ $\text{AgIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_{1.6}\text{Se}_{0.4}$ พบว่าตำแหน่งอะตอมในหนึ่งหน่วยเซลล์มีลักษณะคล้ายกับโครงสร้างของ CuFeS_2 โดยมีตำแหน่งอะตอมต่าง ๆ ในหนึ่งหน่วยเซลล์ที่ดีที่สุดตามตาราง 6.6

จากตำแหน่งอะตอมต่าง ๆ ตามตาราง 6.6 นำมาพิจารณาโครงสร้างผลึกโลหะผสมกึ่งตัวนำ $\text{AgIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_{1.6}\text{Se}_{0.4}$ โดยเมื่อเขียนภาพออกมาจะปรากฏเป็นไปตามรูป 6.10

พิจารณาโดยทั่วไปแล้ว เห็นว่าแต่ละอะตอมของ Ag และ $(\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})$ จะยึดเกาะกับ 4 อะตอมของ $(\text{Te}_{0.8}\text{Se}_{0.2})$ ในแบบของเตตระฮีดรัล (tetrahedral) ที่มีการบิดเบี้ยว ในขณะที่เดียวกันแต่ละอะตอมของ $(\text{Te}_{0.8}\text{Se}_{0.2})$ ก็จะยึดเกาะกับ 2 อะตอมของ Ag กับ 2 อะตอมของ $(\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})$ ในแบบของเตตระฮีดรัลที่มีการบิดเบี้ยวเช่นกัน ดังรูป 6.10 ข. จากลักษณะของการเกาะกันแบบเตตระฮีดรัลนั้น

ตาราง 6.6 โคออร์ดิเนตเศษส่วนของอะตอม Ag, $(\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})$ และ $(\text{Te}_{0.8}\text{Se}_{0.2})$ ภายในหนึ่งหน่วยเซลล์ของผลึกโลหะผสมกึ่งตัวนำ $\text{AgIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_{1.6}\text{Se}_{0.4}$

ตำแหน่งตามหมู่ สัมมาตราบสามมิติ	อะตอม	x	y	z
4a	Ag_1	0.0000	0.0000	0.0000
	Ag_2	0.0000	0.5000	0.2500
	Ag_3	0.5000	0.5000	0.5000
	Ag_4	0.5000	0.0000	0.7500
4b	$(\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_1$	0.0000	0.0000	0.5000
	$(\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2$	0.0000	0.5000	0.7500
	$(\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_3$	0.5000	0.5000	0.0000
	$(\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_4$	0.5000	0.0000	0.2500
8d	$(\text{Te}_{0.8}\text{Se}_{0.2})_1$	0.277(1)	0.2500	0.1250
	$(\text{Te}_{0.8}\text{Se}_{0.2})_2$	0.722(9)	0.7500	0.1250
	$(\text{Te}_{0.8}\text{Se}_{0.2})_3$	0.7500	0.277(1)	0.8750
	$(\text{Te}_{0.8}\text{Se}_{0.2})_4$	0.2500	0.722(9)	0.8750
	$(\text{Te}_{0.8}\text{Se}_{0.2})_5$	0.777(1)	0.7500	0.6250
	$(\text{Te}_{0.8}\text{Se}_{0.2})_6$	0.222(9)	0.2500	0.6250
	$(\text{Te}_{0.8}\text{Se}_{0.2})_7$	0.2500	0.777(1)	0.3750
	$(\text{Te}_{0.8}\text{Se}_{0.2})_8$	0.7500	0.222(9)	0.3750



รูป 6.10 ก. หนึ่งหน่วยเซลล์ของโครงสร้างผลึกโลหะผสมกึ่งตัวนำ $\text{AgIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_{1.6}\text{Se}_{0.4}$ ซึ่งมีตำแหน่งที่อยู่ของอะตอมต่าง ๆ ตามที่ได้แสดงไว้ในตาราง 6.6
 ข. ความยาวพันธะและค่ามุมพันธะของแต่ละอะตอมในโลหะผสมกึ่งตัวนำ $\text{AgIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Te}_{1.6}\text{Se}_{0.4}$

ก็นำไปสู่ลักษณะของพันธะว่าน่าจะเป็นพันธะแบบโควาเลนต์ในรูปของ sp^3 ไฮบริดเซชัน แต่อย่างไรก็ตามย่อมมีลักษณะของพันธะแบบไอออนิคมลุ่มอยู่บ้าง เพราะอะตอมที่มายึดเกาะกันนั้นต่างชนิดกัน ไม่ใช่อะตอมชนิดเดียวกัน โดยที่ค่าความยาวพันธะและมุมระหว่างพันธะของอะตอมต่าง ๆ ก็ได้ถูกแสดงไว้ในรูป 6.10 ข. แล้วเช่นกัน

เมื่อมาพิจารณาค่าของตัวแปร x ซึ่งเป็นตัวแปรเพียงตัวเดียวในโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ โดยที่ค่าของ x เป็นค่าที่ใช้แสดงตำแหน่งของอะตอม ($Te_{0.8}Se_{0.2}$) ที่ได้จากการวิจัย มีค่าเป็นโคออร์ดิเนตเศษส่วนเท่ากับ 0.277 (1) (ซึ่งมีค่ามากกว่า 0.25 ซึ่งเป็นค่าของ x สำหรับโครงสร้างซาลโคไพไรท์ที่ไม่มีการบิดเบี้ยวเลย) แสดงว่าการเกิดพันธะกันระหว่างคู่ของอะตอม Ag กับ ($Te_{0.8}Se_{0.2}$) มีแรงยึดเหนี่ยวกันน้อยกว่า การเกิดพันธะกันระหว่างคู่ของอะตอม ($In_{0.8}Ga_{0.2}$) กับ ($Te_{0.8}Se_{0.2}$) จึงทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของอะตอม ($Te_{0.8}Se_{0.2}$) เข้าหาพวกของอะตอม ($In_{0.8}Ga_{0.2}$)

แต่เมื่อมาพิจารณาว่าทำไมจุดสะท้อนพวกที่มีดัชนีมิลเลอร์ hkl เมื่อ $l = 1, 3, 5, 7, \dots$ จึงไม่สามารถสังเกตเห็นได้จากภาพถ่ายไวซ์เซ็นเบอร์กในการถ่ายเพื่อเก็บความเข้ม เพื่อนำข้อมูลมาคำนวณหาตำแหน่งอะตอมในโครงสร้างผลึก ก็พอจะทราบเหตุผลได้จากการกลับไปดูค่าความเข้มของจุดสะท้อน hkl ต่าง ๆ ของการหาโครงสร้างของผลึกซาลโคไพไรท์ ($CuFeS_2$) ของ ฮอลล์ (Hall) และ สจิวต (Stewart) (22) ผลของการวิจัยอันนี้ได้แสดงไว้ในตาราง 6.7 และ 6.8

จากการพิจารณาพบว่าพวกของจุดสะท้อนที่มีดัชนีมิลเลอร์ hkl เมื่อ $l = 1, 3, 5, 7, \dots$ มีค่าของ F_0 น้อยมากเมื่อเทียบกับจุดที่สามารถสังเกตค่าความเข้มได้จากการวิจัยของเราจึงทำให้การวิจัยอันนี้ไม่สามารถหาข้อมูลของ hkl เมื่อ $l = 1, 3, 5, 7, \dots$ มาใช้ในการคำนวณตำแหน่งอะตอมต่าง ๆ ได้ ประกอบกับเทคนิคที่ใช้ในการถ่ายภาพไวซ์เซ็นเบอร์กเพื่อเก็บความเข้มนั้นมีความเข้มของพื้นภาพค่อนข้างสูงมากพอสมควรทำให้เราไม่สามารถสังเกตเห็นจุดที่ค่อนข้างจะจางอยู่แล้วได้เลย แต่ถ้าทำการทดลองใส่ค่าความเข้มของจุดสะท้อนที่มีดัชนีมิลเลอร์ hkl เมื่อ $l = 1, 3, 5, 7, \dots$ ลงไป เป็นข้อมูลในการหาตำแหน่งอะตอมต่าง ๆ ด้วยโดยให้มีค่าความเข้มเท่ากับค่าความเข้มที่วัดได้ต่ำสุด พบว่าได้ค่าของ $x = 0.277(1)$ เช่นกัน ซึ่งแสดงว่าไม่ว่าจะทำ

ตาราง 6.7 ค่าโคออร์ดิเนตเศษส่วนของอะตอม Cu, Fe และ S ภายในหนึ่งหน่วยเซลล์ของผลึก $CuFeS_2$ ที่ทำโดยฮอลล์และลีวิต

	ตำแหน่ง	x	y	z
Cu	4a	0	0	0
Fe	4b	0	0	$\frac{1}{2}$
S	8d	0.2574 (2)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{8}$

ตาราง 6.8 ค่า l (เมื่อค่า hk มีค่าคงที่ตามที่กำหนดไว้), ค่า $|F_o|$ $\times 10$ และค่า $|F_c|$ $\times 10$ ของจุดสะท้อน hkl หลังจากปรับโครงสร้างผลึก $CuFeS_2$ สิ้นสุดลง โดยค่าที่มีเครื่องหมาย * อยู่จะแสดงว่าเป็นจุด hkl ที่สังเกตไม่ได้ ส่วนพวกที่มีเครื่องหมาย E อยู่จะแสดงว่าเป็นจุด hkl ที่ไม่ได้ใช้ในการปรับโครงสร้าง

h	k	l	$ F_o \times 10$	$ F_c \times 10$	หมายเหตุ
0	0	0	100	100	
0	0	1	100	100	
0	0	2	100	100	
0	0	3	100	100	
0	0	4	100	100	
0	0	5	100	100	
0	0	6	100	100	
0	0	7	100	100	
0	0	8	100	100	
0	0	9	100	100	
0	0	10	100	100	
0	0	11	100	100	
0	0	12	100	100	
0	0	13	100	100	
0	0	14	100	100	
0	0	15	100	100	
0	0	16	100	100	
0	0	17	100	100	
0	0	18	100	100	
0	0	19	100	100	
0	0	20	100	100	
0	0	21	100	100	
0	0	22	100	100	
0	0	23	100	100	
0	0	24	100	100	
0	0	25	100	100	
0	0	26	100	100	
0	0	27	100	100	
0	0	28	100	100	
0	0	29	100	100	
0	0	30	100	100	
0	0	31	100	100	
0	0	32	100	100	
0	0	33	100	100	
0	0	34	100	100	
0	0	35	100	100	
0	0	36	100	100	
0	0	37	100	100	
0	0	38	100	100	
0	0	39	100	100	
0	0	40	100	100	
0	0	41	100	100	
0	0	42	100	100	
0	0	43	100	100	
0	0	44	100	100	
0	0	45	100	100	
0	0	46	100	100	
0	0	47	100	100	
0	0	48	100	100	
0	0	49	100	100	
0	0	50	100	100	
0	0	51	100	100	
0	0	52	100	100	
0	0	53	100	100	
0	0	54	100	100	
0	0	55	100	100	
0	0	56	100	100	
0	0	57	100	100	
0	0	58	100	100	
0	0	59	100	100	
0	0	60	100	100	
0	0	61	100	100	
0	0	62	100	100	
0	0	63	100	100	
0	0	64	100	100	
0	0	65	100	100	
0	0	66	100	100	
0	0	67	100	100	
0	0	68	100	100	
0	0	69	100	100	
0	0	70	100	100	
0	0	71	100	100	
0	0	72	100	100	
0	0	73	100	100	
0	0	74	100	100	
0	0	75	100	100	
0	0	76	100	100	
0	0	77	100	100	
0	0	78	100	100	
0	0	79	100	100	
0	0	80	100	100	
0	0	81	100	100	
0	0	82	100	100	
0	0	83	100	100	
0	0	84	100	100	
0	0	85	100	100	
0	0	86	100	100	
0	0	87	100	100	
0	0	88	100	100	
0	0	89	100	100	
0	0	90	100	100	
0	0	91	100	100	
0	0	92	100	100	
0	0	93	100	100	
0	0	94	100	100	
0	0	95	100	100	
0	0	96	100	100	
0	0	97	100	100	
0	0	98	100	100	
0	0	99	100	100	
0	0	100	100	100	

การใช้ข้อมูลความเข้มที่สังเกตได้ทั้งหมดแต่เพียงอย่างเดียวหรือใช้ข้อมูลความเข้มที่สังเกตได้กับข้อมูลความเข้มของจุดสะท้อน hkl ที่ $l = 1, 3, 5, 7, \dots$ เป็นค่าความเข้มที่วัดได้ต่ำสุด ก็จะได้ผลลัพธ์เหมือนกัน

ประโยชน์ที่ได้รับจากผลการวิจัยมีดังนี้ ทำให้ทราบคุณสมบัติทางฟิสิกส์พื้นฐานของโลหะผสมกึ่งตัวนำ $AgIn_{0.8}Ga_{0.2}Te_{2(1-z)}Se_{2z}$ ซึ่งได้แก่ลักษณะการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่โครงผลึก a, c กับสัดส่วนอะตอม z ลักษณะการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่โครงผลึก a, c กับอุณหภูมิของโลหะผสมกึ่งตัวนำแต่ละตัว ตลอดจนทราบรายละเอียดของโครงสร้าง $AgIn_{0.8}Ga_{0.2}Te_{1.6}Se_{0.4}$ ที่เตรียมได้จากการวิจัยนี้ ซึ่งข้อมูลเหล่านี้จะเป็นประโยชน์ในการใช้พิจารณาความเหมาะสมของโลหะผสมกึ่งตัวนำแต่ละตัวในการที่จะนำมาพัฒนาเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งข้อมูลของการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่โครงผลึก a, c กับอุณหภูมิ เป็นสิ่งที่จำเป็นมากที่จะต้องคำนึงถึง เพราะสารที่นำมาทำเป็นเซลล์แสงอาทิตย์นั้นจะต้องวางอยู่ในบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงและค่อนข้างไม่คงที่ตลอดเวลา