

# รายงานการวิจัยและพัฒนา

## การวิจัยและพัฒนา เซลล์แสงอาทิตย์แบบ เฮเทอโรโรจันต์ชั้นของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2$

ผู้ดำเนินงาน

นางสาว	งามนิตย์	วงษ์เจริญ
นาย	วิจิต	ศรีตระกูล
นาย	ฐิตินัย	แก้วแดง
นางสาว	ทิพรัตน์	วงษ์เจริญ

โครงการวิจัยและพัฒนานี้ได้รับการสนับสนุนเงินงบประมาณ หมวดอุดหนุนโครงการวิจัย

จากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (สกววิจัยฯ)

ปี พ.ศ. 2533-2534

**Reports of Research and Development**

**Research and Development of the  
Heterojunction Solar Cells of CuInSe<sub>2</sub>  
Semiconductor**

by

Miss Ngamnit      Wongjareon  
M.    Vichit      Srirakool  
M.    Thitinai      Gaewdang  
Miss Tiparatana    Wongcharoen

A Research and Development was Supported by National Research -  
Council of Thailand

1990-1991

ชื่อโครงการ	การวิจัยและพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์แบบเฮเทอโรจังค์ชัน ของสารกึ่งตัวนำ CuInSe <sub>2</sub>
ผู้ดำเนินงาน	นางสาวงามนิตย์ วงษ์เจริญ นายวิจิต ศรีตระกูล, นายรัฐดิษฐ์ แก้วแดง, นางสาวทิพรรัตน์ วงษ์เจริญ
งบประมาณ	ปี 2533 = 355,000 บาท ปี 2534 = 500,000 บาท

#### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการหาค่าคงที่โครงสร้างของผลึกเอกพันธ์กึ่งตัวนำจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ แบบผลึกด้วยกล้องเดอบาย เฮอร์เรอ, ศึกษาโครงสร้างทางจุลภาค และหาชนิดการนำไฟฟ้าของผลึกเอกพันธ์ CuInSe<sub>2</sub>, CdS และ ZnS ผลึกเอกพันธ์ CuInSe<sub>2</sub> ที่เพิ่มปริมาณของธาตุ Cu หรือ In หรือ Se อย่างใดอย่างหนึ่งให้มากกว่าสัดส่วนตามสโตยคิโอเมตริกเท่ากับ 0.6% ถูกเตรียมขึ้นมาจากสภาวะหลอมเหลวแบบโคเรกชันนิลฟรีชซึ่งด้วยวิธีลดอุณหภูมิเตาในแนวเฉียง 5 องศา กับแนวรายส่วนผลึกเอกพันธ์ CdS และ ZnS ถูกเตรียมขึ้นมาจากวิธี CVD โดยใช้ก๊าซ H<sub>2</sub> เป็นสารลำเลียงไออะตอมของสารตั้งต้น ผลึกเอกพันธ์ที่เตรียมได้สามารถตัดมาใช้งานได้ในระดับขนาด 5x8x1 มม.<sup>3</sup> สำหรับ CuInSe<sub>2</sub> และ 5x5x0.5 มม.<sup>3</sup> สำหรับ CdS และ ZnS ผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe<sub>2</sub>, CdS และ ZnS ที่มีสัดส่วนผสมของธาตุต่าง ๆ ตามสโตยคิโอเมตริกจะมีชนิดการนำไฟฟ้าเป็นได้ทั้งชนิดพีหรือเอ็นอย่างใดอย่างหนึ่ง ส่วนผลึก CuInSe<sub>2</sub> ที่เพิ่มปริมาณของธาตุ In จะมีชนิดการนำไฟฟ้าเป็นชนิดเอ็น และที่เพิ่มปริมาณของธาตุ Cu และ Se จะมีชนิดการนำไฟฟ้าเป็นชนิดพี จากการศึกษาโครงสร้างผลึกโดย

วิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าผลึก CuInSe<sub>2</sub> มีโครงสร้างแบบ

เตตระโกนอลซาลโคไพไรท์ มีค่าคงที่โครงผลึกอยู่ในช่วง  $a \approx 5.783-5.794$

Å และ  $c \approx 11.588-11.618$  Å มีค่า  $c/a \approx 1.999-2.008$  ส่วนผลึก CdS

และ ZnS มีโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ มีค่าคงที่โครงผลึก  $a \approx 5.820$  Å และ

$a \approx 5.410$  Å ตามลำดับ ซึ่งพบว่าผลการทดลองที่ได้นี้สอดคล้องกับที่เคยมี

ผู้รายงาน ไว้ [1,2,3]





Projects Title      Research and Development of the  
Heterojunction Solar Cells of Cu<sub>2</sub>TuSe<sub>2</sub>  
Semiconductors

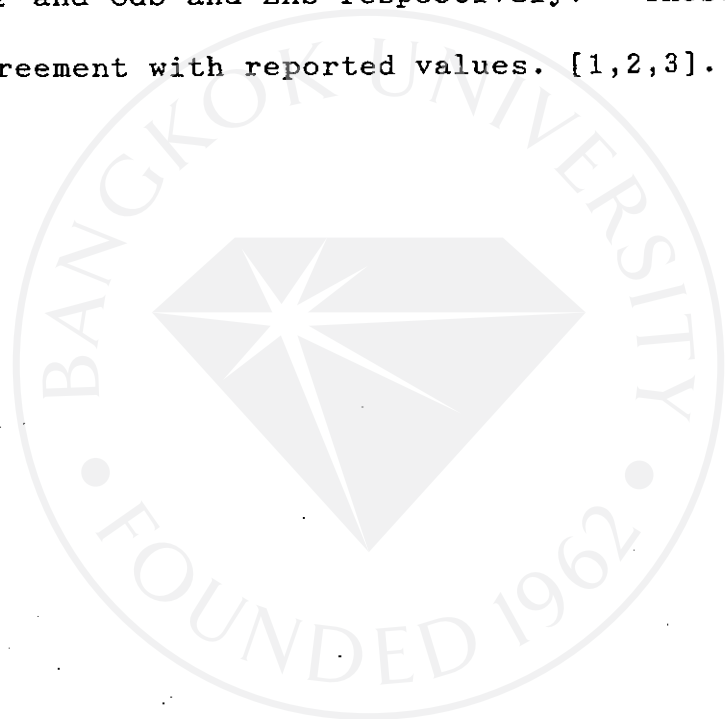
Name                      Miss Ngamnit Wongjareon  
Mr.Vichit Sritrakool, Mr.Thitinai Gaewdang,  
Miss Tiparatana Wongcharoen

Budget                    355,000 Bahts (in 1990)  
500,000 Bahts (in 1991)

Abstract

In this research, we investigated the lattice parameters on powdered of the single crystals from Debye Scherrer diffraction patterns, the microstructure and the conductivity types of CuInSe<sub>2</sub>, CdS and ZnS single crystals. The single crystals of CuInSe<sub>2</sub> with either 0.6% at excess Cu or In or Se were prepared by directional freezing method via temperature gradient freezing in a 5 degree tilted-furnace. The single crystals of CdS and ZnS were prepared by CVD method, using pure H<sub>2</sub> as the carrier gas. The as-grown ingots of the compound contained single crystal grains up to 5x8x1 mm.<sup>3</sup> for CuInSe<sub>2</sub> and 5x5x0.5 mm.<sup>3</sup> for CdS and ZnS. The conductivity types are n-type for CuInSe<sub>2</sub> with excess In, p-type for CuInSe<sub>2</sub>

with excess Cu or Se and either p-type or n-type for CuInSe<sub>2</sub>, CdS and ZnS with the stoichiometric composition. From X-ray diffraction patterns, the tetragonal chalcopyrite and zinc blende structures with the lattice parameters were determined to be  $a \approx 5.783-5.794 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 11.588-11.618 \text{ \AA}$ ,  $c/a \approx 1.999-2.008$  and  $a \approx 5.820 \text{ \AA}$  and  $a \approx 5.410 \text{ \AA}$  were confirmed for CuInSe<sub>2</sub> and CdS and ZnS respectively. Those results are in good agreement with reported values. [1,2,3].



## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยความกรุณาของผู้ช่วยศาสตราจารย์  
สมพงษ์ ฉัตรภรณ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ขจรยศ อยู่ดี ผู้ช่วยศาสตราจารย์  
กฤษณต์ รัตนธรรมพันธ์ ดร.ชัยสิงห์ ภูริรักษ์เกียรติ ศาสตราจารย์ ดร.วิรุฬห์ สายคณิต  
รองศาสตราจารย์ จงอร พืรานนท์ คุณไอนุพร .บัวม่วง ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วุฒิพันธุ์ ปรัชญพฤทธิ อาจารย์  
ธนากร โอสจันทร ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล  
J. Piere Charminade จาก C.N.R.S. บอร์โด ประเทศฝรั่งเศส และ  
Mr. Ralph D. Pynn จากออนตารีโอ ประเทศ แคนาดา รองศาสตราจารย์  
ดร.จุลละพงษ์ จุลละโพธิ์ ตลอดจนเจ้าหน้าที่ประจำโรงประลอง คณะพลังงาน  
และวัสดุสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ที่ได้ให้การสนับสนุนให้คำแนะนำ  
ปรึกษาเกี่ยวกับวิชาการด้านฟิสิกส์สารกึ่งตัวนำ เอื้ออำนวยความสะดวก และ  
ให้การอนุเคราะห์วัสดุ ตลอดจนการจัดสร้างอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

งานวิจัยนี้ขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ที่ได้จัดสรรเงิน  
งบประมาณประจำปี 2533 และ 2534 เพื่อการดำเนินงานตลอดมา จนกระทั่ง  
สิ้นสุดโครงการไว้ ณ ที่นี้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	4
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	๖
กิตติกรรมประกาศ.....	๑๑
สารบัญตาราง.....	๑๓
สารบัญรูป.....	๑๗
บทที่ 1 บทนำ.....	1
บทที่ 2 การปลูกผลึก.....	19
2.1 เทคนิคการปลูกผลึกจากสภาวะไอ.....	19
2.2 การเตรียมผลึกกึ่งตัวนำจากสภาวะหลอมเหลว.....	22
2.2.1 เฟสไดอะแกรม.....	23
2.3 การเตรียมผลึกในระบบปิดแบบไดเรกชันนัลฟรีซซิง.....	25
2.4 ข้อควรระมัดระวังในการเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ.....	26
2.5 การเปลี่ยนแปลงและควบคุมชนิดการนำไฟฟ้า.....	29
บทที่ 3 การศึกษาค่าคงที่ของโครงสร้างผลึกโดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	33
3.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เนื่องจากผลึก.....	33
3.2 ความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างของระนาบกับค่าคงที่ของโครงสร้างผลึก.....	35
3.3 ความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นการเลี้ยวเบน เนื่องจากระนาบต่าง ๆ ในผลึก.....	36
3.4 วิธีการตรวจสอบโครงสร้างผิวหน้าผลึกด้วย SEM.....	38
3.5 โครงสร้างผลึก.....	39
3.5.1 โครงสร้างผลึกแบบสฟาลเลอร์ไรท์หรือซิงค์เบลนด์.....	41

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า	
3.5.2	โครงสร้างผลึกแบบเวอร์ทซ์ไฮท์.....	43
3.5.3	โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์.....	43
3.6	ความไม่สมบูรณ์ของผลึก.....	46
3.6.1	Nonstoichiometric Compounds.....	46
3.6.2	ความไม่สมบูรณ์ของผลึกในศูนย์มิติ.....	46
3.6.3	ความไม่สมบูรณ์ของผลึกในหนึ่งมิติ.....	47
3.6.4	ความไม่สมบูรณ์ของผลึกในสองมิติ.....	49
บทที่ 4	สมบัติเชิงไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ.....	56
4.1	สภาพนำไฟฟ้าและสภาพเคลื่อนที่ได้.....	62
4.2	การตรวจสอบชนิดการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำโดยวิธี ขี้ความร้อน.....	64
บทที่ 5	วิธีการทดลองและผลการทดลอง.....	67
5.1	รายงานวิชาการโครงการวิจัยปีงบประมาณ 2533.....	69
5.2	การเตรียมผลึก.....	71
5.2.1	การเตรียมหลอดแก้วควอทซ์เพื่อบรรจุสาร.....	71
5.2.2	ขั้นตอนการทำความสะอาดหลอดแก้วควอทซ์ก่อนนำ ไปบรรจุธาตุ.....	72
5.2.3	การขึ้นและบรรจุธาตุลงในหลอดแก้วควอทซ์.....	73
5.2.4	การหลอมปิดหลอด.....	74
5.2.5	ขั้นตอนและรายละเอียดในการเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe <sub>2</sub> ด้วยวิธีลควอดหนุมีเตาในแนวเฉียง 5 องศา กับแนวราบ.....	76

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
5.2.6 ลักษณะของผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe <sub>2</sub> ที่เตรียมได้ด้วยวิธีลดอุณหภูมิเตาในแนวเฉียง 5 องศา กับแนวราบ.....	77
5.2.7 การตัดผลึกด้วยเครื่องตัดสตรึงขอ.....	80
5.2.8 ขั้นตอนการขัดแผ่นขึ้นสารกึ่งตัวนำ CuInSe <sub>2</sub> ...	81
5.2.9 การกัดผิวหน้าชั้นผลึกด้วยสารละลายเคมี.....	82
5.2.10 การเตรียมผลึก CdS และ ZnS.....	84
5.2.11 ค่าคงที่ของโครงผลึก.....	92
5.2.11.1 การเตรียมผลึกผง.....	98
5.2.11.2 การคำนวณค่าคงที่ของโครงผลึก...	98
5.2.12 ลักษณะของผลึก CdS และ ZnS ที่ปลูกได้.....	95
 บทที่ 6 สรุป และวิจารณ์ผลการทดลอง.....	 116
 เอกสารอ้างอิง.....	 137
ภาคผนวก.....	146
ประวัติผู้เขียน.....	151

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	แสดงชนิดการนำไฟฟ้าของ CuInSe <sub>2</sub> ที่เกิดจากชนิด ข้อบกพร่องของผลึกซึ่งเป็นกรณีที่ X น้อยกว่าศูนย์..... 82
3.1	การแบ่งโครงสร้างผลึก AB ด้วยการบรรจุของแอนไอออน..... 40
5.1	แสดงน้ำหนักของธาตุต่าง ๆ ที่คำนวณได้ และพารามิเตอร์ ต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับการหลอมสารกึ่งตัวนำ CuInSe <sub>2</sub> จาก จำนวน 15 กรัมที่มีสัดส่วนตามสตอยคิโอเมตริ..... 73
5.2	แสดงน้ำหนักของธาตุต่าง ๆ ที่คำนวณได้สารกึ่งตัวนำ CuInSe <sub>2</sub> จำนวน 15 กรัม ที่มีสัดส่วนของธาตุ Cu, In, Se ใดๆ อย่างหนึ่งตามสตอยคิโอเมตริ..... 74
5.3	แสดงข้อมูลที่ใช้ในการเตรียมผลึก CuInSe <sub>2</sub> , CdS และ ZnS..... 84
5.4	แสดงค่าดัชนีมิลเลอร์ (hkl) ที่วิเคราะห์ได้จากสเปกตรัมการ เลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผลึกแบบผงผลึกด้วยกล้องเดอบาย เซอร์เรอของผลึกเอกพันธ์ CuInSe <sub>2</sub> , CdS และ ZnS ตามลำดับ..... 113
5.6	แสดงชนิดการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ CuInSe <sub>2</sub> , CdS และ ZnS ที่วัดโดยวิธีขั้วร้อน..... 115

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1	สเปคตรัมการดูดกลืนแสง..... 18
1.2	% การพัฒนา Cu - Ternary Solar Cells..... 18
2.1	การปลูกผลึกจากสภาวะไอ แบบพลศาสตร์..... 20
2.2	แสดงระบบและโปรไฟล์ของอุณหภูมิในการปลูกผลึกของ Piper และ Polich..... 21
2.3	แสดงเฟสไดอะแกรมของสารประกอบ Cu-In-Se..... 23
2.4	แสดงลักษณะของภาชนะที่ใช้ในการเตรียมผลึกจากสภาวะหลอมเหลว..... 25
2.5	แสดงโปรไฟล์ของอุณหภูมิกายในเตาโซนเดี่ยว..... 26
3.1	แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากระนาบในผลึกตามเงื่อนไขของแบรกก์..... 34
3.2	แสดงแผนภาพส่วนประกอบที่สำคัญของระบบการทำงานของ SEM.. 38
3.3	โครงสร้างผลึก ก) ลูกบาศก์ซิงค์เบลนด์ ข) เฮกซะโกนอลเวอร์ทิกซ์ที่วงกลมโปร่งแทนอะตอม Se (อโลหะ) วงกลมแทนอะตอม Zn (โลหะ)..... 42
3.4	แสดงควมมีขั้วในโครงสร้างผลึก ก) ซิงค์เบลนด์ ข) เวอร์ทิกซ์ที่หน้า A ประกอบด้วยอะตอมโลหะ (วงกลมที่เล็ก) และหน้า B เป็นอะตอมอโลหะ (วงกลมใหญ่)..... 42
3.5	แสดงโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์ กลุ่ม I-III-VI <sub>2</sub> ..... 45
3.6	แสดงลักษณะผลึกใน 2 มิติ ที่มีความไม่สมบูรณ์ในลักษณะเป็นจุด... 47
3.7	แสดงพลังงานที่เกิดจากการเกิด dislocation แบบ compression (บริเวณมืด) และแบบ tension (บริเวณสว่าง). 48



## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.8	
แสดงการเกิด dislocation ที่เกิดจากแรงเฉือน (shear)	
ก) แนวการเกิด dislocation ; D	
ข) แนวการเกิด screw dislocation ซึ่งมีทิศทางการเคลื่อนที่	
ทิศทางการเคลื่อนที่ของแรงเฉือน	
ค) แนวการเกิด edge dislocation ซึ่งมีทิศทางการเคลื่อนที่ตั้งฉากกับ	
ทิศทางการเคลื่อนที่ของแรงเฉือน (L).....	48
3.9	
ภาพแสดงความไม่สมบูรณ์ของผิวหน้าผลึกที่แสดงให้เห็น	
เกรนบาวนด์คาร์รี่ และทิศทางการเคลื่อนที่ของเกรนบาวนด์คาร์รี่.....	50
3.10	
แสดง grain-boundary area ที่คำนวณได้จากภาพขยายขนาด	
X 250.....	51
3.11	
แสดง grain-size number (ASTM) ที่กำลังขยาย X 100... 52	
3.12	
แสดงความไม่สมบูรณ์ของผลึกที่มีรอยแตก มีช่องว่างและทวินของ	
ผลึก Cu <sub>3</sub> InSe <sub>2</sub> ที่เตรียมโดยวิธีลดอุณหภูมิ.....	52
3.13	
ก) แสดงระนาบทวิน และทิศทางการเคลื่อนที่ของทวินในเฟสเซ็นเตอร์	
คิวบิกแลททิซ	
ข) แสดงขบวนการการเกิดทวินในระนาบ (110) ในเฟสเซ็นเตอร์	
คิวบิกแลททิซ .....	53
3.14	
แสดงอะตอมที่บริเวณ surface.....	54
3.15	
แสดงค่าสัดส่วนของค่าพลังงานอะตอมที่ระยะทางต่าง ๆ	
ก) ที่ระยะห่างระหว่างอะตอมที่ทำให้เกิดความสมดุลย์ของแรง	
ดึงดูดและแรงผลักระหว่างอะตอม (ที่ระยะ 0-a')	
ข) ที่ระยะห่างระหว่างอะตอมที่ทำให้ค่าพลังงานศักย์มีค่าต่ำสุด	
(ที่ระยะ < 0-1').....	54

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.1	แสดงค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่แตกต่างกันของสารตัวนำ สารกึ่งตัวนำ และฉนวน.....	57
4.2	ก) แสดงระดับพลังงานของสารอสุทธิแบบเอ็น ข) แสดงระดับพลังงานของสารอสุทธิแบบพี.....	60
4.3	แสดงการปรากฏแถบสารอสุทธิแทรกอยู่ระหว่างแถบนำและแถบวาเลนซ์.....	60
4.4	ก) แสดงแถบสารอสุทธิเคลื่อนทับแกนนำ ข) แสดงการเกิดทางขึ้นที่แถบนำ.....	61
4.5	แสดงการตรวจสอบชนิดการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำโดยวิธีวัดความร้อน.....	66
5.1	แสดงแผนโครงสร้างของเตาหลอมโซนเดี่ยวพร้อมทั้งตัวควบคุมอุณหภูมิ.....	70
5.2	แสดงโปรไฟล์ของอุณหภูมิภายในเตาตั้งอุณหภูมิกกลางเตาให้เป็น ก) 1200 °C, 1100 °C, 1050 °C และ 980 °C สำหรับเตา อุณหภูมิสูง 1200 °C ข) 900 °C, 800 °C, 700 °C, 650 °C สำหรับเตาอุณหภูมิสูง 700-900 °C.....	70
5.3	แสดงขั้นตอนการปิดหลอดแก้วก่อนนำไปบรรจุธาตุ.....	71
5.4	แสดงหลอดแก้วควอทซ์สองชั้นที่บรรจุธาตุ Cu, In, และ Se....	75
5.5	แสดงขนาดของผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe <sub>2</sub> ที่เตรียมได้โดยวิธีลด อุณหภูมิเตาในแนวเฉียง 5 องศา กับแนวราบ.....	78
5.6	แสดงผิวหน้าเปิดของผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe <sub>2</sub> ที่เตรียมได้โดยวิธีลด อุณหภูมิเตาในแนวเฉียง 5 องศา กับแนวราบ.....	79

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
5.7 แสดงชั้นผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe <sub>2</sub> ที่เตรียมได้โดยวิธีลดอุณหภูมิเตา ในแนวเฉียง 5 องศา กับแนวราบที่ตัดเป็นชั้นบาง ๆ แล้วขัดด้วย กระดาษทรายละเอียด.....	79
5.8 แสดงผิวหน้าชั้นผลึกของ CuInSe <sub>2</sub> ก่อนกัน (บน) และหลังกัดด้วย สารละลายเคมี (ล่าง).....	79
5.9 แสดงชั้นผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe <sub>2</sub> ที่เตรียมได้โดยวิธีลดอุณหภูมิเตา ในแนวเฉียง 5 องศา กับแนวราบที่ตัดเป็นชั้นบาง ๆ และขัดผิวหน้า ด้วยกระดาษทรายละเอียด ซึ่งสามารถมองเห็นขอบของเกรนได้ อย่างชัดเจน.....	79
5.10 แสดงระบบ Distillation ของสารตั้งต้น CdS และ ZnS โดยมีเกรเดียนท์ของอุณหภูมิเตา 25°C/ซ.ม.....	85
5.11 เป็นแผนภูมิภาคตัดขวางของการจัดวางระบบการเตรียมสารตั้งต้น CdS และ ZnS โดยขบวนการ Sublimation โดยมีเกรเดียนท์ ของอุณหภูมิเตา 25°C/ซ.ม.....	87
5.12 แสดงแผนภูมิภาคตัดขวางของการจัดวางระบบการเตรียมผลึกเดี่ยว CdS และ ZnS โดยขบวนการ CVD ที่มีความสัมพันธ์กับโปรไฟล์ ของอุณหภูมิเตาที่มีอุณหภูมิสูงถึง 1200°C และมีเกรเดียนท์ของ อุณหภูมิเตา 25°C/ซ.ม. ที่สเกลเดียวกัน.....	88
5.13 แสดงผลึก ก) CdS ข) ZnS ที่เตรียมจากสภาวะไอแบบ CVD...	108
5.14 แสดงภาพถ่ายผิวผลึก S แสดงผิววงกันหอยของการปลูกผลึกแบบ วิสเคอร์.....	108
5.15 แสดงภาพถ่ายขนาดก่อนผลึก CdS และ ZnS ที่ปลูกได้.....	108

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
5.16	แสดงภาพถ่ายภาคตัดขวางของผลึกแสดงขอบเกรนและแถบ twin (เส้นขนาน).....	109
5.17	แสดงภาพถ่ายหน้าตัดขวางของก้อนผลึกที่ปลูก ที่แสดงผิวเปิดอิสระ ก) เป็นผิวสามเหลี่ยมซ้อนเป็นชั้น ๆ ข) เป็นหลุมหกเหลี่ยมหรือเป็นเกาะกระจายโดยผิวสามเหลี่ยมบนเกาะแต่ละเกาะจะมีทิศทางขนานกัน.....	109
5.18	แสดงภาพถ่ายผิวผลึกด้านข้าง แสดงข้อบกพร่องที่มีสาเหตุมาจากความเรียบและความสะอาดของผิวแก้วควอทซ์.....	110
5.19	แสดงภาพถ่ายภาคตัดขวางของผลึกแสดง ก) วอยด์ขนาดเล็ก (จุด) ข) วอยด์ขนาดใหญ่ซึ่งจะสังเกตเห็นผิวสามเหลี่ยมภายในวอยด์... ..	110
5.20	แสดงข้อบกพร่องผลึกแบบสกรูที่เป็นปริซึมที่มีฐานเป็นรูปหกเหลี่ยม	
5.21	รูปแสดงภาพถ่ายผิวหน้าผลึก ก) CuInSe <sub>2</sub> ข) CdS    ค) ZnS จากกล้อง SEM ก่อนและหลังกัดผิวหน้าด้วยสารละลายเคมีที่กำลังขยาย X 150-200.....	111
5.22	รูปแสดงสเปกตรัมที่ได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ แบบผงผลึก ด้วยกล้องเดอบายเชอร์เรอของผลึก ก) CuInSe <sub>2</sub> ข) CdS    ค) ZnS.....	112
6.1	ไดอะแกรม Movchan-Demchishim (M-D diagram) ของ โซนต่าง ๆ ของลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของผิวผลึกที่สภาวะ ควบแน่นที่อุณหภูมิการหลอมเหลวของสารตั้งต้น (T) และที่อุณหภูมิ ของการควบแน่น (T <sub>m</sub> ) ค่าต่าง ๆ ซึ่ง Thornton เป็นผู้อธิบาย ที่โซน T ต่าง ๆ.....	136

# บทที่ 1

## บทนำ

การศึกษาเกี่ยวกับสารกึ่งตัวนำได้ทำกันมานานแล้ว นับตั้งแต่มีการประดิษฐ์อุปกรณ์กึ่งตัวนำ เพื่อแปลงกระแสไฟฟ้าสลับเป็นกระแสตรงโดยใช้หลอดหลอดต่อเข้ากับผลึก CuO ขึ้นมา ในปี พ.ศ. 2417 [4] จนปัจจุบันนี้ได้มีการศึกษาวิจัยสารกึ่งตัวนำทั้งงานด้านการทดลอง และทฤษฎีควบคู่กันไปด้วย ซึ่งสามารถนำสารกึ่งตัวนำมาประดิษฐ์ขึ้นเป็นอุปกรณ์เพื่อใช้งานด้านต่าง ๆ อย่างกว้างขวาง สารกึ่งตัวนำที่เป็นมูลฐานและถูกนำมาใช้ประโยชน์กันมากคือ ธาตุซิลิกอน (Si) ซิลิกอนเป็นสารกึ่งตัวนำที่ได้รับการพัฒนามานาน จึงเป็นที่เข้าใจเทคโนโลยีที่เกี่ยวข้องกันดี และมีการนำมาใช้งานอย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ในปัจจุบัน เช่น นำมาทำไดโอด (diode) ทรานซิสเตอร์ (transister) เซลล์แสงอาทิตย์ (solar cell) และวงจรรวม (integrated circuits) เป็นต้น

อย่างไรก็ตามงานวิจัยเกี่ยวกับสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น ที่คาดว่าจะมีสมบัติที่ดีกว่าซิลิกอนก็ยังคงมีการดำเนินงานต่อไปอย่างไม่หยุดยั้ง สารกึ่งตัวนำที่ประสบความสำเร็จบ้างแล้วได้แก่ GaAs,  $Ga_x Al_{1-x}As$ , CdS และ InSb เป็นต้น ซึ่งสารกึ่งตัวนำเหล่านี้เหมาะสำหรับการนำไปประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์โฟโตอิเล็กทริก (photoelectric devices) ในรูปแบบต่าง ๆ ได้เป็นอย่างดี ด้วยเหตุนี้ ข้อมูลพื้นฐานเกี่ยวกับการเตรียมสารกึ่งตัวนำ และการวัดสมบัติทางฟิสิกส์ของสารกึ่งตัวนำ จึงถูกนำมาใช้เป็นขั้นตอนที่สำคัญสำหรับการวิจัยสารกึ่งตัวนำชนิดใหม่ เพื่อพิจารณาว่าสารกึ่งตัวนำที่เตรียมขึ้นมา นั้นมีสมบัติทางฟิสิกส์อย่างไร เหมาะที่จะนำไปประยุกต์สร้างเป็นอุปกรณ์ที่ต้องการหรือไม่

อย่างไรก็ตามแม้ว่าปัจจุบันอุปกรณ์กึ่งตัวนำต่าง ๆ จะทำจากซิลิกอน แต่ก็มีการพัฒนาสารกึ่งตัวนำอื่น ๆ ขึ้นมาอีกด้วยเช่นกัน สารกึ่งตัวนำกลุ่มหนึ่งซึ่งคาดว่าจะสามารถนำมาทำเป็นอุปกรณ์ได้ก็คือ สารกึ่งตัวนำในกลุ่มซิลโคไฟไรท์

(Chalcopyrite) สารกลุ่มนี้แบ่งออกได้เป็น 2 พวก คือ พวกที่มีสูตรเคมี I-III-VI<sub>2</sub> และ II-IV-V<sub>2</sub> ตามลำดับการวิจัยครั้งนี้จึงเลือกวิจัย CuInSe<sub>2</sub>

สำหรับขั้นตอนในการวิจัยครั้งนี้มีดังนี้

1. นำธาตุ Cu, In และ Se ที่มีความบริสุทธิ์สูงและมีสัดส่วนของธาตุตามต้องการมาหลอม เพื่อให้ได้ผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe<sub>2</sub> ตามวิธีการเตรียมผลึกแบบโตเรกซ์นัล ฟริชชิง โดยใช้เทคนิคการลดอุณหภูมิเตาในแนวเฉียงประมาณ 5 องศา กับแนวราบ

2. ตรวจสอบกระแสที่เกิดจากการแพร่ด้วยวิธีขั้วความร้อน

3. นำข้อมูลที่ศึกษาได้ทั้งหมดมาสรุป เพื่อใช้เป็นประโยชน์ในการเตรียมสารและในการวิจัยประยุกต์ใช้เป็นสิ่งประดิษฐ์ต่าง ๆ ต่อไปในอนาคต

สิ่งสำคัญในการวิจัยประการหนึ่งคือ ความต้องการที่จะเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe<sub>2</sub> ให้ได้ขนาดใหญพอที่จะใช้ในการทดลอง และต้องเป็นผลึกที่มีความสมบูรณ์สูง อีกทั้งข้อบกพร่องของผลึก (crystal defects) ต้องมีค่าน้อยที่สุด ข้อบกพร่องของผลึกดังกล่าวได้แก่การที่ อะตอมของคอปเปอร์ (Cu) และ/หรือ อินเดียม (In) และ/หรือซีลีเนียม (Se) หายไปจากตำแหน่งที่ควรจะมีอะตอมนั้น ๆ อยู่ (vacancy defect) หรืออาจเป็นกรณีที่อะตอมเหล่านั้นเข้าไปอยู่ในตำแหน่งควรจะเป็นที่ว่าง (interstitials defect) หรือไม่ก็อะตอมเหล่านั้นเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของอะตอมชนิดเดิม หรืออะตอมในโครงผลึกที่สมบูรณ์แบบ (substitutional defect) ซึ่งข้อบกพร่องของผลึกต่าง ๆ เหล่านี้จะเป็นตัวกำหนดสมบัติทางไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ นอกจากนี้ยังพบว่าสมบัติทางไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำยังขึ้นกับเงื่อนไขที่ใช้ในการแอนนัล และค่าสัดส่วนผสมที่ต่างไปจากค่าสตอยคิโอเมตริเล็กน้อยด้วย เช่น ผลึกที่มีการเติมธาตุซีลีเนียม มากกว่าค่าสตอยคิโอเมตริเล็กน้อย หรือผลึกที่ถูกแอนนัลภายใต้บรรยากาศของซีลีเนียมจำนวนมาก จะมีการนำไฟฟ้าเป็นชนิดพี ผลึกที่มีการเติมธาตุคอปเปอร์มากกว่าค่าสตอยคิโอเมตริเล็กน้อย หรือผลึกที่ถูกแอนนัลภายใต้บรรยากาศของคอปเปอร์จำนวนมากจะมีการนำไฟฟ้าเป็นชนิดเอ็น หรือชนิดพี และผลึกที่มีการเติมธาตุ

อินเดียมมากกว่า ค่าสโตยคิโอเมตรรีเล็กน้อย หรือผลึกที่ถูกแอนนีลในสุญญากาศ จะมีการนำไฟฟ้าเป็นชนิดเอ็น เป็นต้น [2]

ดังนั้นการวิจัยนี้จึงทำให้ทราบถึงเทคนิคในการเตรียมสาร และพื้นฐาน ขั้นตอนในการประดิษฐ์อุปกรณ์สารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบง่าย ๆ ซึ่งนับว่าเป็น ส่วนหนึ่งของการพัฒนา สารกึ่งตัวนำ  $CuInSe_2$  ทั้งเชิงวิชาการและการประยุกต์ ต่อไปในอนาคต

สารกึ่งตัวนำ นอกจากที่เป็นธาตุบริสุทธิ์ในหมู่ IV เช่น Si และ Ge แล้ว ยังมีสารประกอบอีกเป็นจำนวนมากที่มีสมบัติเหมาะสมสำหรับใช้ทำอุปกรณ์ สารกึ่งตัวนำ โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารประกอบที่มีโครงสร้างที่เกิดจากพันธะสี่หน้า (tetrahedral bond) เช่นสารประกอบกลุ่ม III-V และกลุ่ม II-VI สารประกอบกลุ่ม II-VI ได้รับความสนใจศึกษาและพัฒนาทั้งทางด้านวิทยาศาสตร์ และเทคโนโลยีมานานแล้ว ทั้งนี้เพราะสารประกอบกลุ่มนี้มีสมบัติการเรืองแสง (phosphor) ที่มีประสิทธิภาพสูง, สามารถทำให้เรืองแสงได้สีต่าง ๆ, มีช่วง เวลาของการลดการส่องสว่าง (luminescence decay time) ที่เหมาะสม และมีเสถียรภาพดีในสภาวะที่สารถูกกระตุ้น ดังนั้นจึงได้มีการประยุกต์ใช้สารนี้ ในเชิงพาณิชย์ประดิษฐ์เป็นฉากรเรืองแสงในหลอดรังสีแคโทด (cathode ray tube) ของจอเรดาร์และจอโทรทัศน์ และใช้ในหลอดไฟส่องสว่างเชิงไฟฟ้า (electroluminescent lamp)

เริ่มแรกความเข้าใจเกี่ยวกับโครงสร้างของสารประกอบกลุ่ม II-VI ได้มาจากการศึกษาสมบัติของสารในสภาพผง การปลูกผลึกของสารประกอบกลุ่มนี้ ไม่สามารถเลียนแบบขบวนการปลูกผลึกของธาตุ เช่น Si ได้ เพราะในการ ปลูกผลึกสารประกอบระดับขั้นความเสรี (degree of freedom) จะเพิ่มขึ้น จำเป็นต้องควบคุมอัตราส่วนของสารให้ได้ตามปริมาณสัมพันธ์ (stoichiometry) อีกทั้งสารประกอบกลุ่ม II-VI นี้ยังมีจุดหลอมเหลวและความดันไอสูงมาก จึงยัง ทำให้ยากต่อการปลูกผลึกจากสภาวะหลอมเหลว จนกระทั่งได้มีการปลูกผลึก CdS จากสภาวะไอที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลวได้ [1] จึงได้มีการพัฒนานำเอาวิธี การปลูกผลึกนี้ไปใช้ปลูกผลึกสารอื่นในกลุ่ม II-VI การศึกษาสมบัติของ สารประกอบกลุ่ม II-VI นี้จึงได้หันมาศึกษาสารในสภาพที่เป็นผลึกซึ่งทำให้สามารถ เข้าใจโครงสร้างและสมบัติอื่น ๆ ได้ดีขึ้น แต่จนถึงปัจจุบันขนาดของผลึกที่ปลูกได้ ยังคงมีขนาดเล็กเมื่อเทียบกับผลึกของธาตุบริสุทธิ์



สารประกอบกลุ่ม II-VI ประกอบด้วยธาตุในหมู่ II (Zn, Cd, Hg) กับธาตุในหมู่ VI (S, Se, Te) ของตารางพริออดิก อันได้แก่ ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgS, HgSe และ HgTe พันธะของสารประกอบกลุ่มนี้มีสมบัติอยู่ระหว่างพันธะเชิงไอออน (ionic bond) ในจำนวนกลุ่ม I-VII กับพันธะโคเวเลนต์ (covalent bond) ในธาตุกึ่งตัวนำหมู่ IV จึงทำให้สารกลุ่ม II-VI นี้มีช่องว่างแถบพลังงานกว้างมีค่าอยู่ระหว่างช่องว่างแถบพลังงานของฉนวนกับสารกึ่งตัวนำ (ยกเว้นสารประกอบของ Hg จะมีช่องว่างแถบพลังงานแคบมาก จนเป็นสารกึ่งโลหะซึ่งเป็นผลจากอันตรกิริยาสปิน-ออร์บิต (spin-orbit) ในอะตอมของธาตุหนัก) ด้วยเหตุที่สารกลุ่มนี้มีช่องว่างแถบพลังงานกว้างและเป็นแถบพลังงานแบบตรงนี้เอง ทำให้สารกลุ่ม II-VI นี้ได้รับความสนใจศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเชิงแสง (electro-optic) ตัวอย่างเช่น ปรากฏการณ์การส่องสว่างเชิงไฟฟ้าที่เกิดจากการกระตุ้นของพาหะข้างมากและที่เกิดจากการฉีด (injection) ของพาหะข้างน้อย และปรากฏการณ์โฟโตวอลเทอิก (photovoltaic) แต่อย่างไรก็ตามยังมีบางเรื่องเกี่ยวกับสารประกอบกลุ่ม II-VI ที่ยังไม่เข้าใจแน่ชัด เช่น ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างของศูนย์กลางการส่องสว่างและผลของโครงสร้างนี้กับแลตทิซ (lattice), สมบัติการขนส่ง (transport property) ของสารประกอบกึ่งตัวนำชนิด p, ปรากฏการณ์นำไฟฟ้าเชิงแสง (photoconductivity) และการควบคุมการแตรป (trap) อิเล็กตรอน, ข้อมูลโครงสร้างแถบพลังงานบริเวณที่ไกลจากศูนย์กลางของบริลลูอินโซน (brillouin zone) และค่าปริมาตรทางอุณหพลวัต (thermodynamic) ต่าง ๆ เช่น อัตราการแพร่ และอัตราการละลายของสารที่เข้าโดย

CdS และ ZnS เป็นหนึ่งในสารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม II-VI ที่มีสมบัติเด่นในทางไฟฟ้าเชิงแสงที่อุณหภูมิห้องช่องว่างแถบพลังงานมีขนาดเป็น 2.42 eV และ 3.81 eV ตามลำดับ CdS และ ZnS จึงได้รับความสนใจเป็นอย่างมากที่จะประดิษฐ์เป็นไดโอดเปล่งแสงจนถึงเซลล์แสงอาทิตย์ ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการปลูกผลึกและศึกษาคุณสมบัติบ่งชี้ของผลึก CdS และ ZnS ซึ่งนอกจากจะได้ทราบเทคนิคการปลูกผลึกและสมบัติบ่งชี้ของผลึก CdS และ ZnS แล้ว ยังเป็น



พื้นฐานต่อการพัฒนาเทคนิคและความรู้เกี่ยวกับสารกึ่งตัวนำอื่นในกลุ่ม II-VI และสามารถนำผลึก CdS และ ZnS ไปประยุกต์ใช้งานได้ต่อไป

การดำเนินการวิจัยได้เริ่มจาก 1) พัฒนาระบบและวิธีการปลูกผลึก CdS และ ZnS จากสถานะไอที่อุณหภูมิ 950-1000°C สำหรับ CdS และ 1150-1170°C สำหรับ ZnS ตามลำดับ ในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน โดยได้ดัดแปลงจากเทคนิคการปลูกผลึกจากสถานะไอของ Piper และ Polish [5] โดยผลึกที่ปลูกได้ จะได้มาจากการใช้สารตั้งต้นที่สังเคราะห์ขึ้นเองจากธาตุบริสุทธิ์ Cd, S, Zn, S สำเร็จ 2) ศึกษาโครงสร้างและตัดผลึกให้ได้หน้าผลึกที่มีระนาบผลึกตามต้องการ ด้วยการถ่ายภาพรังสีเอกซ์แบบผง 3) ศึกษาสมบัติบ่งชี้เชิงไฟฟ้าของผลึก CdS, ZnS ที่ปลูกได้ 4) ศึกษาลักษณะของโครงสร้างทางจุลภาค

ในรายงานการวิจัยได้แบ่งเนื้อหาการวิจัยออกเป็น 4 ส่วน โดยในแต่ละบทจะประกอบด้วยแนวความคิดหรือทฤษฎีพื้นฐาน, รวบรวมงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง, การดำเนินการทดลองและวิเคราะห์ผลในแต่ละส่วน ในส่วนของการทดลองและวิเคราะห์ผลของแต่ละบทได้เปรียบเทียบและนำผลการทดลองไปใช้อธิบายร่วมกับผลการทดลองของผู้อื่นที่ได้มีรายงานไว้

## สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

งบประมาณโครงการวิจัย

ปีงบประมาณ 2533-2534

แผนก สาขาเทคโนโลยีวัสดุ กอง คณะพลังงานและวัสดุ  
 กรม สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี กระทรวง ทบวงมหาวิทยาลัย  
 โครงการวิจัยลำดับที่ 1

1. ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การวิจัยและพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์แบบเฮเทอโรจังก์ชันของสารกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$   
 (ภาษาอังกฤษ) Research and Development of the Heterojunction Solar Cells of  $\text{CuInSe}_2$  Semiconductor
2. ประเภทของงานวิจัย การวิจัยพื้นฐานและการวิจัยประยุกต์
3. สาขาวิชาที่ทำการวิจัย Applied Solid State Physics
4. โครงการนี้ดำเนินการโดยสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
5. คณะวิจัยและหน่วยงานที่สังกัด
  - 5.1 หัวหน้าโครงการ นางสาวงามนิศย์ วงษ์เจริญ (Ngamnit Wongjaroen)  
 คุฏวิสิ M.Sc. (Solid State Physics)  
 อาชีพ ราชการ  
 ตำแหน่ง อาจารย์ระดับ 4  
 หน่วยงานที่สังกัด สายวิชาเทคโนโลยีวัสดุ คณะพลังงานและวัสดุ  
 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี  
 โทรศัพท์ 4270039 ต่อ 7250,7251  
 สถานที่ติดต่อ สายวิชาเทคโนโลยีวัสดุ คณะพลังงานและวัสดุ  
 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี  
 91 ถนนสุขสวัสดิ์ 48 แขวงบางมด เขตราชบุรีบูรณะ  
 กรุงเทพฯ 10140 โทรศัพท์ 4270039 ต่อ 7250,7251

## 5.2 ผู้ร่วมงานโครงการ

5.2.1 ชื่อผู้ประสานงาน นายวิชิต ศรีตระกูล (Wichit Sritrakool)

คุณวุฒิ Ph.D. (Solid State Physics)

อาชีพ รัฐบาล

ตำแหน่ง ผู้ช่วยศาสตราจารย์

สถาบันประสานงาน จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หมายเลขโทรศัพท์ 2527985, 2514902

สถานที่ติดต่อ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กรุงเทพฯ 10500

5.2.2 ชื่อผู้ประสานงาน นายฐิตินัย เทวนคง (Thitini Kaew Dang)

คุณวุฒิ M.Sc. (Solid State Physics)

อาชีพ รัฐบาล

ตำแหน่ง อาจารย์ระดับ 5

สถาบันประสานงาน สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

หมายเลขโทรศัพท์ 3267320-9 ต่อ 396, 395 และ 3269982

สถานที่ติดต่อ ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

ลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520

5.2.3 ชื่อผู้ประสานงาน นางสาวทิพรรัตน์ วงษ์เจริญ (Tipparatana Wongjaroen)

คุณวุฒิ M.Sc. (Applied Mathematics)

อาชีพ อาจารย์มหาวิทยาลัย

ตำแหน่ง อาจารย์ระดับ 4

สถาบันประสานงาน มหาวิทยาลัยกรุงเทพวิทยาเขตรังสิต แผนกคณิตศาสตร์

หมายเลขโทรศัพท์ 5168540-9 ต่อ 461, 462

สถานที่ติดต่อ แผนกคณิตศาสตร์

มหาวิทยาลัยกรุงเทพวิทยาเขตรังสิต

ด. กลองหนึ่ง อ. กลองหลวง

จ. ปทุมธานี 12120

## 6. ความสำคัญของปัญหาที่ท้าวารวิจัย

ปัจจุบันประชากรโลกมักได้แหล่งพลังงานมาจากน้ำมัน เชื้อเพลิงเป็นหลักใหญ่สาขาการขาดแคลนน้ำมันเชื้อเพลิงที่กำลังจะเกิดขึ้นจึงกลายเป็นปัญหาที่สำคัญคือภาวะความ(เป็นอยู่)ของมนุษย์เนื่องจากแหล่งพลังงานอื่น โดยเฉพาะแหล่งพลังงานที่ได้จากดวงอาทิตย์ยังมีการพัฒนามาใช้ประโยชน์กันน้อยมากทั้งนี้สืบเนื่องมาจากการแปลงพลังงานแสงอาทิตย์มาใช้งานด้านต่าง ๆ มีการใช้จ่ายในอัตราขั้นสูง ซึ่งเป็นการขัดแย้งกับสภาพเศรษฐกิจปัจจุบัน แต่อย่างไรก็ตาม นักวิทยาศาสตร์ทั่วโลกต่างก็ให้ความสนใจที่จะนำพลังงานจากแสงอาทิตย์มาใช้ในงานในรูปแบบต่าง ๆ หลุดพ้นน้ำมันเชื้อเพลิงที่กำลังจะหมดไปจากโลก เพราะดวงอาทิตย์เป็นแหล่งพลังงานบริสุทธิ์ที่ไม่ทำให้เกิดปัญหาการขาดแคลนพลังงาน โดยนักวิทยาศาสตร์ได้ตั้งเป้าหมายไว้ที่ การพยายามประดิษฐ์อุปกรณ์ที่ใช้แปลงพลังงานแสงอาทิตย์ให้เป็นพลังงานไฟฟ้า ที่มีประสิทธิภาพสูงสุด และประหยัดค่าใช้จ่ายที่สุด เซลล์แสงอาทิตย์เป็นอุปกรณ์ชนิดหนึ่งที่สามารถเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้า ซึ่งจะเป็นอุปกรณ์ที่สร้างขึ้นจากสารกึ่งตัวนำ สารประกอบกึ่งตัวนำ เช่น c-Si (Crystalline Silicon), a-Si (Amorphous Silicon), GaAs และ Cds/Cu<sub>2</sub>S เป็นต้น ในปัจจุบัน เซลล์แสงอาทิตย์ส่วนใหญ่ผลิตมาจาก a-Si, c-Si

จากการศึกษาทฤษฎี การทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์พบว่าสารกึ่งตัวนำดังกล่าวข้างต้นยังไม่ใช้สารกึ่งตัวนำที่เหมาะสมที่สุด เนื่องจาก Si มีค่าช่องว่างแถบพลังงานเท่ากับ 1.12 eV ซึ่งต่ำกว่าค่าที่วิเคราะห์ไว้ สารกึ่งตัวนำที่เหมาะสมควรมีค่าช่องว่างแถบพลังงานประมาณ 1.5 eV และมีโครงสร้างแถบพลังงานเป็นแบบตรง ส่วน GaAs นั้นเหมาะสม แต่ข้อเสียคือต้องใช้ต้นทุนในการผลิตสูง สำหรับ Cds/Cu<sub>2</sub>S นั้นจะให้ประสิทธิภาพต่ำกว่า 10%

สารกึ่งตัวนำที่นักวิจัยสนใจมาก และประสบความสำเร็จเบื้องต้น คือสารประกอบซัลไฟด์โคบอลต์ในหมู่ I-III-VI<sub>2</sub> ซึ่งมีจำนวนมากกว่า 50 ชนิด มีคุณสมบัติทางฟิสิกส์ต่าง ๆ กัน สามารถควบคุมให้มีคุณสมบัติทางฟิสิกส์ตามต้องการได้ ขณะเดียวกันยังพบว่า เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีเวโนมที่จะสามารถพัฒนาขึ้นเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีประสิทธิภาพสูงได้ด้วย โดยเฉพาะสารประกอบกึ่งตัวนำ CuInSe<sub>2</sub> จะได้รับความสนใจเป็นพิเศษทั้งในทางทฤษฎีและทางปฏิบัติ เนื่องจากมีเวโนมที่จะนำไปประยุกต์สร้างเป็นอุปกรณ์ตรวจวัดแสง (photodetector) และเซลล์แสงอาทิตย์คุณภาพสูงได้ Wagner, S. และ ผู้ร่วมงานแห่ง Bell Laboratories Holmdel, New Jersey รายงานว่า สิ่งประดิษฐ์ที่มีรอยต่อแบบเฮเทอโรจังก์ชัน (heterojunction) n-Cds/p-CuInSe<sub>2</sub> สามารถตรวจวัดแสงได้ในย่านความยาวคลื่น 550-1250 นาโนเมตร ซึ่งเป็นช่วงความยาวคลื่นที่กว้างกว่า ความสามารถของ Si ที่มีใช้อยู่แพร่หลายในปัจจุบัน อีกทั้งยังเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีประสิทธิภาพสูงเกินกว่า 12% ด้วย

จากเอกสารหมายเลข 1 ผลิตกึ่งตัวนำ CuInSe<sub>2</sub> สามารถดูดกลืนแสงอาทิตย์ได้ดีกว่า Si และผลิตสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น ๆ ดังรูปที่ 1 นอกจากนั้นผลิตกึ่งตัวนำ CuInSe<sub>2</sub> ยังมีแนว

โนมที่จะพัฒนาเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีประสิทธิภาพสูงขึ้นเรื่อย ๆ ดังแสดงในรูปที่ 2 แต่อุปสรรคที่สำคัญของการพัฒนาผลึกกึ่งตัวนำคือการขาดข้อมูลทางฟิสิกส์มากมาย ทั้งนี้เนื่องจากเป็นสารกึ่งตัวนำกลุ่มใหม่ที่มีการศึกษากันอย่างจริงจังในช่วงเวลาประมาณ 10 ปีนี้เอง คิวยเหตุนี้จึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจที่จะเรียนรู้วิธีการเตรียมผลึก การศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและขั้นตอนในการประดิษฐ์

7. วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 7.1 ศึกษาเทคนิคและการพัฒนาการสร้างเตาเผาอุณหภูมิสูงประมาณ 1200°C และการสร้างเตาแอนนัล อุณหภูมิสูงประมาณ 700-900°C
- 7.2 ศึกษาและพัฒนาเทคนิคการเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe<sub>2</sub>, CdS และ ZnS โดยวิธีโคแอกซ์นัลพีซีซีง แบบหลอดอุณหภูมิเตาในแนวเฉียง 5 องศา กับแนวราบ และ โดยขบวนการ sublimation process ตามลำดับ
- 7.3 ศึกษาการเคลื่อนที่ลึ่มบางของสารกึ่งตัวนำ CdS และ ZnS ลงบนผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe<sub>2</sub> ที่ใช้พื้นฐานรองโดยขบวนการพาดควยไอระเหยสารเคมี เพื่อประดิษฐ์ขึ้น เป็นเซลล์แสงอาทิตย์แบบเฮเทอโรจังค์ชัน
- 7.4 ศึกษาโครงสร้างของสารกึ่งตัวนำควยวิธี X-rays diffraction และวิเคราะห์ microstructure ของฟิล์มที่เคลือบด้วยกลองจุลทรรศน์อิเล็กตรอน
- 7.5 ตรวจสอบสมบัติต่าง ๆ ของเซลล์แสงอาทิตย์ที่เตรียมโคทั้งสมบัติทางแสง และสมบัติทางไฟฟ้า เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดต่าง ๆ ที่เตรียมขึ้นมาซึ่งจะนำข้อมูลที่ได้มาใช้เป็นพื้นฐานความคิดในการพัฒนา เซลล์แสงอาทิตย์ใหม่ที่มีประสิทธิภาพสูงยิ่งขึ้นต่อไป

8. เป้าหมายของโครงการที่จะได้รับเมื่อจบโครงการ

- 8.1 คณะผู้วิจัยสามารถทราบถึงเทคนิคการเตรียมสารกึ่งตัวนำเพื่อให้ได้สารกึ่งตัวนำที่มีขนาดใหญ่และเป็นผลึกเอกพันธ์ที่สมบูรณ์ เพื่อนำไปใช้ในการประดิษฐ์เป็นรอยต่อแบบเฮเทอโรจังค์ชันตลอดจนได้ทราบข้อมูลเกี่ยวกับลักษณะโครงสร้าง, สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสงของสารกึ่งตัวนำที่เตรียมโครวมทั้งที่อยู่ในรูปของรอยต่อควย จึงสามารถนำข้อมูลต่าง ๆ ที่ได้จากงานวิจัยมาใช้เป็นพื้นฐาน การค้นคว้า และแก้ไขปัญหาคือ เพื่อให้ได้ข้อมูลที่มีความถูกต้องแม่นยำมากขึ้น จะทำให้สามารถนำผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe<sub>2</sub>, CdS, ZnS ไปประยุกต์ใช้พื้นฐานรองประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ชนิดต่าง ๆ ที่มีประสิทธิภาพการใช้งานสูงสุด ตามความเหมาะสมกับสารกึ่งตัวนำแต่ละชนิด
- 8.2 โครงการวิจัยนี้จะเป็นส่วนหนึ่งของการพัฒนาสารกึ่งตัวนำ CuInSe<sub>2</sub> และเซลล์แสงอาทิตย์แบบเฮเทอโรจังค์ชันของสารกึ่งตัวนำ CuInSe<sub>2</sub> ทั้งเชิงวิชาการและการประยุกต์ใช้งานต่อไปในอนาคต

ระยะตอนที่หนึ่ง เป็นการสร้างอุปกรณ์หลัก คือเตาที่สามารถใช้ในการเตรียมผลึกถึงตัวนำโคกึ่งสภาวะหลอมเหลว (melt growth) เช่นวิธีบริคจ์แมนส์โคกอร์เกอร์ วิธีโคเรกซ์ชั้นนัลฟริชซิง เป็นต้น และสภาวะไฮระเหยสารเคมี เช่น ขบวนการพาคัวไฮระเหยสารเคมี เป็นต้น ซึ่งเป็นเตาโซนเดี่ยว (single zone furnace) มีอุณหภูมิสูงถึง 1200°C และเตาที่ใช้ในการแอนนิลสารถึงตัวนำซึ่งเป็นเตาโซนเดี่ยว มีอุณหภูมิสูงถึง 700-900°C

ระยะตอนที่สอง เป็นการเตรียมผลึกถึงตัวนำ  $CuInSe_2$  แบบโคเรกซ์ชั้นนัลฟริชซิง โดยใช้เทคนิคการลดอุณหภูมิเตาในแนวเฉียงประมาณ 5 องศาต่อชั่วโมง เพื่อให้ได้ผลึกเอกพันธ์ขนาดใหญ่สามารถนำไปใช้เป็นฐานรองสำหรับเคลือบฟิล์มบางทาร์รอยคอปแบบเซทเทอโรจังก์ชัน พร้อมทั้งศึกษาลักษณะโครงสร้างด้วยวิธี X-rays diffraction การวิเคราะห์ microstructure ด้วย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน การตรวจสอบชนิดการนำไฟฟ้าด้วยวิธีซีวร้อน และการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า โดยวิธีแวนเดอเพาว์ นอกจากนี้จะเตรียมผลึกถึงตัวนำ  $CdS$  และ  $ZnS$  โดยขบวนการ Sublimation process พร้อมทั้งศึกษาสมบัติต่าง ๆ เช่นเดียวกับผลึกถึงตัวนำ  $CuInSe_2$

10. ผลงานที่จะได้รับเมื่อจบโครงการ และ ผลกระทบทางเศรษฐกิจและสังคม

สามารถเผยแพร่ผลงานวิจัยและพัฒนาขึ้นนี้ให้หน่วยงานต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องทั้งภาคเอกชนและรัฐบาลทั้งภายในประเทศและต่างประเทศได้รับทราบ เพื่อนำไปประกอบการพิจารณา รอยคอปแบบเซทเทอโรจังก์ชัน ที่ได้จากโครงการวิจัยนี้ไปใช้เป็นโครงการพัฒนาการประดิษฐ์อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ระดับอุตสาหกรรมต่อไป ถึงแม้ว่าขณะนี้จะมีการศึกษาวิจัยและพัฒนา เซลล์แสงอาทิตย์กันอย่างแพร่หลายทั้งในประเทศและต่างประเทศก็ตามในเชิงพาณิชย์ก็ยังคงจัดได้ว่าเป็นค่าใช้จ่ายในอัตราขั้นสูง จึงเป็นการยากแก่การนำมาใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวางยิ่งขึ้น ถ้าโครงการวิจัยนี้บรรลุตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้ภายในระยะ 4 ปี แล้วคาดว่าจะมีโครงการอื่นต่อเนื่องจากโครงการนี้เพื่อพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ และอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ ให้เข้าสู่อุตสาหกรรมภายในประเทศต่อไปซึ่งอาจจะใช้เวลาวิจัยและพัฒนาในระยะเวลายาวนานนัก อันจะมีผลให้ประเทศไทยสามารถผลิตสิ่งประดิษฐ์ที่นำมาใช้สอยได้ทันต่อเหตุการณ์ เช่น เครื่องวัดทางไฟฟ้า เครื่องวัดทางแสง คอมพิวเตอร์ อุปกรณ์การสื่อสารต่าง ๆ เป็นต้น โดยอาศัยวัสดุขั้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ที่ผลิตได้เองภายในประเทศ ซึ่งจะเป็นการลดต้นทุนการผลิตจากที่เกยอาศัยการสั่งซื้อ นำเข้าจากต่างประเทศ ด้วยสาเหตุดังกล่าวจึงเห็นได้ชัดเจนว่าโครงการวิจัยนี้มีผลกระทบทางเศรษฐกิจและสังคมอย่างมากมายทุกแขนงทั้งหน่วยงานรัฐบาลและภาคเอกชน

จากข้อมูลที่ได้นักควาศึกษามา ทำให้ทราบว่า การเคลือบฟิล์มบางของ  $ZnS$ ,  $CdS$  ลงบนฐานรอง  $CuInSe_2$  เพื่อทำเซลล์แสงอาทิตย์แบบเซทเทอโรจังก์ชันด้วยวิธีง่าย ๆ คือ ขบวนการพาคัวไฮระเหยสารเคมีมีความเป็นไปได้สูงมากคณะผู้วิจัย จึงมีความเชื่อมั่นว่าการผลิตงานชิ้นนี้จะเป็นความสำเร็จที่ทำได้

แบบสรุปงบประมาณโครงการวิจัยที่ดำเนินการประจำปีงบประมาณ... ๒๕๓๓... ๒๕๓๔

แผนก... สาขาเทคโนโลยีวัสดุ... กอง... คณะพลังงานและวัสดุ...  
 กรมอวบน้ำเทคโนโลยีพระจอมเกล้าจันทบุรี... กระทรวง... มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี...

ปีที่	ชื่อโครงการ	เงินอุดหนุนการวิจัยจากแหล่งอื่น				รวมเงิน (บาท)	อาจารย์ผู้รับผิดชอบ
		ในประเทศ		ต่างประเทศ			
		ชื่อหน่วยงาน	จำนวนเงิน (บาท)	ชื่อหน่วยงาน	จำนวนเงิน (บาท)		
	การวิจัยและพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์แบบ เฮเทอโรจังชันของสารกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$ (Research and Development of the Heterojunction Solar Cells of $CuInSe_2$ Semiconductor) (๒๕๓๖)	สำนักงาน คณะกรรมการวิจัย แห่งชาติ	365,000.00	-	-	365,000.00	อ.ทิพรศน์ วงษ์เจริญ อ.สุทินัย เทวแดง นายวิจิต ศรีตระกูล
	๓ ) (๒๕๓๔)	๓ )	500,000.๐๐	-	-	(500,000)	๓ )
	รวม					855,000.00	



11. รายละเอียดของแผนงานและวิธีวิจัยและหัตถนา เริ่มตั้งแต่ปีงบประมาณ 2533 - 2534

11.1 ลำหรับปีงบประมาณ 2533

ระยะเวลา รายละเอียด	ปี 2533			
	เดือนที่	เดือนที่	เดือนที่	เดือนที่
	1-3	4-6	7-9	10-12
1. จักหาวัสดุธาตุบริสุทธิ์ Cu, In, Se, Zn, S, Cd, SiO <sub>2</sub>	←————→			
2. จักหาวัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการสร้างเตาเหนืลและเตาเผาอุณหภูมิสูงถึง 700-900°C และ 1200°C ตามลำดับอันโคเซา ทอลูมิเนียม ลวดแคตคัล ผงซีเมนต์ทนความร้อน เซรามิกไฟเบอร์ แผ่นอลูมิเนียม แผ่นเอสเบสทอส ลูกปัดทนไฟ เป็นต้น	←————→			
3. จักหาเครื่องควบคุมอุณหภูมิเตา และระบบวัดอุณหภูมิที่เป็นเทอร์โมคัปเปิลชนิดโครเมียม-อลูมิเนียม (Nickel - Chromium VS. Nickel-Aluminum) เครื่องจ่ายกระแสไฟฟ้าชนิดไทกระแสดสูง ประมาณ 0-30 แอมแปร์ มีแรงดันไฟฟ้าประมาณ 0-20 โวลท์. เถงเซรามิกสำหรับใส่ลวดเทอร์โมคัปเปิล สายไฟขนาดทนกระแสได้ 10 แอมแปร์ เครื่องจ่ายแรงดันไฟตรง ที่สามารถไทกระแสดสูงประมาณ 0-10 แอมแปร์	←————→			
4. ออกแบบสร้างเตาทั้ง 2 ชนิด	←————→			
5. สร้างเตาเผาและประกอบตัวตั้งเตาเผา	←————→			
6. ทดสอบเตาเผา เช้ากับ เครื่องมือ และอุปกรณ์ต่าง ๆ ในข้อ 3	←————→			
7. ทดสอบการทำงานของเตาเผาที่สร้างขึ้น	←————→			
8. สร้างเตาเหนืลและประกอบตัวตั้งเตาเหนืล	←————→			
9. ทดสอบเตาเหนืล เช้ากับ เครื่องมือ และอุปกรณ์ต่าง ๆ ในข้อ 3	←————→			



ระยะเวลา รายละเอียด	ปี 2533			
	เดือนที่ 1-3	เดือนที่ 4-6	เดือนที่ 7-9	เดือนที่ 10-12
10. ทดสอบการทำงานของเตาเดินที่สร้างขึ้น				↔
11. สอบเทียบมาตรฐานของเตาทั้งสอง และทำโปรไฟล์ เตา หาเกรเคียนท์ของอุณหภูมิ				↔↔
12. จัดเตรียมอุปกรณ์ท่อ แพวควอทซ์ระบบการนำก๊าซ และ ก๊าซที่ใช้สำหรับขบวนการเผาโดยไฮระเหยสารเคมีและ ที่ใช้สำหรับเตาเดินพร้อมทั้งประกอบอุปกรณ์ต่าง ๆ เข้ากับเตาทั้งสอง				↔↔
13. ทดสอบการทำงานของเตาเมื่อติดตั้งอุปกรณ์ในข้อ 12 เสร็จเรียบร้อยแล้ว				↔



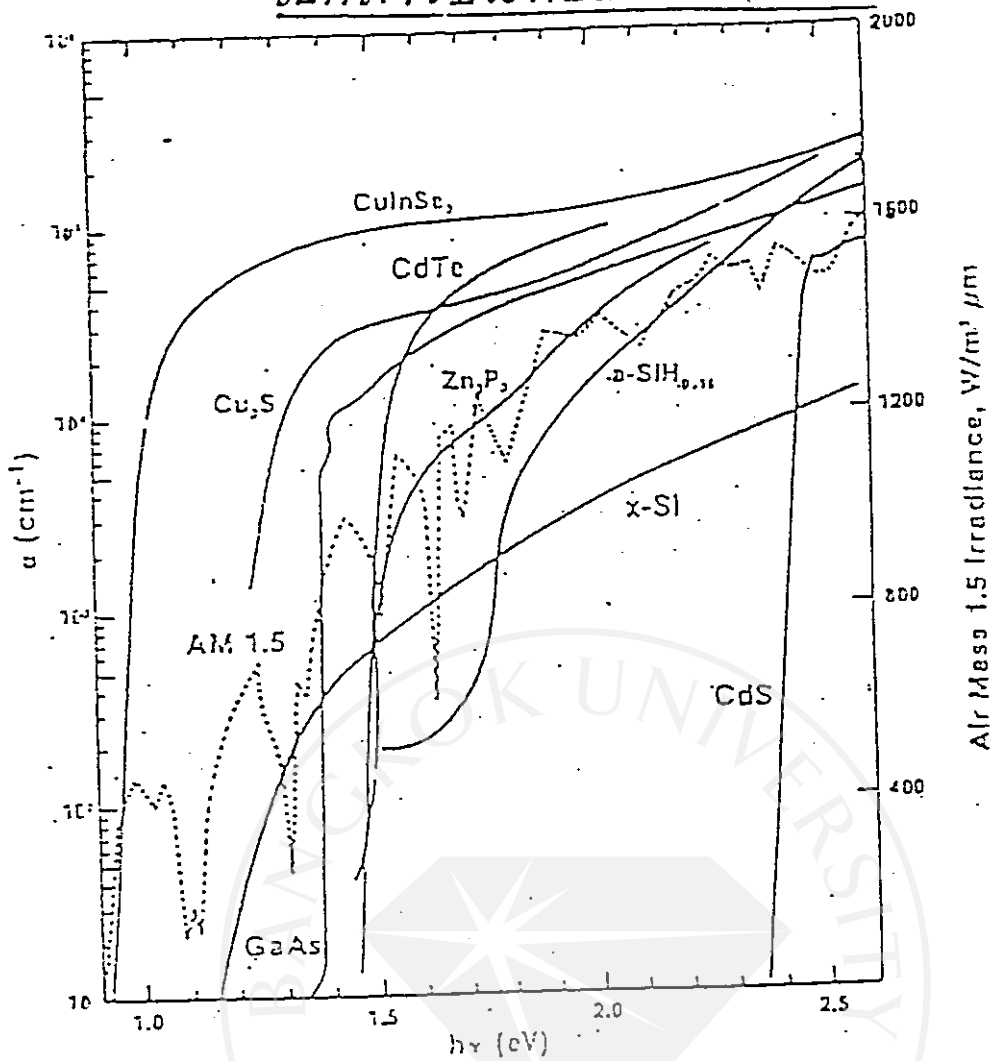
ระยะเวลา รายละเอียด	ปี 2534		ปี 2535	
	เดือนที่	เดือนที่	เดือนที่	เดือนที่
	1-6	7-12	1-6	7-12
8. ตรวจสอบวิเคราะห์โครงสร้างและ microstructure ของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2$ , $\text{ZnS}$ , $\text{CdS}$ ทุกตัวอย่างที่เตรียมได้		←→		
9. ทดสอบชนิดการนำไฟฟ้าโดยวิธีฮอลล์		←→		
10. จัดหา Ga, Indium และ Silver paint เพื่อใช้เป็นขั้วต่อไฟฟ้ากับสารกึ่งตัวนำ	←→			
11. ทำรอยต่อแบบโอห์มมิก กับสารกึ่งตัวนำทุกตัวอย่างที่เตรียมได้			←→	
12. วัดสภาพต้านทานไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำทุกตัวอย่าง ด้วยวิธีเวนเดอเพาเวและคำนวณหา ค่าการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ			←→	
13. เตรียมชั้นแผ่นสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2$ ระบาย (112) ทุกตัวอย่างที่เตรียมได้ขนาดความหนา 0.1 cm เพื่อใช้เป็นฐานรองในการเคลือบฟิล์มบางทำรอยต่อแบบเฮเทอโรจังชันต่อไป โดยขบวนการพลาสมาไอระเหยสารเคมี (CVD process)				←→

11. รายละเอียดงบประมาณปี 2533 แยกตามหมวดต่าง ๆ

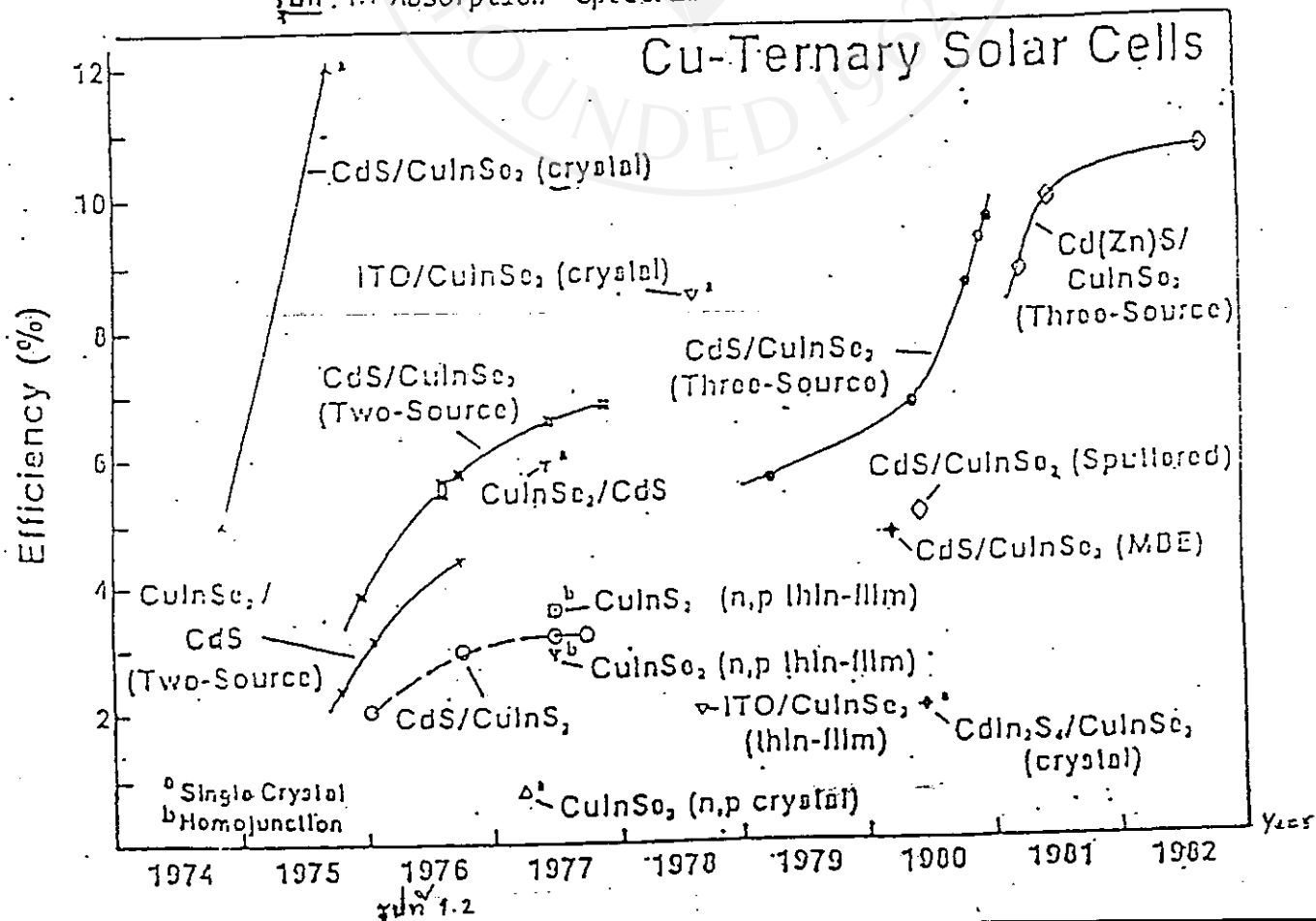
<u>รายการ</u>	<u>จำนวนเงิน (บาท)</u>
1. หมวดภาววัสดุ	124,500
แผ่นอลูมิเนียม	2,000
ท่อน้ำพลาสติก, ซอกท่อพลาสติก stainless steel,	26,000
ลิ้นวาล์ว stainless steel	2,000
วาล์วไหลทางเดียว (check valve)	8,000
เต่งเซรามิกส์ใส่เทอร์โมคัปเปิล	3,000
วัสดุอะไหล่นำสำหรับประกอบฐานเตา	4,800
เทอร์โมคัปเปิล	3,000
เซรามิกไฟเบอร์	5,000
แผ่นเอสเบสทอส	10,000
ท่ออลูมินา	12,000
ท่อทอง	35,500
ซีเมนต์ทนไฟ	600
ลวดแกนเหล็ก	8,600
ก๊าซ $N_2$ , $H_2$	4,000
2. หมวดครุภัณฑ์	220,500
Power Supply 0-20 V, 0-30 A	160,000
เครื่องควบคุมอุณหภูมิ	6,000
Pressure gauge meter	45,000
variac ขนาดทนกระแส 10 A	9,500
3. หมวดค่าใช้สอย	10,000
พิมพ์รายงาน	2,000
ค่าจ้างกลึง stainless steel	8,000
4. หมวดค่าจ้าง	-
5. หมวดค่าตอบแทน	-
รวมทุกหมวด	355,000

13. รายละเอียดงบประมาณ ปี 2534 แยกตามหมวดต่าง ๆ

รายการ	จำนวนเงิน (บาท)
1. หมวดภาววัตถุ	<u>435,500</u>
หลอดวอห์ขนาดต่าง ๆ	75,500.
ธาตุบริสุทธิ์ 6N (99.9999%)	158,000
ผงซิลิกอน $Si_2O_3$ ขนาดต่าง ๆ	<u>5,000</u>
กระดาษซิลิกอนผิวหนาสาร	15,000
สารเคมี N-butyl acetate, $C_2HCl_3$ , $Br_2$ และอื่น ๆ ที่จำเป็น เรซินสำหรับนำ D.I.	38,000 5,000
ไนโตรเจนเหลว	10,000
ก๊าซ $O_2$ , อะเซทิลีน, $N_2$ , $H_2$	13,000
Fiber Glass	10,000
ฟิล์มที่ใช้ในการถ่ายภาพเพื่อวิเคราะห์โครงสร้างสาร	20,000
Pressure gauge meter	8,000
วาล์วไหลทางเดียว (check valve)	58,000
วัสดุอะไหล่อื่น ๆ ที่จำเป็น	20,000
2. หมวดครุภัณฑ์	<u>44,500</u>
เครื่องควบคุมอุณหภูมิแบบโปรแกรมได	44,500
3. ค่าใช้สอย	<u>20,000</u>
พิมพ์รายงาน, ภายเอกสาร	10,000
ค่าจ้างกลึงวัสดุ	10,000
4. หมวดค่าจ้าง	-
5. หมวดค่าตอบแทน	-
รวมทุกหมวด	<u>500,000</u>



รูปที่ 1.1 Absorption Spectrum



## บทที่ 2

### การปลูกผลึก

ปัจจัยที่สำคัญที่สุดที่มีผลต่อการวิเคราะห์สมบัติเฉพาะของสารคือ ความสามารถในการปลูกผลึกให้มีโครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีที่มีความสมบูรณ์ การประสบความสำเร็จ ในความเข้าใจสมบัติของซิลิกอนและเยอรมาเนียม สืบเนื่องมาจากความสามารถในการปลูกผลึกเดี่ยวที่สมบูรณ์ขนาดใหญ่ ถึงแม้ว่าในการศึกษาสารประกอบกลุ่ม II-VI จากสารตัวอย่างที่เป็นผงจะให้ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับสารกลุ่มนี้ แต่ยังมีความรู้ใหม่ ๆ อีกมากที่ได้รับจากการศึกษาจากผลึก สิ่งที่สำคัญในการศึกษาสมบัติสารต่อจากนี้จึงขึ้นกับการปลูกผลึกให้มีโครงสร้างที่สมบูรณ์และมีองค์ประกอบทางเคมีที่บริสุทธิ์ แต่ถึงกระนั้นยังมีสมบัติที่น่าสนใจอีกมากในสารประกอบกลุ่ม II-VI ที่เกิดจากการเพิ่มสิ่งเจือปนทางเคมี เพราะฉะนั้นไม่เพียงแต่ต้องการความบริสุทธิ์สูง หากแต่ต้องสามารถควบคุมสิ่งเจือปนได้ด้วย

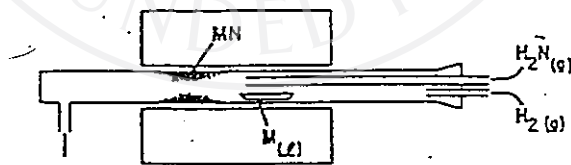
เนื่องจากการปลูกผลึก ZnSe ได้พัฒนาวิธีมาจากการปลูกผลึกของสารอื่นในกลุ่ม II-VI ในตอนแรกของหัวข้อ 2.1 จะได้กล่าวถึงเทคนิคการปลูกผลึกของสารประกอบกลุ่ม II-VI ในหัวข้อ 2.2 ได้กล่าวถึงทฤษฎีการปลูกผลึกจากสภาวะไอ ซึ่งประกอบด้วยแผนภาพสมดุลเฟส (phase equilibria), ผลจากการไหลของแก๊ส, อัตราการปลูกผลึกกับการแพร่ และลักษณะของผิวผลึก ซึ่งจะนำไปสู่การอธิบายการเกิดผลึกแบบต่าง ๆ และทฤษฎีจลนพลศาสตร์ของการปลูกผลึกที่จะสามารถใช้คำนวณลักษณะผลึกที่ตำแหน่งและเวลาใด ๆ ได้

#### 2.1 เทคนิคการปลูกผลึกจากสภาวะไอ

หลักพื้นฐานของการปลูกผลึกจากสภาวะไอ คือ มีการไหลของไอสารประกอบอย่างต่อเนื่องหรือมีการรวมตัวของธาตุในหมู่ II และหมู่ VI ในสภาวะที่เป็นไอ ฉะนั้นแหล่งของไอจึงอาจมาจากสารประกอบหรือธาตุ สารใน

สภาวะไอนั้นจะแพร่หรือไหลไปยังบริเวณหนึ่งซึ่งจะทำให้เกิดการอิ่มตัวด้วยยิ่ง (supersaturated) และเกิดผลึกขึ้น เทคนิคการทำให้อิสารเคลื่อนที่ในการปลุกผลึกมีสองแบบ คือ แบบพลศาสตร์ (dynamics) และแบบสถิตศาสตร์ (statics) ในแบบพลศาสตร์สารจะเคลื่อนที่ไปกับแก๊สพาหะ (carrier gas) ซึ่งจะไหลผ่านระบบตลอดเวลา ได้มีการใช้วิธีนี้ปลุกผลึก CdS ให้มีขนาดใหญ่ได้เป็นครั้งแรกในสารประกอบกลุ่ม II-VI [4] ระบบที่ใช้แสดงไว้ในรูปที่ 2.1 โลหะ (M) จะถูกเผาจนกลายเป็นไอ แก๊ส  $H_2$  หรือแก๊สเฉื่อยจะไหลอย่างช้าๆ นำไอของโลหะไปทำปฏิกิริยากับแก๊สของสารประกอบไฮโดรเจนกับธาตุหมู่ VI ( $H_2N$ ) กลายเป็นสารประกอบ MN ผลึก MN จะเกาะบนผนังของท่อควอทซ์เป็นแผ่น, รูเข็ม หรือเป็นสายริบบอน วิธีนี้ดีที่สามารถปลุกผลึกได้โดยไม่ต้องใช้สารประกอบ แต่ไม่เหมาะกับการปลุกผลึกเดี่ยวขนาดใหญ่

ในการปลุกผลึกจากสภาวะไอแบบสถิตศาสตร์ สารในสภาวะไอจะเคลื่อนที่โดยการแพร่ โดยทั่วไปสารเริ่มต้นจะเป็นสารประกอบที่เป็นผงซึ่งจะวางไว้บริเวณที่มีอุณหภูมิสูง สารจะกลายเป็นไอและแพร่ไปยังบริเวณที่อุณหภูมิต่ำกว่า แล้วเกาะกันเป็นผลึก Reynolds และ Czyzak เริ่มใช้วิธีนี้เป็นครั้งแรก

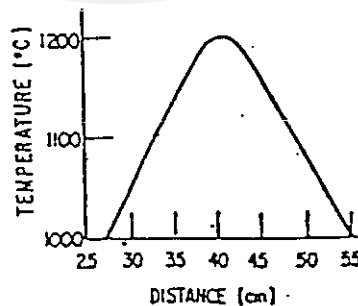
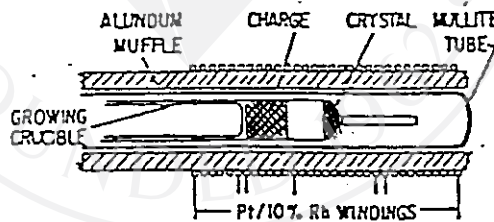


รูปที่ 2.1 การปลุกผลึกจากสภาวะไอ แบบพลศาสตร์

Piper และ Polich [5] ได้พัฒนาวิธีการปลุกผลึกข้างต้นจนสามารถให้ได้ผลดีกับการปลุกผลึกของสารประกอบหลายสารในกลุ่ม II-VI วิธีนี้แตกต่างจากวิธีข้างต้น คือ จากสารตั้งต้นที่เป็นผงจะได้ผลึกเดี่ยวอันเดียวซึ่งทำให้ใช้สารตั้งต้นน้อยกว่า และความยาวของผลึกไม่ถูกจำกัดด้วยโปรไฟล์ของอุณหภูมิของเตา ซึ่งทำได้โดยให้ปลายของหลอดที่ใช้ปลุกผลึกแหลมเป็นรูปกรวย เพื่อให้นิวคลีเอชัน



(nucleation) ของการปลูกผลึกเกิดเพียงจุดเดียวตรงปลายแหลม หลอดนี้จะเลื่อนผ่านเตาอย่างช้า ๆ ผลึกจะเกิดยาวไปตามการเลื่อนของโปรไฟล์ของอุณหภูมิบนหลอดตั้งในรูปที่ 2.2 มีแท่งควอทซ์ต่อจากปลายแหลมเพื่อช่วยถ่ายเทความร้อนของการกลายเป็นผลึก สารตั้งต้นจะวางไว้หลังควอทซ์ปลายปิดที่สวมพอดีกับหลอดที่ใช้ปลูกผลึก หลังจากเบค (bake) ระบบในสุญญากาศที่  $500^{\circ}\text{C}$  นาน 1 ชม. เพื่อไล่สิ่งเจือปนที่ระเหยง่ายออกปล่อยให้แก๊สอาร์กอนไหลผ่านอย่างช้าและคงไว้ที่ความดัน 1 atm เริ่มต้นให้ปลายแหลมของหลอดอยู่บริเวณที่มีอุณหภูมิสูงสุด เลื่อนหลอดให้ปลายแหลมค่อย ๆ เย็นลงตามโปรไฟล์เตาด้วยอัตรา  $0.3\text{--}1.5\text{ มม./ชม.}$  ถึงแม้ว่าจะมีไอบางส่วนหนีออกมาแต่หลอดนี้จะยาวไปถึงส่วนที่เป็นของเตาซึ่งไอจะแข็งและเกาะปิดตัวหลอดเอง เมื่อหลอดเลื่อนจะเกิดการอ้อมตัววยดิ่งที่ปลายแหลมเพิ่มมากขึ้นจนเกิดนิวคลีเอชัน ผลึกเดี่ยวจะเกิดต่อไปจากปลายแหลมด้วยอัตราประมาณเท่ากับการเลื่อนหลอด อุณหภูมิที่ผิวของผลึกจะต่ำกว่าที่สารตั้งต้นประมาณ  $30^{\circ}\text{C}$



รูปที่ 2.2 แสดงระบบและโปรไฟล์ของอุณหภูมิในการปลูกผลึกของ Piper และ Polich [5]

## 2.2 การเตรียมผลึกกึ่งตัวนำจากสภาวะหลอมเหลว

สิ่งที่เป็นพื้นฐานสำคัญของการวิจัยสารกึ่งตัวนำคือ วิธีการเตรียมผลึก เพื่อให้ได้ผลึกเอกพันธ์ที่มีขนาดใหญ่พอสำหรับการวิจัย และมีความบริสุทธิ์สูง นอกจากนี้ข้อบกพร่องของผลึก (crystal defects) ต้องมีน้อยที่สุด เช่น ข้อบกพร่องของธาตุคอปเปอร์ ธาตุอินเดียม และธาตุซีลีเนียม ชนิดการเลื่อน (dislocations) การหายไปของอะตอมของธาตุที่อยู่ในโครงสร้างผลึก (lattice vacancies) สัดส่วนผสมที่ต่างไปจากค่าสโตยคิโอเมตริ (non-stoichiometry) ความไม่มีระเบียบของแคทไอออน (cation disorder) เป็นต้น ข้อบกพร่องเหล่านี้เป็นสิ่งที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติซึ่งจะทำให้เกิดระดับพลังงานของพาหะอิสระขึ้นในช่องว่างแถบพลังงาน นอกจากนี้ยังเป็นตัวกำหนดสภาพเคลื่อนได้ และช่วงชีวิตของพาหะอิสระอันจะส่งผลโดยตรงต่อสมบัติต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้อง จึงเป็นสิ่งที่เราไม่ต้องการ ดังนั้นการควบคุมชนิดและปริมาณของความไม่สมบูรณ์ของผลึก จึงเป็นปัจจัยสำคัญที่ต้องคำนึงถึง โดยเฉพาะอย่างยิ่งต้องสามารถทำการทดลองซ้ำเพื่อให้ได้ผลเช่นเดิม (reproducible)

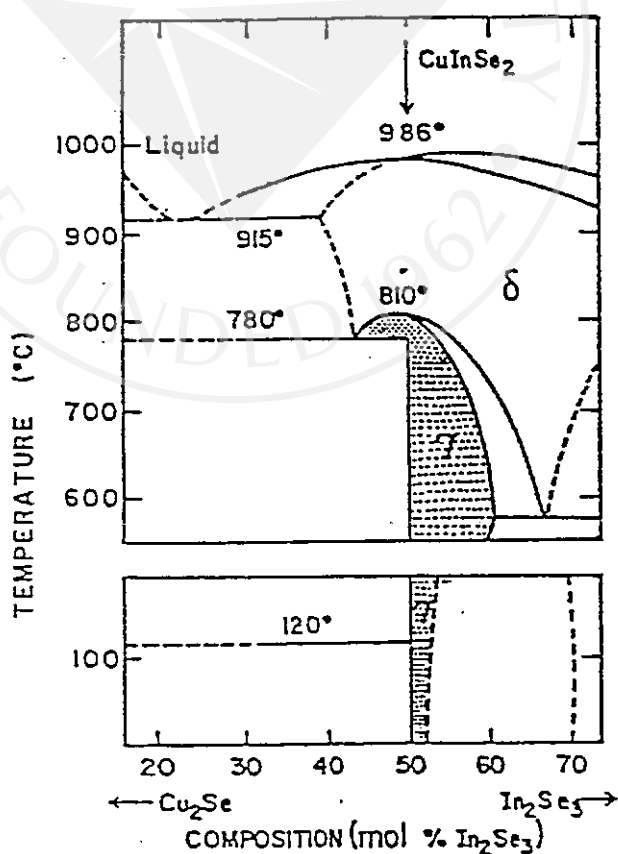
ผลึกของสารกึ่งตัวนำ สามารถเตรียมได้จากสภาวะหลอมเหลว [7,8] และจากสภาวะแก๊ส [9] การเตรียมผลึกสารกึ่งตัวนำแต่ละชนิดจะเหมาะสมกับเทคนิคบางอย่างเท่านั้น การเตรียมผลึกจากสภาวะหลอมเหลวมีหลายวิธี ทั้งในระบบเปิด (open system) และระบบปิด (closed system) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความดันไอของธาตุขณะหลอมเหลว สำหรับกรณีความดันไอสูงมักใช้ระบบปิด เพื่อป้องกันการสูญเสียธาตุที่มีความดันไอสูงอันจะทำให้สารตัวอย่างที่เตรียมได้มีสมบัติต่างไปจากสโตยคิโอเมตริตามที่เรากำลังต้องการ

ในบทนี้จะพิจารณาเฉพาะการเตรียมผลึกในระบบปิด แบบโคเรกชันนัลฟรีซซิง [7] โดยวิธีลดอุณหภูมิ (temperature gradient freezing method) และจะรวบรวมผลงานที่ได้มีผู้วิจัยไว้แล้วสำหรับผลึกกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  เฉพาะเรื่องราวที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยครั้งนี้จนถึงปัจจุบัน

### 2.2.1 เฟสไดอะแกรม (phase diagram)

สารประกอบ  $\text{CuInSe}_2$  ส่วนใหญ่ได้จากการสังเคราะห์ขึ้นโดยตรง (direct synthesis) ระหว่างธาตุ  $\text{Cu}$ ,  $\text{In}$  และ  $\text{Se}$  ด้วยสัดส่วนอะตอม 1 : 1 : 2 การศึกษาสารประกอบระหว่างธาตุทั้งสาม ในสัดส่วนต่างๆ พบว่าที่สัดส่วนดังกล่าวหรือที่เรียกว่า สโตยคิโอเมตริ และสัดส่วนใกล้เคียงกับสโตยคิโอเมตริ (near stoichiometry) จะอยู่ในเฟสเดียวกัน

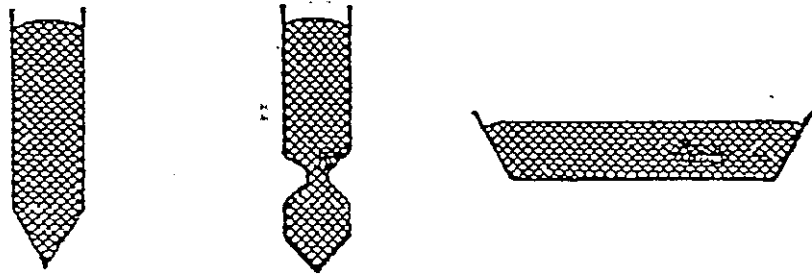
เฟสไดอะแกรมของสารประกอบ  $\text{Cu-In-Se}$  ได้รับการศึกษามาแล้วค่อนข้างละเอียด โดยอาศัยเฟสไดอะแกรมเชิงคู่เทียม (pseudo-binary phase diagram) ระหว่าง  $\text{Cu}_2\text{Se}$  กับ  $\text{In}_2\text{Se}_3$  [10,11] ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แสดงเฟสไดอะแกรมของสารประกอบ  $\text{Cu-In-Se}$

ที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $986^{\circ}\text{C}$   $\text{CuInSe}_2$  จะเปลี่ยนจากสภาพหลอมเหลว เป็นของแข็งที่มีโครงสร้างเป็นแบบซิงค์เบลนด์ ( $\beta$ -phase) หรือที่เรียกว่า โครงสร้างแบบคิวบิกเทียม (pseudocubic phase) Binsma [12,13,14] พบว่าที่อุณหภูมิสูงกว่า  $810^{\circ}\text{C}$  สารประกอบ  $\text{CuInSe}_2$  จะเปลี่ยนเฟสจากสภาพ ของแข็งที่มีโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ ( $\beta$ -phase) ไปเป็นของแข็งที่มี โครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ ( $\beta$ -phase) แคทไอออน (cation) ประกอบด้วย Cu กับ In จะเรียงตัวไม่เป็นระเบียบในตำแหน่ง ซับแลตทิซของแคทไอออน (cation sublattice) และจะอยู่ในลักษณะกระจายแบบสุ่ม (random) ซึ่งคาดว่าเป็นสาเหตุทำให้เกิดการเลือนแบบเทระโกนอล (tetragonal distortion) ซึ่งได้มีการอธิบายอยู่ในเทอมของผลต่างของค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี ของขนาดแรงดึงดูดพันธะระหว่าง Cu กับ Se และ In กับ Se ที่อุณหภูมิ  $810^{\circ}\text{C}$  โครงสร้างจะเปลี่ยนจากซิงค์เบลนด์ไปเป็นซิงโครไนต์ ( $\alpha$ -phase) ในช่วง สัดส่วนผสมที่แคบมาก ดังรูปที่ 2.3 สารตัวอย่างที่เตรียมได้อาจเป็นชนิดเอ็นหรือที่ ซึ่งลักษณะโครงสร้างแบบซิงโครไนต์ในช่วงสัดส่วนผสมแคบๆ นี้ จะอยู่ในสภาวะ เสถียร Becker & Wagner [15,16] ได้ศึกษาสารประกอบ  $\text{CuInSe}_2$  โดยใช้ วิธี DTA (Differential Thermal Analysis) พบว่าจะมีการเปลี่ยนเฟสที่ อุณหภูมิ  $810^{\circ}\text{C}$  และ  $665^{\circ}\text{C}$  แต่โครงสร้างที่แท้จริงของสารประกอบในช่วงอุณหภูมิ  $665^{\circ}\text{C} - 810^{\circ}\text{C}$  ยังไม่เป็นที่ยืนยัน แต่อย่างไรก็ตาม พบว่าสำหรับช่วงอุณหภูมิ ต่ำกว่า  $665^{\circ}\text{C}$  จะเปลี่ยนเป็นโครงสร้างแบบซิงโครไนต์แน่นอน

วิธีนี้เป็นวิธีที่แพร่หลาย ในการเตรียมเอกพันธ์จากสภาวะหลอมเหลว โดยให้ส่วนที่หลอมเหลวและส่วนที่กำลังแข็ง เป็นผลึก อยู่ในภาชนะเดียวกัน ลักษณะรูปร่างของภาชนะแสดงดังรูปที่ 2.4



ก.

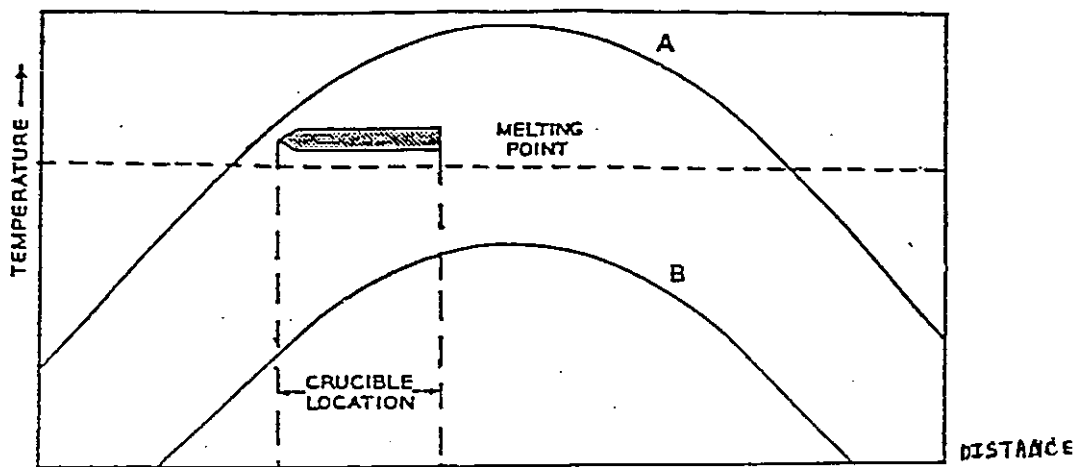
ข.

ค.

รูปที่ 2.4 แสดงลักษณะของภาชนะที่ใช้ในการเตรียมผลึกจากสภาวะหลอมเหลว ในการเตรียมสาร ให้ภาชนะเข้าไปวางภายในเตา ตามตำแหน่งที่ต้องการ เติมอุณหภูมิของเตาให้สูงขึ้นจนสารภายในภาชนะหลอมเหลว ปล่อยให้สารหลอมระยะเวลาหนึ่งพร้อม ๆ กันนี้ คณะลดอุณหภูมิเพื่อให้สารหลอมเป็นเนื้อเดียวกันดีขึ้น จึงเริ่มลดอุณหภูมิลงช้า ๆ ด้วยอัตราการลดอุณหภูมิที่เหมาะสม สารจะเริ่มเย็นจากปลายด้านที่แหลมของภาชนะ ไปยังอีกด้านหนึ่ง จนแข็งเป็นแท่งตามรูปร่างของภาชนะ สาเหตุที่ให้ส่วนปลายแหลมแข็งตัวก่อน เพราะคาดว่า บริเวณนี้มีปริมาตรของสารน้อยกว่าส่วนอื่น ซึ่งจะก่อให้เกิดนิวคลีเอชัน (nucleation) ของผลึกเอกพันธ์ขึ้นก่อน แล้วส่วนอื่นจะเกิดตามมาเป็นผลึกเอกพันธ์ตลอดทั้งแท่ง ถ้าเลือกภาชนะที่ไม่เหมาะสม สารที่กำลังหลอมเหลวอาจทำปฏิกิริยากันเองของภาชนะ ทำให้ผลึกที่เตรียมได้ มีสิ่งเจือปนหลุดออกมาจากภาชนะกลายเป็นสารอสุกอื่น ในเนื้อผลึกอีกทั้งยังก่อให้เกิดนิวคลีเอชันชนิดเทียม (spurious nucleation) [7, 17] ทำให้ผลึกเอกพันธ์เกิดขึ้นพร้อมกันหลายแห่งอันเป็นต้นเหตุทำให้ได้แท่งสารกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยผลึกเอกพันธ์หลายเกรน (single grains) ที่เราไม่ต้องการนอกจากนี้การเกิดนิวคลีเอชันเทียมนี้ยังมีแนวโน้มที่จะทำให้เกิดรอยแตกในผนังของภาชนะในขณะที่ลดอุณหภูมิของเตาให้ต่ำลง แท่งผลึกที่เตรียมได้จะมีรอยแตกฉีก (bulk cracks) เนื่องจากแรงเค้น (stress) ที่เกิดขึ้นจากสาเหตุที่สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน (thermal expansion coefficient) ของผลึกและภาชนะมีค่าต่างกันการเตรียมผลึกในระบบปิดแบบไดเรกชันนัล ฟรีซิงนี้มี 2 วิธี คือ วิธีบริดจ์แมน-สโตคบาร์เกอร์ (Bridgman-Stockbarger method) [7, 8, 18, 19] กับวิธีลดอุณหภูมิ (temperature gradient freezing method) [7, 20, 21, 22] แต่ในบทนี้จะกล่าวถึงวิธีทั้งสองเท่านั้น เนื่องจากเป็นวิธีที่เราเลือกใช้ในการเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ  $CuInSe_2$  เพื่อศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของรอยต่อแบบ MIS สำหรับงานวิจัยนี้

หลักการโดยทั่วไปของการเตรียมผลึกของสารประกอบกึ่งตัวนำ ด้วยวิธีลดอุณหภูมิ เป็นวิธีที่นิยมกันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากไม่ต้องคำนึงถึงอัตราการเลือกภาชนะ หรือเลื่อนเตา ดังวิธีของบริดจ์แมน-สโตคบาร์เกอร์ แต่สิ่งสำคัญก็คือ การเลือกใช้เตาโซนเดี่ยวที่มีเกรเดียนท์ของอุณหภูมิให้เหมาะสมกับชนิดของสารกึ่งตัวนำที่ต้องการเตรียม อีกทั้งเกรเดียนท์ของอุณหภูมิควรมีค่าคงที่แม้ว่าอุณหภูมิของเตาจะเปลี่ยนจากโปรไฟล์ A ไปเป็นโปรไฟล์ B แล้วก็ตาม (ดังรูปที่ 2.5)

ของอุณหภูมิ ดังแสดงในรูป 2.5



รูปที่ 2.5 แสดงโปรไฟล์ของอุณหภูมิภายในเตาโซนเดียว

บริเวณตรงกลางเตาจะเป็นส่วนที่มีอุณหภูมิสูงที่สุด และจะค่อย ๆ ต่ำลงไปตามความยาว  
 สู่ปลายเตาทั้งสองข้าง เส้นโค้ง A และ B แสดงโปรไฟล์ของอุณหภูมิ (temperature profile)  
 โดยที่อุณหภูมิตรงกลางเตาตามโปรไฟล์ B จะต่ำกว่าโปรไฟล์ A ถ้ากำหนดให้เส้นประในรูปที่ 2.5  
 แสดงอุณหภูมิของจุดหลอมเหลวของสารที่จะใช้เตรียมผลึก และให้โปรไฟล์ของอุณหภูมิในขณะ  
 ทำการทดลองเป็นตามเส้นโค้งของโปรไฟล์ A ส่วนภาชนะบรรจุสารอยู่ ณ ตำแหน่งบริเวณกลางเตา  
 สารในภาชนะจะหลอมเหลวหมด หลังจากใช้เวลาในการหลอมสารระยะหนึ่ง จึงเลื่อนภาชนะ  
 ไปทางด้านซ้ายมือ ณ ตำแหน่ง ดังรูป 2.5 จึงเริ่มลดอุณหภูมิลงอย่างช้า ๆ ด้วยอัตราที่เหมาะสม

เมื่อลดอุณหภูมิลง ไปถึงโปรไฟล์ B สารจะแข็งตัวเป็นแท่ง เนื่องจากอุณหภูมิต่ำกว่า  
 จุดหลอมเหลว ดังนั้นขณะที่ลดอุณหภูมิจากโปรไฟล์ A ไปยังโปรไฟล์ B อย่างช้า ๆ สม่าเสมอ  
 สารในภาชนะ จะเย็นตัวลงจากด้านบนลงสู่ด้านล่างอีกด้านหนึ่ง จนกระทั่งแข็งตัวหมดจึง  
 เป็นอันเสร็จสิ้นการเตรียมผลึก

**2.4 ข้อควรระมัดระวังในการเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ**

ปัญหาใหญ่ที่นักวิจัยประสบอยู่คือ ยากที่จะเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ  $CuInSe_2$   
 แบบเกรนผลึกเดี่ยว (single grain) ให้มีขนาดใหญ่พอสำหรับใช้ในงานวิจัยทั่วไปได้  
 และยังยากที่จะเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ  $CuInSe_2$  ที่ปราศจากข้อบกพร่องผลึก (defect)  
 อันเป็นสิ่งที่ไม่ต้องการ สำหรับการประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ต่าง ๆ จึงได้มีการพัฒนาวิธี  
 เพื่อเตรียมผลึกชนิดนี้อ่างจริงจัง โดยทั่วไปนิยมเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ  $CuInSe_2$  ด้วยวิธี  
 ไดรอกซิเนล ปรวิซิง ปัญหาที่สำคัญที่นักวิจัยต้องคำนึงถึงอย่างมากในการเตรียมผลึกด้วยวิธีนี้  
 สามารถสรุปได้ดังต่อไปนี้ [20, 23]

1. การออกแบบเตาที่เหมาะสม-สามารถให้อุณหภูมิได้สูงพอ และมีอากาศใช้งาน  
 ได้ยาวนาน รวมทั้งสามารถควบคุมอัตราการเพิ่ม หรือลดอุณหภูมิได้คงที่โดยอัตโนมัติ
2. ค่าอุณหภูมิ ที่ใช้ในการหลอมสาร ต้องมีค่าไม่มากเกินไปกว่าค่าอุณหภูมิที่  
 หลอดแก้วควอทซ์จะทนได้คือ ต้องมีค่าน้อยกว่า  $1583^{\circ}C$  ซึ่งเป็นค่าอุณหภูมิที่เนื้อหลอดแก้ว  
 เริ่มหลอมเหลว ถ้าอุณหภูมิสูงกว่านี้จะทำให้หลอดแก้วแตก และถ้าหลอดแก้วไม่แตกเสียก่อน  
 เนื้อหลอดแก้วเย็นตัวลง ลักษณะรูปทรงของหลอดแก้วจะบิดเบี้ยวไป



3. การเลือกใช้ภาชนะที่ใช้หลอมสาร ควรหลีกเลี่ยงวัสดุที่ใช้ทำภาชนะที่สามารถ หลุดเข้าไปในเนื้อสารและกำลังหลอมเหลว ซึ่งจะกลายเป็นสารละลาย เกิดขึ้นในเนื้อผลึก

4. ต้องดูแลเอาอากาศออกจากหลอดภาชนะให้มากที่สุดแล้วจึงปิดหลอด (sealed) ใช้สนิทก่อนนำไปหลอม เพื่อมิให้ธาตุแต่ละตัวหรือสารประกอบ สามารถทำปฏิกิริยากับอากาศภายนอก

5. ความดันไอ (vapour pressure) ที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วของ Se ที่ค่า อุณหภูมิสูงกว่า  $217^{\circ}\text{C}$  [24] และปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic reaction) ระหว่าง In ที่หลอมเหลวกับ Se ในสถานะแก๊ส ซึ่งจะก่อให้เกิด ความดันภายใน หลอดแก้วควอทซ์ ที่ใช้เตรียมสารเพิ่มสูงขึ้นอย่างมากในช่วงอุณหภูมิ  $220^{\circ}\text{C} - 320^{\circ}\text{C}$  ซึ่ง จะเป็นเหตุให้หลอดแตกในกรณีที่หลอดปิดหลอด (sealed) ไม่ดีพอหรือในภาชนะบริเวณที่หลอดปิดนั้น เนื้อแก้วควอทซ์บางเกินไป นอกจากนี้ก็ยังเป็นการทำลายท่อเตาด้าย เนื่องจากสารที่หลุดออกจาก หลอดแก้วควอทซ์อาจหลอมรวม เข้ากับผิวท่อเตา ในขณะที่อุณหภูมิสูงขึ้นหรือทำให้ท่อเตาแตกร้าวได้

6. พิจารณาว่าในขณะที่ลดอุณหภูมิ มีการเปลี่ยนแปลงหรือไม่ สำหรับสารที่มีการ เปลี่ยนเฟสในขณะที่ลดอุณหภูมิ ก็ควรทราบค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลง (phase transition temperature) เมื่อใช้ในการเลือกช่วงอัตราการลดอุณหภูมิของสารให้เหมาะสม เพื่อให้ได้ ผลึกขนาดใหญ่ มีลักษณะโครงสร้างสมบูรณ์ตามต้องการ

7. หลังจากนั้นอาจนำไปแช่ผลึกที่อุณหภูมิหนึ่งในช่วงเวลาที่เหมาะสมเพื่อให้อะตอม ต่าง ๆ เกิดการจัดเรียงตัวจนกระทั่งอยู่ในสภาวะสมดุล

8. สารประกอบที่เตรียมได้ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (inhomogeneities) ทั้งด้าน องค์ประกอบ (composition) และชนิดการนำไฟฟ้า ซึ่งในบางครั้งพบว่า แท่งผลึกที่เตรียมได้ บางส่วนเป็นชนิดพี แต่บางส่วนเป็นชนิดเอ็น [24]

9. รอยแตกขนาดเล็ก (microcracks) และขนาดใหญ่ (bulk cracks) รวมทั้งทวิน (twins) มักจะเกิดขึ้นเสมอเมื่อลดอุณหภูมิของเตาลงด้วยอัตราที่เร็วเกินไป [20] รอยแตกขนาดเล็ก มักเกิดจากแรงอัดภายในเนื้อสาร เนื่องจากความแตกต่าง ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนจากสภาวะของเหลวกลายมาเป็นสภาวะของแข็ง (thermal expansion coefficient of the melt on solidification) ที่วัด ตามแนวขนานแกน a และแกน c ขณะที่สารเย็นตัวลงด้วยอัตราการลดอุณหภูมิเร็วเกินไป นอกจากนั้น รอยแตกทั้งสองชนิดยังสามารถเกิดขึ้นเนื่องจากแรงดึงผิวของสารขณะเย็นตัวลงกับ ผิวหลอดแก้วควอทซ์ด้วย ซึ่งรอยแตกขนาดใหญ่จะทำให้เกิดกำแพงศักย์อื่นเนื่องมาจากขอบเขตสิ้นสุด ของอะตอมของผลึกแต่ละรอย และรอยแตกขนาดเล็กจะทำให้ค่าสภาพเคลื่อนที่ได้ และช่วงชีวิต ของนาหะลดลงด้วย

10. ช่องว่าง (voids) มักจะเกิดขึ้นในเนื้อสารและบริเวณที่สัมผัสกับผิวด้านใน ของหลอดแก้วควอทซ์ ที่เกิดจากสารตัวอย่างติดแน่นกับผิวหลอดแก้วควอทซ์ เมื่อใช้เข็มเหล็กบีบ ให้หลอดแก้วแตกสารตัวอย่างส่วนนั้นจึงหลุดติดออกมาที่หลอดแก้วควอทซ์ ถ้าติดแน่นมาก ๆ

จะเป็นเหตุให้สารตัวอย่างแตกเป็นชิ้นเล็ก ๆ ได้

11. เกรณพาดารี (grain boundary) ที่เกิดจากอัตราการลดอุณหภูมิเร็วเกินไปจะมีผลทำให้ค่าสภาพเคลื่อนได้ และค่าช่วงชีวิตของพาหะลดลง

12. สารประกอบกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  ที่เตรียมได้ มักจะมีธาตุเหล็ก (iron contaminant) เป็นสารอสุกัปกิพมาด้วยเสมอ ซึ่งพบว่าจะมีค่าความหนาแน่นพาหะอยู่ในช่วง  $10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [12] นอกจากนี้ขณะที่ทำการแอนเนลที่อุณหภูมิสูง ๆ จะมีธาตุเหล็กแพร่เข้าไปในผลึกกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  จึงเป็นเหตุให้อาจมีพวกคาร์บอน ออกซิเจน และการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารอสุกัปกิที่เป็นโลหะเกิดขึ้นด้วย ซึ่งเราคาดว่าธาตุเหล็ก (Fe) นี้ก็คือ  $\text{Fe}^{3+}$  ซึ่งจะไปในทันทีในตำแหน่งแคตไอออน (cation) ซึ่งเชื่อกันว่าเป็นตำแหน่งอะตอมของ In

Haupt และ Hess [17] ตั้งสมมุติฐานเพื่อที่จะอธิบายและแก้ปัญหาที่เกิดขึ้นดังกล่าวว่า ในการเตรียมสารต้องพิจารณาสิ่งเหล่านี้คือ

1. ต้องคำนึงถึงชนิด และรูปทรงเรขาคณิตของภาชนะ ที่ใช้ในการเตรียมสาร (ampoule or crucible) จากการทดลองเขาพบว่าการใช้ภาชนะทำด้วยอลูมินาจะทำให้ได้สารตัวอย่างที่เตรียมได้มีรอยแตกทั้งขนาดเล็กและขนาดใหญ่รวมทั้งมีผลึกแฝดเกิดขึ้นด้วย
2. ลักษณะของสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียม เช่น ปริมาณ และความบริสุทธิ์ของธาตุ
3. วิธีที่ใช้ในการเตรียม

จากสมมุติฐานดังกล่าว เขาทิ้งสองได้ทำการทดลองตามขั้นตอน ดังต่อไปนี้

1. ใช้หลอดเตรียมสารที่ทำจากแก้วควอทซ์เปลวหลอดเป็นรูปกรวยแหลม [12, 24] เพื่อเป็นจุดกำเนิดของนิวคลีเอชัน (nucleation) เพื่อผลึกที่เกิดขึ้นในส่วนถัดไป จะได้เป็นเนื้อเต็วกันตลอดทั้งก้อน โดยจะมีลักษณะโครงสร้างเหมือนนิวคลีเอชัน
2. ใช้ผลึกพหุพันธ์ (polycrystalline) เป็นสารตั้งต้น ซึ่งจะทำได้ สารประกอบเป็นเนื้อเต็วกัน และยังช่วยลดข้อบกพร่องผลึกทั้งหลายด้วย นอกจากนี้ ยังช่วยป้องกันหลอดระเบิด เนื่องจากความดันไอสูงมากเกินไป ซึ่งเกิดเนื่องมาจาก การเกิดปฏิกิริยาระหว่าง ธาตุ In กับธาตุ Se ในการที่ใช้ธาตุบริสุทธิ์เป็นสารตั้งต้นและยังลดรอยแตกขนาดเล็กและรอยแตกขนาดใหญ่ได้ด้วย
3. อุณหภูมิที่ใช้หลอมสารจะต้องสูงกว่าจุดหลอมเหลวของสารตั้งต้นประมาณ  $100^\circ\text{C}$



และใช้เวลาในการหลอมอย่างน้อย 24 ชั่วโมง ระหว่างนี้ควรคนหลอมสาร  
ทุกระยะเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อให้ได้สารเนื้อเดียวกัน และลดช่องว่าง (voids)  
ใต้น้อยลง แต่ทั้งนี้จะต้องล้างหลอมใส่สาร ให้สะอาดด้วยสารละลายเคมี  
(chemical solution) ที่เหมาะสมและอบในถังด้วยอุณหภูมิ  $1000^{\circ}\text{C}$   
เพื่อลดช่องว่างที่เกิดเนื่องจากผิวของสารตัวอย่างที่สัมผัสกับหลอดเตรียมสาร  
ติดหลอดสารด้วย

4. ลดอุณหภูมิของเตาลงอย่างช้า ๆ ด้วยอัตราที่เหมาะสมจนต่ำกว่าอุณหภูมิที่จะ  
ก่อให้เกิดการเปลี่ยนเฟส (phase transition temperature) ต่อจากนั้น  
อาจจะเพิ่มอัตราการลดอุณหภูมิให้เร็วขึ้น ตัวอย่างเช่น Tomlinson [20]  
ลดอุณหภูมิจาก  $1080^{\circ}\text{C}$  ถึง  $1000^{\circ}\text{C}$  อย่างรวดเร็ว และจาก  $1000^{\circ}\text{C}$   
จนถึง  $950^{\circ}\text{C}$  ด้วยอัตรา  $2^{\circ}\text{C/hr.}$  ในช่วงตั้งแต่  $950^{\circ}\text{C}$  ถึง  $850^{\circ}\text{C}$   
ใช้อัตรา  $6^{\circ}\text{C/hr.}$  และจาก  $850^{\circ}\text{C}$  ถึง  $810^{\circ}\text{C}$  ใช้อัตรา  $2^{\circ}\text{C/hr.}$   
เพื่อลดรอยแยกขนาดเล็กที่เกิดขึ้นในเนื้อสารขณะที่สารประกอบ  $\text{CuInSe}_2$   
เปลี่ยนเฟสที่อุณหภูมิ  $810^{\circ}\text{C}$  หลังจากนั้นจึงเพิ่มอัตราการลดอุณหภูมิเป็น  $10^{\circ}\text{C/hr.}$   
จนถึงอุณหภูมิ  $300^{\circ}\text{C}$  จึงยุติการลดอุณหภูมิ

### 2.5 การเปลี่ยนแปลงและความคมชัดการนำไฟฟ้า

ในความเป็นจริงแล้ว สมบัติในการนำไฟฟ้าของผลึกจะขึ้นกับความไม่สมบูรณ์ของผลึก  
ในศูนย์มิตติที่เกิดจากสารอสุทธิ และที่เกิดเองตามธรรมชาติ (extrinsic and intrinsic  
point defects) ค่าอุณหภูมิที่ทำให้สารเริ่มแข็งตัวและค่าอุณหภูมิที่ใช้ในการแอนเนล ซึ่งเรา  
ไม่สามารถสังเกตเห็นได้ชัดเจน ถึงแม้สมบัติพื้นฐานทางฟิสิกส์ของสารกึ่งตัวนำในกลุ่ม I-III-VI<sub>2</sub>  
จะมีการศึกษามาแล้วก็ตาม แต่ก็ยังไม่มี การทราบรายละเอียดเกี่ยวกับข้อบกพร่องของผลึกที่เกิดขึ้น  
รวมทั้งระดับพลังงานของสารอสุทธิหรือของสิ่งเจือปนใด ๆ ก็ตามที่อยู่ภายในช่องว่างแถบพลังงาน  
โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ผลึกกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  ที่เตรียมได้ส่วนใหญ่จะเป็นชนิดนี้ ทั้ง ๆ ที่  
ไม่ได้ถูกโด๊ปด้วยสารอสุทธิใด ๆ เลย

สำหรับ  $\text{CuInSe}_2$  ชนิดเอ็น ที่เตรียมได้จากการหลอมโดยวิธีใดแรกั้นแอนเนล ฟรีซิง  
(directional freezing) ที่ไม่ได้ถูกโด๊ปด้วยสารอสุทธิจะมีค่าช่องว่างแถบพลังงานอยู่ในช่วง  
 $0.92-1.01\text{ eV}$  [25, 26] เท่านั้นเนื่องจากตามปรกติแล้วมักเป็นผลึกสารที่มีการชดเชยอย่างมา  
(highly compensated) คือเป็นทั้งที่มีความหนาแน่นของผู้ให้สูง (high donor concentration)  
ที่เกิดเนื่องมาจากข้อบกพร่องผลึกที่เกิดเองตามธรรมชาติมีความหนาแน่นสูง (high intrinsic  
defect concentrations) ที่มีอยู่ในผลึก โดยที่ระดับพลังงานของผู้ให้แบบตื้น (shallow

donor energy levels) ก็จะเป็นตัวแสดงชนิดการนำไฟฟ้าของ  $\text{CuInSe}_2$  นี้เกิดจากอะตอมของ In เข้าไปแทนที่ Cu ( $\text{In}_{\text{Cu}}$  antisite defects) ซึ่งข้อบกพร่องผลึกชนิดนี้จะเกิดในเฟสของ โครงสร้างแบบซาลโคไพไรต์ (chalcopyrite phase) เท่านั้น เป็นต้น

ส่วนใหญ่สภาวะนำไฟฟ้าของสารประกอบกลุ่ม I-III-VI<sub>2</sub> ที่มีค่าช่องว่างแถบพลังงาน น้อยกว่า 1.5 eV [27] โดยเฉพาะ  $\text{CuInSe}_2$  สามารถเปลี่ยนจากชนิดพี เป็นชนิดเอ็นได้ (หรือในทางกลับกัน) โดยการแอนนัล (anneal) ในสภาวะต่าง ๆ ตัวอย่างเช่น Parkes และผู้ร่วมงาน [28] สามารถเปลี่ยน  $\text{CuInSe}_2$  จากชนิดเอ็นเป็นชนิดพีได้โดยการแอนนัล ในบรรยากาศของ Se ที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 15 นาที แต่ Tell และผู้ร่วมงาน [29] สามารถเปลี่ยนชนิดนี้ไปเป็นชนิดเอ็นได้โดยการแอนนัลในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 600 °C ถึง 800 °C เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง ซึ่งคาดว่าเกิดจากมี Se ขาดหายไป (selenide deficiencies) ซึ่งทำให้ค่าความหนาแน่นของพาหะเปลี่ยนจาก  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  เป็น  $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนจาก 0.5  $\Omega\text{-cm}$ . เป็น 0.05  $\Omega\text{-cm}$ . และค่าสภาพเคลื่อนได้ เปลี่ยนจาก 10  $\text{cm}^2/\text{V.s}$  เป็น 320  $\text{cm}^2/\text{V.s}$  เมื่อแอนนัล n- $\text{CuInSe}_2$  ในบรรยากาศของ Cu ที่อุณหภูมิ 500 °C จะทำให้ได้เป็นชนิดเอ็น ที่มีค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอน เปลี่ยนจาก  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  เป็น  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจาก [28,30]

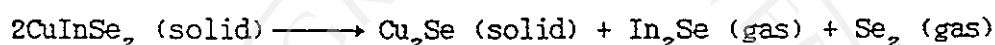
1. มีการชดเชยการขาดหายไปของอะตอมของธาตุ Cu (compensation of copper vacancies) ที่มีกบว่าจะเกิดขึ้นเสมอใน  $\text{CuInSe}_2$  ที่เตรียมขึ้นมาตามปกติ (as-grown) เมื่อแอนนัล n- $\text{CuInSe}_2$  ในบรรยากาศของ In หรือเพิ่มปริมาณธาตุ In จากสัดส่วนของธาตุตามสโตอิชิโอเมตริ จะได้เป็นชนิดเอ็น ที่มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอน เปลี่ยนจาก  $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  เป็น  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  [16]

2. การที่อะตอมของธาตุ Cu แพร่เข้าไปใน  $\text{CuInSe}_2$  (in-diffusion of copper atoms) เป็นภาวทรกอยู่ในตำแหน่งที่ควรเป็นที่ว่างในโครงผลึก (interstitial defect) ดังนั้นจึงทำให้ค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้นด้วย

นอกจากการแอนนัล จะทำให้เกิดการเปลี่ยนชนิดของกานนำไฟฟ้าแล้วยังสามารถทำให้เกิดเฉพาะการเปลี่ยนแปลงค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วย เช่น Shih และผู้ร่วมงาน [20] ทดลองแอนนัล p- $\text{CuInSe}_2$  ในสุญญากาศ (ความดันต่ำกว่า  $10^{-5}$  torr) ที่อุณหภูมิ 250 °C เป็นเวลานาน 8 นาที เขาพบว่าค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนจาก 1  $\Omega\text{-cm}$ . เป็น 15  $\Omega\text{-cm}$ . นอกจากนี้การเตรียม  $\text{CuInSe}_2$  ที่มีการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนอะตอมไปจากสโตอิชิโอเมตริ เล็กน้อย (small deviations from stoichiometry) จะทำให้เกิดการเปลี่ยนชนิดของ กานนำไฟฟ้า และจำนวนพาหะอิสระ เช่น ถ้ามี Se มากเกินไปเล็กน้อยจะได้สารกึ่งตัวนำเป็น ชนิดพี ถ้ามี In มากเกินไปเล็กน้อยจะเป็นชนิดเอ็น ถ้ามี Cu มากเกินไปเล็กน้อยจะได้ทั้ง

ชนิดอื่นและชนิดที่ [16] Datta กับผู้ร่วมงาน [30] ได้รายงานไว้สำหรับ  $p\text{-CuInSe}_2$  ถ้า  $\text{Cu/In}$  มากกว่า 1 ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจะต่ำแต่ถ้า  $\text{Cu/In}$  น้อยกว่า 1 ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจะมีค่าสูงกว่ามาก

สาเหตุที่มีการเปลี่ยนแปลงได้ทั้งชนิดและสภาพนำไฟฟ้าจากการแอนนัลในสภาวะต่าง ๆ ดังกล่าว อาจเนื่องมาจาก เกิดข้อบกพร่องที่ภายในผลึกในขณะที่แอนนัล เนื่องจากมีอันตรกิริยาเกิดขึ้นระหว่างผิวของผลึก (crystal surface) กับสารต่าง ๆ ที่อยู่ในสภาวะไอ (vapor phase) อันตรกิริยาของข้อบกพร่องในเนื้อผลึก (bulk defects) และการแพร่ของข้อบกพร่องในเนื้อผลึก (diffusion of the bulk) ตัวอย่างเช่น ถ้าแอนนัล  $\text{CuInSe}_2$  ในระบบปิด (closed system) ที่อุณหภูมิ  $700^\circ\text{C}$  ณ สภาวะสมดุล ส่วนประกอบ (component) ต่าง ๆ ที่มีการระเหย (evaporate) ออกมาจะเป็นไปตามความสัมพันธ์ [12, 18]



ซึ่งปฏิกิริยานี้เอง จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าโมเลกุลาริตี (molecularity) และ สโตอิคิโอมेटรี (stoichiometry) ของสารประกอบ  $\text{CuInSe}_2$  อันจะเป็นสาเหตุของการเกิดข้อบกพร่องผลึกชนิดอะตอมของธาตุหายไประหว่างตำแหน่งที่ควรมีอยู่ (vacancy defects) ข้อบกพร่องผลึกชนิด แคลไอออน แอนติไซต์ (cation antisite defects) เป็นต้น [27]

ชนิดและสภาพนำไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงได้ดังกล่าวยังไม่เป็นที่เข้าใจกันอย่างชัดเจนจากการศึกษาระดับพลังงานที่เกิดขึ้นภายในช่องว่างแถบพลังงานพบว่ามีทั้งระดับพลังงานผู้ให้ (donor energy levels) และระดับพลังงานผู้รับ (acceptor energy levels) Groenink & Jansse [27] ได้พยายามอธิบายระดับพลังงานทั้งผู้ให้และผู้รับในรูปของข้อบกพร่องที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติภายในผลึก (intrinsic defects) สำหรับกรณีที่เบี่ยงเบนไปจากค่าสโตอิคิโอมेटรีเล็กน้อยของสารประกอบทั้งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  โดสนิฮาม นารามิเตอร์ 2 ค่าเรียกว่า นอนโมเลกุลาริตี (nonmolecularity;  $\Delta x$ ) และ นอนสโตอิคิโอมेटรี (nonstoichiometry;  $\Delta y$ ) ดังนี้คือ [12, 30]

$$\Delta x = \frac{[\text{Cu}]}{[\text{In}]} - 1$$

$$\Delta y = \frac{2[\text{Se}]}{[\text{Cu}] + 3[\text{In}]} - 1$$

โดยที่  $[Cu]$ ,  $[In]$  และ  $[Se]$  เป็นจำนวนอะตอมทั้งหมดของ Cu, In และ Se ในผลึกตามลำดับซึ่งนิยามภาพที่ต่าง ๆ ดังนี้ [ 1 ]

1. ในกรณีที่  $CuInSe_2$  ที่มี Cu มากเกินไปเล็กน้อย หรือมี  $Cu_2Se$  มากเกินไปเล็กน้อย จะได้ค่า  $\Delta x > 0$
2. ในกรณีที่  $CuInSe_2$  ที่มี In มากเกินไปเล็กน้อยหรือมี  $In_2Se_3$  มากเกินไปเล็กน้อย จะได้ค่า  $\Delta x < 0$
3. ในกรณีที่  $CuInSe_2$  ที่มี Se ขาดหายไป จะได้ค่า  $\Delta y < 0$
4. ในกรณีที่  $CuInSe_2$  ที่มี Se มากเกินไปเล็กน้อยจะได้ค่า  $\Delta y > 0$

จากการนิยามเงื่อนไขต่าง ๆ เหล่านี้จะทำให้เราทราบถึงชนิดข้อบกพร่องผลึกที่เป็นไปได้ทั้งหมดในผลึกกึ่งตัวนำ  $CuInSe_2$  สำหรับในที่นี้จะขอกล่าวถึงกรณีที่  $\Delta x$  มีค่าน้อยกว่าศูนย์ ระดับพลังงานที่เกิดขึ้นภายในช่องว่างแถบพลังงาน จะเป็นชนิดใดขึ้นอยู่กับชนิดของข้อบกพร่องของผลึก รายละเอียดจะปรากฏอยู่ในตารางที่ 2.1

Majority defect pair		Deviation from stoichiometry ( $\Delta y$ )
Acceptor	Donor	
$V_{Cu}$	$In_{Cu}$	$< 0$
$V_{Cu}$	$V_{Se}$	$< 0$
$V_{Cu}$	$In_I$	$> 0$
$Se_i$	$In_{Se}$	$> 0$
$Se_i$	$In_I$	$> 0$

ตารางที่ 2.1 แสดงชนิดการนำไฟฟ้าของ  $CuInSe_2$  ที่เกิดจากชนิดของข้อบกพร่องของผลึกซึ่งเป็นกรณีที่  $\Delta x$  น้อยกว่าศูนย์ [30]

## บทที่ 3

## การศึกษาค่าคงที่ของโครงผลึกโดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

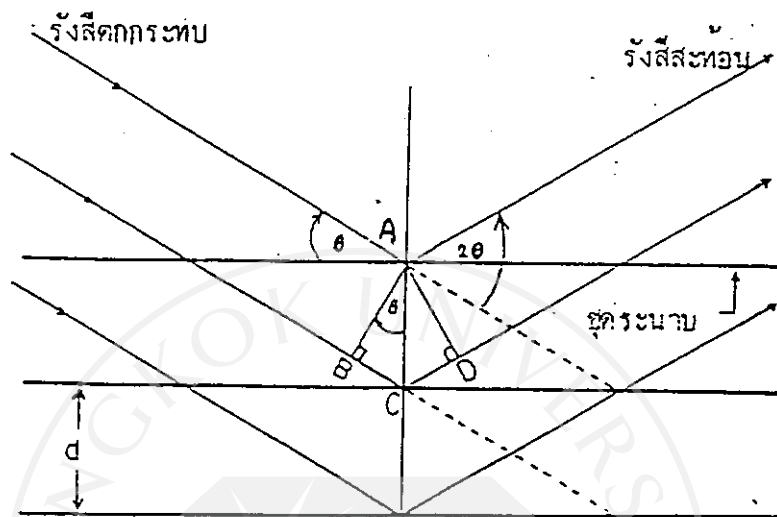
ในการศึกษาสารกึ่งตัวนำนั้น เริ่มต้นจากการเตรียมผลึกจะด้วยวิธีใดก็ตาม เมื่อได้ผลึกสารตัวอย่างขึ้นมาแล้วก่อนที่จะมีการศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์ใด ๆ ต่อไป จะต้องผ่านขั้นตอนที่สำคัญที่สุดคือการตรวจสอบหรือศึกษาโครงสร้างของสารที่เตรียมได้โดยวิธีเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffraction) ทั้งนี้เพื่อเป็นการยืนยันว่าสารตัวอย่างที่เตรียมได้มีโครงสร้างและความสมบูรณ์ของผลึกเป็นไปตามที่ต้องการหรือไม่

## 3.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เนื่องจากผลึก [31,32,33]

ในปี พ.ศ. 2438 Roentgen เป็นผู้ค้นพบรังสีเอ็กซ์ ซึ่งจัดเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า สามารถทะลุผ่านตัวกลางต่าง ๆ ได้ดี ช่วงความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่เหมาะสมสำหรับหาค่าโครงผลึกควรมีค่าอยู่ระหว่าง  $0.5 \text{ \AA}$  ถึง  $3 \text{ \AA}$  เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบผลึกจะเกิดการเลี้ยวเบนเพราะอิเล็กตรอนของอะตอมในผลึกสั่นเนื่องจากสนามแม่เหล็กไฟฟ้าและให้พลังงานออกมาในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า และให้พลังงานออกมาในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความถี่ค่าเดียวกับรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบ หรือกล่าวได้ว่าอิเล็กตรอนในอะตอมจะทำหน้าที่เสมือนเป็นต้นกำเนิดรังสีเอ็กซ์ความถี่เดียวกับรังสีเอ็กซ์ที่ผ่านเข้ามาในอะตอม ขบวนการแบบนี้จึงเป็นการกระเจิงแบบหนึ่ง

เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบอะตอมซึ่งจัดเรียงตัวกันอยู่บนระนาบของโครงผลึกอะตอมเหล่านี้จะกระเจิงรังสีเอ็กซ์ทำให้อุณหภูมิเหมือนกับว่ารังสีเอ็กซ์ตกกระทบลงบนระนาบแล้วเกิดการสะท้อนโดยที่ระยะห่างระหว่างระนาบเป็น  $d$  ให้รังสีเอ็กซ์ตกกระทบระนาบที่จุด A และ C เป็นมุม  $\theta$  แล้วสะท้อนออกมาจาก

ระนาบเป็นมุม  $\theta$  เท่าเดิม มุม  $\theta$  นี้เรียกว่า มุมของแบรกก์ (Bragg angle)  
 ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากระนาบในผลึกตามเงื่อนไขของแบรกก์

หน้าคลื่นของรังสีเอ็กซ์ซึ่งสะท้อนจากระนาบที่ต่างกันจะทำให้เกิดความแตกต่างของระยะทางเดินของคลื่นเท่ากับ  $BC + CD$  หรือเท่ากับ  $2d\sin\theta$  ในกรณีที่เกิดการเสริมกันของคลื่นแล้ว  $2d\sin\theta$  จะมีค่าเป็น  $n$  เท่าของความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ ดังสมการ

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

เมื่อ  $n = 0, 1, 2, \dots$  ตามลำดับ เงื่อนไขดังกล่าวนี้เรียกว่า กฎของแบรกก์ (The Bragg law)

### 3.2 ความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างของระนาบกับค่าคงที่ของโครงผลึก

[31, 34, 35]

จากความรู้ทางผลึกวิทยา (Crystallography) ซึ่งพิจารณาได้ว่าผลึกประกอบด้วยระนาบชุดต่าง ๆ (the various sets of planes) เราเขียนสัญลักษณ์แทนระนาบแต่ละชุดดังกล่าวได้ด้วยรูปแบบดังนี้คือ  $(h \ k \ l)$  ซึ่ง  $h$ ,  $k$  และ  $l$  เป็นเลขจำนวนเต็มมีค่าตั้งแต่  $0, 1, 2, \dots$  ซึ่งเรียกว่า ดัชนีมิลเลอร์  $m$  (miller indices) ระยะห่างระหว่างระนาบในชุดเดียวกันนั้น อยู่กับดัชนีมิลเลอร์  $(h, k, l)$  และค่าคงที่ของโครงผลึก  $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$  ความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างของระนาบกับค่าคงที่ของโครงผลึกของระนาบผลึก (crystal systems) แบบต่าง ๆ ปรากฏอยู่ในหนังสือเกี่ยวกับการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffraction) ทั่วไป [31, 36]

สำหรับผลึกที่จัดอยู่ในระบบเทตระโกนอล (tetragonal system  $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) พบว่าความสัมพันธ์ดังกล่าวนี้คือ

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.2)$$

ถ้าเรารวมสมการที่ (3.1) เมื่อ  $n = 1$  กับสมการที่ (3.2) แล้วก็จะได้ความสัมพันธ์ที่ใช้หาค่าคงที่ของโครงผลึก  $(a, c)$  เมื่อทราบมุมแบรกก์ ( $\theta$ ) ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ ( $\lambda$ ) และดัชนีมิลเลอร์  $(h, k, l)$  ดังสมการ

$$\frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.3)$$

### 3.3 ความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นการเลี้ยวเบนเนื่องจากระนาบต่าง ๆ ในผลึก [31,34,35]

การศึกษาความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นการเลี้ยวเบน (the relative intensities of the diffraction lines, I) เนื่องจากระนาบต่าง ๆ ในผลึกจะเป็นข้อมูลที่ทำให้ทราบถึงชนิดของโครงสร้างผลึกและรายละเอียดภายในหน่วยเซลล์ (unit cell) ตำแหน่งและชนิดของอะตอมต่างๆ ที่อยู่ในหน่วยเซลล์มีอิทธิพลต่อความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นการเลี้ยวเบน และทิศทาง การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องหาความสัมพันธ์ดังกล่าว โดยเริ่มต้นพิจารณาความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่ถูกกระเจิงด้วยอิเล็กตรอนหนึ่งตัวจนถึงอะตอมหนึ่งอะตอมและอะตอมต่างๆ ภายในหน่วยเซลล์ตามลำดับ พบว่าความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นการเลี้ยวเบนเป็นไปตามความสัมพันธ์

$$I \propto |F|^2 pL \quad (3.4)$$

เมื่อแฟคเตอร์พหุคูณ (multiplicity factor, p) คือจำนวนของระนาบเลี้ยวเบนที่ต่างกันแต่เกิดการเลี้ยวเบนที่มุมแบรกก์ ( $\theta$ ) ค่าเดียวกัน ค่าแฟคเตอร์พหุคูณขึ้นอยู่กับสมมาตรของผลึก (crystal symmetry) และดัชนี มิลเลอร์ของระนาบสะท้อน (Miller indices of reflecting plane)

แฟคเตอร์ลอเรนต์-โพราโรเซชัน (L) มีค่าขึ้นอยู่กับมุมของแบรกก์

( $\theta$ ) ดังสมการ

$$L = \frac{1 + \cos^2 \theta 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (3.5)$$



แฟคเตอร์โครงสร้าง ( $F$ ) คือคลื่นลัพธ์ของรังสีเอ็กซ์ที่ถูกกระเจิงออกมาจากอะตอมทั้งหมดของหน่วยเซลล์ของผลึก ดังนั้นแฟคเตอร์โครงสร้างจึงขึ้นอยู่กับชนิดของผลึก ตลอดจนตำแหน่งของอะตอมต่าง ๆ ภายในหน่วยเซลล์ด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าแฟคเตอร์โครงสร้างยังขึ้นอยู่กับสมบัติการกระเจิงของอะตอมที่เรียกว่าแฟคเตอร์การกระเจิงของอะตอม (atomic scattering factor) อีกด้วย ดังนั้นความสัมพันธ์ของแฟคเตอร์โครงสร้างกับค่าต่างๆ ดังกล่าวจึงเขียนได้ดังนี้

$$F = \sum_n^N f_n e^{2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)} \quad (3.6)$$

ในที่นี้

$f_n$  คือ แฟคเตอร์การกระเจิงของอะตอมตัวที่  $n$

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

$N$  คือ จำนวนอะตอมทั้งหมดในหน่วยเซลล์

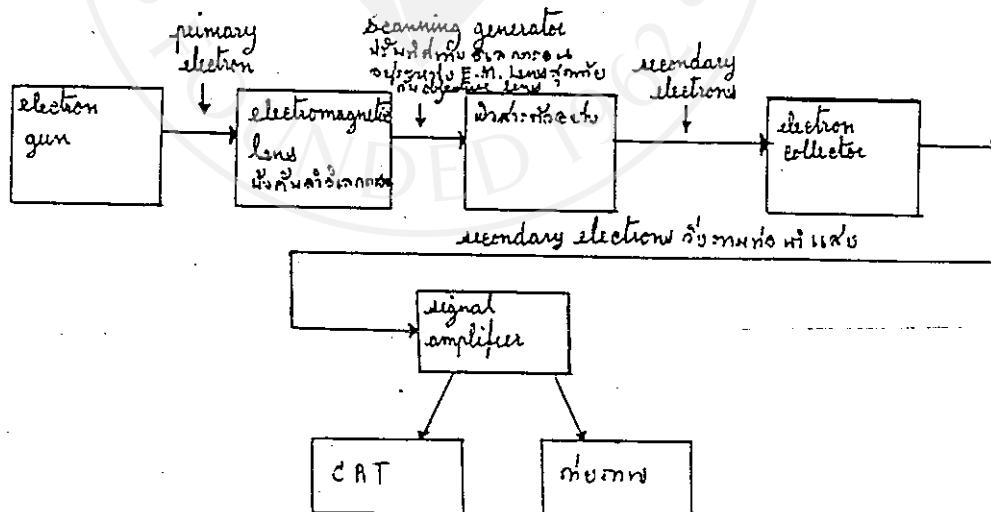
### 3.4 วิธีการตรวจสอบโครงสร้างผิวหน้าสีกด้วย (Scanning Electron Microscope)

เป็นกล้องจุลทรรศน์ชนิดใหม่ซึ่งมีประโยชน์พิเศษโดยเฉพาะในการให้ภาพแบบ 3 มิติ หรือมีส่วนลึกของภาพเพิ่มขึ้นเป็นมิติที่ 3 จึงมีประโยชน์ต่อการศึกษาผิวหน้าสารตัวอย่าง ซึ่งให้กำลังขยายกว้างจาก  $10 \times$  -  $200,000 \times$  และให้รายละเอียดของภาพ (Resolving Power) ถึง  $3 \text{ nm}$  ( $30 \text{ \AA}$ ) นอกจากนี้กล้องชนิดนี้ส่วนใหญ่ประกอบด้วยอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ จึงทำให้สามารถคัดแปลงต่อเติมอุปกรณ์อื่น ๆ ที่ใช้ในการแสดงผลต่าง ๆ ได้เช่น การวิเคราะห์ธาตุ การคำนวณหามวลและปริมาตร การวิเคราะห์ตัวอย่าง เป็นต้น

ส่วนสำคัญของ SEM ประกอบด้วย

- 1) Vacuum System & Column
- 2) Electronic Console & CRT

ระบบสุญญากาศประกอบด้วย mechanical pump และ diffusion pump หรือบางแบบมี ion getter pump ซึ่งจะมีหน้าที่ทำให้สุญญากาศภายในคอลัมน์ (Column)



รูปที่ 3.2 แสดงแผนภาพส่วนประกอบที่สำคัญของระบบการทำงานของ SEM

Column ของ SEM ประกอบด้วย Electron Gun ซึ่งเป็นแหล่งกำเนิดแสงสว่างด้วยลำอิเล็กตรอนซึ่งถูกรวมให้เป็นจุดขนาดเล็กประมาณ 3 - 6 nm โดย Condenser Electromagnetic Lens 1 ชุด (1 - 2 ตัว) ลำแสงของอิเล็กตรอนขนาดเล็กจะถูกบังคับให้ตกลงบนสารตัวอย่างด้วย objective lens พร้อมทั้งถูกบังคับให้เคลื่อนไปในทิศทางหนึ่งทิศทางโดยบนพื้นผิวของสารตัวอย่างด้วย Scanning Generator ซึ่งอยู่ระหว่าง Condenser Lens ตัวสุดท้ายกับ Objective Lens ลำแสงของอิเล็กตรอนนี้เป็น primary electrons จะใช้ให้ส่งบนสารตัวอย่างตามต้องการด้วย Objective Lens เมื่อ primary electrons กระทบสารตัวอย่างซึ่งอยู่ภายใน Specimen Chamber จะทำให้เกิดกลุ่มของอิเล็กตรอนชุดที่สองซึ่งเรียกว่า secondary electron ออกมาจากผิวของสารตัวอย่าง และจะถูกรวบรวมด้วย Electron Collector สัญญาณของ secondary electron จะถูกส่งผ่านท่อนำแสง (Pipe light) เข้าสู่ Signal Amplifier ซึ่งทำหน้าที่ขยายสัญญาณแล้วแปรสัญญาณให้เกิดเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ (CRT) ภาพที่เกิดขึ้นซึ่งเป็นสัญญาณรวมจากจุดต่าง ๆ บนพื้นผิวของตัวอย่างซึ่งอาจมองได้บนจอ CRT ด้วยตาเปล่า หรือถูกบันทึกไว้ในฟิล์มหรือวัสดุในการถ่ายภาพได้โดยง่าย SEM สมัยใหม่มีจอ CRT 2 ตัว เพื่อใช้ในการดูด้วยตาเปล่า และบันทึกภาพในเวลาเดียวกัน

### 3.5 โครงสร้างผลึก

การจัดเรียงตัวของอะตอมในโครงผลึกให้เป็นแบบใดนั้น มีผลมาจาก 1) เงื่อนไขบังคับทางเรขาคณิตซึ่งขึ้นกับขนาดของอะตอม, 2) แรงดึงดูดซึ่งขึ้นกับประจุของอะตอม (ไอออน) และ 3) สมบัติเชิงทิศทางซึ่งสัมพันธ์กับธรรมชาติของพันธะเคมี พันธะโคเวเลนต์เกิดจากคู่ของอิเล็กตรอนที่มีสปินตรงข้ามกันมาอยู่ร่วมกันระหว่างสองอะตอม โดยพันธะโคเวเลนต์

ในสารประกอบ II-VI อี.อิเล็กตรอนจะอยู่ในออร์บิทัลที่เกิดจากการไฮบริไดซ์แบบ  $sp^3$  ซึ่งมีทิศทาง  
 รูปทรงสี่หน้า สำหรับพันธะ ไอออนิกเกิดจากอันตรกิริยาคูลอมบ์ระหว่างประจุบวกและลบ  
 ของไอออน ซึ่งเกิดจากการย้ายของอิเล็กตรอนจากโลหะไปยังอโลหะ เช่น ใน ZnSe  
 อิเล็กตรอน  $4s^2$  จาก Zn จะย้ายไปที่ 4p ของ Se กลายเป็นไอออนเสถียรที่ closed shell  
 $Zn^{+2} (3s^2, 3p^6, 3d^{10})$  และ  $Se^{-2} (4s^2, 4p^6)$  ถ้าพิจารณา ZnSe เป็น  
 พันธะไอออนิกสมบูรณ์ อี.อิเล็กตรอนจะย้ายอย่างสมบูรณ์เหลือ ไอออน  $Zn^{+2}, Se^{-2}$  แต่เมื่อ  
 พิจารณาเป็นพันธะโคเวเลนต์อะตอม Zn และ Se จะใช้ 8 เวเลนส์อิเล็กตรอนร่วมอย่างเท่า ๆ  
 กัน และประจุสุทธิจะเป็น  $Zn^{-2}, Se^{+2}$  ลักษณะเช่นนี้ดูเหมือนเป็นกลางคือ มีสมบัติ  
 ความเป็นไอออนิก 50% Birman [ 6] ได้ให้ประจุสุทธิของการเกิดพันธะสำหรับ Zn  
 มีค่าเป็น  $+1/2$  และสำหรับ Se เป็น  $-1/2$  ซึ่งจะได้สมบัติความเป็นไอออนิก 65%

โครงสร้างผลึกหลักของสารประกอบกลุ่ม II-VI แยกตามการแทรกตัวของแคตไอออน  
 ใน close packed ของแอนไอออนได้ดังในตารางที่ 3.1 ใน close packed ของ  
 แอนไอออนจะมีช่องว่างที่เป็นรูปทรงแปดหน้าหนึ่งรูปและเป็นรูปทรงสี่หน้าได้สองรูปต่อหนึ่งแอนไอออน  
 ในการประกอบกันเป็นสารประกอบ AB แคตไอออนจะแทรกอยู่ในตำแหน่งว่างที่กุ่มของรูปทรง  
 แปดหน้าหรือในครึ่งหนึ่งของตำแหน่งที่ว่างที่กุ่มของรูปทรงสี่หน้า โครงผลึกหรือคซอลท์จะเกิด  
 จากการที่แคตไอออนแทรกอยู่ในกุ่มของรูปทรงแปดหน้าของ cubic close packing (ccp),  
 แคตไอออนของโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์และเวอร์ทไซต์ จะแทรกอยู่ครึ่งหนึ่งของตำแหน่งกุ่มในรูป  
 ทรงสี่หน้าใน ccp และ hexagonal close packing (hcp) ตามลำดับ โครงผลึกแบบ  
 nickel arsenide อยู่ในสารประกอบกลุ่ม II-VI นี้

Packing	Interstitial sites occupied	
	All octahedral	$1/2$ tetrahedral
cubic	sodium chloride	zincblende
hexagonal	nickel arsenide	wurtzite
cubic-hexagonal	-	polytypes

ตารางที่ 3.1 ลักษณะโครงสร้างผลึก AB ด้วยการบรรจุของแอนไอออน

(sphalerite or zincblende structure)

สารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบนี้ได้แก่ สารประกอบ กึ่งตัวนำในกลุ่ม III-V และ II-VI เช่น GaAs [6]; GaSb, InSb เป็นต้น โครงสร้างแบบนี้มีความสัมพันธ์โดยตรงกับโครงสร้างแบบเพชร ได้จากการเอา โครงผลึกแบบเพสเซ็นเตอร์คิวบิก 2 โครง ซึ่งมีค่าคงที่ของโครงผลึก  $a=b=c$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  [6] มาซ้อนเหลื่อมกันแต่ต่างกันตรงที่แต่ละโครงผลึก เพสเซ็นเตอร์คิวบิกที่ซ้อนเหลื่อมกันนั้น แต่ละโครงเป็นอะตอมของธาตุแต่ละชนิด ดังรูป 3.3 ก ถึงแม้ว่าโครงสร้างแบบนี้จะประกอบด้วยอะตอมต่างชนิดกัน 2 ชนิด ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของอะตอมแต่ละชนิดต่างกัน แต่อะตอมที่ปลายแขนงของ พันธะสี่หน้าของอะตอมแต่ละตัวยังคงเป็นอะตอมชนิดเดียวกัน ดังนั้นความยาวพันธะ ของแต่ละอะตอมจึงเท่ากัน โครงผลึกแบบนี้จึงยังคงเป็นรูปลูกบาศก์ อยู่แต่จะมี สมมาตรน้อยกว่าโครงสร้างแบบเพชร ในหนึ่งหน่วยเซลล์ประกอบไปด้วยอะตอม สองชนิด แต่ละชนิดมีสี่อะตอม ตัวอย่างเช่น

ผลึกของสารประกอบ II-VI โดยเฉพาะ CdTe, ZnTe, และ ZnSe จะมีโครงผลึกส่วนใหญ่เป็นแบบซิงค์เบลนด์ (รูปที่ 3.3 ก) โครงผลึกนี้มีสมมาตรอยู่ใน cubic space group  $T_d^2 - F\bar{4}3m$  มีสี่ ZnSe ในหนึ่งเซลล์หน่วย (unit cell) โดยแต่ละอะตอมจะอยู่ในตำแหน่ง

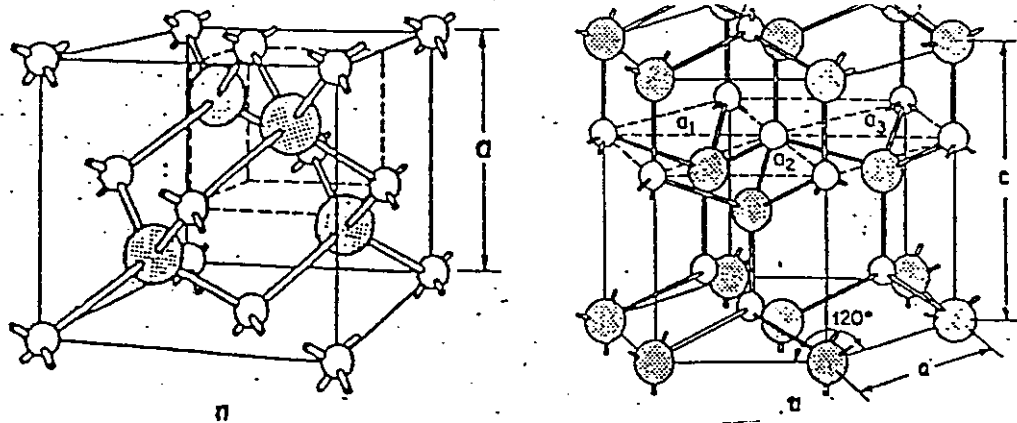
$$4\text{Se: } 0,0,0; 0,1,1; 1,0,1; 1,1,0$$

$$2 \quad 2 \quad 2 \quad 2 \quad 2 \quad 2$$

$$4\text{Zn: } 1,1,1; 1,3,3; 3,1,3; 3,3,1$$

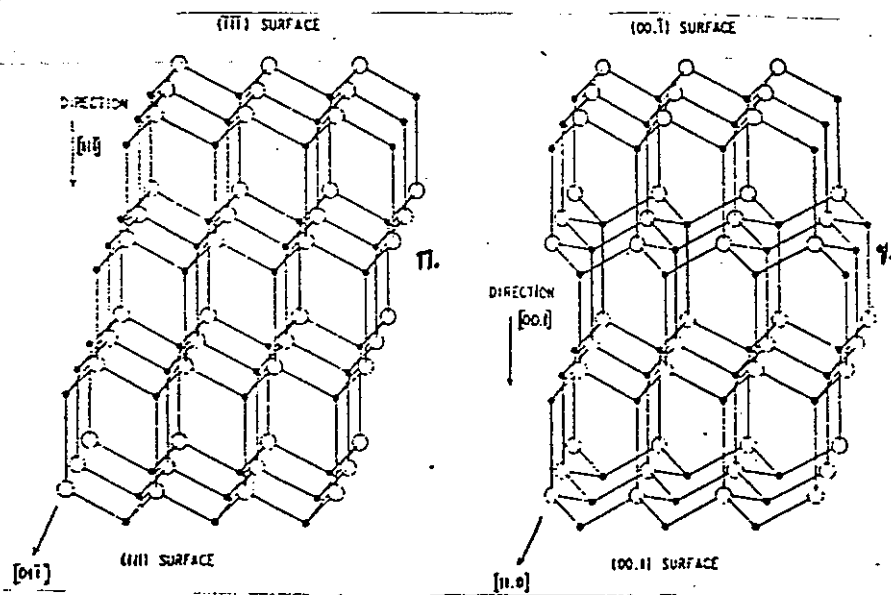
$$4 \quad 4 \quad 4 \quad 4 \quad 4 \quad 4 \quad 4 \quad 4 \quad 4 \quad 4 \quad 4 \quad 4$$

ตามตำแหน่งอะตอมข้างบนถ้าให้อะตอมทั้งสองเป็นชนิดเดียวกัน โครงผลึกจะมี ลักษณะเหมือนโครงผลึกแบบเพชร ที่ทุก ๆ หนึ่งอะตอมจะต่อกับสี่อะตอมที่ต่างชนิด กันที่มุมของรูปทรงสี่หน้า แต่ละ Zn(Se) จะมีเพื่อนบ้านใกล้สุดเป็น Se(Zn) อยู่สี่อะตอมด้วยระยะทาง  $0.433a$  เมื่อ  $a$  เป็นค่าคงที่โครงผลึก มี 12 อะตอมเพื่อนบ้านในลำดับถัดไปซึ่งห่างไปด้วยระยะทาง  $0.707a$  โดย 6 อะตอมจะจัดเรียงเป็นรูปหกเหลี่ยมที่ระนาบเดียวกันและที่เหลือจะเป็นรูปสามเหลี่ยม



รูป 3.3 โครงผลึก ก) ลูกบาศก์ซิงค์เบลนด์ ข) เฮกซะโกนอลเวอร์ทไซต์ วงกลมโปร่งแทนอะตอม Se (อโลหะ) วงกลมแทนอะตอม Zn (โลหะ)

ลักษณะที่สำคัญในโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์คือมีระนาบชั้นของ Zn และชั้นของ Se ซ้อนกันในทิศ  $\langle 111 \rangle$  ดังในรูปที่ 3.3 ก เป็นผลให้ผลึกมีสมบัติทางกายภาพและทางเคมีแตกต่างกันระหว่างหน้า  $(hkl)$  กับ  $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$  ผลึกแบบซิงค์เบลนด์ส่วนมากจึงมีสมบัติ piezoelectric กล่าวคือระนาบของแคตไอออน (Zn) และแอนไอออน (Se) มีขั้วต่างกันจึงเกิดไดโพลโมเมนต์ถาวรเรียงตัวอยู่ แรงภายนอกจะทำให้โมเมนต์เสียสมดุล ดังนั้นจึงเกิดความต่างศักย์ขึ้นเมื่อมีการกดหรือดึงผลึก ผิวผลึก (AB) ที่ขนานกับระนาบ (111) ทั้งสองหน้าจะประกอบด้วยอะตอม A หรือ B เพียงชนิดเดียวเท่านั้น (ในรูป 3.4 ก) ผิวหน้าที่พื้นระนาบ AB สามพื้นระนาบถูกตัด เหลือเพียงหนึ่งพื้นระนาบเท่านั้นที่ยึดกับผลึกข้างในจะเป็นผิวที่ไม่เสถียร ดังนั้นผิวผลึกทั้งสองหน้าจึงยึดกับผลึกข้างในด้วยสามพื้นระนาบซึ่งจะเป็นหน้า A(111) และหน้า B( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) ดังรูป การกัดผิวหน้าด้วยสารเคมี (etch) สามารถแสดงให้เห็นความแตกต่างของหน้า A และ B ได้ โดยหน้า A จะมีลักษณะเป็นรูปปิรามิดสามเหลี่ยมและหน้า B เป็นผิวขรุขระ [6]



รูปที่ 3.4 แสดงความมีขั้วในโครงสร้างผลึก ก) ซิงค์เบลนด์ ข) เวอร์ทไซต์ หน้า A ประกอบด้วยอะตอมโลหะ (วงกลมทึบ) และหน้า B เป็นอะตอมอโลหะ (วงกลมโปร่ง)

### 3.5.2 โครงผลึกแบบเวอรัทไซต์

โครงผลึกแบบเวอรัทไซต์ (รูปที่ 3.3 ข) อยู่ใน space group  $C_{6v}^4 - P6_3mc$  มี 2 โมเลกุลใน 1 เซลล์หน่วย (ปริซึมหกเหลี่ยม) โดย Zn สองอะตอมอยู่ที่  $0,0,0$ ;  $1/3,2,1/2$  และ Se สองอะตอมอยู่ที่  $0,0,u$ ;  $1/3,2,1/2+u$  เมื่อ  $u = 0.38$  แต่ละอะตอม Zn จะสร้างพันธะกับสี่อะตอม Se ซึ่งจะประมาณอยู่ที่มุมของรูปทรงสี่หน้า โดยมี Se อะตอมหนึ่งอยู่ห่างเป็นระยะ  $uc$  และอีกสามอะตอมจะอยู่ห่างเท่ากับ  $(\frac{1}{3}a^2 + c^2(u + \frac{1}{2})^2)^{1/2}$  มีอะตอมเพื่อนบ้านถัดไปอยู่ 12 อะตอม โดยหกอะตอมอยู่ที่มุมของหกเหลี่ยมที่ระนาบเดียวกันที่ระยะ  $a$  อีกหกอะตอมอยู่ที่มุมของปริซึมฐานสามเหลี่ยมห่างเป็นระยะ  $(\frac{1}{9}a^2 + \frac{1}{4}c^2)^{1/2}$  ถ้า  $c/a = 2\sqrt{2}/\sqrt{3} = 1.6330$  และ  $u = 38$  แล้วอะตอมเพื่อนบ้านใกล้สุดจะอยู่ที่มุมของรูปทรงสี่หน้าและระยะของ 12 อะตอมเพื่อนบ้านถัดไปจะห่างเท่ากัน การบิดเบี้ยวของโครงผลึกเกิดจากการที่พันธะบางส่วนมีขั้ว ในโครงผลึกแบบเวอรัทไซต์ที่มีการเรียงระนาบผลึกซ้อนกันตามแนวฐานหกเหลี่ยม (0001) ดังในรูปที่ 3.4 ข.

### 3.5.3 โครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ (Chalcopyrite structure) [12,38,39]

โครงสร้างแบบนี้เป็นโครงสร้างของสารประกอบ สารกึ่งตัวนำเชิงสาม ซึ่งได้แก่กลุ่ม I-III-VI<sub>2</sub> และกลุ่ม II-IV-V<sub>2</sub> โครงสร้างแบบนี้จริง ๆ แล้วคล้ายกับโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ (ชนิดกลุ่ม II-VI และ III-V ตามลำดับ) แต่คราวนี้มีอะตอมต่างกันถึง 3 ชนิด และหนึ่งหน่วยเซลล์ของซาลโคไพไรท์ก็โตกว่าหน่วยเซลล์ของโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ 2 เท่า ดังรูปที่ 3.5 กล่าวคือ โครงสร้างแบบนี้ได้จากการขยายหน่วยเซลล์ของซิงค์เบลนด์ออกเป็นสองเท่าตามแกน  $c$  หนึ่งหน่วยเซลล์ของซาลโคไพไรท์ จึงเป็นสองเท่าของซิงค์เบลนด์และมีสิบหกอะตอม หรือมีลักษณะเป็นบอดีเซ็นเตอร์เททระโกนอล

ซึ่งมีค่าคงที่ของโครงผลึก  $a=b \neq c$  และ  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  ตัวอย่างเช่น สารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม I-III-VI<sub>2</sub> ในโครงผลึกเพสเซ็นเตอร์คิวบิกอันหนึ่ง ประกอบด้วยอะตอมของธาตุในกลุ่ม I และ III เรียงสลับกันตามแนวแกน c และโครงผลึกอีกอันหนึ่งมีเฉพาะอะตอมของธาตุกลุ่ม VI เรียงอยู่ในหนึ่งเซลล์ โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์ สำหรับกรณีของกลุ่ม I-III-VI<sub>2</sub> จะมีตำแหน่งอุดมคติของอะตอมชนิดต่าง ๆ อยู่ ณ จุดต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

ธาตุกลุ่ม I อยู่ ณ ตำแหน่ง 0 0 0

ธาตุกลุ่ม III อยู่ ณ ตำแหน่ง 0 0  $\frac{1}{2}$

2

ธาตุกลุ่ม VI อยู่ ณ ตำแหน่ง  $\frac{1}{4}$   $\frac{1}{4}$   $\frac{1}{8}$

$\frac{4}{4}$   $\frac{4}{4}$   $\frac{8}{8}$

สำหรับกรณีกลุ่ม I-III-VI<sub>2</sub> ที่เป็นผลมาจากการเกิดการเลื่อนแบบเทระโกนอล (tetragonal distortion) จะมีจำนวนและตำแหน่งอะตอมของธาตุต่าง ๆ ดังนี้คือ

ธาตุกลุ่ม I มีสี่อะตอมอยู่ที่ตำแหน่ง  $000, 0 \frac{1}{2} 3, 1 \frac{1}{2} 1, 1 \frac{0}{2} 1$

$\frac{2}{2}$   $\frac{4}{4}$   $\frac{2}{2}$   $\frac{2}{2}$   $\frac{2}{2}$   $\frac{4}{4}$

ธาตุกลุ่ม III มีสี่อะตอมอยู่ที่ตำแหน่ง  $00 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} 1, 1 \frac{1}{2} 0, 1 \frac{0}{2} 3$

$\frac{2}{2}$   $\frac{2}{2}$   $\frac{4}{4}$   $\frac{2}{2}$   $\frac{2}{2}$   $\frac{4}{4}$

ธาตุกลุ่ม VI มีแปดอะตอมอยู่ที่ตำแหน่ง  $x \frac{1}{4} 3, x \frac{1}{4} 7, 3 x \frac{1}{4}, 1 \bar{x} 1,$

$\frac{4}{4}$   $\frac{8}{8}$   $\frac{4}{4}$   $\frac{8}{8}$   $\frac{4}{4}$   $\frac{8}{8}$   $\frac{4}{4}$   $\frac{8}{8}$

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

$\frac{4}{4}$   $\frac{8}{8}$   $\frac{4}{4}$   $\frac{8}{8}$   $\frac{4}{4}$   $\frac{8}{8}$   $\frac{4}{4}$   $\frac{8}{8}$

โดยที่  $x = \frac{1}{4} + u$  และ  $\bar{x} = \frac{3}{4} + u$  และ u คือการเลื่อน

ของแอนไอออน

(anion displacement) หรือค่าการเลื่อนแบบเทระโกนอล (tetragonal distortion) [38] ซึ่งเกิดขึ้นจากการที่อะตอมของธาตุกลุ่ม VI จับกับอะตอมของธาตุกลุ่ม I และกลุ่ม III อย่างละ 2 อะตอม เนื่องจากเป็นอะตอมของธาตุ



ต่างชนิดกัน 3 ชนิด ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีจึงต่างกัน ขนาดและอำนาจแรงที่กระทำกับแอนไอออน (anion) ทั้งสองข้างทำให้แทนที่แอนไอออนจะอยู่กับที่ มันก็จะเกิดการเลื่อนไปโดยที่ระนาบข้างบนยุบตัวลงมา และแนวการเลื่อนจะเป็นไปตามระนาบ เช่น แนวแกน x (x-axis) ดังนั้นสำหรับสารประกอบกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ สามารถสรุปสาเหตุที่เกิดการเลื่อนแบบเทระโกนอลได้เป็นข้อ ๆ ดังนี้คือ

1. ความไม่สมมาตรของแคทไอออน (cationic asymmetry) คือแรงดึงดูดที่แคทไอออน (cation) กระทำต่อแอนไอออนทั้งสองข้างไม่เท่ากันจึงเป็นเหตุให้ความยาวของพันธะ (bond length) ไม่เท่ากัน จึงทำให้โครงสร้างบิดเบี้ยวไป

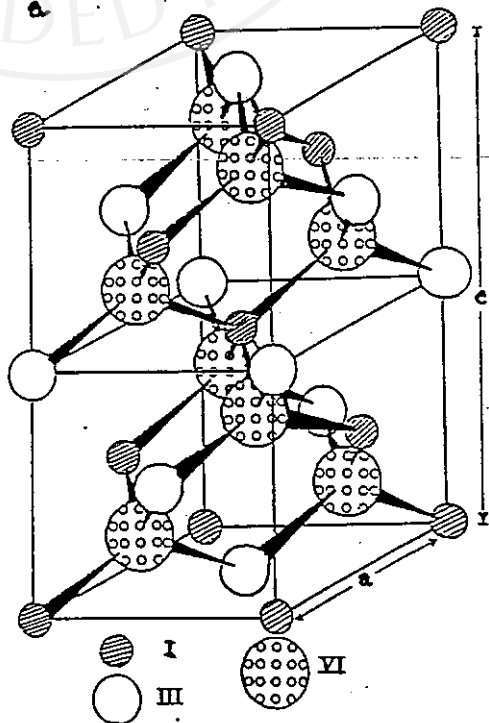
2. เทระโกนอล คอมเพรสชัน (tetragonal compression) คือเกิดการยุบตัวลงมาทำให้ค่า  $\frac{c}{a} = 2$

a

3. การเลื่อนของแอนไอออน (anionic displacement) คือเกิดแอนไอออนเลื่อนไปตามแนวแกนกับระนาบหรือแนวแกน x (x-axis) ทำให้ค่า  $x \neq \frac{1}{4}$

4

ในการวิจัยครั้งนี้เป็นการศึกษาสารกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ที่พบว่ามีค่า  $\frac{c}{a} = 2.000$  ที่อุณหภูมิห้อง [38]



รูปที่ 3.5 แสดงโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์ กลุ่ม I-III-VI<sub>2</sub>

### 3.6 ความไม่สมบูรณ์ของผลึก [44,40]

ในทางทฤษฎี ผลึกทั่วไปจะมีการจัดเรียงตัวของอะตอมหรือ ไอออนอยู่ภายในโครงผลึก มีลักษณะเป็นคาบ เพื่อให้มีค่าของพลังงานภายในโครงผลึกต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรน้อยที่สุด เพื่อรักษาสภาพเป็นผลึกทางไฟฟ้า เพื่อให้สอดคล้องกับเรื่องทิศทางของมันซะ เพื่อให้มีแรงผลักระหว่างไอออนมีค่าสมดุล และเพื่อให้ การเรียงตัวของอะตอมหรือ ไอออนอยู่อย่างใกล้ชิดกันมากที่สุด เรื่อง โครงสร้างผลึกที่กล่าวมาแล้วนี้เป็นภาพของผลึกในอุดมคติที่สมบูรณ์ แต่ในโครงสร้างผลึกจริงตามธรรมชาติหรือผลึกที่มีการได้เปหรือผลึกที่มีสารละลายปนอยู่ข้างในนั้นมักมีการจัดเรียงตัวของอะตอมผิดไปจากตำแหน่งที่ควรจะมีหรือมีบางอะตอมหายไป จึงถือว่าผลึกนั้นเป็นผลึกไม่สมบูรณ์ซึ่งสามารถจำแนกเรื่องความไม่สมบูรณ์ของผลึก ตามลักษณะทางเรขาคณิต ได้ดังนี้

#### 3.6.1. Nonstoichiometric Compounds

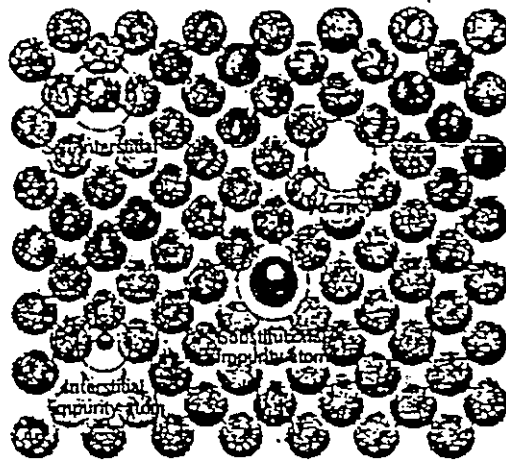
Stoichiometric คือ สารประกอบที่ประกอบด้วยธาตุต่าง ๆ ที่มีสัดส่วนของธาตุเป็นเลขจำนวนเต็มและมีสูตรโมเลกุลคงที่แน่นอน เช่น  $H_2O$ ,  $CH_4$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_3C$  เป็นต้น

Nonstoichiometric คือ สารประกอบที่ประกอบด้วยธาตุต่าง ๆ ที่มีสัดส่วนของธาตุหนึ่งหรือสองชนิดไม่เป็นเลขจำนวนเต็ม และมีสูตรโมเลกุลไม่คงที่แน่นอนขึ้นกับสัดส่วนของธาตุที่เปลี่ยนแปลงไป

#### 3.6.2 ความไม่สมบูรณ์ของผลึก ในศูนย์มิติ

คือความไม่สมบูรณ์ในลักษณะเป็นจุด (point defect) ที่พบในผลึก โดยทั่วไป มีสาเหตุอยู่ 4 อย่าง ดังในรูปที่ 3.6

- ก. มีอะตอมหายไปจากตำแหน่งที่ควรมีอะตอมอยู่ เรียกว่า "เวคินซี (vacancy)"
- ข. มีอะตอมเข้าไปอยู่ผิดที่คือ มีอะตอมเข้าไปอยู่ในตำแหน่งที่ควรจะเป็นที่ว่างแทนที่จะอยู่ ณ ตำแหน่งที่ควรอยู่ เรียกว่า "เซล์ฟ อินเทอร์สทิเชียล (self interstitial)"
- ค. มีอะตอมชนิดอื่นเข้าไปอยู่ในแทนที่ตำแหน่งอะตอมเดิม เรียกว่า "ซับสติทิวชันนัล อิมเพียวริตีอะตอม (substitutional impurity atom)"
- ง. มีอะตอมชนิดอื่นเข้าไปแทรกอยู่ในตำแหน่งที่ควรเป็นที่ว่าง เรียกว่า "อินเทอร์สทิเชียล อิมเพียวริตีอะตอม (interstitial impurity atom)"



รูปที่ 3.6 แสดงลักษณะผลึกใน 2 มิติ ที่มีความไม่สมบูรณ์ในลักษณะเป็นจุด

3.6.3 ความไม่สมบูรณ์ของผลึกในหนึ่งมิติ

คือความไม่สมบูรณ์ในลักษณะเป็นเส้น (line imperfection) เป็นความไม่สมบูรณ์ที่เกิดจากอะตอมของโครงผลึก ณ ที่จุดต่าง ๆ ที่อยู่ในแนวหรือแถวเดียวกัน ไม่อยู่ตามตำแหน่งที่ถูกต้อง ความไม่สมบูรณ์แบบนี้มี 2 แบบคือ

ก. การเคลื่อนของขอบ (edge dislocation)

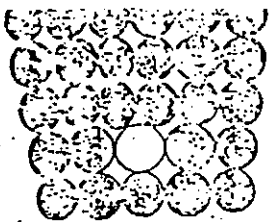
เป็นความไม่สมบูรณ์ของผลึกที่เกิดจากการที่มีขอบของระนาบอะตอมใด ๆ ภายในโครงสร้างผลึก หายไปหรือเพิ่มเติมขึ้นมา ทำให้เกิดมีแรงกด (compression) และแรงยืดหรือแรงดึง (tension) ที่บริเวณขอบเหล่านั้น ดังแสดงในรูปที่ 3.8ก. ด้วยเหตุนี้จึงมีการเกิดค่าพลังงานสุทธิ (net energy) เพิ่มขึ้นหรือลดลงตามแนวการเกิด dislocation ด้วย ระยะขจัดที่อะตอม dislocation ไป เรียกว่า slip vector (b\*) และทิศทางของ slip vector จะมีทิศทางตามทิศการเกิด dislocation ดังรูปที่ 3.7 และ slip vector นี้สามารถเรียกอีกอย่างว่า "burgers vector" ซึ่งจะมิติศทางตั้งฉากกับผิวที่เฉือนไป

ข. screw dislocation เป็นความไม่สมบูรณ์ของผลึกที่มีลักษณะเป็นเกลียว

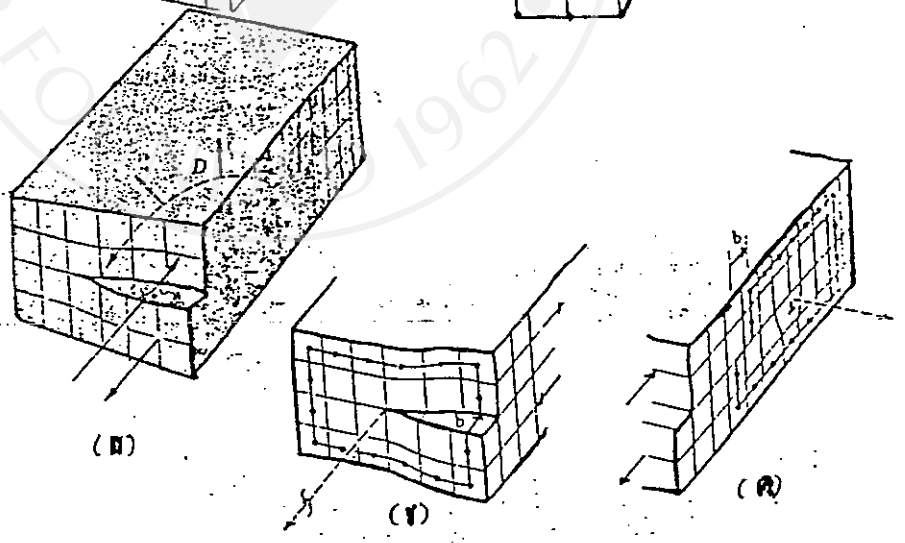
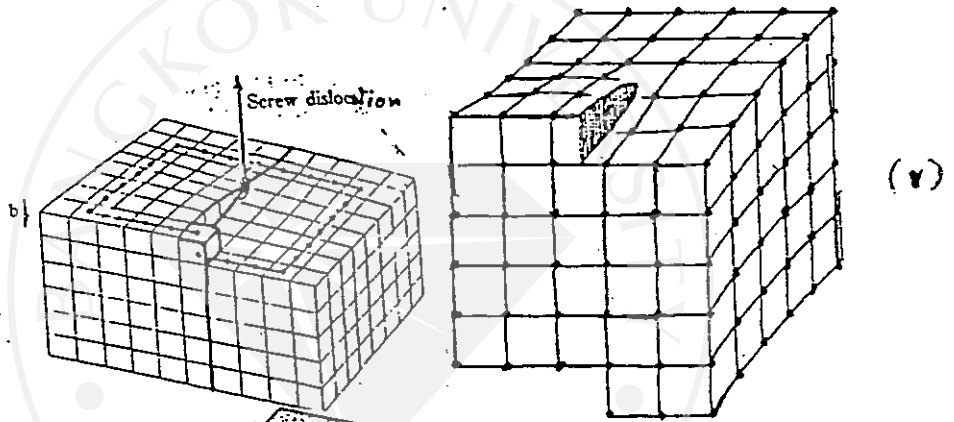
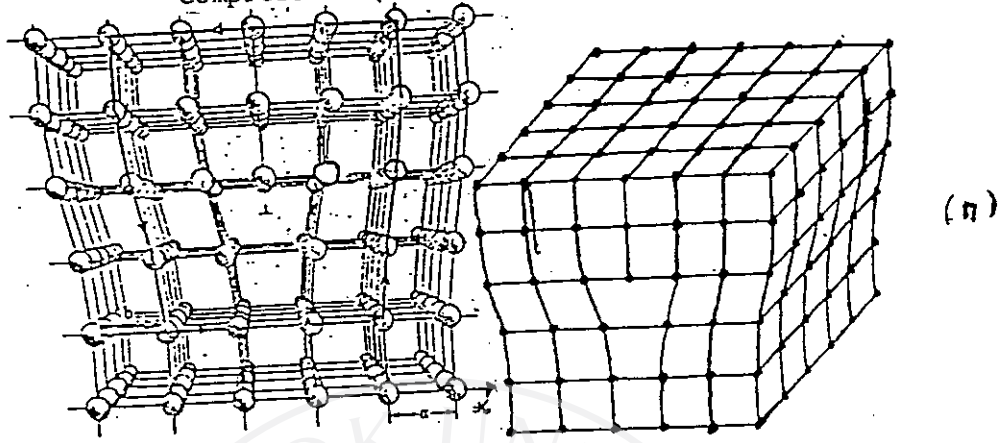
รอบแกนใดแกนหนึ่ง ดังรูปที่ 3.8ข และ slip vector จะมีทิศทางขนานกับทิศทางของ shear stress ที่เกิดขึ้นกับอะตอมที่อยู่ติดกัน ด้วยเหตุนี้เมื่อเกิด screw dislocation จะต้องมิตพลังงานเพิ่มขึ้น

ความไม่สมบูรณ์ของผลึกแบบ dislocation ทั้งสองกรณีจะเกิดขึ้นในระหว่างการเกิดเป็นผลึกโดยที่ edge dislocation จะเกิดขึ้นเมื่อมีการเกิด mismatch ของการ orientation ของอะตอมที่อยู่ติดกันเพียงเล็กน้อย จึงทำให้มีแถวของอะตอมเพิ่มขึ้นหรือหายไปขณะที่สารเริ่มเกิดเป็นผลึก ดังแสดงในรูปที่ 3.8ก

screw dislocation จะเกิดขึ้นเมื่อมีการเกิดจำนวนอะตอมเพิ่มขึ้นขณะที่สารเริ่มเกิดเป็นผลึกทำให้บริเวณดังกล่าวของหน่วยเซลล์จะเพิ่มขึ้นเป็น "step" รอบแกนใดแกนหนึ่ง



รูปที่ 3.7 แสดงพลังงานที่เกิดจากการเกิด dislocation แบบ compression (บริเวณมืด) และแบบ tension (บริเวณสว่าง)



รูปที่ 3.8 แสดงการเกิด dislocation ที่เกิดจากแรงเฉือน (shear)

- (ก) แนวการเกิด dislocation ; D
- (ข) แนวการเกิด screw dislocation ซึ่งมิติศทางขนานกับทิศทางของแรงเฉือน
- (ค) แนวการเกิด edge dislocation ซึ่งมิติศทางตั้งฉากกับทิศทางของแรงเฉือน (L)

ดังนั้นแรงเฉือนจึงเป็นสาเหตุของการเกิดทั้ง edge dislocation และ screw dislocation ซึ่ง dislocation ทั้งสองกรณีจะเป็น dislocation ที่มีค่า slip vector เท่ากัน และสามารถเรียกเป็น dislocation แบบใดแบบหนึ่งได้ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับกรอบอ้างอิงของการพิจารณา

Line Defects หรือ Dislocations เป็นความไม่สมบูรณ์ของผลึกที่เกิดขึ้นเส้นหรือเป็นแนวลวดภายในผลึก ได้แก่ edge dislocation, screw dislocation เป็นต้น

ความไม่สมบูรณ์ทั้งสองประเภทนี้เป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้ผลึกเกิดเปลี่ยนรูป (plastically deformed) ได้ อันเนื่องมาจากเกิดแรงเฉือน (shear stresses) เมื่อถูกแรงเค้น (stress) กระทำ

$$\text{Stress (S)} = \frac{\text{แรงต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่}}{\text{พื้นที่}} = \frac{F}{a}$$

Strain ( $\epsilon$ ) = อัตราส่วนระหว่างความยาวของคานที่เปลี่ยนไป  
เมื่อถูก stress กระทำต่อความยาวที่พิจารณาเริ่มต้น

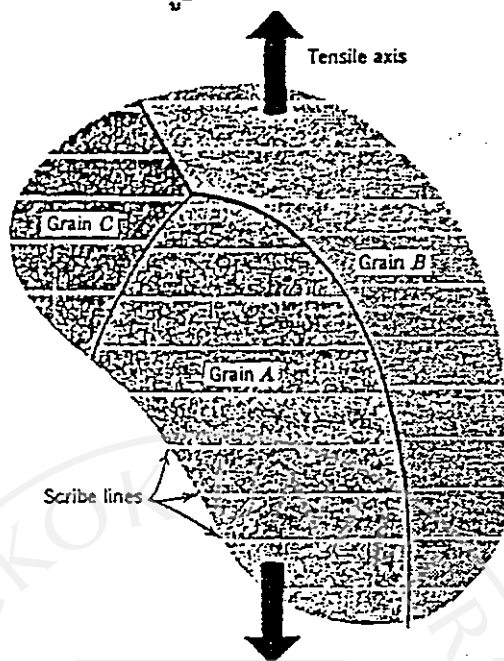
$$= \frac{\Delta l}{l}$$

Strength = แรงต้านทาน mechanical stresses เป็นค่าเท่ากับค่า stress ที่เริ่มทำให้ผลึกเริ่มเกิดการเปลี่ยนรูปไป ซึ่ง line defects เหล่านี้จะทำให้เกิด strength มากขึ้นภายในผลึก

### 3.6.4 ความไม่สมบูรณ์ของผลึกในสองมิติ

คือความไม่สมบูรณ์บนพื้นผิว (surface imperfection) ความไม่สมบูรณ์บนพื้นผิวของโครงสร้างผลึกตามธรรมชาติ เกิดขึ้นเนื่องจากอะตอมมีการจัดเรียงตัวเปลี่ยนจากรูปแบบหนึ่งไปสู่อีกรูปแบบหนึ่งโดยผ่านเส้นขอบเขต (boundary) แต่ใน 3 มิติ พวกเส้นขอบเขตก็แบ่งรูปแบบการจัดเรียงตัวของอะตอมจากรูปแบบหนึ่งไปสู่อีกรูปแบบหนึ่งในผลึกก้อนเดียวกัน จะถูกเรียกว่า "เกรนบาวด์นารี (grain boundary)" ดังรูปที่ 3.4 ซึ่งเป็นภาพแสดงภาพใน 2 มิติของความไม่สมบูรณ์บนพื้นผิว พร้อมทั้งแสดง เกรนบาวด์นารี กับความไม่สมบูรณ์ของผลึกอื่น ๆ

Grain Boundaries คือขอบเขตของบริเวณที่ประกอบด้วยอะตอมที่มีการ orientation  
แตกต่างจากอะตอมที่อยู่ในบริเวณข้างเคียง ดังรูปที่ 3-9



รูปที่ 3-9 ภาพแสดงความไม่สมบูรณ์ของผิวหน้าผลึก ที่แสดงให้เห็น  
เกรนบาวด์นารี และทิศทางการเลื่อนไปของเกรนบาวด์นารี

การ mismatch กันของการ orientation ของอะตอมของเกรนที่อยู่ติดกันทำให้เกิดการจลน์ของอะตอมที่บริเวณขอบมีการอัดแน่นกันน้อยลง อะตอมที่อยู่บริเวณขอบของเกรนจึงมีพลังงานสูงกว่าอะตอมที่อยู่ภายในเกรน บริเวณที่ขอบของเกรนจึงเกิดเป็น nucleation ของ polymorphic phase ด้วย การที่อะตอมที่บริเวณขอบมีการอัดแน่นน้อยลงนั้นเกิดจากผลการคืบไหวของอะตอม (atomic diffusion) และการเกิดการ mismatch ระหว่างเกรนที่อยู่ติดกันนั้นจะมีผลทำให้เกิด dislocation movements หรือทำให้เกิด plastic strain ขึ้นบนวัสดุ ที่อุณหภูมิห้อง ขอบของเกรนที่มีการเลื่อน (slip) เกิดขึ้น ดังนั้นจึงมักสังเกตเห็น fine-grained ได้ชัดเจนและเตนกว่า coarse-grained. แต่ที่อุณหภูมิต่ำขอบของเกรนจะเกิดขึ้นจากการเกิด dislocation ดังนั้นจึงมักสังเกตเห็น coarse-grained ได้เด่นชัดกว่า fine-grained

## Grain Boundary area and Grain Size

## Grain Boundary area

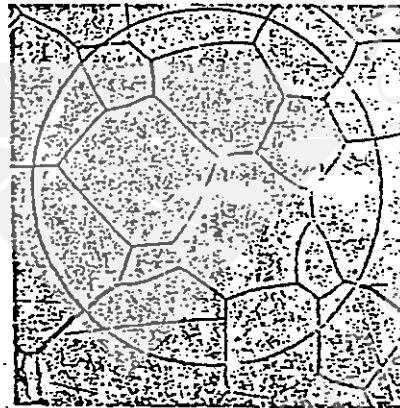
$S_V$  = the amount of grain-boundary surface per unit volume ซึ่งสามารถประมาณค่าพจน์ที่นี้ได้โดยการลากเส้นอย่างสุ่มลงในบริเวณเล็ก ๆ ที่มองจากกล้องจุลทรรศน์ เส้นนี้จะตัดขอบของเกรนที่เป็น fine-grained มากกว่าที่เป็น coarse-grained

ดังรูปที่ 3.10

จะทำให้ได้ว่า

$$S_V = 2P_L \quad (3.7)$$

เมื่อ  $P_L$  = the number of points of intersections per unit length between the line and the boundaries



รูปที่ 3.10 แสดง grain-boundary area ที่คำนวณได้จากภาพขยายขนาด  $\times 250$ , ความยาวของเส้นรอบวงเท่ากับ  $\pi(50 \text{ mm})/250$  หรือ  $0.63 \text{ mm}$  ( $0.025$  นิ้ว), จุดตัดขอบของเกรนเท่ากับ 11 จุด ดังนั้น grain-boundary area per unit volume เท่ากับ 2

( $11/0.63 \text{ mm}$ ) หรือ  $35 \text{ mm}^2/\text{mm}^3$   
 ตัวอย่าง ตามรูปที่ 3.10 นั้น ความยาวของเส้นรอบวง =  $50 \text{ mm}$  และมีจุดตัดขอบของเกรนเท่ากับ 11 จุด และเนื่องจากขนาดกำลังขยายของกล้อง =  $\times 250$ , ความยาวของเส้นรอบวงบนโลหะโมลิบดีนัมจริง ๆ จะเท่ากับ  $(50\pi/250) = 0.63 \text{ mm}$

และค่า  $P_L = 11/0.63 \text{ mm}$

จาก (4.4),  $S_V = 35 \text{ mm}^2/\text{mm}^3$

Ans



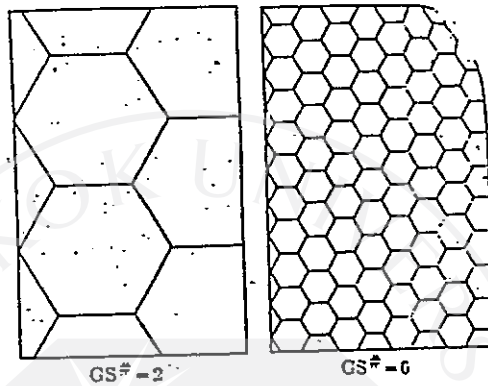
Grain Size สามารถหาได้จากสูตรของ American Society for Testing and Materials (ASTM)

$$N(0.0645 \text{ mm}^2) = 2^{n-1} \quad (3.8)$$

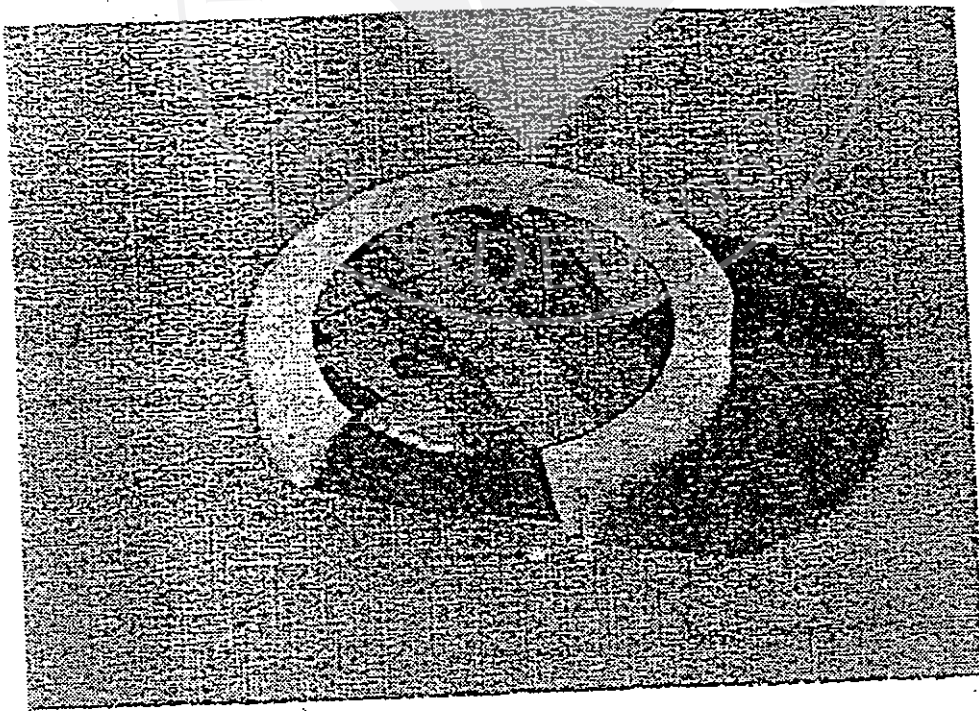
ในที่นี้จะใช้ index = 2 เป็นเลขฐาน

$N$  = the number of grains ที่สังเกตพบบริเวณหนึ่งซึ่งมีพื้นที่ =  $0.0645 \text{ mm}^2$  ซึ่งหาจากพื้นที่ขนาด 1 นิ้ว x (กำลังขยาย 100)

$n$  = the grain-size number (G.S #) ดังแสดงในรูปที่ 3.11



รูปที่ 3.11 แสดง grain-size number (ASTM) ที่กำลังขยาย x 100

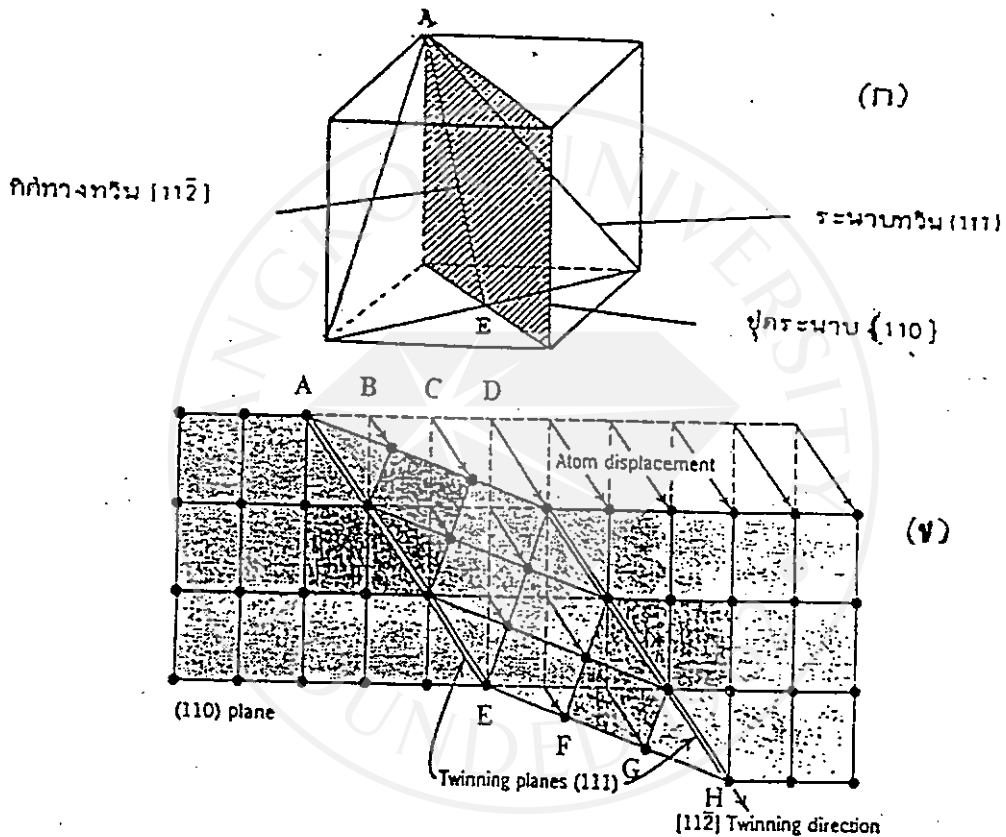


รูปที่ 3.11 แสดงความไม่สมบูรณ์ของผลึกที่มีรอยแตก (cracks) มีช่องว่าง (voids) และทวิน (twins) ของผลึก  $\text{CuInSe}_2$  ที่เตรียมโดยวิธีลดอุณหภูมิ [17]



## Twin และ Twin Plane

จากความไม่สมบูรณ์ของผลึกที่ผิวจึงเกิดมีระนาบที่แบ่งการเรียงตัวของอะตอมในผลึกเป็น 2 บริเวณ โดยมีสมมาตรแบบกระจก ทั้งนี้เนื่องจากอะตอมที่อยู่ระหว่างระนาบนั้นมีทิศทาง orientation ตรงกันข้าม ลักษณะนี้จึงทำให้ผลึกมีลักษณะเป็น "ทวิน (twin)" และระนาบที่แบ่งการเรียงตัวของอะตอมเหล่านี้ ในผลึกจะเรียกว่า "ระนาบทวิน (twin plane)" ดังรูปที่ 3.19 ก.



- รูปที่ 3.19 ก. แสดงระนาบทวิน และทิศทางของทวินในเฟสเซ็นเตอร์ คิวบิก แลททิซ  
 ข. แสดงขบวนการเกิดการเกิดทวินในระนาบ (110) ในเฟสเซ็นเตอร์ คิวบิก แลททิซ

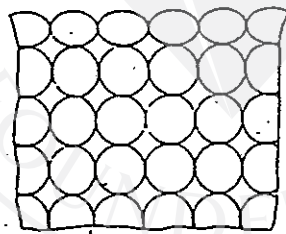
ในขบวนการเกิดทวิน ในระนาบ (110) ซึ่งในที่นี้ให้เป็นระนาบของกระดาษ โดยจุดแลททิซบนระนาบ (111) ในบริเวณทวินมีการเคลื่อนในลักษณะที่มีแรงเฉือน (shear) มากกระทำในทิศทาง [112] แล้วอะตอมตัวแรกจาก B ถึง F มีการเคลื่อนที่  $1/3$  ของระยะทางระหว่างอะตอมในแนวตั้งและแนวนอน อะตอมตัวที่ 2 จาก C ถึง G มีการเคลื่อนที่  $2/3$  ของระยะทางระหว่างอะตอมในแนวตั้ง และแนวนอน อะตอมตัวที่ 3 จาก D ถึง H มีการเคลื่อนที่เต็มหนึ่งหน่วยของค่าคงที่ โครงสร้างผลึกทั้งแนวตั้งและแนวนอนพอดี ถ้ามองในเนื้อของสารทรงบริเวทที่เป็นทวิน จะเห็นเป็นแถบ ซึ่งเกิดจากการมีการเรียงตัวของอะตอมผิดจากบริเวณที่ล้อมรอบอยู่ ดังรูปที่ 3.19 ข.

External Surfaces or Internal Boundaries and Interface

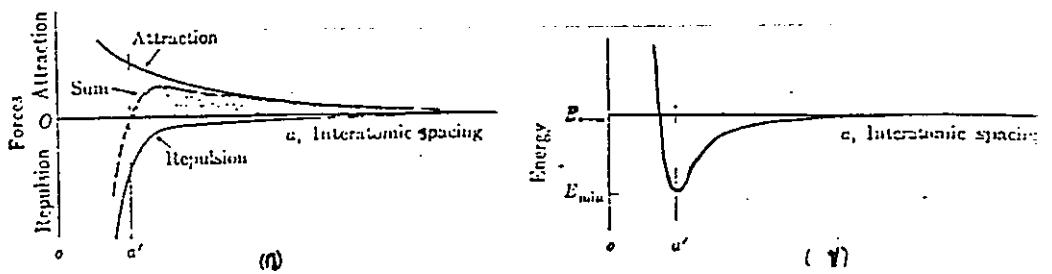
Imperfections

เป็นความไม่สมบูรณ์ของผลึกใน 2 มิติที่เกิดขึ้นบริเวณผิวหน้าของผลึก (external surfaces) หรือบริเวณรอยต่อระหว่างผิวทั้งสอง (internal boundaries) ได้แก่ macro-crack, micro-crack, grains, grains boundaries, twin, twin planes, interface state เป็นต้น

Surface Defects เป็นความไม่สมบูรณ์ของผลึกในสองมิติที่บริเวณขอบผิวนอกของผลึก พิจารณาที่ surface จะพบว่าโดยทั่วไปอะตอมที่อยู่บริเวณ surface จะมีลักษณะไม่เต็มลูกเมื่อเทียบกับอะตอมต่าง ๆ ที่อยู่ภายในผลึก และอะตอมที่อยู่บริเวณ surface จะมีอะตอมที่เป็น nearest neighbors เพียงหนึ่งอะตอมเท่านั้น ดังรูปที่ 3-14 ด้วยเหตุนี้อะตอมที่บริเวณ surface จึงมีพลังงานสูงกว่าอะตอมต่าง ๆ ที่อยู่ภายใน และมีความแข็งแรงของการสร้างพันธะน้อยกว่าอะตอมต่าง ๆ ที่อยู่ภายใน ซึ่งมีค่าสัดส่วนของพลังงานอะตอมที่ระยะทางต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 3-15 ถ้ามีการเพิ่มจำนวนอะตอมโดยการเคลื่อนอะตอมลงบน surface ค่าพลังงานของอะตอมที่ผิวหน้าจะมีค่าผลรวมของค่าพลังงานของอะตอมทั้งสองชั้นนี้



รูปที่ 3-14 แสดงอะตอมที่บริเวณ surface



รูปที่ 3-15 แสดงค่าสัดส่วนของค่าพลังงานอะตอมที่ระยะทางต่าง ๆ

- (a) ที่ระยะห่างระหว่างอะตอมที่ทำให้เกิดความสมดุลของแรงดึงดูดและแรงผลักระหว่างอะตอม (ที่ระยะ  $0 - a'$ )
- (v) ที่ระยะห่างระหว่างอะตอมที่ทำให้ค่าพลังงานศักย์มีค่าต่ำสุด (ที่ระยะ  $< 0 - a'$ )

พิจารณาให้  $F_C = \text{coulomb force} =$  เมื่อมีประจุสองประจุมีค่า  $z_1q$   
และ  $z_2q$  วางอยู่ใกล้กันที่ระยะทาง  $a_{1-2}$  แล้วจะได้ว่า

$$F_C = \frac{-k_0(z_1q)(z_2q)}{a_{1-2}^2} \quad (3.8)$$

เมื่อ  $z =$  ค่าตัวเลขอิเล็กตรอน (+ หรือ -)

$$q = 1.6 \times 10^{-19} \text{ coulomb}$$

$k_0 =$  ค่าคงที่ที่สัมพันธ์หน่วยของไอออนที่พิจารณาใน S, I unit

$$\text{ค่า } k_0 = 9 \times 10^9 \text{ V.m/C}$$

$$= \frac{1}{4} \pi \epsilon_0$$

พิจารณาให้  $F_R$  เป็น repulsive force จะได้ว่า

$$F_R = \frac{-b_n}{a_{1-2}^{n+1}} \quad (3.9)$$

$b$  และ  $n =$  ค่าคงที่โดยที่  $n = 9$  (ในของแข็ง)

$$F_C \propto a^{-2}$$

$$F_R \propto a^{-10}$$

ดังนั้นจะพบว่าเมื่อระยะทางระหว่างอะตอมมากขึ้น แรงดึงดูดระหว่างอะตอม  
จะเกินกว่าแรงผลักระหว่างอะตอมและเมื่อระยะทางระหว่างอะตอมน้อยลง แรงผลักระหว่างอะตอมจะเกินกว่าแรงดึงดูดระหว่างอะตอม และที่ระยะทางระหว่างอะตอมที่ทำให้เกิดความสมดุลของแรงคือระยะ  $o - a'$  จะได้ว่า  $F_C + F_R = 0$

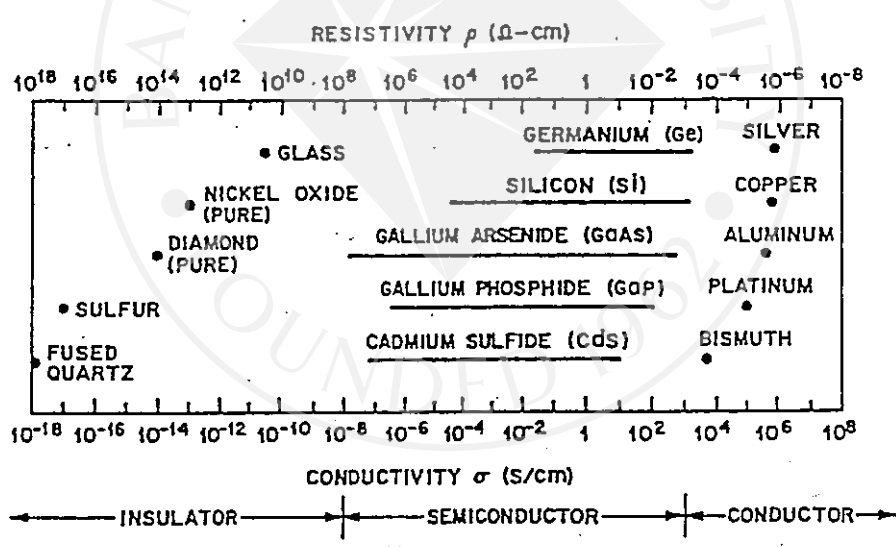
บทที่ 4

สมบัติเชิงไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ

ที่อุณหภูมิต่ำมาก ๆ ผลึกสารกึ่งตัวนำจะประพฤติตัวเป็นฉนวน เพราะว่าแถบพลังงาน มีลักษณะที่ว่างเปล่า (band gap) ไม่มีอิเล็กตรอนประจุอยู่เต็ม แถบนำว่างเปล่า ดังนั้นจึงไม่มีอิเล็กตรอนอิสระ สำหรับนำกระแสไฟฟ้า ตามทฤษฎีพันธะ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นพลังงานเนื่องจากความร้อนที่ผลึกได้รับ จะทำให้พันธะโควาเลนต์บางพันธะของอะตอมแยกออก อิเล็กตรอนที่อยู่ร่วมในพันธะจะหลุดออกมา เป็นอิเล็กตรอนอิสระเคลื่อนที่ไปได้ทั่วผลึก การขาดอิเล็กตรอนไปของพันธะโควาเลนต์จะทำให้เกิด มีที่ว่างขึ้น ซึ่งเราเรียกว่า โฮล (hole) อะตอมเหล่านี้จะมีสถานะทางไฟฟ้าเป็นประจุบวก และจะพยายาม ดึงอิเล็กตรอนจากพันธะใกล้เคียงมาเติมลงในที่ว่างที่เกิดขึ้น ดังนั้นตำแหน่งที่ว่างนี้จึงเปรียบเสมือน ประจุบวก เราจึงเห็นได้ว่า โฮล ไม่ใช่ประจุบวก แต่เป็นช่องว่างที่ประพฤติตัวคล้ายประจุบวก โฮลจะพยายามรวมกับอิเล็กตรอน เพื่อให้อะตอมเป็นกลาง การรวมกันนี้เรียกว่า "เกิดรีคอมไบเนชัน (recombination)"

ทฤษฎีแถบพลังงานของอิเล็กตรอนมีความสำคัญต่อความเข้าใจสมบัติของสารสำหรับ สารกึ่งตัวนำ โครงสร้างแถบพลังงาน มีลักษณะพิเศษแตกต่างจากสารชนิดอื่นคือ ที่อุณหภูมิสูงขึ้น อิเล็กตรอนในแถบนำหรือจำนวน โฮล ในแถบวาเลนซ์ จะมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากอิเล็กตรอน ในแถบวาเลนซ์และ/หรือจากผู้ให้ (donor) ในระดับพลังงานผู้ให้ที่เกิดจากความไม่สมบูรณ์ของผลึก ถูกกระตุ้นด้วยพลังงานความร้อนย้ายสถานะลงพลังงาน ไปยังแถบนำแล้วทิ้งที่ว่างไว้ในแถบพลังงานเดิม ที่ว่างดังกล่าวนี้คือ โฮลนั่นเอง โอกาสที่อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นด้วยพลังงานความร้อนแล้วย้ายสถานะ พลังงานจะเป็นไปตามฟังก์ชันการแจกของ เฟอร์มี-ไดแรค (Fermi-Dirac distribution function) โดยทั่วไป การนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำขึ้นกับจำนวนของพาหะอิสระเป็นสำคัญ เนื่องจากกระแสไฟฟ้าที่ไหล เกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน และ/หรือ โฮลอิสระที่อยู่ใน ตัวนำนั้น ซึ่งกระแสไฟฟ้านี้มีอยู่สองแบบคือ กระแสที่เกิดจากการไหล (drift current) และ กระแสที่เกิดจากการแพร่กระจาย (diffusion current) เป็นต้น กระแสที่เกิดจากการไหล เป็นกระแสที่ไหลในสารกึ่งตัวนำเนื่องจากสนามไฟฟ้าที่ให้กับสารกึ่งตัวนำ จะบังคับให้อิเล็กตรอน เคลื่อนที่ไปทางเดียวกัน และเช่นเดียวกัน โฮลจะเคลื่อนที่ในทิศตรงข้ามกับอิเล็กตรอน ค่ากระแสไฟฟ้าสุทธิจะเป็นผลรวมของกระแสอิเล็กตรอนกับกระแสโฮล ส่วนกระแสที่เกิดจาก การแพร่กระจาย เกิดจากพาหะอิสระในสารกึ่งตัวนำได้รับพลังงานความร้อน พลังงานที่เพิ่มขึ้น ทำให้พาหะอิสระเคลื่อนที่แพร่กระจายออก กระแสที่เกิดจากการแพร่กระจายนี้สามารถตรวจวัดได้โดย วิธีวัดความร้อน (hot-probe experiment) ดังนั้นสภาพนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำจึงเพิ่มขึ้น ตามอุณหภูมิ

เป็นที่ทราบกันดีแล้วว่าที่อุณหภูมิห้องสสารโดยทั่วไปจะมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า ( $\rho$ ) อยู่ในช่วง  $10^{-8} - 10^{12} \Omega\text{-cm}$  จากสมบัติดังกล่าวจึงสามารถจำแนกประเภทของสสารเรียงลำดับตามค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจากน้อยไปหามากได้ดังนี้คือ โลหะ กึ่งโลหะ สารกึ่งตัวนำ และฉนวน เฉพาะสารกึ่งตัวนำจะมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าอยู่ในช่วง  $10^{-3} - 10^0 \Omega\text{-cm}$  หรืออาจจำแนกได้ตามค่าสภาพนำไฟฟ้าก็ได้ ของแข็งทั่วไปมีค่าการนำไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงในช่วงกว้างคือ ตั้งแต่  $2 \times 10^{-17} \text{ s/m}$  สำหรับแก้วควอทซ์ ซึ่งเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดีจนถึง  $6 \times 10^7 \text{ s/m}$  สำหรับโลหะเงินซึ่งเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี ส่วนสสารที่มีค่าการนำไฟฟ้าอยู่ระหว่างค่าเหล่านี้ เรียกว่า "สารกึ่งตัวนำ (semiconductor)" ดังแสดงในรูปที่ 4.1 [41]



รูปที่ 4.1 แสดงค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า ที่แตกต่างกันของสารตัวนำ สารกึ่งตัวนำ และฉนวน

นอกจากนี้สารกึ่งตัวนำมีสมบัติแตกต่างจากสารประเภทอื่นคือ

1. มีสัมประสิทธิ์การเปลี่ยนความต้านทานตามอุณหภูมิเป็นลบ (negative temperature coefficient of resistances) กล่าวคือ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นความต้านทานจะต่ำลง
2. มีสมบัติเกี่ยวกับการเปลี่ยนกระแสไฟฟ้าสลับให้เป็นกระแสไฟตรง (rectifying effects)
3. สามารถตอบสนองต่อแสง กล่าวคือ เมื่อมีแสงตกกระทบสารกึ่งตัวนำ จะมีแรงเคลื่อนไฟฟ้า (photovoltage) เกิดขึ้นและความต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงได้
4. ให้อำนาจทางไฟฟ้าเนื่องจากความร้อนมีค่าสูง (high thermoelectric power)
5. สามารถโด๊ปได้ทำให้ความต้านทานเปลี่ยนไป
6. จะคงรักษาโครงสร้างผลึกเป็นแบบพันธะสี่หน้า (tetrahedral bond) แม้อัตลักษณ์ของหนึ่งหน่วยเซลล์ของผลึกจะแตกต่างกันไปก็ตาม

พาหะข้างมากและพาหะข้างน้อย ตามปกติในสารกึ่งตัวนำจำนวนโฮลและอิเล็กตรอนที่เกิดจากพลังงานความร้อนจะมีจำนวนน้อยเกินกว่าที่จะนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างจริงจัง วิธีการทำให้จำนวนอิเล็กตรอนอิสระและโฮลเพิ่มขึ้นอย่างมากเรียกว่า "การโด๊ป (doping)"

การโด๊ป หมายถึง การเติมอะตอมของสารอสุทธิ [(impurity) ลงในผลึกสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ (intrinsic semiconductor) สารกึ่งตัวนำ

ที่ถูกโด๊ป แล้วเรียกว่า สารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์ (extrinsic semiconductor)

ลักษณะการ โด๊ป แบ่งเป็น 3 แบบคือ

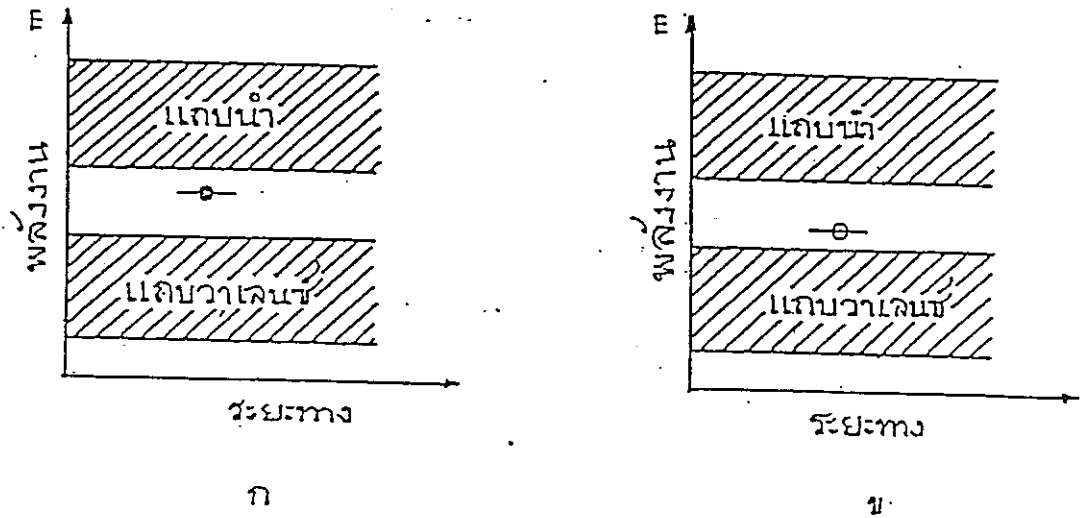
1. การโด๊ประดับต่ำ (light doping) เป็นการโด๊ปที่ใช้สารอสุทธิเพียงเล็กน้อย
2. การโด๊ประดับกลาง (intermediate doping) เป็นการโด๊ปที่ใช้สารอสุทธิระดับปานกลาง
3. การโด๊ประดับสูง (heavy doping) เป็นการโด๊ปที่ใช้สารอสุทธิจำนวนมาก

สารอสุทธิที่เติมเข้าไปในผลึกสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ จะเข้าไปแทรกหรือแทนที่ตำแหน่งของอะตอมของโครงผลึก (lattice) อย่างไม่เป็นระเบียบหรือแบบสุ่ม ความเป็นคาบหรือความเป็นระเบียบของผลึกจะถูกทำลายหรือหายไป อะตอมของสารอสุทธิที่ใส่เข้าไปจะทำให้เกิดระดับสารอสุทธิ (impurity level) ขึ้นภายในแถบพลังงานต้องห้าม (forbidden gap)

การเติมสารอสุทธิทำให้เกิดสารกึ่งตัวนำ 2 ชนิด คือ

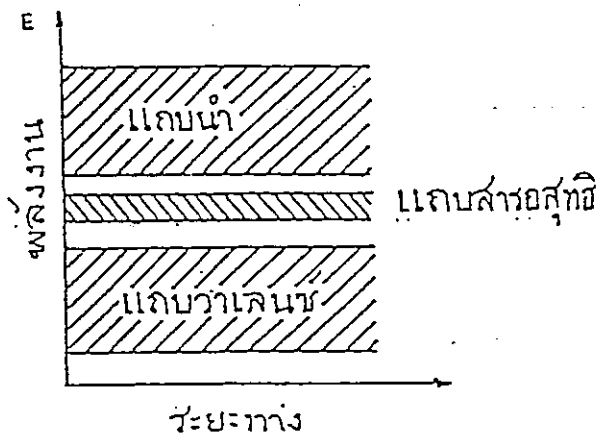
1. สารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) ถ้าสารอสุทธิเป็นชนิดผู้รับ (acceptor impurity) เช่นเติมธาตุกลุ่ม III ลงในสารกึ่งตัวนำ Si (กลุ่ม IV) เป็นต้น เราจะเรียกธาตุกลุ่ม III ที่เติมลงไปว่า "ผู้รับ (acceptor)" ซึ่งจะมีระดับพลังงาน ดังรูป 4. 2 ข. ในสารกึ่งตัวนำชนิดนี้จะมีโฮล เป็นพาหะข้างมาก (majority carriers) และมีอิเล็กตรอนเป็นพาหะข้างน้อย (minority carriers)

2. สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type) ถ้าสารอสุทธิเป็นผู้ให้ (donor impurity) เช่น เติม ธาตุกลุ่ม V ลงในสารกึ่งตัวนำ Si (กลุ่ม IV) เป็นต้น เราจะเรียกธาตุกลุ่ม V ที่เติมลงไปว่า "ผู้ให้ (donor)" ซึ่งจะมีระดับพลังงาน ดังรูป 4. 2 ก. ในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นนี้จะมีอิเล็กตรอนเป็นพาหะข้างมาก และโฮลเป็นพาหะข้างน้อย



- รูปที่ 4.2 ก. แสดงระดับพลังงานของสารอสุติแบบเอ็น ระดับพลังงานดังกล่าวจะอยู่ต่ำกว่าแถบนำ
- ข. แสดงระดับพลังงานของสารอสุติแบบพี ซึ่งมีระดับพลังงานเหนือแถบวาเลนซ์

ที่กล่าวมาแล้วเป็นกรณีที่มีการโด๊ปน้อย ๆ ถ้ามีการโด๊ปมากขึ้น สารอสุติเหล่านี้เริ่มมีผลกระทบต่อกัน ทำให้ระดับพลังงานของสารอสุติขยายกว้างออกไป กลายเป็นแถบสารอสุติ (impurity band) ดังรูปที่ 4.3

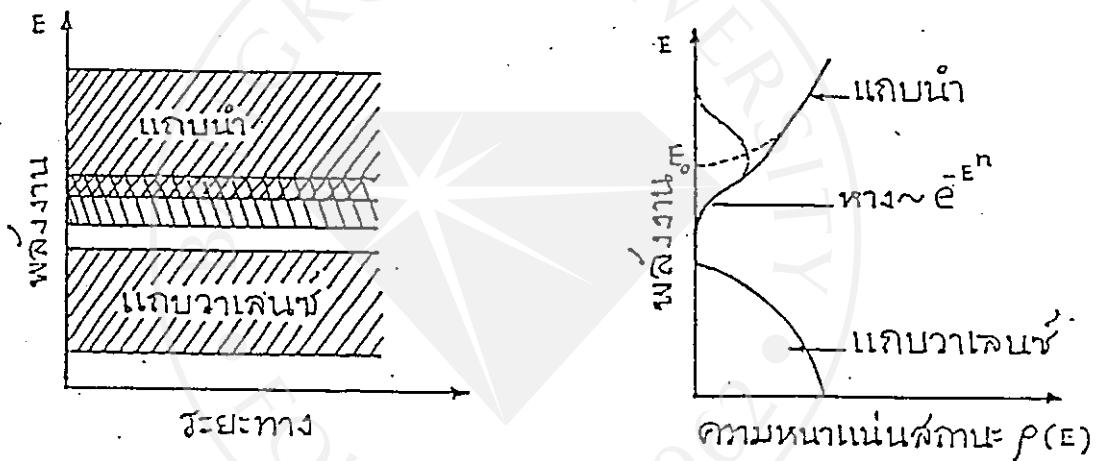


- รูปที่ 4.3 แสดงการปรากฏแถบสารอสุติแทรกอยู่ระหว่างแถบนำและแถบวาเลนซ์



ถ้าเพิ่มการโด๊ปต่อไปอีก เป็นกรณีสารกึ่งตัวนำถูกโด๊ปอย่างหนัก (heavy dope) แถบสารอสุทธิจะกว้างขึ้นอีก และจะเลื่อนเข้าใกล้แถบนำหรือ แถบวาเลนซ์ทั้งนี้จะขึ้นอยู่กับชนิดของสารอสุทธิ

ในกรณีนี้จะพิจารณาเฉพาะแถบสารอสุทธิที่เกิดจากสารอสุทธิแบบเอ็น จะพบว่าศูนย์กลางของแถบสารอสุทธิจะเริ่มเคลื่อนเข้าไปในแถบนำ ทั้งนี้เนื่องจาก แถบสารอสุทธิมีความกว้างมากขึ้น ดังนั้น แถบสารอสุทธิที่อยู่นอกแถบนำจึงมีลักษณะ คล้ายหาง (tail) ดังรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4. ก. แสดงแถบสารอสุทธิเคลื่อนทับแถบนำ

ข. แสดงการเกิดหางขึ้นที่แถบนำ

การเติมสารอสุทธิทั้งสองชนิดนี้ นอกจากจะเป็นวิธีการลดสภาพต้านทานไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำให้น้อยลงแล้ว ยังเป็นการสร้างชนิดของสภานำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำให้เป็นไปตามที่ต้องการอีกด้วย จึงเป็นแนวทางสำคัญต่อการพัฒนาอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่อไป

## 4.1 สภาพนำไฟฟ้าและสภาพเคลื่อนได้ [42, 43]

จากกฎของโอห์ม (Ohm's law) กระแสไฟฟ้า  $I$  ที่ไหลในเส้นลวดจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความต่างศักย์ที่ตกคร่อมความต้านทานซึ่งเขียนได้ดังสมการ

$$V = IR \quad (4.1)$$

เมื่อ  $R$  คือค่าความต้านทานของเส้นลวด ซึ่งขึ้นกับลักษณะรูปทรงของเส้นลวด เพื่อตัดการนิยามว่า ค่าความต้านทานของเส้นลวดขึ้นกับลักษณะรูปทรงของเส้นลวดทั้ง จึงนิยามปริมาณหนึ่งที่ใช้แทนสมบัติของเส้นลวดนี้ขึ้นมาว่าเป็นค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (resistivity;  $\rho$ ) โดยมีนิยามว่า ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจะเป็นอัตราส่วนของค่าสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปในโลหะต่อค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าตามสมการ

$$\rho = \frac{E}{J} \quad (4.2)$$

โดยทั่วไป เรานิยามค่าสภาพนำไฟฟ้าเนื่องจากอิเล็กตรอนและโฮลว่าเป็นส่วนกลับของค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า ดังสมการ

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (4.3)$$

เมื่อ  $\sigma$  คือสภาพนำไฟฟ้า เนื่องจากอิเล็กตรอนหรือโฮล

จากสมการ (4.2) และ (4.3) จะเขียนอีกแบบหนึ่งได้เป็น

$$\sigma = \frac{J}{E} \quad (4.4)$$

แต่สภาพนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ ก็ยังไม่สามารถวัดอัตราการชนกันของพาหะ (collision rate) ได้ถูกต้องนัก เนื่องจากอัตราการชนกันของพาหะขึ้นกับค่าอุณหภูมิ ดังนั้นจึงนิยามสภาพเคลื่อนได้ (mobility;  $\mu$ ) ของพาหะว่าเป็นอัตราส่วนของความเร็วลอยเลื่อน (drift velocity;  $v$ ) ของอิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบนำตอบสนองต่อค่าสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไป แล้วเกิดการเคลื่อนที่กลายเป็นกระแสไฟฟ้าต่อค่าสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไป ซึ่งเขียนได้ดังสมการ

$$\mu = \frac{v}{E}$$

(4.5)

เมื่อ  $E$  คือค่าสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไป  
ถ้าพาหะมีความหนาแน่นเท่ากับ  $n$ , มีประจุเท่ากับ  $e$  แล้วค่าความหนาแน่นของ  
กระแสไฟฟ้า (current density) จะมีค่าเป็น

$$J = nev$$

(4.6)

ดังนั้นค่าสภาพนำไฟฟ้าจะมีความสัมพันธ์กับสภาพเคลื่อนที่ได้ตามสมการ

$$\sigma = ne\mu$$

(4.7)

สภาพนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำเนื่องจากอิเล็กตรอนในแถบนำคือ

$$\sigma = ne\mu_e$$

(4.8)

เมื่อ  $\mu_e = \frac{v}{E}$  คือสภาพเคลื่อนที่ได้ของอิเล็กตรอน

สภาพนำไฟฟ้าเนื่องจากโฮลในแถบวาเลนซ์คือ

$$\sigma = pe\mu_h$$

(4.9)

เมื่อ  $\mu_h$  คือสภาพเคลื่อนที่ได้ของโฮล

เพราะฉะนั้นสภาพนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ เนื่องจากอิเล็กตรอนและโฮลคือ

$$\sigma = ne\mu_e + pe\mu_h$$

(4.10)

สำหรับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น พาหะข้างมากจะเป็นอิเล็กตรอนในแถบนำ ดังนั้น  
สภาพนำไฟฟ้าโดยประมาณคือ

$$\sigma \approx ne\mu_e$$

(4.11)

ทำนองเดียวกัน สำหรับสารกึ่งตัวนำชนิดพีพาหะข้างมากจะเป็นโฮลในแถบวาเลนซ์  
ดังนั้นสภาพนำไฟฟ้าโดยประมาณคือ

$$\sigma \approx pe\mu_h$$

(4.12)

#### 4.2) การตรวจสอบชนิดการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำโดยวิธีขั้วความร้อน

(hot-probe method)

การหาชนิดการนำไฟฟ้า (conductivity type) ของสารกึ่งตัวนำ สามารถทำได้หลายวิธี เช่น วิธีขั้วความร้อน (thermal emf or hot/thermoelectric probe or Seebeck voltage) และวิธีของฮอลล์ (Hall effects) เป็นต้น สำหรับการวิจัยนี้จะใช้วิธีขั้วความร้อน ซึ่งสามารถตรวจสอบสมบัติการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำได้ทั้งที่เป็นชนิดเอ็น (n-type) หรือชนิดพี (p-type) โดยทำได้ทั้งกรณีก่อนนำมาตัดเป็นชิ้นและหลังนำมาตัดเป็นชิ้น เพื่อนำไปทดสอบสมบัติทางฟิสิกส์แบบต่างๆ โดยอาศัยการอธิบายด้วยฟังก์ชันการแจกแจงของแมกเวลล์-โบลซ์มานน์ (Maxwell-Boltzmann distribution function) ดังสมการ

$$f(E) = \exp [-(E-E_F)/KT] \quad (4.13)$$

- เมื่อ  $E_F$  คือ ระดับพลังงานเฟอร์มี (Fermi energy level)  
 $K$  คือ ค่าคงที่โบลซ์มานน์ (boltzmann constant)  
 $T$  คือ อุณหภูมิในหน่วยของสเคลวิน (K)  
 $f(E)$  คือ ฟังก์ชันการแจกแจงของแมกเวลล์-โบลซ์มานน์

เมื่อ  $(E-E_F) \gg KT$

ความหมายของสมการนี้คือ การแพร่กระจายของพาหะขึ้นกับค่าเกรเดียนต์ของค่าอุณหภูมิระหว่างสองบริเวณ กล่าวคือ กระแสที่เกิดจากการแพร่กระจาย (diffusion current) นี้เกิดจากพาหะข้างมากในสารกึ่งตัวนำ ได้รับพลังงานความร้อน จะมีพลังงานสูงขึ้น เคลื่อนที่แพร่กระจายออกไปยังบริเวณที่เย็นกว่าจึงจะมีพลังงานลดต่ำลง โดยกระแสของพาหะข้างมากที่ไหลภายในสารกึ่งตัวนำทั้งชนิดเอ็น และชนิดพีจะหาได้ดังสมการ

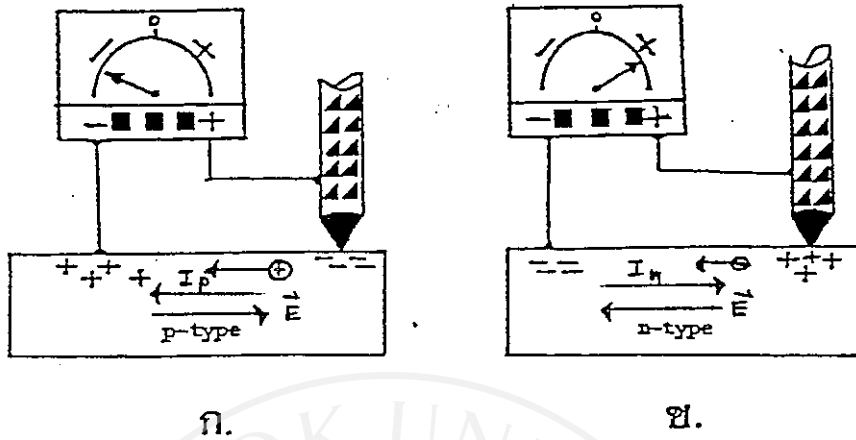
$$J_n = -q n \mu_n \mathcal{P}_n \frac{dT}{dx} \quad (\text{n-type}) \quad (4.14)$$

$$J_p = -q P \mu_p \mathcal{P}_p \frac{dT}{dx} \quad (\text{P-type}) \quad (4.15)$$

เมื่อ  $\mathcal{P}_n < 0$  และ  $\mathcal{P}_p > 0$  คือผลต่างของกำลังไฟฟ้าที่เกิดขึ้น  
(the differential thermoelectric power)

ตามปกติสภาพต้านทานไฟฟ้าของขั้วความร้อนสุทธิจะมีค่าอยู่ในช่วง  $10^{-3} - 10^3$  r-cm ดังนั้น ในกรณีสารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างแคบพลังงาน แคบ (narrow band gap Semiconductors) คือที่อุณหภูมิห้อง  $n_i > n$  หรือ  $n_i > P$  จึงจำเป็นต้องลดอุณหภูมิที่ขั้วเย็นลง แล้วทำให้ขั้วร้อนอยู่ที่อุณหภูมิห้องจึงจะวัดค่าและชนิดของการนำไฟฟ้าของสารนั้นได้

ขั้นตอนในการปฏิบัติทำได้โดย นำชิ้นผลึกหรือก้อนผลึก (bulk crystals) ที่ต้องการตรวจสอบวางลงบนแผ่นโลหะอลูมิเนียม นำขั้วลบของโวลต์มิเตอร์ต่อเข้ากับแผ่นโลหะจันทน์แรงบัตกเรียงบนชิ้นผลึก หรือก้อนผลึกโดยไม่ให้สัมผัสกับแผ่นโลหะ โยงสายไฟจากหัวแรงเข้ากับขั้วบวกของโวลต์มิเตอร์ ถ้าเข็มของโวลต์มิเตอร์ชี้ไปทางบวกสารกึ่งตัวนำนั้นจะเป็นชนิดเอ็น เนื่องจากอิเล็กตรอนซึ่งเป็นพาหะข้างมาก เมื่อได้รับพลังงานความร้อนจะแพร่กระจายไปยังขั้วลบของโวลต์มิเตอร์ ซึ่งเย็นกว่า เข็มของโวลต์มิเตอร์จึงชี้ไปทางบวก แต่ถ้าเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี เข็มของโวลต์มิเตอร์จะชี้ไปทางลบ เนื่องจากโฮลซึ่งเป็นพาหะข้างมากจะแพร่กระจายไปยังขั้วลบ ซึ่งเย็นกว่าจึงทำให้เข็มของโวลต์มิเตอร์ชี้ไปทางลบดังกล่าว ตามที่แสดงในรูปที่ 4.5 เมื่อ  $I_n$  และ  $I_p$  คือ กระแสอิเล็กตรอน และกระแสโฮล ตามลำดับ และ  $E$  คือ เส้นแรงของสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในเนื้อสารกึ่งตัวนำอันเนื่องมาจากผลของความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสอง เมื่อมีการแพร่ของพาหะเนื่องจากเกรเดียนต์ของอุณหภูมิที่เกิดขึ้น



รูปที่ 4.5 แสดงการตรวจสอบชนิดการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำโดยวิธีใช้ความร้อน

ผลการตรวจสอบชนิดการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CdS}$  และ  $\text{ZnS}$  โดยวิธีใช้ความร้อนจะแสดงอยู่ในตารางที่ 5.7 ซึ่งพบว่า การเปลี่ยนแปลงสัดส่วนธาตุไปจากสัดส่วนตามสโตยคิโอเมตริกเล็กน้อย สามารถควบคุมชนิดการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  ที่เตรียมขึ้นเองได้

## บทที่ 5

### วิธีการทดลองและผลการทดลอง

การเตรียมผลึกเอกพันธ์ของสารกึ่งตัวนำ CdS และ ZnS ที่นิยมแต่ดั้งเดิมนั้น สามารถเตรียมได้จากสภาวะหลอมเหลว (liquid phase) หรือสภาวะไอ (vapor phase) โดยขบวนการกลั่นให้ได้ผลึกที่มีความบริสุทธิ์สูง (sublimation and CVD process) การเตรียมจากสภาวะหลอมเหลวมักมีปัญหาเนื่องจากต้องใช้ความดันไอสูง ขณะที่ทำให้สารตั้งต้นหลอมเหลว ทั้งนี้เนื่องจากสารตั้งต้นมีจุดหลอมเหลวสูง ส่วนการเตรียมสารจากสภาวะไอ มักจะได้ผลึกเอกพันธ์ที่มีขนาดเล็ก 2-3 มม. ในลักษณะต่างๆ กัน เช่น รูปหกเหลี่ยม รูปเข็ม และเป็นแผ่นบาง เป็นต้น วิธีนี้จะลดปัญหาของสภาวะหลอมเหลวลงและถ้ามีการพัฒนาใช้ผลึกเดี่ยวหรือผงผลึกเอกพันธ์ต้นแบบเป็นต้นกำเนิดนิวเคลียสของผลึกที่จะปลูกขึ้นมา (seed) ก็จะทำให้ได้ผลึกเอกพันธ์ที่สมบูรณ์ที่มีโครงสร้างสัมพันธ์กับผลึกเอกพันธ์ที่ใช้เป็นต้นกำเนิดนิวเคลียส นอกจากนี้ยังมีข้อดีตรงที่ใช้อุณหภูมิไม่สูงมากนัก และความดันไอลำบากเป็นที่นิยมสำหรับการเตรียมผลึกเอกพันธ์ที่เป็นสารประกอบของธาตุในกลุ่ม II-VI โดยทั่ว ๆ ไป ดังนั้นในการวิจัยนี้จึงเลือกใช้วิธีการเตรียมผลึกเอกพันธ์ของสารกึ่งตัวนำ CdS และ ZnS จากสภาวะไอโดยขบวนการ sublimation และ CVD โดยจะมีวิธีการเตรียม 3 ขั้นตอน ดังจะได้กล่าวถึงต่อไป

สำหรับผลึกกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  ที่เตรียมขึ้นตามสโตยดิโอเมตริ และที่เพิ่มปริมาณธาตุ Cu หรือ In หรือ Se อย่างใดอย่างหนึ่งจากสโตยดิโอเมตริ 0.6% เพื่อใช้ในการวิจัยครั้งนี้ เราเตรียมแบบโคเอกซ์นัลพรีซซิง โดยวิธีลดอุณหภูมิเตาในแนวเฉียง 5 องศา กับแนวราบด้วยการเพิ่มหรือลดอุณหภูมิเตาแบบอัตโนมัติ ต่อจากนั้นจึงนำผลึกกึ่งตัวนำที่เตรียมได้ทั้งหมดไปตรวจสอบชนิดการ

นำไฟฟ้า วิเคราะห์โครงสร้างอะตอมด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ โดยวิธี  
แบบผงผลึก (Powder method) ด้วยกล้องเดอบายล์ เชอร์เรอ (Debye  
scherrer camera) และวิเคราะห์โครงสร้างเชิงจุลภาคด้วยระบบ SEM  
(Scanning Electron Microscope). ต่อไป





## 5-1 รายงานวิชาการโครงการวิจัยปีงบประมาณ 2533

<u>โครงการ</u>	การวิจัยและพัฒนา เซลล์แสงอาทิตย์แบบเฮเทอโรจังก์ชันของสารกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2$ (Research and Development of the Heterojunction Solar Cells of $\text{CuInSe}_2$ Semiconductor)
<u>ผู้ดำเนินงาน</u>	นางสาวงามนิษฐ์ วงษ์เจริญ, นายวิจิต ศรีตระกูล, นายจิตินัย แก้วแดง, นางสาวกิมรัตน์ วงษ์เจริญ
<u>งบประมาณ</u>	355,000 บาท
<u>ที่มาของเงิน</u>	

ปัจจุบันนักวิทยาศาสตร์ทั่วไปต่างให้ความสนใจที่จะนำพลังงานจากแสงอาทิตย์มาใช้ในงานในรูปแบบต่าง ๆ เมื่อทดแทนน้ำมัน เชื้อเพลิงที่กำลังจะหมดไปจากโลก เพราะดวงอาทิตย์เป็นแหล่งพลังงานบริสุทธิ์ที่ไม่ทำให้เกิดปัญหาการขาดแคลนพลังงาน โดยได้ตั้งเป้าหมายไว้ที่การขยายประดิษฐ์อุปกรณ์ที่ใช้แปลงพลังงานแสงอาทิตย์ให้เป็นพลังงานไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพสูงสุด และประหยัดค่าใช้จ่ายที่สุด เซลล์แสงอาทิตย์เป็นอุปกรณ์ชนิดหนึ่งที่สามารถเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้า ซึ่งจะเป็นอุปกรณ์ที่สร้างขึ้นจากสารกึ่งตัวนำ สารประกอบกึ่งตัวนำ เช่น c-Si, a-Si, GaAs และ  $\text{CdS/Cu}_2\text{S}$  เป็นต้น สารกึ่งตัวนำที่เหมาะสมควรมีค่าช่องว่างแถบพลังงานประมาณ 1.5 eV และมีโครงสร้างแถบพลังงานเป็นแบบตรง แต่ Si มีค่าช่องว่างแถบพลังงานเพียง 1.12 eV และ GaAs ต้องใช้ต้นทุนในการผลิตสูง สำหรับ  $\text{CdS/Cu}_2\text{S}$  นั้นจะให้ประสิทธิภาพต่ำกว่า 10% สารประกอบกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  ได้รับความสนใจเป็นพิเศษทั้งในทางทฤษฎีและทางปฏิบัติ เนื่องจาก สามารถดูดกลืนแสงได้ดีกว่า Si และสารกึ่งตัวนำชนิดอื่นนอกจากนี้ยังมี แนวโน้มที่จะพัฒนาเป็นอุปกรณ์ตรวจจับแสง (photodetector) และ เซลล์แสงอาทิตย์ที่มีประสิทธิภาพสูงขึ้นเรื่อย ๆ ได้ แต่อุปสรรคที่สำคัญต่อการพัฒนาผลึกกึ่งตัวนำนี้ คือ การขาดข้อมูลทางนิลสิกส์มากมาย ทั้งนี้เนื่องจากเป็นสารกึ่งตัวนำกลุ่มใหม่ที่มีการศึกษากันอย่างจริงจังในช่วงเวลาประมาณ 10 ปีนี้เอง ด้วยเหตุนี้ จึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจที่จะเรียนรู้วิธีการเตรียมผลึก การศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและขั้นตอนในการประดิษฐ์

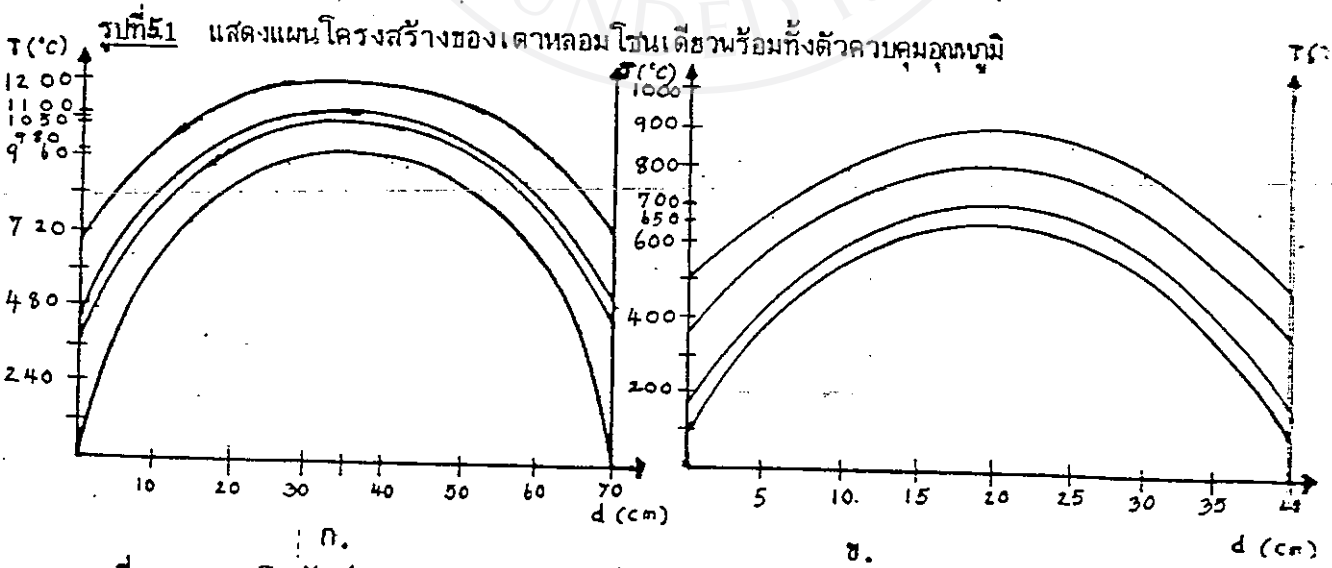
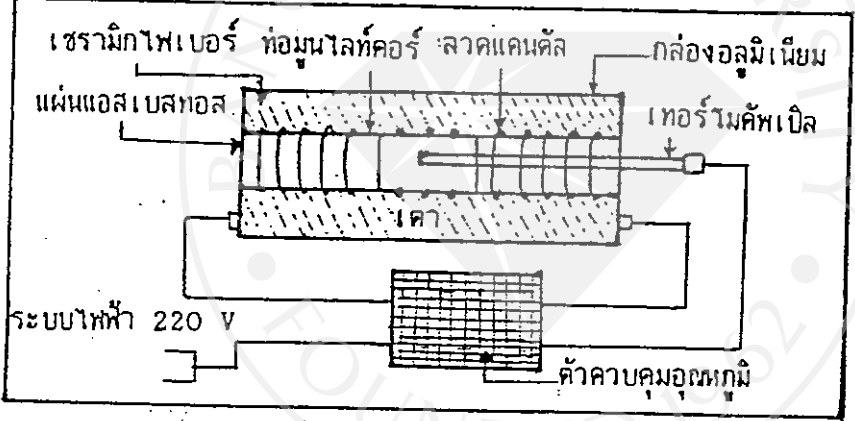
### วัตถุประสงค์

ศึกษาเทคนิคและการสร้างเตาที่ใช้ในการเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ ได้ทั้งสภาวะหลอมเหลว (melt growth) เช่นวิธีบริดจ์แมนส์โตคบาร์เกอร์ วิธีไคเรกซ์นัลนรีซิง และสภาวะไอระเหยสารเคมี เป็นต้น ซึ่งเป็นเตาโซนเดี่ยว (single zone furnace) มีอุณหภูมิสูงถึง  $1200^\circ\text{C}$  และเตาที่ใช้ในการแอนนัลสารกึ่งตัวนำซึ่งเป็นเตาโซนเดี่ยวมีอุณหภูมิสูงถึง  $700-900^\circ\text{C}$

รายละเอียด : เตาอุณหภูมิสูง  $1200^\circ\text{C}$  และเตาแอนนัลอุณหภูมิสูง  $700-900^\circ\text{C}$

เตาที่ใช้ในการเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ และ การแอนนัล ผลึกกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CdS}$  และ  $\text{ZnS}$  นี้เป็นเตาโซนเดี่ยว (single zone furnace) ซึ่งสร้างขึ้นเองที่ห้องปฏิบัติการสารกึ่งตัวนำ สาขาวิชาเทคโนโลยีวัสดุ คณะพลังงานและวัสดุสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ประกอบด้วยท่อหมุนไลต์คอร์ ขนาด 70 cm และ 40 cm ตามลำดับ ผนังด้านนอกของท่อด้วยลวดแคดดิล ที่มีความต้านทาน  $0.42 \Omega/\text{cm}$ . แต่ละรอกห่างกันสามี่เสมอเหลือปลายท่อที่ไม่ได้กินลวดไว้ ด้านละประมาณ เล็กน้อย ใช้เข็มขัดชนิดทนความร้อนรัดปลายท่อทั้งสองข้างไว้แน่น ต่อจากนั้นฉาบด้วยซีเมนต์ทนความร้อน ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นฉนวนป้องกันไม่ให้เกิดการลัดวงจร อันเนื่องมาจากลวดแตะกันขณะกระแสไฟฟ้าไหลผ่าน

ทิ้งไว้ให้แห้ง แล้วทดสอบโดยการปล่อยกระแสไฟฟ้าประมาณ 2 A ผ่าน เมื่อตรวจการเกิดรอยร้าวของซีเมนต์ ถ้ามีรอยร้าวต้องฉาบซีเมนต์ให้หนาเพิ่มขึ้นอีก เมื่อแห้งดีแล้วจึงบรรจุในกล่องอลูมิเนียมขนาด  $45 \times 70 \times 40 \text{ cm}^3$  และ  $30 \times 40 \times 35 \text{ cm}^3$  ตามลำดับโดยมีเซรามิกไฟเบอร์ เป็นฉนวนความร้อนบรรจุในช่องว่างระหว่างท่อกับผนังกล่องอลูมิเนียมอัดจนแน่น ด้านหัวและท้ายของกล่องอลูมิเนียม จะใส่แผ่นซีเมนต์กันความร้อนหรือแผ่นแอสเบสทอสที่เจาะรูตรงกลางขนาดให้พอดีที่ปลายท่อจะไหลออกมาได้ จะรูเล็กบนแผ่นแอสเบสทอส เนื้อสอดปลายลาดแคบคัล ซึ่งร้อยด้วยลูกบิดกันความร้อนออกมาจากด้านในของเตาเพื่อเป็นฉนวนไฟฟ้า ซึ่งจะต่อเข้ากับระบบไฟฟ้า 220 V โดยในวงจรมีระบบควบคุม และตั้งอุณหภูมิโดยใช้แวลวาร์ (variac) ที่ให้กระแสสูงประมาณ 0-10 A และแหล่งที่จ่ายกระแสในตรง (D.C. Power Supply) ที่สามารถให้กระแสสูงถึง 0-30 A และมีแรงดันไฟฟ้า 0-20V เมื่อปรับค่าแรงดันและค่ากระแสไฟฟ้าที่ลดหรือเพิ่มตามต้องการ ตัวควบคุมอุณหภูมิจะจ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับขดลวดเพื่อรักษาอุณหภูมิภายในเตาให้คงที่ตามที่ตั้งไว้ อ่านค่าอุณหภูมิของเตาผ่านทางเทอร์โมคัปเปิลชนิดโครเมล-อลูเมล ที่ต่อเข้ากับตัวควบคุมอุณหภูมิ โดยสอดเทอร์โมคัปเปิลเข้าไปตามแนวยาวของท่อให้ปลายอยู่ที่ตำแหน่งกึ่งกลางของความยาวท่อ ดังแสดงในรูปที่ 5.1 ต่อจากนั้น ติดตั้งระบบนำก๊าซเข้ากับเตาทั้งสองและทดสอบการทำงานของเตา ทำโปรไฟล์หาเกรเดียนท์ของอุณหภูมิเตา ดังแสดงในรูปที่ 5.2 ก และ ข.

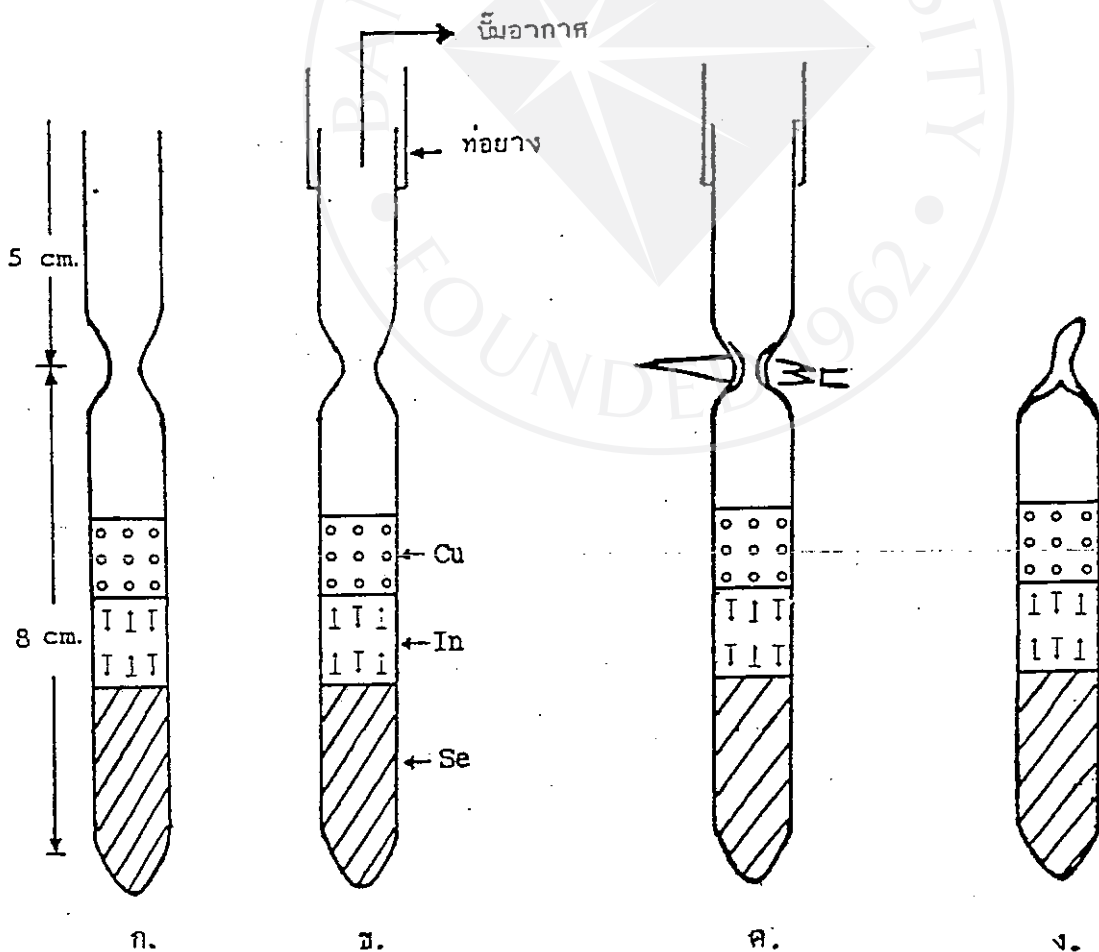


รูปที่ 5.2 แสดงโปรไฟล์ของอุณหภูมิภายในเตาตั้งอุณหภูมิกลางเตาให้เป็น  
 ก. 1200 °C, 1100 °C, 1050 °C และ 980 สำหรับเตาอุณหภูมิ สูง 1200 °C (14.2 ลิ)  
 ข. 900 °C, 800 °C 700 °C, 650 °C สำหรับเตาอุณหภูมิสูง 700-900 °C (7.6 ลิ)

## 5.2 การเตรียมผลึก

### 5.2-1 การเตรียมหลอดแก้วควอทซ์เนื้อบริสุทธิ์

ภาชนะที่ใช้เตรียมสารในการทดลองครั้งนี้จะต้องทนอุณหภูมิได้สูง ดังนั้นเราจึงเลือกใช้หลอดแก้วควอทซ์ซึ่งมีค่าอุณหภูมิที่หลอดเริ่มหลอมเหลว (softening point) เท่ากับ  $1583^{\circ}\text{C}$  และมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางด้านในเท่ากับ 10 mm. มีความยาวประมาณ 20 cm. มาทำความสะอาด โดยเริ่มต้นด้วยการล้างอะซิโตน (acetone) และเมทานอล (methanol) อย่างละ 3 ครั้ง ตามลำดับ แล้วล้างด้วยน้ำกลั่นหลาย ๆ ครั้ง จนสะอาดจึงนำเข้าตู้อบเพื่ออบให้แห้ง จากนั้นจึงนำไปปิดผนึกปลายหลอดด้านหนึ่ง ให้เป็นรูปกรวยมีมุมกรวยประมาณ 30 องศา ด้วยเครื่องเชื่อมแก๊สออกซิเจน-อะเซทิลีน ซึ่งสามารถให้ความร้อนได้สูงกว่า  $1300^{\circ}\text{C}$  ต่อจากนั้นทำคอคอดโดยให้ห่างจากด้านปลายปิดประมาณ 8 cm. เพื่อให้ง่ายต่อการหลอมปิดหลอด (seal) เนื้อแก้วควอทซ์ตรงคอคอดควรระหោงพอสมควรเพื่อหลีกเลี่ยงการร้าวของหลอดในขณะที่กำลังหลอมปิด และยังทำให้หลอด มีความแข็งแรงทนต่อบรรยากาศของแก๊ส ในขณะที่หลอมสารตัวอย่างด้วย เช่นเดียวกับความหนาของเนื้อแก้วควอทซ์ตรงปลายแหลมรูปกรวย ดังแสดงในรูปที่ 5.3



รูปที่ 5.3 แสดงขั้นตอนการปิดหลอดแก้วก่อนนำไปบรรจุสาร

### 5.2.2 ขั้นตอนการทำความสะอาดหลอดแก้วควอทซ์ก่อนนำไปบรรจุสาร

หลอดแก้วควอทซ์ ที่จะนำไปบรรจุสารควรสะอาดมากที่สุด เพื่อจัดสิ่งเจือปนเบื้องต้น ที่อาจเกิดขึ้นในเนื้อสารกึ่งตัวนำที่เตรียมได้ และ เพื่อสารกึ่งตัวนำที่เตรียมได้ จะไม่ติดกับผนังหลอดแก้วควอทซ์อื่นทำให้สารกึ่งตัวนำ แตกเป็นชิ้นเล็ก ๆ ทุบทุบหลอดแตก หากต่อการทำงานนำไปตัดเป็นชิ้นบาง ๆ ที่มีขนาดใหญ่พอจะนำไปศึกษาในขั้นต่อไปได้ การทำความสะอาดหลอดแก้วควอทซ์มีมากมายหลายวิธี วิธีทำความสะอาดด้วยสารละลายเคมี จะเป็นวิธีที่เราเลือกใช้ แต่ข้อควรระวัง คือสารละลายเคมีที่ใช้ในการล้างหลอดนี้เป็นอันตราย ผู้ใช้ต้องสวมถุงมือ สวมหน้ากากป้องกัน ไอพิษ และอากาศควรถ่ายเทได้สะดวก ซึ่งสถานที่ที่เหมาะสมคือ ในตู้ควันที่ใช้สำหรับดูด ไอพิษกึ่ง (fume hood) เราสามารถทำความสะอาดหลอดแก้วควอทซ์ตามขั้นตอนต่อไปนี้

1. ล้างหลอดแก้วควอทซ์ที่จัดเตรียมไว้ด้วยน้ำกลั่น หลาย ๆ ครั้ง เพื่อขจัดฝุ่นละออง สิ่งสกปรกออกให้หมด
2. เทอะซีโตนลงไปจนเกือบเต็มหลอด แช่ทิ้งไว้ประมาณ 5 นาที แล้วรินออกเล็กน้อย เช้าหลอดสักครู่จึงค่อย ๆ รินอะซีโตนออกอีกเล็กน้อย เติมนเมทานอลเข้าไปแทนที่จนมีปริมาตรเท่าเดิม เช้าหลอดแล้วจึงรินเอาอะซีโตนที่เจือจางออกเล็กน้อย เติมนเมทานอลเข้าไปแทนที่อีก กระทำซ้ำแบบเดิมประมาณ 10 ครั้ง จนกระทั่งรินอะซีโตนทั้งหมด
3. เติมนอะควา-รีเจีย (Aqua-Regia) เจือจางเข้าไปจนเต็มหลอดทิ้งไว้ประมาณ 1 วัน (Aqua-Regia ประกอบด้วย  $\text{HCl} : \text{HNO}_3$  ด้วยอัตราส่วน 3 : 1 โดยปริมาตร) เช้าหลอดสักครู่ รินออกเล็กน้อย แล้วเติมน้ำกลั่นเข้าไปแทนที่จนมีปริมาตรเท่าเดิม เช้าหลอดสักครู่ รินออกเล็กน้อยเติมน้ำกลั่นเข้าไปแทนที่จนมีปริมาตรเท่าเดิมอีก กระทำซ้ำแบบเดิมประมาณ 10 ครั้ง จึงรินอะควา-รีเจียเจือจางนี้ออกจนหมด
4. ใส่สารละลายกรดเจือจางของ  $\text{HF} + \text{HNO}_3$  (อัตราส่วน 1:1 โดยปริมาตร) ลงไปจนเต็มหลอด แช่ทิ้งไว้ประมาณ 10 นาที รินออกเล็กน้อย เช้าหลอดสักครู่ รินออกอีกเล็กน้อย เติมน้ำกลั่นเข้าไปแทนที่จนมีปริมาตรเท่าเดิม เช้าหลอดสักครู่ รินออกเล็กน้อย เติมน้ำกลั่นเข้าไปแทนที่กระทำซ้ำแบบเดิมประมาณ 10 ครั้ง แล้วจึงรินสารละลายกรดเจือจางออกทั้งหมด
5. ล้างหลอดแก้วควอทซ์ที่เตรียมเสร็จจนครบขั้นตอนทั้ง 4 ด้วยน้ำดีไอออไนซ์ (deionized water) อีกหลาย ๆ ครั้งจนแน่ใจว่าไม่มีกรดหลงเหลืออยู่ ซึ่งสามารถทดสอบด้วยกระดาษทดสอบ pH. ถ้ายังมีกรดหลงเหลืออยู่ในน้ำดีไอออไนซ์ หลอดแก้วควอทซ์ลงในน้ำดีไอออไนซ์ประมาณ 1 วัน แล้วล้างด้วยน้ำดีไอออไนซ์อีกหลาย ๆ ครั้ง ทดสอบด้วยกระดาษทดสอบ pH. อีกที

6. เมื่อหลอดแก้วควอทซ์สะอาดดีแล้ว เป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน อาจใช้เครื่องเป่าผมช่วยเพื่อให้แห้งเร็วขึ้นก็ได้ หรืออาจนำไปอบให้แห้งสนิทด้วยเตาอบอุณหภูมิประมาณ 70 °C เป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมง
7. หุ้มหลอดด้วยฟอยล์ (foil) เพื่อป้องกันฝุ่นและองก่อนที่จะบรรจุธาตุลงไป

สำหรับภาชนะที่เกิดฟองอากาศขึ้นที่ผิวของหลอดแก้วควอทซ์ ฆะหลอมส่วนนั้นสามารถทำให้ลดน้อยลง ได้โดยการเผาหลอดเปล่าที่ค่าอุณหภูมิสูง ๆ ประมาณ 1000 °C ในสูญญากาศ แล้วจึงหุ้มหลอดด้วยฟอยล์ เมื่อหลอดเย็นลง พร้อมทั้งจะนำไปบรรจุธาตุต่อไป

5.2.3 การชั่งและบรรจุธาตุลงในหลอดแก้วควอทซ์

ก่อนอื่นควรมีการสอบเทียบมาตรฐานของเครื่องชั่ง โดยใช้ตม้มน้ำหนักที่ เรากทราบค่าอยู่แล้ว ต่อจากนั้นจึงนำธาตุ Cu, In, Se ที่มีความบริสุทธิ์สูงมาชั่ง ให้ได้น้ำหนักตามที่คำนวณเอาไว้ ด้วยเครื่องชั่ง ไฟฟ้าที่อ่านค่าได้ละเอียดถึงทศนิยม 4 ตำแหน่งของกรัม ควรบรรจุธาตุ Se ลงไปในภาชนะหลอดก่อนแล้วจึงตามด้วยประจุ In และธาตุ Cu ตามลำดับ เพื่อให้ธาตุ Se และธาตุ In อยู่ห่างจากคอคอด เนื่องจากธาตุ Se มีจุดเดือดต่ำ จึงระเหยได้ง่ายเมื่อได้รับความร้อน ฆะหลอมปิดคอคอด ด้วยไฟจากเครื่องเชื่อมแก๊สออกซิเจน-อะเซติลีน เมื่อใส่ธาตุต่าง ๆ ครบแล้ว ควรเหลือที่ว่างเหนือธาตุเหล่านี้ไว้ประมาณ 2 cm. เพื่อเพิ่มที่ว่างของธาตุที่อยู่ในสถานะหลอมเหลว ซึ่งจะทำให้ได้สารกึ่งตัวนำที่แผ่ขยายผิวหน้า (free-surface) เพิ่มขึ้นตามที่ต้องการ

รายละเอียดและสมบัติของธาตุที่จัดหามาเพื่อเตรียมผลึกสารกึ่งตัวนำ CuInSe2 จำนวน 15 กรัมที่มีสัดส่วนตามสตอยคิโอมेटรี แสดงอยู่ในตารางที่ 5.1

ธาตุ	ความบริสุทธิ์ (%)	น้ำหนักอะตอม	น้ำหนักธาตุ (g)	จุดหลอมเหลว (°C)	จุดเดือด (°C)	ลักษณะของธาตุ
Cu	99.999	63.546	7.0440	1083	2567	เป็นก้อนโลหะแข็งเหนียว เป็นมันวาว
In	99.999	114.82	2.8345	156.4	2050	โลหะอ่อนเป็นก้อนสีบรอนซ์
Se	99.9999	78.96	5.1215	217	688	เป็นก้อนเล็กๆ สีน้ำตาลดำ

ตารางที่ 5.1 แสดงน้ำหนักของธาตุต่าง ๆ ที่คำนวณได้ และนารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับ การหลอมสารกึ่งตัวนำ CuInSe2 จำนวน 15 กรัมที่มีสัดส่วนตามสตอยคิโอมेटรี

รายละเอียดแสดงน้ำหนักของธาตุต่าง ๆ ที่คำนวณได้ของสารกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  จำนวน 15 กรัม ที่มีสัดส่วนของธาตุ Cu, In, Se อย่างใดอย่างหนึ่ง ตามสโตอิกิโอเมตริ และมากกว่าสัดส่วนตามสโตอิกิโอเมตริ 0.6% ตามลำดับ

หมายเลข สารตัวอย่าง	สารประกอบที่ต้องการเตรียม	น้ำหนักธาตุ (g)			น้ำหนักทั้งหมด (g)
		Cu	In	Se	
#T1	$\text{CuInSe}_2$	7.0440	2.8345	5.1215	15.0000
#T2	$\text{CuInSe}_2$	7.0440	2.8345	5.1215	15.0000
#T3	$\text{CuInSe}_2$ (In 0.6%)	7.0440	2.9245	5.1215	15.0900
#T4	$\text{CuInSe}_2$ (Se 0.6%)	7.0440	2.8345	5.2115	15.0900
#T5	$\text{CuInSe}_2$ (Se 0.6%)	7.0440	2.8345	5.2115	15.0900
#T6	$\text{CuInSe}_2$ (Cu 0.6%)	7.1340	2.8345	5.1215	15.0900

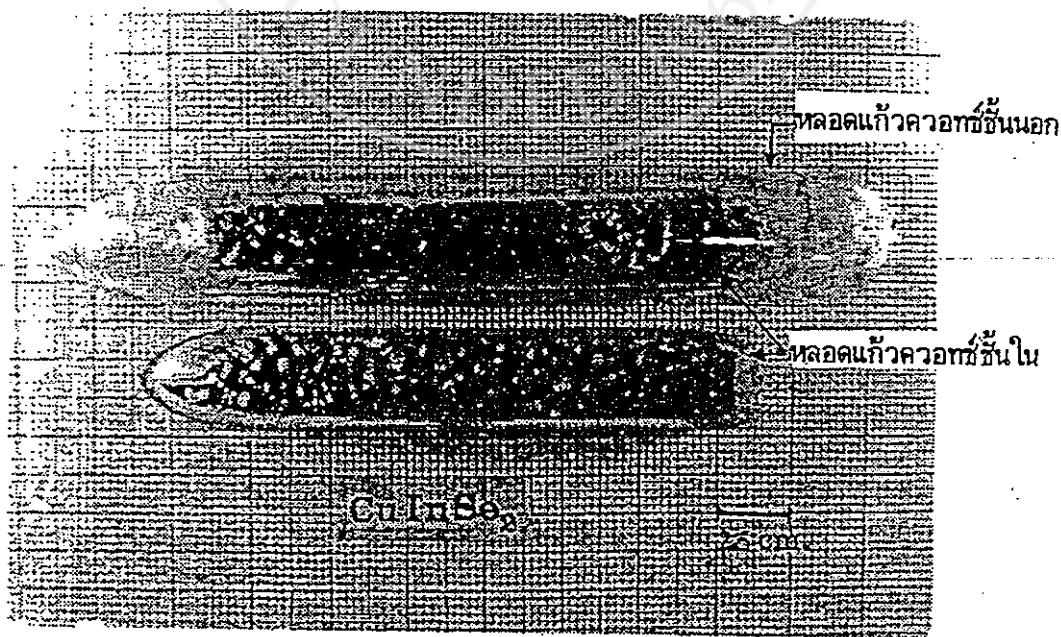
ตารางที่ 5.2 แสดงน้ำหนักของธาตุต่าง ๆ ที่คำนวณได้ของสารกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  จำนวน 15 กรัม ที่มีสัดส่วนของธาตุ Cu, In, Se อย่างใดอย่างหนึ่งตามสโตอิกิโอเมตริ และมากกว่าสัดส่วนตามสโตอิกิโอเมตริ 0.6% ตามลำดับ

#### 5.2.4 การหลอมปิดแก้วควอทซ์

ทาบบริเวณด้านนอกของปากหลอดแก้วควอทซ์ ที่บรรจุสารเตรียมเรียบร้อยแล้วด้วยกรีส ที่ใช้กับระบบสุญญากาศ (vacuum grease) แล้วนำมาเสียบเข้ากับท่อของเครื่องโรตารี-ดิฟฟิวชันปั๊ม (rotary-diffusion pump) เพื่อทำการดูดอากาศภายในหลอดออกให้เหลือน้อยที่สุด กล่าวคือถ้าเป็นไปได้ เราจะไม่ต้องการให้ภายในหลอดมีอากาศเหลืออยู่เลย เพื่อป้องกันไม่ให้ธาตุแต่ละตัว หรือสารประกอบที่เตรียม ได้ทำปฏิกิริยากับอากาศภายในหลอดขณะกำลังหลอมที่ค่าอุณหภูมิสูง ๆ อีกทั้งยังช่วยป้องกันหลอดระเบิดอันเกิดเนื่องจากความดันไอที่มีมากเกินไปขณะที่สารกำลังหลอมด้วย เครื่องปั๊มนี้สามารถทำให้ความดันภายในหลอดลดต่ำลงถึง  $3 \times 10^{-6}$  torr (1 torr เท่ากับ 1 mm. ของปรอท) ซึ่งเราสามารถอ่านได้จากไอออไนเซชันเกจ (ionization gauge) ที่ต่อเข้ากับระบบของเครื่องโรตารี-ดิฟฟิวชันปั๊ม เมื่อได้ค่าความดันตามต้องการควรปล่อยระบบไว้เช่นนี้อย่างน้อย 2 ชั่วโมง เพื่อให้แก๊ส (gas) ที่ถูกดูดซับไว้ที่ผิว (adsorbed) ของหลอดถูกดูดออกไปมากที่สุด แล้วจึงหลอมปิดหลอดโดยใช้ไฟจากเครื่องเชื่อมแก๊สออกซิเจน-อะเซติลีน โดยค่อย ๆ ลนรอบ ๆ บริเวณหลอดที่ทำไว้แล้วให้เนื้อแก้วควอทซ์



ละลายอย่างช้าๆ จนกระทั่งหลอมติดเป็นเนื้อเดียวกันสนิท ไม่มีรูรั่วและนซายามทำให้เนื้อแก้วควอทซ์ตรงส่วนที่หนาพอสมควร เพื่อป้องกันหลอดทะลุอันจะเกิดเนื่องจากความดันไอค่าสูงมากๆ ขณะหลอมสารควอทซ์ถ้ามีรูรั่ว เราจะสังเกตเห็นรูรั่วได้ชัดเจน และความดันภายในหลอดที่อ่านได้จาก ไอออไนเซชันเกจจะมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งจะต้องนำหลอดออกมาบรรจุในหลอดใหม่ แล้วจึงดำเนินการตามขั้นตอนตั้งแต่เริ่มแรกใหม่นอกจากนี้ ขณะหลอมปิดหลอด เราไม่ควร ปิดระบบของเครื่องโรตารี-ดีนิฟิชั่นปั๊ม มิฉะนั้น ขณะหลอมปิดหลอด อากาศหรือแก๊สที่ถูกดูดซับไว้ในผิวท่ออาจจะระเหยไหลกลับเข้าไปในหลอดสาร ขณะที่ท่ออาจได้รับความร้อน ความดันภายในหลอด ที่อ่านได้จาก ไอออไนเซชันเกจ จะเพิ่มขึ้น การเปิดระบบของเครื่องโรตารี-ดีนิฟิชั่นปั๊มทั้ง ๒ ระบบ หลอมปิดหลอด แก๊สที่เหลือค้างอยู่ในท่ออาจจะถูกดูดออกไปหมด จึงไม่มีผลทำให้ ความดันภายในหลอดสารเปลี่ยนแปลงไปจากที่ต้องการมากนัก หลอดแก้วควอทซ์ที่บรรจุธาตุ เรียบร้อยแล้วนี้ อาจแตกง่ายง่ายขณะกำลังหลอมที่อุณหภูมิสูง หรือขณะกำลังลดอุณหภูมิให้ต่ำลง เพื่อป้องกันไม่ให้อากาศภายนอก เข้าไปทำปฏิกิริยากับสารประกอบที่เตรียมได้ ในกรณีที่หลอดแตกหรือมีรอยร้าว เราจึงนำหลอดนี้ มาบรรจุในหลอดแก้วควอทซ์ที่มีขนาดใหญ่กว่า ซึ่งล้างให้สะอาด และหลอมปิดปลายด้านหนึ่ง เรียบร้อยแล้วภายหลังจากการนำไปหลนไฟเพื่อทำดอคอดตามวิธีการเดียวกับหลอดเล็กแล้ว ให้ดูดอากาศออก จนกระทั่งความดันภายในหลอดลดต่ำลงถึง  $1.5 \times 10^{-5}$  torr จึงทำการหลอมปิดคอคอด ด้วยการทำดังกล่าว เราจะได้หลอดแก้วควอทซ์สองชิ้นดังรูป 5.4 โดยหลอดสั้นในมีธาตุบรรจุอยู่ บันทึกหมายเลขกำกับไว้ให้หมดก่อนที่จะนำไปทำการหลอม เพื่อจะได้ทราบอย่างถูกต้องว่าหลอดใหม่ประกอบด้วยธาตุต่าง ๆ ปริมาณเท่าใดบ้าง ซึ่งขั้นตอนต่อไปจะกล่าวถึงวิธีการหลอมสารเพื่อเตรียมผลิตภัณฑ์นำ  $\text{CuInSe}_2$  จากสภาวะหลอมเหลวแบบไดเรกชันัล ฟริชชิงด้วยวิธีลดอุณหภูมิเตาในแนวเฉียง 5 องศากับแนวราบ



รูปที่ 5.4 แสดงหลอดแก้วควอทซ์สองชิ้นที่บรรจุธาตุ Cu, In และ Se

### 5.2.5 ขั้นตอนและรายละเอียดในการเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ $\text{CuInSe}_2$ ด้วยวิธีลดอุณหภูมิเตา ในแนวเฉียง 5 องศา กับแนวราบ

นำเอาหลอดแก้วควอทซ์สองชั้นที่บรรจุสารไวท์ภายในเรียบร้อยแล้ว วางตรงกลางเตา คือ ตรงตำแหน่งที่ 37.50 cm. ภายในเตา (ดูจากเครื่องหมายที่ทำไว้บนแท่งเซรามิก ที่ยาวประมาณ 90 cm. ที่ใช้เลื่อนหลอดสารเข้าไปในเตา) ที่ตั้งเฉียง 5 องศา กับแนวราบคงที่อยู่แล้ว อดปลายท่อหมุนไคร์คอร์ทั้งสองด้านด้วยอิฐทนไฟ เพื่อไม่ให้อากาศภายนอกเตาซึ่งเย็นกว่า ไหลผ่านเข้าไปในเตา อันเป็นเหตุให้อุณหภูมิเตาไม่คงที่ตามที่ตั้งไว้ และป้องกันไม่ให้หลอดแก้วควอทซ์หลุดออกมาจากเตาในกรณีที่เกิดหลอดแก้วควอทซ์ระเบิดแตก จากนั้น นำเทอร์โมคัมเบิลชนิดแพลตตินัม-แพลตตินัม 25% อลูมิเนียมอีกอันหนึ่งเสียบจากปลายข้างหนึ่งของท่อหมุนไคร์คอร์ เข้าไปยังตำแหน่งกลางเตา โดยให้แตะกับพื้นผิวท่อเตาในตำแหน่งวัดค่าอุณหภูมิตรงตำแหน่งกลางเตา สอดเทียบกับค่าอุณหภูมิที่เราตั้งไว้ โดยอาศัยวาวีแอนด์ ซึ่งจะ เป็นค่าอุณหภูมิที่มีค่าใกล้เคียงกับอุณหภูมิของหลอดสาร ตรงตำแหน่งนี้ที่สุด หลังจากนั้นจะค่อย ๆ เพิ่มอุณหภูมิให้กับเตาอย่างช้า ๆ ในอัตราที่เหมาะสม โดยตั้งอุณหภูมิให้เพิ่มขึ้น  $50^\circ\text{C}$  ทุก ๆ ชั่วโมง ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่เตรียม จนถึงค่าอุณหภูมิ  $200^\circ\text{C}$  จะใช้วงจรวินิจฉัยกึ่งกลศาสตร์ ที่ต่อเข้ากับตัวควบคุมอุณหภูมิ ค่อย ๆ เพิ่มอุณหภูมิอย่างช้า ๆ โดยมีอัตราเท่ากับ  $226^\circ\text{C}$  ต่อวัน แล้วทิ้งไว้เป็นเวลา 1 วัน เพื่อให้ปฏิกิริยาระหว่างธาตุ In กับธาตุ Se เกิดขึ้นช้า ๆ และเพื่อป้องกันหลอดระเบิดแตกอันเกิดเนื่องมาจากความดันไอภายในหลอดแก้วควอทซ์ที่บรรจุธาตุต่าง ๆ สูงมากเกินไป ต่อจากนั้น จึงเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา  $50^\circ\text{C/hr.}$  จนถึง  $1150^\circ\text{C}$  ซึ่งเป็นค่าอุณหภูมิสูงกว่าจุดหลอมเหลวสูงสุดของธาตุที่ใช้เตรียมประมาณ  $100^\circ\text{C}$  และปล่อยให้ธาตุต่าง ๆ หลอมเหลวเป็นระยะเวลาหนึ่ง โดยทิ้งไว้อย่างน้อย 14 ชั่วโมง ในระหว่างนี้ ต้องหมุนหลอดบรรจุสารด้วยแท่งเซรามิกยาวประมาณ 90 cm. เชื้อให้หลอดกลิ้งไปมาเป็นระยะ ๆ ห่างกันประมาณทุก 3 ชั่วโมง เพื่อให้ Cu, In, Se ในหลอดแก้วควอทซ์หลอมเป็นเนื้อเดียวกันได้ดียิ่งขึ้น อีกทั้งยังช่วยไม่ให้เกิดช่องว่างเล็กๆ (voids) ภายในเนื้อสารด้วย เพราะขณะที่หมุนหลอดแก้วควอทซ์ไปธาตุต่าง ๆ ที่อยู่ในสภาวะหลอมเหลวภายในหลอดจะไหลกลิ้งตามไปด้วย การหมุนเราจะต้องหมุนหลอดแก้วควอทซ์ไปในทิศทางเข็มนาฬิกาและตามเข็มนาฬิกาสลับกันไปมา เพื่อไม่ให้หลอดแก้วควอทซ์สองชั้นนั้น เลื่อนไปจากตำแหน่งเดิม เมื่อหลอมสารเป็นเวลานานพอสมควรแล้ว จึงเลื่อนหลอดแก้วควอทซ์อย่างช้า ๆ ด้วยแท่งเซรามิก ไปอยู่ที่ตำแหน่งระหว่าง 23-31 cm. (ดังรูปที่ 5.2) ซึ่งคือบริเวณที่ใกล้เกรเดียนต์ของอุณหภูมิเตา ( $18^\circ\text{C/cm.}$ ) มากที่สุดแต่ต้องไม่ถึงจุดหลอมเหลวของสารประกอบ  $\text{CuInSe}_2$  (เท่ากับ  $986^\circ\text{C}$ ) จะเห็นได้ชัดว่า Cu, In และ Se ยังหลอมเหลวอยู่ เนื่องจากสารประกอบ  $\text{CuInSe}_2$  จะเปลี่ยนจากสภาวะของเหลวเป็นของแข็งที่ค่าอุณหภูมิ  $986^\circ\text{C}$  เมื่อประหัดเวลาในทางปฏิบัติงาน จึงเริ่มลดอุณหภูมิของเตาลง ด้วยวงจรวินิจฉัยกึ่งกลศาสตร์ ด้วยอัตราเร็วประมาณ  $28^\circ\text{C}$  เกรเดียนต์ของอุณหภูมิเตามีค่าประมาณ  $18^\circ\text{C/cm.}$  จะค่อย ๆ ผ่าน



Cu, In และ Se ที่กำลังหลอมเหลว จะทำให้สารที่กำลังหลอมเหลวนี้เย็นลงช้า ๆ อย่างสม่ำเสมอ จนเป็นของแข็ง จากปลายด้านหนึ่ง ไปสู่ปลายอีกด้านหนึ่งด้วยอัตราเร็วประมาณ 1.6 cm. ต่อวัน จนกระทั่งถึงค่าอุณหภูมิ 900 °C จึงทำการแอนเนล ( ซึ่งตามปรกติแล้วค่าอุณหภูมิไม่ควรต่ำกว่า จุดหลอมเหลวของสารประกอบที่เตรียมได้ประมาณ 50 °C ) ด้วยการใช้หลอดแก้วควอทซ์ บรรจุสารไปตรงกลางเตา คือ ตำแหน่งที่ 37.5 cm. ด้วยแท่งเซรามิก แล้วปล่อยให้ทิ้งไว้ ที่ค่าอุณหภูมินี้เป็นระยะเวลา 1 วัน ต่อจากนั้นจึงเริ่มลดอุณหภูมิเตาลงด้วยวงจรไฟฟ้ากึ่งกลศาสตร์ ด้วยอัตราเร็วประมาณ 28 °C เช่นเดิม ขณะทำการแอนเนลนี้จะต่อมต่าง ๆ ในผลึกจะเรียงตัว เป็นระเบียบอยู่ในตำแหน่งถูกต้องมากขึ้น จนกระทั่งถึงสภาวะสมดุล ใช้เวลาดังกล่าวอีกประมาณ 2 สัปดาห์ อุณหภูมิของสารกึ่งตัวนำ  $CuInSe_2$  ที่เตรียมได้ จะต่ำกว่า 600 °C อันเป็นค่าอุณหภูมิ ที่ผลึก มีลักษณะ โครงสร้างแบบเทระ โทนอนซาล โคไฟโรท์แน่นอน (จากเฟสไดอะแกรมเราพบว่า ที่ค่าอุณหภูมิต่ำกว่า 600 °C ผลึกกึ่งตัวนำ  $CuInSe_2$  จะมีลักษณะ โครงสร้างแบบเทระ โทนอน ซาลโคไฟโรท์แน่นอน จึงหยุดจ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับเตา ทิ้งไว้ประมาณหนึ่งวันจึงนำหลอดสาร ออกมาจากเตา ดังนั้นจะใช้เวลาในการเตรียมสารกึ่งตัวนำ  $CuInSe_2$  แต่ละชุดประมาณ 20 วัน สังเกตลักษณะหลอดและสารที่เตรียมได้ ในภาชนะที่หลอดแตก ถ้าสารใดมีสีน้ำตาลคล้ำ ก็แสดงว่า สารนั้น ไม่ใช่สารที่ต้องการเตรียม เพราะคาดว่าสารนั้น เกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนแล้ว แต่ถ้ามักลักษณะสารที่เตรียมได้ ไม่มีสีน้ำตาลคล้ำ สารนั้นยังคงใช้ได้อยู่ ให้นำไปบรรจุลงใน หลอดแก้วควอทซ์แล้ว เริ่มทำการหลอมตามขั้นตอนการที่กล่าวมาข้างต้นใหม่อีกครั้ง เมื่อนำหลอดสาร ออกมาจากเตาแล้วจึงนำหลอดแก้วควอทซ์ มาตัดด้วยเครื่องตัดแก้วควอทซ์เพื่อเอาหลอดขึ้นนอกออก แล้วจึงใช้คีมเหล็กบีบหลอดขึ้นในให้แตก เพื่อนำเอาสารกึ่งตัวนำ  $CuInSe_2$  ที่เตรียมได้ไปตัด ให้เป็นชิ้นบาง ๆ เพื่อศึกษาสมบัติต่าง ๆ ในขั้นต่อไป ข้อสังเกตอย่างหนึ่งก็คือ ถ้าหลอดแก้วควอทซ์ สะอาด สารกึ่งตัวนำที่เตรียมได้จะเป็นแท่ง ไม่ติดกับผิวหลอดแก้วควอทซ์และสามารถเลื่อนไปมา ภายในหลอดได้คล่อง

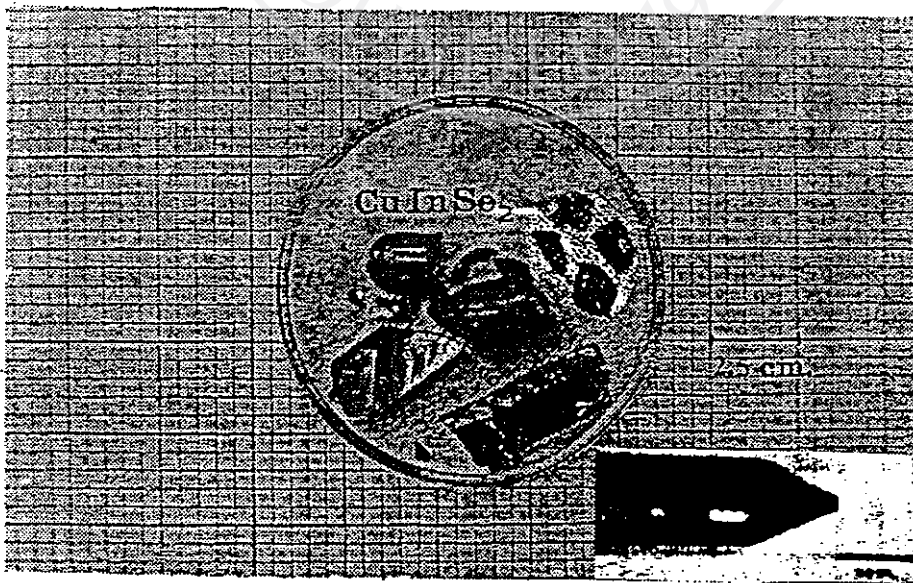
**5.2.6 ลักษณะของผลึกกึ่งตัวนำ  $CuInSe_2$  ที่เตรียมได้ด้วยวิธีลดอุณหภูมิเตาในแนวเฉียง**

**5. องค์กำกับแนวราบ**

การเตรียมสารด้วยวิธีนี้ ไม่พบปัญหาเรื่อง หลอดแตกเร็วและหลอดระเบิดที่เกิด เนื่องจากความดันไอภายในหลอดแก้วควอทซ์สูงมากในช่วงอุณหภูมิ 220 °C-232 °C ดังกล่าวเลข สารตัวอย่างที่เตรียมได้มีขนาดใหญ่มากเท่ากับ  $1 \times 5 \times 0.8 \text{ cm}^3$  เป็นแท่งเกือบแบนราบ สีเทาดำ ตรงปลายหลอดรูปกรวย สารตัวอย่าง จะมีลักษณะเป็นรูปกรวยแหลมตามรูปร่างของหลอดสาร ดังรูปที่ 5.5. ผิวเนื้อสารด้านที่สัมผัสกับหลอดนี้ค่อนข้างเรียบไม่เป็นมันวาวสะท้อนแสงได้น้อย เสถียร (stable) ในสภาวะปรกติ มีสมบัติแข็งแรงแต่เปราะ บดเป็นผงละเอียดได้ง่าย ขนาดของเกรนผลึกเดี่ยว (single grains) โทพอสมควรถ ไม่มีส่วนใดของสารตัวอย่าง

ติดกับผิวหลอดแก้วควอทซ์เลส สารตัวอย่างสามารถเลื่อนไปมาในหลอดแก้วได้สะดวก มีรอยแตกขนาดใหญ่ (bulk cracks) และขนาดเล็ก (microcracks) บ้างเล็กน้อยมีช่องว่างเกิดในเนื้อสารเพียงเล็กน้อย สามารถนำมาตัดใช้งานได้ในระดับขนาด  $5 \times 8 \times 1 \text{ mm}^3$  ดังรูปที่ 5.7 เมื่อขัดผิวหน้าขึ้นสารที่ตัดมาใช้งานบางชิ้นด้วยกระดาษทรายละเอียด จะสามารถมองเห็นขอบของเกรน (grain boundary) ได้อย่างชัดเจน ดังรูปที่ 5.9 หรือบางครั้งอาจเห็นทวิน (twins) ด้วย ผิวหน้าเปิด (free surface) จะขยายเพื่อออกตามความยาวหลอดแก้วควอทซ์เกือบทั้งหมด มีตรงบริเวณปลายแหลมเท่านั้นที่เป็นแท่งกลม เนื่องจากเราเหลือที่ว่างภายในหลอดไว้มากพอสมควร เมื่อสารแข็งตัวเนื้อสารจึงสามารถขยายตัวได้มากขึ้น โดยที่ลักษณะผิวหน้าเปิดจะค่อนข้างเรียบ เป็นมันวาวกว่าผิวด้านที่สัมผัสกับผิวหลอดแก้วควอทซ์ มีชั้นของระนาบเล็ก ๆ ซ้อนกันให้เห็นอย่างชัดเจนท่ามมเงียงกับแนวราบเล็กน้อย เรียงขนานกันไปตามความยาวของแท่งสาร ดังรูปที่ 5.6

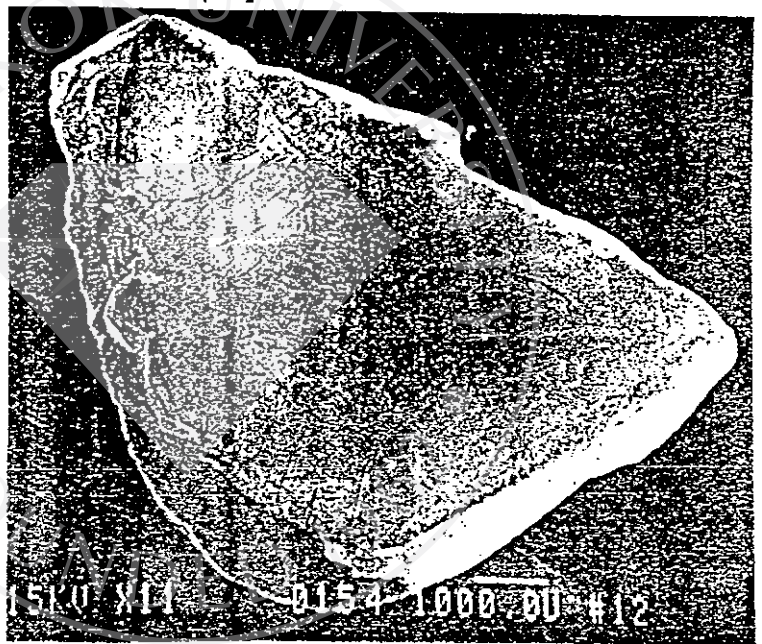
สารประกอบที่เตรียมได้ส่วนใหญ่เป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneities) ทั้งด้านองค์ประกอบ (composition) และชนิดการนำไฟฟ้า (conductivity type) ที่กล่าวเช่นนี้ เพราะจากการเตรียมสารประกอบ  $\text{CuInSe}_2$  ด้วยวิธีนี้หลายชุด พบว่าสารตัวอย่างบางชุดมีบางส่วนไม่เป็นเนื้อเดียวกันทั้งด้านองค์ประกอบ และการนำไฟฟ้า กล่าวคือพบว่าแท่งผลึกที่เตรียมได้บางส่วนเป็นชนิดพี (p-type) บางส่วนเป็นชนิดเอ็น (n-type) และยังพบทวินรวมทั้งรอยแตกทั้งขนาดเล็ก และใหญ่พอสมควรในแท่งผลึกแท่งเดียวกันด้วย ซึ่งคาดว่าอาจเกิดเนื่องจาก สมบัติของผิว รูปทรงเรขาคณิตของหลอดแก้วควอทซ์ที่ใช้และผลกระทบจากภายนอกที่มีต่อขั้นตอนการเตรียมผลึกแต่ละชุดแตกต่างกันไป ดังนั้นแม้จะใช้วิธีการเตรียมวิธีเดียวกันก็ตาม จึงอาจมีผลทำให้ เรา ได้ลักษณะสมบัติของผลึกแตกต่างกันไปบ้างในบางครั้ง



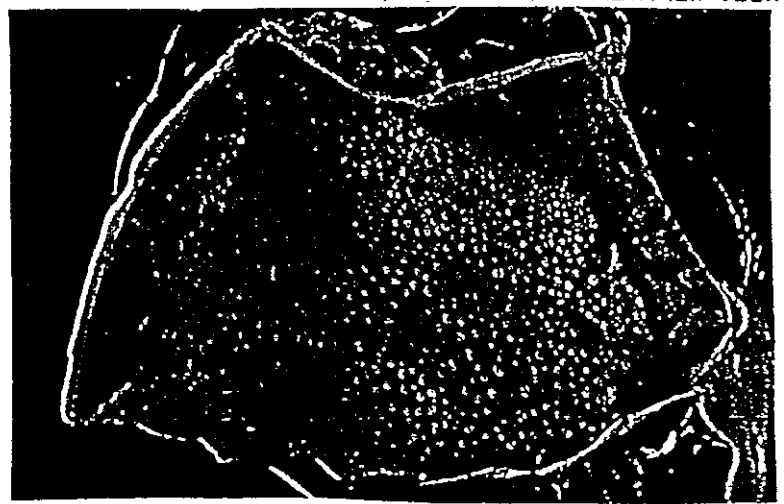
รูปที่ 5.5 แสดงขนาดของผลึกถึงตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  ที่เตรียมได้โดยวิธีลดอุณหภูมิเตาในแนวเฉียง 5 องศา กับแนวราบ



รูปที่ 5.6 แสดงผิวหน้าเปิด (free surface) ของผลึกกึ่งตัวนำ  $CuInSe_2$  ที่เตรียมได้โดยวิธีลดอุณหภูมิเตาในแนวเฉียง 5 องศา กับแนวราบ

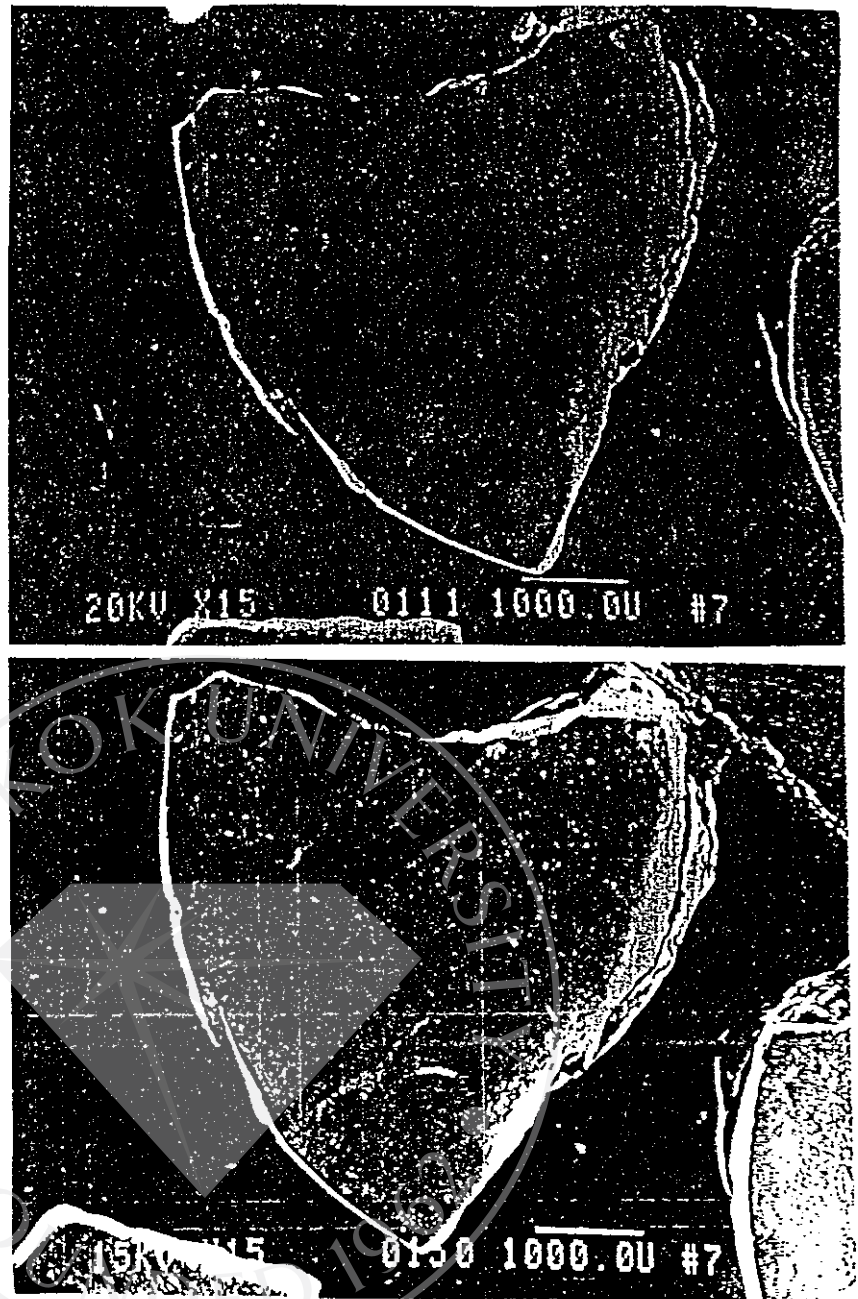


รูปที่ 5.7 แสดงชั้นผลึกกึ่งตัวนำ  $CuInSe_2$  ที่เตรียมได้โดยวิธีลดอุณหภูมิเตาในแนวเฉียง 5 องศา กับแนวราบที่ตัดเป็นชิ้นบาง ๆ แล้วขัดด้วยกระดาษทรายละเอียด



รูปที่ 5.9 แสดงชั้นผลึกกึ่งตัวนำ  $CuInSe_2$  ที่เตรียมได้โดยวิธีลดอุณหภูมิเตาในแนวเฉียง 5 องศา กับแนวราบที่ตัดเป็นชิ้นบาง ๆ และขัดผิวหน้าด้วยกระดาษทรายละเอียด





รูปที่ 5.8 แสดงผิวหน้าชั้นผลึกของ  $\text{CuInSe}_2$  ก่อนกัด (บน) และหลังกัด  
ด้วยสารละลายเอมี. (ล่าง)

### 5.2.7 การตัดผลึกด้วยเครื่องตัดสดริงซอ (string saw)

ในการตัดผลึกด้วยเครื่องสดริงซอ เราจะพยายามตัดชั้นผลึกมาใช้งานให้ได้ขนาดใหญ่ และตัดให้ได้ระนาบที่ขนานกับชั้นระนาบที่ซ้อนกันบนผิวหน้าเปิด (free surface) ที่สุดเพราะ คาดว่า ชั้นแผ่นสารที่ตัดได้เพื่อนำไปทดสอบสมบัติต่าง ๆ ทางอิเล็กทรอนิกส์นั้นเป็นเกรนผลึกเอกพันธ์จริง ๆ

วิธีการทำคือ นำผลึกทั้งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  ที่เตรียมได้วางบนแท่นไม้หอดด้วยเทปใส เพื่อยึดแท่งผลึกให้ติดแน่นกับแผ่นไม้ จากนั้นจึงนำไปวางบนแท่นที่สามารถเลื่อนตำแหน่งสาร ไปในทิศทางที่ต้องการได้ เริ่มตัดผลึกเป็นชิ้นบาง ๆ หนาประมาณ 1 มม. ด้วยการใช้ลวดทังสเทน ที่มีขนาดพอเหมาะที่ฝังอยู่กับลูกล้อของเครื่องสดริงซอ ซึ่งสำหรับงานวิจัยนี้จะใช้ลวดทังสเทนที่มีความบริสุทธิ์เท่ากับ 99.95% และมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเท่ากับ 0.1 มม. ทั่วไปมาโดยการใช้ ...

ที่เหมาะสม ซึ่งมีระบบมอเตอร์ไฟฟ้าควบคุมการปิด-เปิดวาล์วโดยอัตโนมัติ ขณะเปิดสวิทช์ให้ลวดทั้งสองเตลดูไปมาบนเนื้อแท่งผลึก การตัดด้วยวิธีนี้จะสามารถตัดได้เร็วหรือช้าขึ้นกับสาเหตุ

3. ประการด้วยกันคือ

1. ความเร็วของมอเตอร์ ที่ใช้หมุนวงล้อซึ่งลวดทั้งสอง และของมอเตอร์ที่ใช้ควบคุมระบบการปิด-เปิดวาล์ว
2. ความหนืดของน้ำมัน หรือชนิดของน้ำมัน
3. ส่วนผสมของผงขัดซิลิกอนคาร์ไบด์ กับน้ำมันเครื่อง

ชิ้นผลึกที่ตัดได้ เหล่านี้จะมีเก๊สนไฮโดรเจน น้ำมันเครื่อง และผงซิลิกอนคาร์ไบด์ติดอยู่ จะต้องล้างออกให้หมด ตามขั้นตอนต่าง ๆ ดังนี้

1. แช่ในกินเนอร์เดือด ประมาณ 10 นาที
2. แช่ในอะซิโตนเดือด ประมาณ 10 นาที
3. แช่ในเมทานอลเดือด ประมาณ 10 นาที
4. ล้างด้วยน้ำดีไอออไนซ์ (deionized water, D.I.) หลาย ๆ ครั้ง
5. ปฏิบัติซ้ำตามขั้นตอนที่ 1 ถึง 4 อีกครั้งหนึ่ง

เมื่อแผ่นชิ้นสารที่ตัดได้สะอาดดีแล้ว จึงนำมาขัดด้วยกระดาษทรายละเอียด เพื่อให้ผิวหน้าเรียบสม่ำเสมอ ลดรอยขีดข่วนให้เหลือน้อยลง ซึ่งจะช่วยให้ข้อบกพร่องบริเวณผิวหน้าผลึกลดน้อยลง จากนั้นล้างแผ่นชิ้นสารด้วย อะซิโตน และน้ำดีไอออไนซ์ ตามลำดับ เพื่อล้างฝุ่นที่เกิดจากการขัดด้วยกระดาษทรายออกจนหมดพร้อมที่จะนำชิ้นสารนี้ไปขัดมัน เป็นขั้นตอนต่อไป

### 5.2.8. ขั้นตอนการขัดแผ่นชิ้นสารถึงตัวนำ $\text{CuInSe}_2$

ชิ้นสารที่จะนำไปใช้ทดลองนั้น ต้องขัดให้เป็นมันวาว และเหลือร่องรอยขีดข่วนน้อยที่สุด เพื่อลดข้อบกพร่อง (defects) บนผิวหน้าของชิ้นแผ่นสาร ขั้นตอนการขัดชิ้นสารทำโดยนำชิ้นสารที่ผ่านขั้นตอนการตัดมาแล้ว ไปติดบนแผ่นโลหะด้วยการใช้เก๊สนไฮโดรเจนเป็นตัวยึด ในขั้นแรกจะทำให้เป็นโลหะร้อนก่อน โดยการลนด้วยเปลวไฟของตะเกียงอัลกอฮอล์ ต่อจากนั้นจึงวางเก๊สนไฮโดรเจนลงบนแผ่นโลหะเล็กน้อตรงบริเวณที่จะวางชิ้นแผ่นสาร และต้องระวังไม่ให้เก๊สนไฮโดรเจนเฝ้ามอกจากผิวหน้าเป็นโลหะ วางชิ้นแผ่นสารลงตรงกลางเป็นโลหะนั้น ทั้งไว้จนกระทั่งเป็นโลหะเย็นลง จึงใช้กระดาษทรายละเอียดขัดเก๊สนไฮโดรเจนที่ปกคลุมผิวหน้าของชิ้นแผ่นสารออกเบาๆ แล้วจึงเอาเป็นโลหะนี้ ไปวางบนแท่งหมุนของเครื่องขัดที่ถูกคลุมผิวหน้า ด้วยผ้าป่านเนื้อหยาบ และถูกขับเคลื่อนด้วยสายพานที่ต่อมาจากมอเตอร์ไฟฟ้า ขณะที่แท่งหมุนหมุนไป ชิ้นสารต้องสัมผัส

กับผ้าขัดตลอดเวลา และต้องฉีดน้ำที่ผสมกับผงขัดอลูมินา ( $AlO_3$ ) ขนาด  $1 \mu m$ . ลงไปด้วย เป็นระยะๆ น้ำที่ผสมกับผงขัดอลูมินานี้บรรจุอยู่ในกระป๋องพลาสติก และจะถูกฉีดออกมาด้วยอัตราเร็วสม่ำเสมอ อย่างอัตโนมัติ เท่ากับ 5 นาทีต่อหนึ่งครั้ง ตามการทำงานของมอเตอร์ที่มีที่ถูควบคุมด้วยวงจรอิเล็กทรอนิกส์ ก่อนที่น้ำผสมกับผงขัดจะถูกฉีดออกมา ต้องมีการกวาดผงขัดไม่ให้ตกตะกอนอยู่ที่ก้นภาชนะ ด้วยเครื่องกวนของเหลว (magnetic stirrer) เป็นผลทำให้งานขัดชิ้นสาร สะดวกมากขึ้น ไม่จำเป็นต้องคอยควบคุมตลอดเวลา

เมื่อผิวหน้าของชิ้นแผ่นสารเรียบสม่ำเสมอมันวาวดีแล้ว จึงเปลี่ยนแท่งหมุนใหม่เป็นแท่งหมุนที่คลุมด้วยผ้าสักหลาด และเปลี่ยนมาใช้ผงขัดขนาด  $0.05 \mu m$ . ขั้นตอนนี้เป็นการขัดละเอียด เพื่อให้ผิวหน้าชิ้นแผ่นสารเรียบ มันวาวมากขึ้น รอยขีดข่วนจะลดน้อยลงไปอีก เมื่อขัดชิ้นแผ่นสารได้ตามต้องการแล้ว นำเป็นโลหะ ไปลงไฟด้วยตะเกียงอัลกอฮอล์ เพื่อนำชิ้นแผ่นสารออกมาได้โดยง่าย การขัดชิ้นแผ่นสารแต่ละผิวหน้า ใช้เวลาทั้งหมดประมาณ 1 ชั่วโมง ถ้าต้องการขัดมันผิวหน้าอีกด้านหนึ่งก็ดำเนินการซ้ำขั้นตอนเดิม โดยเปลี่ยนผลึกกลับไปใช้อีกด้านหนึ่งเท่านั้น หลังจากขัดมันเสร็จตามความประสงค์แล้ว จึงนำไปล้างให้สะอาด เพื่อขจัดผงขัดอลูมินา ผงผงของเนื้อสาร และสิ่งสกปรกอื่นที่แทรกติดอยู่บนผิวหน้าชิ้นแผ่นสารออกให้หมด ตามขั้นตอนต่อไป

1. แช่ใน TCE (Trichloroethylene;  $C_2HCl_3$ ) เดือดนานประมาณ 10 นาที จำนวน 3 ครั้ง
2. แช่ในอะซิโตน เดือดนานประมาณ 10 นาที จำนวน 3 ครั้ง
3. แช่ในเมทานอล เดือดนานประมาณ 10 นาที จำนวน 3 ครั้ง
4. ล้างด้วยน้ำดีไอออนไนซ์ หลาย ๆ ครั้ง
5. เป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจนบริสุทธิ์

ผิวหน้าของชิ้นแผ่นสารที่สะอาดดีแล้ว จะถูกนำไปกัดผิวหน้า (etch) ด้วยสารละลายเคมี เพื่อให้ผิวหน้าชิ้นแผ่นสารที่สะอาด มันวาว เรียบ เหมาะสำหรับการทดสอบสมบัติทางนิลิกส์แต่ละชนิดในขั้นตอนต่อไป

#### 5.2.9. การกัดผิวหน้าชิ้นผลึกด้วยสารละลายเคมี (chemical etching solution) [45, 46]

การทำทำความสะอาดผิวหน้าของผลึกสารกึ่งตัวนำมีความสำคัญมากต่อการทำงานที่จะนำไปใช้ศึกษาในขั้นตอนต่อไป โดยเฉพาะการนำผลึกไปใช้เป็นฐานรอง (substrate) เพื่อปลูกชั้นผลึก (Epitaxial layer) ที่มีคุณภาพดีทับลงไป ซึ่งจะเอาไปใช้ทำเป็นสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำที่มีประสิทธิภาพสูง เช่น ทรานซิสเตอร์สนามไฟฟ้า (field-effect transistor; FET) MOSFET DMOS MOIS และเซลล์แสงอาทิตย์ เป็นต้น การทำความสะอาดผิวหน้าของผลึก จึงต้อง

การกัดผิวหน้าของชั้นผลึกด้วยสารละลายเคมี เพื่อไม่ให้ผิวหน้าเรียบ สะอาด ชัด  
ขึ้นออกไซด์ และผิวหน้าส่วนที่ชำรุดเสียหาย (damaged surface) เนื่องจากการกัดด้วยวิธีนี้  
เป็นวิธีหนึ่งที่มีสมรรถภาพ เพราะเป็นวิธีที่ง่าย สะดวก รวดเร็วและถ้าทำการกัดผิวหน้าของชั้นผลึก  
อย่างถูกต้องระมัดระวัง วิธีนี้จะไม่ทำลายผิวหน้าของชั้นผลึกให้ชำรุดด้วย มีรายงานว่า [13]  
สำหรับ  $CuInSe_2$  เมื่อนำมาปรับผิวหน้าของชั้นผลึกด้วย  $H_2O_2 + H_2SO_4 + H_2O$  ในอัตราส่วนของ  
 $H_2O_2 : H_2SO_4 : H_2O$  เท่ากับ 1 : 1 : 1 และสารละลาย Br 1% ใน  $C_2H_5OH$  แล้วนั้น  
พบว่าจะทำให้สิ่งสกปรกบนผิวหน้าของชั้นผลึก (surface contaminates) 2 ชนิด คือ  
อะตอมของธาตุคาร์บอน (C) กับออกซิเจน (O) ลดลง

แต่สำหรับงานวิจัยนี้ เราจะใช้สารละลายเคมีที่ใช้กัดหน้าชั้นผลึก  $CuInSe_2$  คือ  
 $HCl + HNO_3 + H_2O$  ที่มีอัตราส่วนของ  $HCl$  และ  $HNO_3$  อย่างละ 16% ของน้ำหนักโดยปริมาตร  
(weight by volume) สารละลายเหล่านี้เตรียมจากการใช้  $HCl$  จำนวน  $13.5\text{ cm}^3$   $HNO_3$   
จำนวน  $7.5\text{ cm}^3$  และน้ำดีไอออไนซ์ จำนวน  $10\text{ cm}^3$  (เมื่อความเข้มข้นของ  $HCl$  และ  $HNO_3$   
เป็น 37% และ 70% ของน้ำหนักโดยปริมาตรตามลำดับ) ขั้นตอนต่อไปจะใช้เมกซานอลที่มีโบรมีน  
ผสมอยู่  $0.1\text{ cm}^3$  ต่อเมกซานอล  $150\text{ cm}^3$  เมื่อขจัดสิ่งสกปรกที่อาจหลงเหลือจากการกัดผิวหน้า  
ในขั้นตอนแรก ซึ่งมีวิธีการขจัดดังต่อไปนี้

1. วางชั้นผลึก  $CuInSe_2$  บนฐาน เทฟลอน (teflon) ที่เตรียมไว้สำหรับวางให้  
ผิวหน้าชั้นผลึกเอียงประมาณ 45 องศา แล้วนำไปจุ่มลงในสารละลายเคมี  
 $HCl + HNO_3 + H_2O$  ที่เตรียมไว้ นานประมาณ 30 นาที โดยใช้เวลาในการจุ่ม  
นาน 5 วินาที จึงรีบยกขึ้นเพื่อปฏิบัติตามขั้นตอนต่อไปทันที
2. จุ่มลงในเมกซานอลที่มีโบรมีนผสมอยู่ ที่เตรียมทิ้งไว้ นานประมาณ 30 นาที  
โดยใช้เวลาในการจุ่มนาน 10 วินาที จึงยกขึ้น
3. จุ่มลงในเมกซานอลนาน 5 วินาที จึงยกขึ้น
4. ล้างด้วยน้ำดีไอออไนซ์ หลาก ๆ ครั้ง
5. ปฏิบัติซ้ำตามขั้นตอนที่ 1 ถึง 4 อีกครั้งหนึ่ง
6. เป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจนบริสุทธิ์

ในขณะที่กำลังจุ่มชั้นผลึกลงในสารละลายเคมี ควรจะให้ชั้นผลึกนั้นนิ่งมากที่สุด  
ระยะเวลาที่ยกขึ้นจากสารละลายเคมี เพื่อดำเนินการทดสอบสมบัติต่าง ๆ ต่อไป ควรให้ชั้นผลึก  
สัมผัสกับอากาศสั้นที่สุดเพื่อหลีกเลี่ยงการทำปฏิกิริยากับอากาศ สำหรับ  $CuInSe_2$  ผิวหน้าชั้นผลึก  
ที่ถูกกัดเรียบร้อยแล้ว จะมีความมันวาวลดน้อยลง ผิวด้านหนึ่งจะเป็นมันวาวกว่าผิวอีกด้านหนึ่ง  
ซึ่งเรียกกันว่าผิวด้าน A และผิวด้าน B กล่าวคือผิวด้าน A จะเป็นพวกโลหะ เช่น อะตอมของ  
 $Cu$  กับ  $In$  ส่วนผิวด้าน B จะเป็นอะตอมของ  $Se$  ซึ่งจะถูกรีดออกไปได้ง่าย จึงถูกรีดออกไป  
มากกว่าผิวด้าน A นั่นเอง [14] นอกจากนี้ความมันวาวที่ลดน้อยลงไป อาจเกิดเนื่องจาก  
มีการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารละลายเคมี ที่ใช้กัดหน้าชั้นผลึกกับอะตอมของธาตุต่าง ๆ  
ที่อยู่บริเวณผิวหน้าสารกึ่งตัวนำ เมื่อส่องดูด้วยกล้องจุลทรรศน์ จะพบว่าร่องรอยที่เกิดขึ้น  
จากการขัดลดน้อยลงไป ยกเว้นบางร่องรอยที่ลึกมาก ๆ บริเวณที่เป็นผลึกที่สมบูรณ์  
ผิวหน้าจะถูกกัดค่อนข้างสม่ำเสมอ บริเวณที่มีข้อบกพร่องของผลึก เช่น ส่วนที่เป็นรอยแตกของผลึก  
เป็นต้น จะถูกกัดอย่างรุนแรง

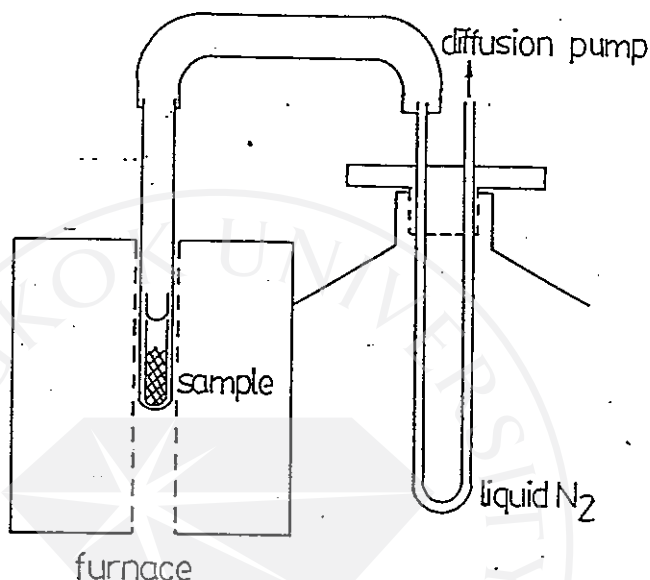
## 5.2.10 การเตรียมผลึก CdS และ ZnS

ตารางที่ 5.3 ตารางแสดงข้อมูลที่ใช้ในการเตรียมผลึก CuInSe<sub>2</sub>, CdS และ ZnS [49]

สารประกอบ กิ่งตัวนำ	mp (°C)	สารเจือปน	ความดันไอ ในระบบ	ลักษณะโครง สร้างอะตอม	ขนาดของผลึก และขนาดที่ตัดได้
CuInSe <sub>2</sub>	986 (10 <sup>-5</sup> ทอร์)	Fe, SiO <sub>2</sub> , Si, ...	สุญญากาศ (10 <sup>-6</sup> ทอร์)	ซาลโคไพไรท์ (Chalcopyrite) (986-665 °C)	5x5x1 มม. <sup>3</sup>
CdS	670 (10 <sup>-3</sup> ทอร์)	Fe, SiO <sub>2</sub> , ...	Ar, H <sub>2</sub> (1atm)	ซิงค์เบลนด์ (Zinc-Blende) (670 °C)	ยาว 1-2 ซม. ผ.ศ. 1 ซม.
ZnS	1000 (10 <sup>-2</sup> ทอร์)	B, Al, Cu, Cd, Fe, Mg, Pb, Si	Ar, H <sub>2</sub> (1atm)	ซิงค์เบลนด์ (Zinc-Blende) (700-1150 °C) สำหรับทำข้อต่อ การเย็นตัวช้า ๆ คือใช้เวลา 40- 60 ช.ม. คือที่ 800-950 °C)	ยาว 1-2 ซม. ผ.ศ. 1 ซม. และ 5x5x1.5 มม.



การทดลอง : ขั้นตอนที่ 1 ขบวนการกลั่นเพื่อให้ได้ผงของสารตั้งต้นที่จะนำไปใช้ในการเตรียมผลึกเดี่ยวต่อไปให้มีความบริสุทธิ์และมีความหนาแน่นสูง. ขั้นเรียกขบวนการนี้ว่า "Distillation" โดยจัดระบบดังรูปที่ 5.10

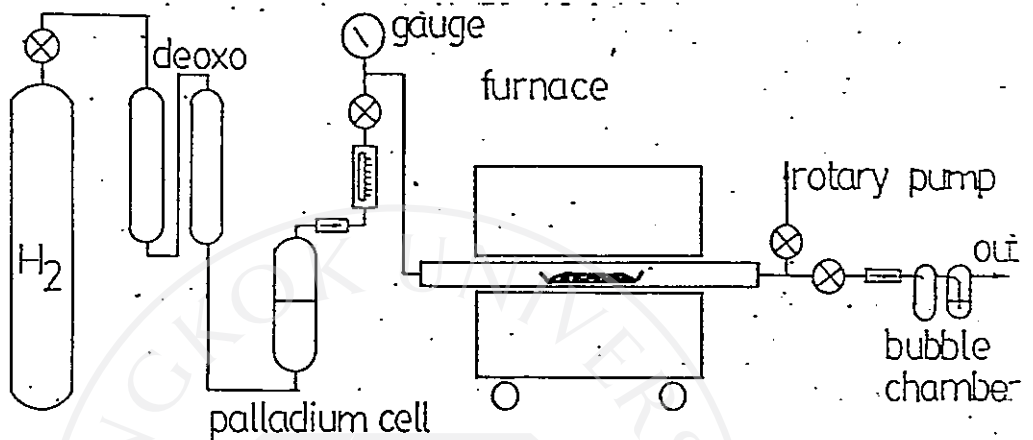


รูปที่ 5.10 แสดงระบบ Distillation ของสารตั้งต้น CdS และ ZnS ได้ มีเกรเดียนท์ของอุณหภูมิเตา 25°C/ม

นำ สารตั้งต้น Cd,S และ Zn,S ที่ใช้งานซึ่งมีความบริสุทธิ์สูงถึง 99.99% ที่มีสัดส่วนผสมตามสโตยดิโอเมตริก น้ำหนัก 30 กรัม มาใส่ในหลอดแก้วควอทซ์ ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1.5 ซม. ยาว 11 ซม. ที่ทำความสะอาดแล้วด้วยสารละลายอะควารีเจีย (aquaregia), HF และ D.I.water หลอมปลายหลอดปิดทั้ง 2 ข้างที่ค่าความดันไอ  $10^{-6}$  ทอร์ และเพื่อป้องกันการระเบิดจึงเพิ่มหลอดแก้วควอทซ์ชั้นนอกอีกชั้นหนึ่ง เผลสารในเตาพร้อมกับคนสารไปมา เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสในการเกิดปฏิกิริยา ทั้งนี้เพราะ ZnS และ CdS จะเกิดเฉพาที่ผิวสัมผัส โดยจะแยก Zn และ Cd ที่เจือปนออกมา ไม่หลอมรวมกันกับ S เพิ่มอุณหภูมิเตาอย่างช้าๆ เพื่อมิให้หลอดควอทซ์ระเบิด เนื่องจากความดันไอของ

Zn, Cd, S มีค่ามาก และ Zn, Cd, S มีจุดหลอมเหลวต่ำ และยังเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเกิดทั่วทั้งหลอดอย่างสมบูรณ์ ที่ค่าอุณหภูมิต่าง ๆ เพิ่มอุณหภูมิจนถึง  $1000^{\circ}\text{C}$  และ  $1100^{\circ}\text{C}$  สำหรับ CdS และ ZnS ตามลำดับ จึงทิ้งไว้เป็นเวลานาน 1 เดือน จึงดับเตา สารที่ได้จะมี Zn และ S, Cd และ S เหลือบนอยู่ นำสารที่ได้ไปบดและร่อนด้วยตะแกรง Zn และ Cd จะเหนียวไม่สามารถบดให้ละเอียดเป็นผงได้ จึงสามารถแยก Zn และ Cd ที่เหลืออยู่บนตะแกรงได้ ส่วน S ที่เหลือสามารถแยกได้ โดยการกลั่น distillation ต่อไป ระบบ Distillation ที่ประกอบด้วยหลอดแก้วควอทซ์ขนาดเล็กที่ใช้บรรจุสาร และหลอดแก้วควอทซ์ที่ใหญ่กว่าตั้งรูปหลอดนี้จะมีคอคอด (ถ้าวางภายในเตาแวนอน) หรือมีฝาปิดหลวม ๆ (ถ้าวางภายในเตาแนวตั้ง) เพื่อลดการฟุ้งกระจายของผงสารในขณะปั๊ม ทั้งสองหลอดนี้จะสอดอยู่ภายในหลอดแก้วควอทซ์ขนาดใหญ่กว่า ซึ่งที่ปลายหลอดจะต่อผ่านท่อทองแดงไปเข้าปั๊ม เพื่อกลั่นในสุญญากาศที่  $P = 10^{-6}$  ทอร์ ท่อทองแดงจะจุ่มอยู่ในถังก๊าซไนโตรเจนเหลว (liquid  $\text{N}_2$ ) เพื่อควบคุมแรงดันที่ออกมาจากการกลั่นไม่ให้เข้าปั๊มสารที่ออกมาจากการกลั่นจะมีค่าความดันไอสูงขึ้น จึงต้องควบคุมระบบให้มีอุณหภูมิมืดที่ไว้ ในขณะที่มีสารออกมาจนกว่าความดันจะลดลงจึงค่อยๆ เพิ่มอุณหภูมิต่อไปจนถึง  $700^{\circ}\text{C}$  จึงทิ้งไว้ที่ค่าอุณหภูมินี้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จึงดับเตาและเพราะว่าที่ความดันไอ 1 atm; S เป็นผงหรือแผ่นเล็กสีเหลืองอ่อน มีจุดหลอมเหลว  $119^{\circ}\text{C}$ , Cd เป็นแท่งสีดำ เทาเงามัน มีจุดหลอมเหลว  $320.9^{\circ}\text{C}$ , Zn เป็นแผ่นสีเทา เงามัน มีจุดหลอมเหลว  $419.5^{\circ}\text{C}$  CdS เป็นแท่งสีเหลืองส้ม มีจุดหลอมเหลว  $1750^{\circ}\text{C}$  ( $p = 100\text{atm}$ ) และ ZnS เป็นแผ่นเล็ก ๆ สีขาว มีจุดหลอมเหลว  $1830^{\circ}\text{C}$  ( $p = 150\text{atm}$ ) และที่ความดันไอ  $10^{-2}$  toor; S มีจุดหลอมเหลว  $< 119^{\circ}\text{C}$ , Cd มีจุดหลอมเหลว  $265^{\circ}\text{C}$ , Zn มีจุดหลอมเหลว  $345^{\circ}\text{C}$ , CdS มีจุดหลอมเหลว  $670^{\circ}\text{C}$ , และ ZnS มีจุดหลอมเหลว  $1000^{\circ}\text{C}$  S จึงกลายเป็นไอไปเกาะตามข้างหลอดใหญ่นอกเตาจนหมดสาร CdS และ ZnS ที่เหลืออยู่ในหลอดแก้วเล็กจึงมีความบริสุทธิ์สูงขึ้น และจะนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการปลูกผลึกจากสภาวะไอต่อไป

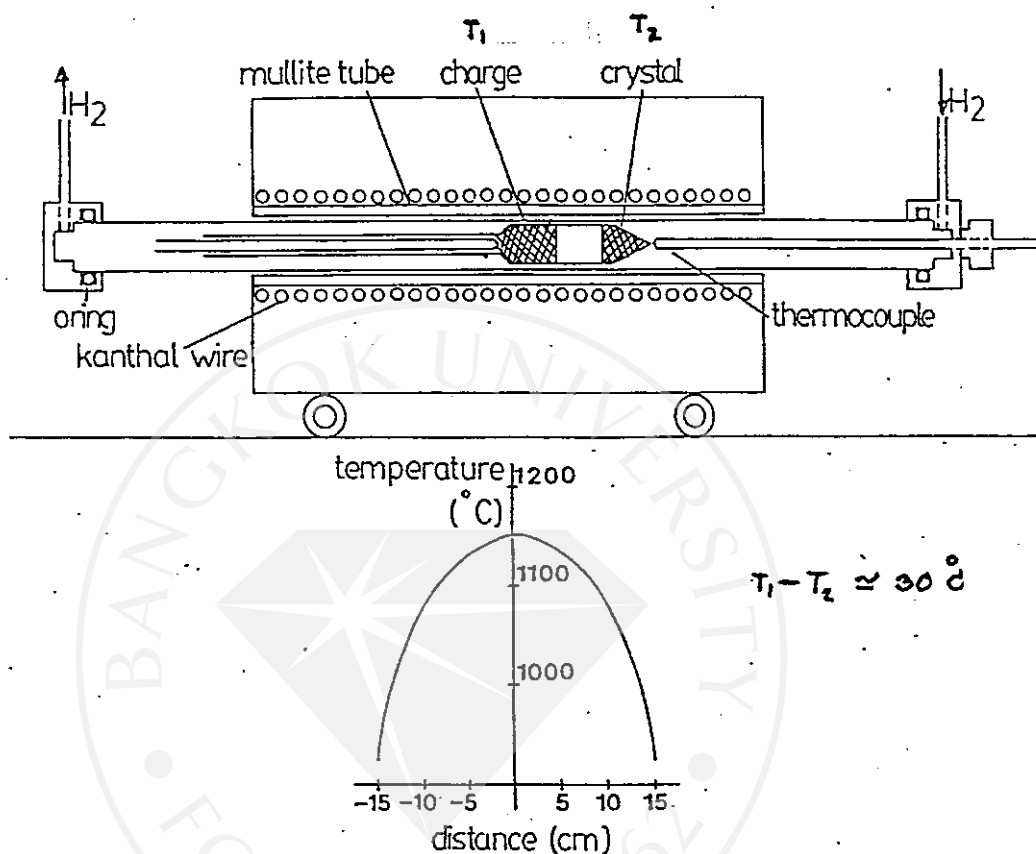
ขั้นตอนที่ 2 เป็นขบวนการ "Sublimation" เพื่อให้ได้สารตั้งต้นที่  
จะนำไปใช้ในการเตรียมผลึกเดี่ยวด้วยขบวนการ CVD ต่อไปให้มีความบริสุทธิ์  
และมีความหนาแน่นสูงขึ้น โดยจัดระบบดังรูปที่ 5.11



รูปที่ 5.11 เป็นแผนภูมิภาคตัดขวางของการจัดวางระบบการเตรียมสารตั้งต้น CdS และ ZnS  
โดยขบวนการ Sublimation โดยมีเกรเดียนท์ของอุณหภูมิเคา  $25^{\circ}\text{C}/\text{m}$

นำสารตั้งต้นที่กลั่นได้จากขั้นตอนที่ 1 มาบรรจุใส่ลงในท่อแก้วควอทซ์  
ที่ปลายทั้งสองเปิดและมีท่อนำก๊าซเสียขอยู่ ดังรูปที่ 5.11 เริ่มเพิ่มอุณหภูมิขึ้น  
อย่างช้า ๆ จนถึง  $500-700^{\circ}\text{C}$  โดยให้ระบบอยู่ในสุญญากาศ ( $10^{-6}$  ทอร์)  
จึงทิ้งไว้ที่อุณหภูมินี้ 2 ชั่วโมง ต่อจากนั้นจึงเพิ่มอุณหภูมิขึ้นต่อไป โดยทำให้ระบบ  
อยู่ในบรรยากาศของก๊าซ  $\text{H}_2$  ที่มีค่าความดันไอ  $1\text{atm}$  จนถึงค่าอุณหภูมิ  $900-$   
 $950^{\circ}\text{C}$  สำหรับ CdS และ  $1150^{\circ}\text{C}-1170^{\circ}\text{C}$  สำหรับ ZnS ตามลำดับ  
แล้วจึงปล่อยให้ทิ้งไว้ที่อุณหภูมิดังกล่าว 48-72 ชั่วโมง จึงปิดเตาปล่อยให้สารเย็นลง  
ที่อุณหภูมิต้อง และ ทำเช่นนี้ 3 ครั้ง ก็จะทำให้ได้สารที่มีความบริสุทธิ์สูงยิ่งขึ้น  
ผลึกที่ได้จาก 2 ขั้นตอนนี้จะมีลักษณะเป็นแท่งปริซึม และแผ่นบาง ๆ มีความหนา  
 $0.1-1.5$  มม. และยาว  $3-5$  ซม. มีขนาดใหญ่มากที่สุด  $22 \times 25 \times 1$  มม.<sup>3</sup> หนัก  
 $20-25$  กรัม จะมีความบริสุทธิ์ และความหนาแน่นสูงขึ้น ตามรายงาน [ 5 ]  
ที่เคยทำโดยวิธีนี้ ที่ผ่านมามีพบว่า จะมีความหนาแน่นสูงขึ้นถึง  $50\%$  และมีสิ่งเจือปน

ลดลงเหลือน้อยกว่า 0.0001% หลังจากนั้นจึงนำสารที่ได้นี้มาใช้เป็นสารตั้งต้น ในการเตรียมผลึกเดี่ยว โดยขบวนการ CVD ในบรรยากาศของก๊าซ  $H_2/Ar$  ต่อไป ตามแผนภาพของรูปที่ 5.12



รูปที่ 5.12 แสดงแผนภูมิภาคตัดขวางของการจัดวาง ระบบการเตรียมผลึกเดี่ยว Cds และ ZnS โดยขบวนการ CVD ที่มีความสัมพันธ์กับโปรไฟล์ของอุณหภูมิเตาที่มีอุณหภูมิสูงถึง  $1200^\circ C$  และมีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิเตา  $25^\circ C/cm$  ที่สเกลเดียวกัน

พิจารณารูปที่ 5.12 เป็นการจัดวางระบบการเตรียมผลึกเดี่ยวของ สารกึ่งตัวนำ Cds, ZnS โดยขบวนการ CVD (chemical vapor deposition process) ในบรรยากาศของก๊าซ Ar, หรือ  $H_2$ , ที่มีความดันไอ 0.1 atm มีความบริสุทธิ์ 99.999% เพื่อลดสิ่งเจือปนและก๊าซ  $O_2$  ที่จะไปทำให้เกิดชั้น ออกไซด์ขึ้น นำสารตั้งต้น Cds และ ZnS ที่สังเคราะห์ได้ในขั้นตอนที่ 2 ซึ่งต้องนำ ปริมาณที่มีความสัมพันธ์กับขนาดของแคปซูลและโปรไฟล์เตา นี้ มาบรรจุในหลอดควอทซ์

ปลายปิดข้างหนึ่งทำมุมแหลม  $30^\circ$  ดังรูป ปลายแหลมข้างนี้จะทำหน้าที่เป็น
 จุดกำเนิดนิวคลีโอของผลึก (seed cone) ส่วนปลายอีกข้างหนึ่งจะเปิดทิ้งไว้
 สำหรับเป็นทางไหลผ่านของก๊าซ เข้า-ออกจากระบบเชื่อมต่อแท่งแก้วควอทซ์
 ขนาดเล็กปลายเปิดที่มีความยาวมากพอสมควร ติดที่ปลายข้างที่ปิดนั้นเพื่อเป็น
 ตัวถ่ายเทความร้อนที่เกิดขึ้นจากการแข็งตัวของผลึกให้ไหลออกจากระบบในขบวนการ
 CVD ซึ่งจะมีส่วนช่วยให้ภายในระบบมีการไหลของก๊าซอย่างช้าแบบลามินาร์
 ต่อจากนั้นให้นำท่อแก้วควอทซ์ ปลายเปิดที่มีความยาวโดยประมาณครึ่งหนึ่งของ
 ความยาวของเตา ที่มีขนาดสวมได้เกือบพอดี กับท่อแก้วควอทซ์ที่ใส่สารตั้งต้นที่
 ภายในมีหลอดแก้วควอทซ์ขนาดเล็กยาวที่หลอมปลายปิดสนิท มีขนาดสวมได้เกือบ
 พอดีกับหลอดแก้วควอทซ์นี้ สวมเข้าไปในท่อแก้วควอทซ์ที่ใส่สารตั้งต้น เพื่อที่จะทำ
 ให้ไอของสารที่ระเหิดออกมาเย็นพอที่จะแข็งตัวปิดหลอดและมีปริมาณน้อยที่สุด
 ความยาวของหลอดแก้วควอทซ์ที่ใช้ปลูกผลึกจะขึ้นกับโปรไฟล์ของเตา และอุณหภูมิ
 ที่แตกต่างกันระหว่างสารตั้งต้นกับผลึก ในกรณีนี้ได้พิจารณาใช้ความยาวของโปรไฟล์
 ของเตาจากจุดที่มีอุณหภูมิสูงสุด ถึงช่วงที่เกรเดียนท์ของอุณหภูมิมาก ความเข้มข้น
 ของไออะตอมของสารเคลือบจะเปลี่ยนแปลงมาก ช่วงที่เกิดความดันไวยวดยิ่งจึง
 แคบมากและผลึกที่เกิดขึ้นมีอุณหภูมิแตกต่างกันมากซึ่งจะทำให้ผลึกหดยายตัว
 ไม่เท่ากันจึงทำให้เกิดความเค้น (stress) ในเนื้อผลึกได้ง่าย ในการปลูกผลึก
 ที่อุณหภูมิ (สูงสุด)  $1150^\circ\text{C}$  จะมีอุณหภูมิแตกต่างกัน  $80-100^\circ\text{C}$  หลอดนี้จะต้อง
 สะอาดมาก และผิวหลอดต้องเรียบมากโดยเฉพาะบริเวณปลายแหลม เพราะผิวที่
 ขรุขระสกปรกจะกลายเป็นจุดกำเนิดนิวคลีโอของการปลูกผลึกทันที ซึ่งจะทำให้ได้
 ผลึกหลายเกรนหรืออาจกลายเป็นนิวคลีโอ ของการเปลี่ยนสภาพของท่อแก้วควอทซ์
 ที่อุณหภูมิสูงได้ ในการบรรจุสารตั้งต้นต้องระมัดระวังไม่ให้สารที่ติดสกปรกที่บริเวณ
 ปลายแหลมของหลอดแก้วควอทซ์วางแคบซูลทั้งหมดไว้ในท่อแก้วควอทซ์ขนาดใหญ่
 ภายในเตาเพื่อลดผลเอนทรานซ์ (รบกวน) ซึ่งจะใช้ท่อควอทซ์ขนาดยาว 1 ม.
 แก๊สที่ไหลในท่อควอทซ์นี้จะไหลแบบสม่ำเสมอ (uniform) ระบบจึงมีการเปลี่ยนแปลง
 ค่าอุณหภูมิอย่างช้า ๆ ต่อให้นำก๊าซเข้ากับข้อต่อทองแดงที่มีโอรังยึดติดกับ
 ท่อแก้วควอทซ์นี้อยู่ดังแสดงในรูปที่ 5.12 ที่กลางข้อต่อจะมีท่อสำหรับสอคเทอร์โมคัพเบิล

วัดอุณหภูมิสารตั้งต้นและจุดที่เกิดผลึก ในระบบก๊าซนี้ ได้ต่อวาล์วเพื่อป้องกันการไหลย้อนกลับไว้สองแห่ง แห่งที่หนึ่งเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดจากการปลุกผลึกไหลเข้าไปรบกวนก๊าซก่อนหน้า และแห่งที่สองได้ต่อร่วมกับระบบน้ำมันเพื่อใช้ป้องกันไม่ให้อากาศจากภายนอกไหลเข้าไปในระบบการปลุกผลึก ในการปลุกผลึกนี้จะให้ก๊าซไหลด้วยอัตราน้อยมาก ๆ เพื่อให้ก๊าซไหลแบบลามินาร์ โดยวัดได้จากการนับจำนวนฟองอากาศที่เกิดขึ้นในระบบน้ำมันแทนใช้เครื่องวัดอัตราการไหล (flow rate meter) เพราะเครื่องวัดอัตราการไหลไม่สามารถวัดการไหลของก๊าซที่น้อยขนาดนี้ได้ ในระบบก๊าซจะมีท่อแยกต่อออกไปยังระบบบีบ เพื่อบีบอากาศก่อนจะให้ก๊าซไหลเข้าไปในระบบซึ่งอ่านค่าความดันได้จากเกจความดันลบ ( $- < 30$  psi) ส่วนเกจความดันบวกมีไว้ตรวจสอบรอยรั่วในระหะที่มีก๊าซอยู่ในระบบจะมีความดันสูง 10 psi ท่อแก้วควอทซ์จะถูกนำมาวางอยู่ในท่อมุนไลท์ของเตาที่มีลวดแคนดัล เอ 1 ซึ่งเป็นตัวให้ความร้อนพันอยู่โดยรอบ (เตาโซนเดียว) เตาในอุณหภูมิได้สูงถึง  $1300^{\circ}\text{C}$  ที่กระแสมากที่สุด 7A เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller) สามารถควบคุมอุณหภูมิได้ถูกต้องถึง  $\pm 2^{\circ}\text{C}$  โดยวัดอุณหภูมิด้วยเทอร์โมคัปเบิลชนิดแพลทตินัม-แพลทตินัม 10% ไรเดียม (ชนิด S) ที่วางอยู่ข้างท่อมุนไลท์ เตาจะสามารถเลื่อนไปมาได้ด้วยกลไกทางกลศาสตร์ ในกรณีที่ต้องการลดอุณหภูมิอย่างต่อเนื่องจะต่อความต่างศักย์ที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเข้าไปในระบบด้วย เมื่อจัดวางระบบเรียบร้อยแล้วจึงเริ่มปั๊มที่อากาศออกจากระบบ จนกระทั่งมีค่าความดันไอต่ำที่สุด  $10^{-6}$  ทอร์ จึงเริ่มต้นเพิ่มอุณหภูมิขึ้นอย่างช้าด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ  $10^{\circ}\text{C}/\text{ชม.}$  จนกระทั่งถึง  $200^{\circ}\text{C}$  จึงทิ้งไว้วัน 24-ชม. เพื่อไล่ไอน้ำที่อยู่ในผงสารตั้งต้นและไอน้ำที่อยู่ภายในระบบออกให้หมด ต่อจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิขึ้นอีกด้วยอัตราการเพิ่มเท่าเดิม จนกระทั่งถึง  $500-600^{\circ}\text{C}$  จึงทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชม. เพื่อกำจัดสิ่งเจือปน (impurities) ที่ระเหยง่ายที่ยังคงหลงเหลืออยู่ออกให้หมด หลังจากนั้นจึงปล่อยก๊าซ Ar หรือ  $\text{H}_2$  ให้ไหลผ่านเข้าไปในระบบ ให้มีค่าความดันไอ 1atm และพร้อมกันนี้ให้มีการระบายก๊าซออกจากระบบโดยผ่านน้ำมันดิฟฟิวชันปั๊ม ด้วยอัตรา 1 ฟองอากาศต่อ 2 วินาที (20 ลูกบาศก์ เซนติเมตรต่อนาที) จัดตำแหน่งให้ปลายแหลมของแคปซูลให้อยู่

ตรงกับโปรไฟล์เตาที่มีค่าอุณหภูมิสูงสุดเพื่อให้สารที่อาจเกาะติดที่ปลายแหลมกลายเป็นไอออกไป และไอของสารตั้งต้นบางส่วนที่อาจเกิดขึ้นก็ยังไม่เกิดเป็นผลึกที่บริเวณปลายแหลมนี้ที่ปลายแหลมจึงยังคงสะอาดอยู่ เพิ่มอุณหภูมิเตาต่อไปด้วยอัตราการเพิ่มคงเดิมจนกระทั่งถึง  $900^{\circ}\text{C}$  และ  $1100^{\circ}\text{C}$  สำหรับ Cds และ Zns ตามลำดับ จึงปล่อยให้ทิ้งไว้เป็นเวลานาน 24 ชม. โดยที่ให้อากาศผ่านระบบตลอดเวลา เพื่อให้แน่ใจว่าสารบริเวณปลายแหลมระเหิดออกหมดแล้ว และยังเป็น การเพิ่มความหนาแน่นของสารตั้งต้นให้มากขึ้นด้วย ค่าอุณหภูมินี้เป็นค่าอุณหภูมิการปลูกผลึกนั่นเอง ต่อจากนั้นใช้กลไกทางกลศาสตร์ดึงระบบทั้งหมดเพื่อให้ปลายแหลมของท่อแก้วควอทซ์ เคลื่อนที่ไปอยู่ในตำแหน่งที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า กล่าวคือให้เคลื่อนที่ผ่านโปรไฟล์ของอุณหภูมิเตาอย่างช้าด้วยอัตราการเคลื่อนที่คงที่สม่ำเสมอ

0.3-1.5 มม./ชม. (อัตราการลดอุณหภูมิ  $0.4^{\circ}\text{C/hr.}$ ) โดยที่ขณะนี้ สารตั้งต้นจะค่อย ๆ ถูกดึงไปให้อยู่ที่ตำแหน่งค่าอุณหภูมิสูง  $900^{\circ}\text{C}$  และ  $1100^{\circ}\text{C}$  สำหรับ Cds และ Zns ตามลำดับ อัตราการเพิ่ม-ลดอุณหภูมิของปลายแต่ละข้างของหลอดจะขึ้นอยู่กับอัตราการเลื่อนเตาและโปรไฟล์ของเตา ในขณะนี้จะมีสารบางส่วนที่กลายเป็นไอหนีออกนอกแคปซูลทางด้านปลายหลอดเล็กยาว ซึ่งเป็นบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าครึ่งตัวลง เกาะติดปิดปลายหลอดของแคปซูลนั้น เมื่อแคปซูลปิดสนิทสารส่วนใหญ่จึงยังคงอยู่ภายในแคปซูล ความดันไอของสารประกอบที่เกิดขึ้นและออกแรงกระทำต่อท่อแก้วควอทซ์คือ ค่าความแตกต่างของความดันไอก๊าซที่ถูกปล่อยออกมา กับค่าความดันไอก๊าซที่อยู่ภายในที่ควบแน่นอยู่ภายในท่อแก้วควอทซ์ ในบริเวณปลายแหลมปิดสนิทเมื่อบริเวณนี้มีอุณหภูมิลดต่ำลง ความดันไอในแคปซูลจึงมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเลื่อนเตาให้สารตั้งต้นมีอุณหภูมิสูงขึ้น ดังนั้นเมื่อระบบมีค่าความดันไอย้อยู่ในสภาวะสมดุลย์จึงเกิดสภาพการอิ่มตัวยวดยิ่ง (supersaturation) ของสารประกอบ Cds และ Zns และมีขอบเขตกว้างพอ (ซึ่งถูกกำหนดด้วยโปรไฟล์เตา) เกิดนิวเคลียสของผลึกเอกพันธ์ (single crystal) ของ Cds และ Zns ขึ้นมาที่บริเวณปลายแหลมของท่อแก้วควอทซ์

จากการที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิตามแนวยาวของแคปซูล จึงเกิดเกรเดียนต์ของความหนาแน่นของไอขึ้น เกรเดียนต์นี้จะทำให้เกิดการแพร่และการพาโดยอิสระ



ดังนั้นไอจึงเคลื่อนจากบริเวณสารตั้งต้นไปยังนิวคลีไอเกิดเป็นผลึกเดี่ยวของสารประกอบ  $CdS$  และ  $ZnS$  ต่อไป อัตราการปลูกผลึกจะขึ้นกับขบวนการแพร่และการพาโดยอิสระนี้ ซึ่งขึ้นกับอัตราการเลื่อนเตาหรืออัตราการเคลื่อนที่ของระบบทั้งหมดผ่านโปรไฟล์ของอุณหภูมิเตา (อัตราการเพิ่มหรือลดอุณหภูมิของสารตั้งต้นและผลึก) ซึ่งโดยทั่วไปค่าอุณหภูมิของการเกิดนิวคลีไอของผลึกเดี่ยวเหล่านี้จะมีค่าสูงกว่าค่าอุณหภูมิของการเกิดเนื้อผลึกเดี่ยวทั้งก้อนโดยประมาณ  $30^{\circ}C$  ถ้าเลื่อนเตาเร็วเกินไปความดันที่เกิดขึ้นจริงจะมีค่ามากกว่าความดันในสภาวะสมดุลมาก จึงทำให้เกิดนิวคลีไอใหม่ ซึ่งจะเกิดเป็นผลึกหลายเกรนขึ้น (polycrystals) เมื่อเลื่อนเตามาจนสุดความยาวแคปซูล จึงลดอุณหภูมิลงอย่างต่อเนื่องช้า ๆ ( $1^{\circ}C/ชม.$ ) เพื่อปรับให้ผลึกอยู่ในสมดุลที่แต่ละค่าอุณหภูมิ และเพื่อลดความเค้นที่เกิดเนื่องจากสัมประสิทธิ์การหดตัวในขณะลดอุณหภูมิผลึกจะอยู่ด้านปลายของโปรไฟล์เตา ซึ่งมีเกรเดียนต์อุณหภูมิสูง ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิลดลงจนถึงโดยประมาณ  $550^{\circ}C$  และโดยประมาณ  $800^{\circ}C$  แล้วจึงเลื่อนเตาให้ผลึกกลับมาอยู่ตรงกลางโปรไฟล์เตา (มีค่าเกรเดียนต์น้อย) ที่อุณหภูมิต่ำโดยประมาณ  $550^{\circ}C$  และโดยประมาณ  $800^{\circ}C$  นี้ ผลึกจะมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางจุลภาคน้อยมาก จึงลดอุณหภูมิด้วยอัตราที่เร็วขึ้นด้วยอัตรา  $10^{\circ}C/hr.$  จนถึง  $400^{\circ}C$  จึงดับเตาปล่อยให้สารเย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้องต่อไป

#### 5.2.11 ค่าคงที่ของโครงผลึก

ถ้าผลึกกิ่งตัวนำ  $CuInSe_2$ ,  $CdS$ ,  $ZnS$  ที่เตรียมได้ อยู่ในสภาวะสมดุล เราสามารถหาค่าคงที่ของโครงผลึกได้จากวิธีเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนออกมาจากระนาบของผลึกผง (powder) จะถูกบันทึกลงบนฟิล์มของกล้องแบบเดอว์บายเชอเรอร์ (Debye-Scherer) ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางของกล้องเท่ากับ 114.83 มม. และความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (wavelength,  $Cu-K_{\alpha}$ ) ที่ใช้มีค่าเท่ากับ  $1.5418 \text{ \AA}$  จากการวิเคราะห์ความเข้มของเส้นเลี้ยวเบน (diffracted lines) ที่ปรากฏบนฟิล์มเทียบกับไฟล์ (file) มาตรฐานของ  $CuInSe_2$ ,  $CdS$  และ  $ZnS$  (ภาคผนวก ก.) จะทำให้ทราบว่าเส้นเหล่านี้เลี้ยวเบนมาจากระนาบใดบ้างซึ่งสามารถที่จะนำข้อมูลนี้ไปคำนวณหาค่าคงที่ของโครงผลึกตามต้องการ



### 5.2.11.1 การเตรียมผลึกผง

นำเอาผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe<sub>2</sub>, CdS, ZnS บางส่วนมาบดให้ละเอียดและเติมผลึกผงของซิลิกอนลงไปประมาณหนึ่งในสามของผลึกผงทั้งหมดเพื่อเป็นตัวมาตรฐานสำหรับแก้ความคลาดเคลื่อนในการทดลอง ผสมผลึกผงทั้งสองชนิดให้เข้ากัน แล้วจึงใช้ใยแก้วยาวประมาณ 2 ซม. ที่ปลายข้างหนึ่งชะโลมด้วยการเอ็น-บิวทิล อะซิเตต (N-Butyl-Acetate) นำไปคลุกเข้ากับผลึกผงที่เตรียมไว้แล้วให้ติดเพียงบาง ๆ หลังจากนั้นจึงนำเอาปลายอีกข้างหนึ่งของใยแก้วไปเสียบเข้ากับแกนหมุนของกล้อง ทดสอบให้ผลึกผงอยู่ในตำแหน่งศูนย์กลาง (center) ของกล้อง ถ่ายภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เป็นเวลานาน 3 ชั่วโมงจึงนำฟิล์มมาวิเคราะห์ผลเพื่อหาค่าคงที่ของโครงผลึก

### 5.2.11.2 การคำนวณค่าคงที่ของโครงผลึก

เมื่อรังสีเอ็กซ์ผ่านเข้าไปในผลึกผง รังสีเอ็กซ์นี้จะเลี้ยวเบนออกมาเนื่องจากระนาบต่าง ๆ ที่เอียงทำมุมกับแนวรังสีตกกระทบ เป็นมุมที่สอดคล้องกับกฎของแบรกก์ ดังสมการ

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (5.1)$$

สำหรับ CuInSe<sub>2</sub> นี้เป็นสารประกอบซาลโคไพไรท์ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบเพอโรสโกนอล จากลักษณะโครงสร้างดังกล่าวนี้จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ ( $\lambda$ ) มุมของแบรกก์ ( $\theta$ ) ระนาบ ( $h, k, l$ ) ต่าง ๆ ของผลึก และค่าคงที่ของโครงผลึก ( $a, c$ ) ดังสมการ

$$\frac{(\sin^2 \theta)_{hkl}}{\lambda^2} = \frac{1}{d_{hkl}} = \frac{1}{4} \left( \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad (5.2)$$

สำหรับ CdS และ ZnS นี้เป็นสารประกอบ

ที่มีลักษณะโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์

$$\frac{(\sin^2 \theta)_{hkl}}{\lambda^2} = \frac{1}{d_{hkl}} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad (5.3)$$

จากเส้นการเลี้ยวเบนที่ปรากฏบนฟิล์มทำให้เราได้ค่ามุมของแบรกก์ หรือค่า  $\frac{(\sin^2 \theta)_{obs}}{\lambda^2}$  แต่  $\frac{(\sin^2 \theta)_{obs}}{\lambda^2}$  นี้ยังนำไปใช้คำนวณหาค่าคงที่ของ โครงผลึกทันทีไม่ได้เนื่องจากการทดลองมีความคลาดเคลื่อนเกิดขึ้นจากการหดตัวของฟิล์มหรือการจัดวางผลึกไม่อยู่ที่ศูนย์กลางของกล้อง เป็นต้น ดังนั้นเราจึง แก้ความคลาดเคลื่อนดังกล่าวโดยการเขียนกราฟระหว่างค่า  $\frac{(\sin^2 \theta)_{Si}}{\lambda^2}$  กับค่า  $\frac{(\sin^2 \theta)_{Si,obs}}{\lambda^2}$  โดยที่ค่า  $\frac{(\sin^2 \theta)_{Si}}{\lambda^2}$  นี้เกิดจากผลต่างของ  $\frac{(\sin^2 \theta)_{Si,cal}}{\lambda^2}$  ซึ่งได้จากการคำนวณโดยใช้มุมของแบรกก์ที่เป็นค่ามาตรฐานกับค่า  $\frac{(\sin^2 \theta)_{Si,obs}}{\lambda^2}$  ซึ่งได้มาจากค่ามุม ที่วัดได้จากเส้นการเลี้ยวเบนบนฟิล์ม เพราะฉะนั้นค่า  $\frac{(\sin^2 \theta)_{corr}}{\lambda^2}$  ที่แท้จริงจะได้จากค่า  $\frac{(\sin^2 \theta)_{obs}}{\lambda^2}$  รวมกับค่า  $\frac{(\sin^2 \theta)}{\lambda^2}$  ที่ได้ จากกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\frac{(\sin^2 \theta)_{Si}}{\lambda^2}$  กับ  $\frac{(\sin^2 \theta)_{Si,obs}}{\lambda^2}$  ดังกล่าวและนำค่า  $\frac{(\sin^2 \theta)_{corr}}{\lambda^2}$  ที่ระนาบ (h,k,l) ต่าง ๆ แทนลงสมการที่ (5.2) เพื่อคำนวณหาค่าคงที่ของโครงผลึกโดยวิธีกำลังสองน้อยที่สุด [32, 33] (least-square method) ค่าคงที่ของโครงผลึกของสารกึ่งตัวนำ CuInSe<sub>2</sub>, CdS และ ZnS ที่เตรียมได้ มีค่าดังแสดงอยู่ในตารางที่ 5.4

### 5.2.12 ลักษณะของผลึก Cds และ ZnS ที่ปลูกได้

การปลูกผลึกโดยตรงจากการสังเคราะห์ธาตุเดี่ยวที่มีความบริสุทธิ์สูง 99.9999% จะเกิดผลึก Cds และ ZnS เพียงครั้งหนึ่งของปริมาณสารตั้งต้นที่เลือกเอาก้อนที่ได้จะมีลักษณะแตกต่างกันคือเป็นแท่งยาว (rods) ที่มีขนาดเส้นศูนย์กลาง 1 ซม. ยาว 1-3 ซม. เป็นแผ่นเล็ก ๆ บาง ๆ (platelets) ในหน่วยไมครอนมีพื้นที่หน้าตัดในหน่วยตารางเซนติเมตร, เป็นเม็ดกลมเล็ก ๆ (globules), เป็นขดเกลียว (spiroidal) เป็นแผ่นทางยาว (ribbons), เป็นเส้นหนวดแมว (whiskers) มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 0.1-1.0 ซม. ยาว 5-20 มม., เป็นรูปเข็ม (needles) และเป็นรูปคล้ายใบพัด (blades) ลักษณะที่เป็นเส้นหนวดแมวเกิดขึ้นจากการเกิดข้อบกพร่องของผลึกแบบสกรูอันเดียว (single screw dislocations) นำเข้าสู่กระบวนการผลิตทางของเวกเตอร์ลัทธ์อยู่ในแนวขนานกับแกนของเส้นหนวดแมวและลักษณะเป็นแผ่นบาง, ลักษณะคล้ายรูปใบไม้หรือใบพัด, ลักษณะเป็นเส้นหนวดแมวเกิดขึ้นบริเวณที่ผิวหรือผิวต่อแก้วควอทซ์ปลายแหลมที่ใช้เป็นจุดกำเนิดนิวคลีโอ มักเกิดขึ้นที่อุณหภูมิลดลงถึง 800 ถึง  $-900^{\circ}\text{C}$  ลักษณะของรูปหกเหลี่ยมของเส้นหนวดแมวแสดงดังรูปที่ 5.13

ในการปรับปรุงวิธีการปลูกผลึกโดยการเลื่อนเตาไปกลับ จะทำให้ได้ผลึกที่มีขนาดใหญ่นั้น มีความบริสุทธิ์สูงขึ้นโดยเฉพาะอย่างยิ่งทางด้านความสมบูรณ์ อาจพบทวินอยู่ข้างภายในเกรนนั้น และขนาดของเกรนจะใหญ่ขึ้น วิธีการนี้จะระเหยเกรนขนาดเล็กออกไป ผลึกที่มีเกรนใหญ่จะขยายตัวมากขึ้น และวิธีการเช่นนี้จะเกิดขึ้นได้จะต้องทำการปรับช่วงการเพิ่ม-ลดอุณหภูมิ เพื่อหลีกเลี่ยงภาวะเทอร์มัลแล็ก (thermal lag) มากพอที่ผิวผลึกเก่าจะระเหยไปหรือกรไหม้ ส่วนหนึ่งทำให้ผลึกที่เหลือมีสิ่งเจือปนหนาแน่นและผลึกที่เกิดใหม่นั้นจะบริสุทธิ์สูงกว่า ดังนั้น รอยต่อที่เกิดขึ้นที่ผิวของผลึกที่ปลูกได้จึงเป็นข้อบกพร่องของผลึกซึ่งตามปกติสภาวะเทอร์มัลแล็กนี้จะเกิดขึ้นเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงค่าอุณหภูมิ การเคลื่อนที่ของอุณหภูมิเตา ดังนั้น จึงมักเลื่อนเตาให้เกิดผลึกส่วนหนึ่งแล้วจึงเลื่อนเตาไปกลับให้ผลึกบางส่วน (20-25%) ระเหยย้อนกลับแล้วจึงเลื่อน

เตาให้เกิดผลึกต่ออีก ทำเช่นนี้หลายครั้งจนสุดความยาวของแคปซูล ในขณะที่เกิดผลึกจะเลื่อนเตาอย่างช้า ๆ เพื่อให้เกิดผลึกที่สมบูรณ์ แต่ขณะที่ให้ผลึกส่วนหนึ่งระเหยออกจะเลื่อนเตา ด้วยอัตราที่เร็วขึ้นเพื่อไม่ให้ผลึกระเหยย้อนกลับมากเกินไป ทั้งนี้ต้องพิจารณาว่าอัตราเร็วของการเลื่อนเตาและระยะที่เลื่อนเตาจะขึ้นอยู่กับโปรไฟล์เตา นั่นคืออัตราการเกิดผลึกใหม่จะขึ้นกับอัตราการเลื่อนเตานั้นเอง

การสังเคราะห์ CdS และ ZnS โดยตรงจากธาตุเดี่ยวที่มีความบริสุทธิ์สูง 99.9999% นี้ จะเกิด CdS และ ZnS โดยประมาณครึ่งหนึ่งของสารตั้งต้น ส่วนหนึ่งจะเกาะเป็นกลุ่มผงสีเหลืองเป็นหย่อม ๆ กระจายอยู่ข้างหลอดและอีกส่วนหนึ่งซึ่งค่อนข้างมากจะมีลักษณะเป็นผงสีเหลือง (S) หุ้มอยู่โดยรอบ สำหรับ Cd และ Zn ที่เหลืออยู่บางส่วนจะเป็นเม็ดคล้ายกับธาตุตั้งต้น และบางส่วนจะเคลือบติดผนังหลอดแก้วควอทซ์เป็นเงามัน และเนื่องจากขณะลดอุณหภูมิได้ทำการพลิกหลอดกลับไป-มา จึงเกิดสารแยกออกสองข้าง ข้างหนึ่งจะเกิดจากการเย็นตัวของไอ มีลักษณะเป็นผงและอาจมีลักษณะเป็นก้อนเกาะติดผนังหลอด ส่วนตรงกลางหลอดจะกลวง ส่วนอีกข้างหนึ่งจะเกิดจากการแข็งตัวของของเหลวที่เหลือจากปฏิกิริยา มีลักษณะเป็นก้อนแข็งสีเหลือง (S) บางส่วนมีผิวเป็นวงก้นหอย (spiral) ที่เกิดจากการเกิดผลึกแบบวิสเคอร์รอบสกรูดิสโลเคชัน (screw dislocation) ดังรูปที่ 5.14 ที่อุณหภูมิสูงกว่า m.p. ของ S, S จะหลอมจนหมด ความดันไอในหลอดขณะนี้จึงสูงมาก จึงมี Cd และ Zn เพียงบางส่วนเท่านั้นที่สามารถหลอมได้ (ถึงแม้ว่าอุณหภูมินั้นจะถึงหรือเข้าใกล้จุด m.p. ของ Cd และ Zn ก็ตาม) และทำปฏิกิริยากับ S และบางส่วนจะระเหิดกลายเป็นไอไปทำปฏิกิริยากับไอของ S กลายเป็น CdS และ ZnS ตามลำดับ มีสีเหลืองเข้มอมส้มจากการที่มี S อยู่มาก ทั้งที่เป็นไอและเป็นของเหลว CdS และ ZnS ที่เกิดขึ้น ส่วนใหญ่จึงมักมี S หุ้มอยู่โดยรอบ ที่อุณหภูมิต่ำ ความดันไอของ S จะยังมีมากขึ้นจนทำให้ที่ Cd และ Zn มีการเปลี่ยนแปลงได้น้อยลง ปฏิกิริยาทางเคมีของการเกิด CdS และ ZnS จึงลดน้อยลง การเพิ่มผง CdS และ ZnS เข้าไปใน การสังเคราะห์จะช่วยให้เกิด CdS และ ZnS ได้มีปริมาณเพิ่มขึ้น

ในการกลั่นบริสุทธิ์สารที่สังเคราะห์ได้ในสุญญากาศ ( $10^{-6}$  ทอร์) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิด้วย  $250^{\circ}\text{C}$  จะสังเกตเห็นไอสีเหลือง (S) เกาะที่ขอบหลอด แสดงว่าที่ความดันต่ำ ๆ S จะสามารถกลายเป็นไอได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลวปกติ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น ไอของ S จะมีสีเข้มขึ้น จนกระทั่งที่อุณหภูมิ  $500^{\circ}\text{C}$  จะพบสีดำมันเงา ของ Cd และ Zn เกาะติดอยู่ข้างหลอด เมื่อนำสารที่ได้จากการสังเคราะห์ ซึ่งมีสีเหลืองเข้มอมส้มมากลั่นก็จะได้ผงสาร CdS และ ZnS เป็นสีเหลืองอมส้มอ่อน ๆ สรุปได้ว่า CdS และ ZnS ที่ได้ก่อนกลั่นจะมีไอน้ำเกาะอยู่ เกิดเป็นสารประกอบที่มีโมเลกุลของน้ำประกอบรวมอยู่ด้วย และไม่ได้อยู่ในรูปผลึกพอน้ำมากลั่นในบรรยากาศของก๊าซ  $\text{H}_2$  ไอน้ำจะระเหยออกมาและเพื่อไม่ให้ CdS และ ZnS รวมตัวกับโมเลกุลของน้ำอีกจะต้องเผาให้มีอุณหภูมิสูงพอที่จะเกิดผลึกจากการทดลองนำผง CdS และ ZnS ที่ได้จากการเผาในสุญญากาศไปกลั่น พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงถึง  $200-250^{\circ}\text{C}$  จะมีไอสีเหลืองเคลือบติดอยู่ข้างหลอด เมื่ออุณหภูมิถึง  $600^{\circ}\text{C}$  จะมีสีดำ มันเงา เกาะข้างหลอด และมีผงสีเหลืองเกาะหนาแน่นขึ้น ตรงด้านล่างสีดำน้ำที่อุณหภูมิ  $700^{\circ}\text{C}$  จะพบสีดำ มันเงาเป็นแถบ ๆ ข้างหลอด (ซึ่งอาจเป็น  $\text{CdO}$  และ  $\text{ZnO}$  ที่เกิดจาก Cd และ Zn ทำปฏิกิริยากับไอน้ำ หรือเป็นสารที่เจือปนอยู่แล้ว) ที่อุณหภูมิ  $800^{\circ}\text{C}$  จะเหลือสารสีเหลืองสดในหลอดที่บรรจุผงสารตั้งต้น และที่  $900^{\circ}\text{C}$  จะเหลือก้อนสารสีค่อนข้างดำภายในหลอด และในที่สุดที่  $1000^{\circ}\text{C}-1100^{\circ}\text{C}$  จะไม่มีสารหลงเหลืออยู่ภายในหลอดบรรจุสารนี้เลย แต่จะมีก้อนสารสีชมพูอมแดงเกาะติดบริเวณปลายหลอดทั้งสองข้าง ไอที่เกิดขึ้นเหล่านี้ อาจมาจากการแตกตัวของ CdS และ ZnS ที่อุณหภูมิสูง CdS และ ZnS ที่เกาะติดผนังหลอดจะมีสีเหลืองอมส้มอ่อน ๆ สามารถร่อนเป็นแผ่นได้ ส่วนที่ติดกับผนังหลอดจะเรียบ เป็นมัน ส่วนที่อยู่ด้านในหลอดจะขรุขระในลักษณะของผลึกเดนไดรต์

ในการปลูกผลึกจะสภาวะไอก้อนผลึกที่ได้จะมีขนาดยาว 1-3 ซม. ผ.ศ. 1 ซม. มีขนาดที่ตัดนำมาใช้งานได้  $5 \times 5 \times 0.5$  ม.ม.<sup>3</sup> ดังรูปที่ 5.15 สามารถแบ่งก้อนผลึกบริเวณปลายแหลมได้เป็นสองส่วน พบว่าส่วนที่ติดกับปลายแหลมจะใสกว่าอีกส่วนหนึ่ง เป็นการแสดงให้เห็นว่าเกิดสภาวะการปลูกผลึกที่ต่างกัน

สำหรับผลึกที่บริเวณปลายแหลมนี้ ภายหลังจากที่เกิดนิวคลีโอแล้ว ผลึกที่เกิดขึ้นใหม่ อาจเกิดต่อไปจากนิวคลีโอที่นั่นหรืออาจสร้างนิวคลีโอขึ้นมาใหม่บนผิวแก้วควอทซ์ แล้ว จึงเกิดผลึกต่อไปจากบริเวณนิวคลีโอใหม่นี้ จึงมักพบเกรนเล็ก ๆ เกิดในช่วง เหล่านี้ แต่ในระยะถัดออกมา (บริเวณส่วนตรงของแคปซูล) โอกาสจะเกิดนิวคลีโอ ใหม่ขึ้นบนผิวแก้วควอทซ์เป็นไปได้ยากขึ้นเพราะอัตราการเย็นตัวของสารจะ เร็วกว่าที่บริเวณปลายแหลม จึงทำให้เกิดผลึกต่อไปบนผิวผลึกเก่าได้ง่ายกว่า จึง มักพบว่าผลึกในบริเวณต่อจากนี้ไปจะมีเกรนขยายใหญ่ขึ้น แต่เนื่องจากหลอดที่ใช้ ปลุกผลึกมีขนาดเล็ก ดังนั้น กรณในแนวเส้นผ่าศูนย์กลางจะมีขนาดเล็กกว่า เกรน ที่อยู่ในแนวขนานกับความยาวของหลอดแก้วควอทซ์ ในหลอดขนาดใหญ่จะพบว่า จะ ได้เกรนที่มีขนาดใหญ่ขึ้นด้วย แต่มักจะเกิดทวินขึ้นภายในเกรนนั้นดังรูปที่ 5.16 และที่บริเวณผิวของหลอดจะพบเกรนขนาดใหญ่ซึ่งอาจเกิดเนื่องจากก๊าซ  $Ar_2/H_2$  ที่ไหลออกนอกแคปซูล ทำให้ผิวหลอดแก้วควอทซ์เย็นกว่าข้างในและมีกาละลาย ความร้อนที่ดีกว่า แต่เกรนที่บริเวณผิวของหลอดแก้วควอทซ์นี้จะอยู่ในระดับต้น ๆ ไม่ลงลึกเข้าไปในเนื้อก้อนสาร บริเวณผิวเปิดด้านปลายตัดจะเห็นผิวอิสระ (free surface) ของระนาบ (111) ซึ่งมีลักษณะเป็นผิวสามเหลี่ยมซ้อนกันเป็นชั้น ๆ ขนานกันออกไปในทิศทางเดียวกัน แสดงว่าทั้งบริเวณนั้น ๆ จะเป็นผลึกเกรน เดียวกัน (single grain) แต่บางบริเวณบนผิวตัดจะมีลักษณะเป็นหลุมรูปหกเหลี่ยม หรือเกาะรูปเกลียวกระจายอยู่ โดยผิวสามเหลี่ยมบนเกาะแต่ละเกาะจะมีทิศทาง ขนานกันในทิศเดียวกัน ดังรูปที่ 5.17 ผลึกจะแตกง่ายในแนวระนาบ (100) ซึ่งจะพบลักษณะรูปสามเหลี่ยมของระนาบ (111) ซ้อนกันอยู่จากแนวระนาบรูป สามเหลี่ยมนี้เองจึงทำให้ทราบถึงทิศทาง (111) ของแต่ละเกรนได้ ผิวผลึก บางส่วนที่สัมผัสกับหลอดแก้วควอทซ์จะมีข้อบกพร่องผลึกเกิดขึ้น เช่น รอยแตกแยก, เกรนบาวน์คาร์, ทวิน ระนาบยาวขนานกับแกน C, การเลื่อนของขอบของระนาบ (dislocation) และข้อบกพร่องผลึกแบบสกรู เป็นต้น สิ่งเหล่านี้มักเกิดขึ้น เนื่องจากความไม่เรียบ ไม่สะอาดของพื้นผิวท่อแก้วควอทซ์ ซึ่งจะเป็นจุดก่อให้เกิด นิวคลีโอใหม่ เกิดความเค้นระหว่างผิวผลึกกับผิวท่อแก้วควอทซ์ต่างจากลักษณะ ผิวท่อแก้วควอทซ์ที่ถูกเตรียมขึ้นมาอย่างดีแล้ว ดังรูปที่ 5.18 CdS และ ZnS ที่

สังเคราะห์ได้จะมีสิ่งเจือปนน้อย เหมาะสำหรับนำมาใช้ปลูกผลึกในสภาวะไอที่ อุณหภูมิต่ำ ( 1000-1150°C) แต่ผลึกที่ได้จะมีรอยตำหนิ ซึ่งทำให้พบเห็นเป็นจุด และผิวหน้าที่เป็นหลุมเมื่อทำการขัดมันผิวหน้าผลึกแล้ว ดังรูปที่ 5.19 ที่ผิวบางส่วนของวอยด์ขนาดใหญ่จะมีลักษณะรูปร่างสามเหลี่ยม ซึ่งเป็นลักษณะของผิวอิสระแสดงว่ามีการเกิดผลึกสองส่วนเข้าหากัน และมีผิวอีกส่วนหนึ่งปิดกันเอาไว้ไม่ให้เกิดผลึกได้ต่อไป กรณีเช่นนี้จะเกิดเมื่อมีไอเกิดขึ้นจำนวนน้อย ๆ ที่อุณหภูมิต่ำหรือเลื่อนเตาเร็ว นอกจากนี้การปลูกผลึกที่อุณหภูมิต่ำยังทำให้เกิดผลึกขนาดเล็ก ๆ เป็นผลึกพหุพันธุ์ ขึ้นในเนื้อผลึก ซึ่งจะพบมากทางด้านบนของผลึกเกิดเนื่องจากในขณะที่ปลูกผลึก แคปซูลไม่ได้อยู่ในตำแหน่งกลางเตา (ในแนวรัศมี) แต่จะอยู่ต่ำกว่าเล็กน้อยผนังหลอดทางด้านบนจะเย็นกว่าจึงนิ่วคลีไอขึ้นและเกิดเป็นผลึกพหุพันธุ์เล็ก ๆ ขึ้นต่อไปจนบริเวณนี้ในการปลูกผลึก นอกจากจะเกิดผลึกบริเวณปลายด้านแหลมแล้วยังเกิดผลึกบริเวณตอนกลางของแคปซูลที่บรรจุสารตั้งต้นและบริเวณตอนท้ายของแคปซูลที่ติดกับหลอดเล็กยาว ซึ่งบางครั้งจะพบแผ่นสีขาวของ  $\text{SiO}_2$  เกิดขึ้นในสองบริเวณนี้และพบผลึกเกรนส์ดำขนาดเล็กเกิดขึ้นแต่เมื่ออบละลายเย็นจะได้เป็นผงสีเหลืองอมส้มอ่อน ๆ

ในการทดลองปลูกผลึกขนาดใหญ่โดยใช้สารตั้งต้นปริมาณมาก 70 กรัม ลงในแคปซูลที่มีขนาดเท่าเดิม พบว่าได้ก้อนผลึกผง พรุนรูปทรงกระบอกยาวตลอดแคปซูล ทั้งนี้เกิดเนื่องจากเมื่อให้ความร้อนสารจะกลายเป็นไอ แต่เนื่องจากสารมีปริมาณมากความดันไอลจึงมากและมากกว่าความดันไอในขณะที่สมดุลจึงเกิดนิ่วคลีไอขึ้นตลอดเวลาที่อยู่ในสภาวะความดันไอนี้ จึงเป็นสาเหตุให้เกิดผลึกพหุพันธุ์ขึ้น หรือกล่าวได้ว่าเมื่อมีปริมาณของไออะตอมมากการถ่ายเทพลังงานของไอจากบริเวณที่มีอุณหภูมิสูง (ไอของอะตอมมีพลังงานจลน์สูง) ไปยังบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำ (ไอของอะตอมมีพลังงานจลน์ต่ำ) เป็นไปได้อย่างดี ดังนั้นในบริเวณที่เย็นกว่าไอของอะตอมจึงยังคงมีพลังงานสูงเกินไปที่จะเกิดเป็นผลึกเดี่ยวได้ จึงสรุปได้ว่าแม้การปลูกผลึกจากสภาวะไอโดยเทคนิคของ Piper และ Polish จะไม่ขึ้นกับโปรไฟล์ของเตา สามารถปลูกผลึกยาวเท่าใดก็ได้ แต่ปริมาณของสารตั้งต้นที่ใส่จะต้องสัมพันธ์กับขนาดของแคปซูลซึ่งจะต้องขึ้นกับโปรไฟล์ของเตานั้นเอง



ในการปลูกผลึกจากธาตุเดี่ยวที่มีความบริสุทธิ์สูงนี้ ถ้าใช้แคปซูลหลอดเล็กที่มีปลายยาวแหลมมาก ๆ พบว่าเนื่องจาก Se มีจุดหลอมเหลวต่ำ ความดันไอของ Cd, Zn และ Se มีค่ามาก เมื่อเลื่อนเตาความดันไอจะเปลี่ยนแปลงไปเกิดผลึก CdS, ZnS ขึ้นได้เร็วกว่าที่ไออะตอมของ Cd, Zn, S จะแข็งตัวได้ทัน จึงมักไม่พบ Zn, Cd เกิดขึ้นเลย จะพบเพียง S เกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ดังนั้นวิธีนี้จึงทำให้ได้ปริมาณของผลึก CdS และ ZnS มากกว่าวิธีอื่น แต่ข้อเสียคือจะเป็นอันตรายหากมีไอของ S ระเหยรั่วไหลออกมาจากระบบ

ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นโดยการถ่ายภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แบบวิธีผงผลึกด้วยกล้องเดอว์บาย เซอร์เรอนั้นได้ใช้ Si เป็นสารมาตรฐานการเลี้ยวเบน เงื่อนไขหรือตำแหน่งของเส้นการเลี้ยวเบนจะทำให้ระบุถึงตำแหน่งแลททิซในโครงผลึกได้จึงทำให้ทราบว่าผลึกนั้นมีโครงสร้างแบบใดนั่นเอง จากตารางการระบุระนาบของเส้นการเลี้ยวเบนแบบผงของผลึก สรุปได้ว่า แพทเทิร์นของการเลี้ยวเบนแสดงถึงโครงผลึกแบบเพรสเชดเตอร์คิวบิก (FCC) อย่างชัดเจน คือพบว่าจะปรากฏเพียงเส้นการเลี้ยวเบนของระนาบที่มี hkl เป็นเลขคี่หรือคู่อย่างใดอย่างหนึ่งทั้งหมด ไม่พบว่ามีเส้นการเลี้ยวเบนของระนาบที่มี hkl เป็นเลขคู่และคี่ปะปนกันตามแพคเตอร์โครงสร้าง (structure factor) พื้นฐานของโครงสร้างผลึกแบบ FCC นั่นคือผลึกที่ได้แสดงโครงสร้างเป็นซิงค์เบลนด์

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

คือเส้นที่ระนาบ  $h+k+l = 4n$  เช่น  $(220)_{12}$ ,  $(400)_6$ ,  $(422)_{24}$

เข้มสัมพัทธ์มาก เส้นที่  $h+k+l = 2n+1$  เช่น  $(111)_8$ ,  $(311)_{24}$  จะเข้มสัมพัทธ์ปานกลางและเส้นที่เข้มสัมพัทธ์น้อยมาก เมื่อ  $h+k+l = 2(2n+1)$  เช่น

$h+k+l = 2(2n+1)$  เช่น  $(200)_8$ ,  $(222)_8$ ,  $(420)_{24}$  โดยที่  $n=0,1,2,\dots$

และตัวเลขห้อยท้ายเป็นแพคเตอร์ซ้ำ สรุปได้ว่าผลึกที่ปลูกได้มีโครงสร้างผลึกแบบนี้ได้หมดและไม่พบเส้นการเลี้ยวเบนของผลึกเจือปน โดยการเปรียบเทียบ  $d$  ระยะห่างระหว่างระนาบ ( $d$ ) และค่าความเข้มสัมพัทธ์ ( $I/I_0$ ) กับค่าอันแพ้มการเลี้ยวเบนของผลึกผง CdS, ZnS, CuInSe<sub>2</sub> แบบลูกบาศก์ซิงค์เบลนด์ และแบบ



ฆาลโคไฟไรท์ ตามลำดับ จะพบว่าผลึกผง CdS, ZnS มีลักษณะโครงสร้างแบบ
 ลูกบาศก์ซิงค์เบลนด์ที่มีค่าคงที่โครงผลึก  $a \approx 5.819 \text{ \AA}$  (CdS) และ  $a \approx 5.412 \text{ \AA}$ 
 (ZnS) และ CuInSe<sub>2</sub> มีลักษณะโครงสร้างผลึกแบบฆาลโคไฟไรท์ที่มีค่าคงที่
 โครงผลึก  $a \approx 5.782 \text{ \AA}$   $c \approx 11.592 \text{ \AA}$  และ  $c/a \approx 2.005$ 
 ก้อนสารสีดำที่ได้จากการสังเคราะห์เมื่อนำมาบดจะมีสีเหลือง และผงผลึกสีเหลือง
 จะได้แพทเทิร์นการเลี้ยวเบนบนฟิล์ม พบว่ามีค่า  $d$  บางค่าที่สอดคล้องกับการ
 เลี้ยวเบนของผลึกลูกบาศก์ CdS และ ZnS ที่ระนาบ (111), (220), (311),
 (222), (200), (331) และ (422) พบว่า มีเส้นการเลี้ยวเบนของโครง
 ผลึก Si ปะปนอยู่นอกเหนือจากเส้นการเลี้ยวเบนของ Si และ CdS, ZnS ใน
 แพ้ผลการเลี้ยวเบน เส้นที่ไม่พบคือ (200), (331), (422) สำหรับ CdS และ
 ZnS ทั้งนี้เพราะมีความเข้มข้น หรือทับกับเส้นของ Si ส่วนก้อนสารสีขาวนวล
 ซึ่งนำมาถ่ายภาพผลึกผง พบว่าเป็นโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลของ ZnO

นอกจากนี้ก้อนหรือเกล็ด แผ่นสีขาว ที่พบอยู่บริเวณตอนกลางของแคปซูล
 จะมีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล ของ SiO<sub>2</sub> ที่เกิดจากเศษแก้วควอทซ์ที่
 ปะปนอยู่กับสารตั้งต้นที่สังเคราะห์ได้ แต่เส้นการเลี้ยวเบนจะมีความเข้มข้นมาก
 จากภาพถ่ายการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่า ผลึก ZnS มี stacking
 faults เกิดขึ้นด้วย ซึ่งสังเกตได้จากแถบทางยาวที่เกิดขึ้นบนภาพถ่ายนี้ จาก
 ภาพถ่าย SEM พบว่าสารกึ่งตัวนำ CdS และ ZnS ที่เตรียมได้จะเกิดข้อบกพร่อง
 ผลึกชนิดต่าง ๆ เช่น ข้อบกพร่องผลึกแบบสกรู ข้อบกพร่องผลึกที่ขอบ การพันกัน
 เป็นชั้น ๆ มีทั้งขอบสูงและขอบต่ำที่แผ่กระจายออกมา เป็นอนุกรมของชั้นสกรู
 แสดงถึงการจัดเรียงอะตอมในโครงสร้างผลึกยุบหายไปซึ่งเป็นผลมาจากการเลื่อน
 (slip) ในแนวขนานกับแกน  $c$  กล่าวคือ เกิดจากขบวนการการล้าเลียงไออะตอม
 ของสารเคลือบไปควบแน่นเกาะลงบนนิวคลีโอที่ที่เกิดขึ้นอยู่ก่อนแล้วที่บริเวณ
 ปลายแหลมของท่อแก้วควอทซ์, เกิดจากขบวนการแพร่ของโมเลกุลที่มีลักษณะเป็น
 ชั้น ๆ, เกิดจากขบวนการแพร่ของอะตอมไปตามขอบของชั้นที่เป็นข้อ ๆ (kink)
 ที่เกิดขึ้นเนื่องจากขนาดความยาวเฉลี่ยของข้อมีขนาดเล็กกว่าระยะทางเฉลี่ยที่
 อะตอมเคลื่อนไปเกาะบนชั้นผิวหน้าของสารที่ก่อขึ้นมาอยู่ก่อนแล้วบนจุดกำเนิด

ปลายแหลมของท่อแก้วควอทซ์มีค่ามาก ๆ โอกาสที่อะตอมที่เคลื่อนที่จากสภาวะไอไปเกาะบนชั้นผิวหน้าสารที่ก่อกำเนิดมาก่อนแล้วของนิวคลีไอที่บริเวณปลายแหลมของท่อแก้วควอทซ์ จะถูกแรงดึงดูดดึงดูดไปเกาะติดแน่นบนบริเวณผิวที่เป็นข้อ ๆ จึงมีมากในทิศทางที่ทั้งเป็นระเบียบและไม่เป็นระเบียบ ในกรณีที่เป็นระเบียบจะทำให้สามารถพบแนวทิศทางนั้น ๆ บนผิวหน้าผลึกการเกาะติดลักษณะนี้อัตราการเกิดแต่ละชั้นจะเป็นไปอย่างช้า ๆ ที่สุด เมื่อทิศทางนั้นเป็นทิศทางแนวขนานกับทิศของแกนของผลึก (close-packed direction) อะตอมของสารที่แพร่ไปจะมีพลังงานสูงที่สุด ส่วนการเกิดจากขบวนการแพร่ของอะตอมที่ซึมซาบเกาะติดกันเป็นชั้น ๆ นั้นเกิดจากขนาดความยาวเฉลี่ยของข้อที่มีขนาดเล็กกว่าระยะทางเฉลี่ยที่อะตอมเคลื่อนที่ไปเกาะบนชั้นผิวหน้าของสารนิวคลีไอที่ปลายแหลมของท่อแก้วควอทซ์มีค่าไม่มากนัก จึงเป็นผลให้เกิดผลึกชั้นบนขอบของแต่ละชั้น ในทิศทางที่ตั้งฉากกับทิศของการที่อะตอมของสารที่เคลื่อนที่ไปเกาะด้วยอัตราการเกาะติดช้า ๆ การเกิดกรณีเช่นนี้มักเกิดภายหลังที่ปิดระบบเตาและเกิดขึ้นเนื่องจากไออะตอมในสภาวะอิ่มตัวยิ่งยวดของการเกิดผลึกมีปริมาณลดลง ส่วนกรณีอนุกรมของชั้นสกรูเป็นวงปิดนั้นเกิดขึ้นเนื่องจากขบวนการเกิดระนาบของผลึก จะเกิดในทิศทางที่ขนานกับผิวหน้าของผลึกนั้น เนื่องจากเป็นผลึกที่มีนิวคลีไอเกิดอยู่บนขอบของผลึกในชั้นต่าง ๆ โดยชั้นต่างๆ ของผลึกนี้เกิดเนื่องมาจากการเกาะกันเป็นชั้นๆ ของอะตอมเดี่ยวที่ระเหยไปยึดเกาะที่บริเวณใกล้ ๆ นิวคลีไอตรงขอบของผลึกแต่ละชั้นนั่นเอง การเกาะกันอย่างช้า ๆ แต่ละชั้นของอะตอมเดี่ยวจะมีผลทำให้เกิดมีสิ่งเจือปน (impurities) หรือข้อบกพร่องผลึกต่าง ๆ (imperfections) ระเหยหรือเคลื่อนเข้ามาจับบนชั้นเหล่านั้นได้ จึงทำให้เกิดเป็นชั้นของอะตอมมากกว่าหนึ่งอะตอมชั้น ส่วนการที่แต่ละชั้นไม่สูงมากนักนั้นเป็นผลมาจากการเกิดการกระจายความร้อนแผ่ซ่านที่เกิดขึ้นผลึกแต่ละชั้นนั่นเอง แต่ส่วนมากที่พบมักเป็นข้อบกพร่องผลึกแบบสกรูที่มักเกิดจากขบวนการอิ่มตัวยิ่งยวด ซึ่งมักปรากฏให้เห็นเป็นนิวคลีไอแบบสองมิติ อยู่บนบริเวณจุดศูนย์กลางของที่ราบ (plateau) ดังจะพบเป็นลักษณะรูปหกเหลี่ยมวนขึ้นไปเป็นชั้น ๆ ลักษณะเช่นนี้มักเกิดเป็นสกรูคู่ที่มีทิศทางการสกรูตรงกันข้าม ในกรณีที่ข้อบกพร่องผลึกแบบสกรูเกิดขึ้นที่อุณหภูมิที่ทำให้เกิดสภาวะอิ่มตัว

ยิ่งยวดต่ำๆ จะสามารถสังเกตพบจุดยอดของข้อบกพร่องผลึกแบบสกรูรูปหกเหลี่ยมนี้ด้วย ถ้าอุณหภูมิของการอ้อมตัวยิ่งยวดต่ำมาก ๆ จะสังเกตเห็นว่าที่จุดยอดของข้อบกพร่องผลึกแบบสกรูรูปหกเหลี่ยมนี้จะมีทิศทางการหมุนวนที่แน่นอน การเกิดผลึกในลักษณะเช่นนี้อาจเกิดจากการที่ข้อบกพร่องผลึกแบบสกรูที่เกิดขึ้นมีการดึงดูดสิ่งเจือปนเข้าไปสะกัดกั้นการเกิดสกรูขยายต่อออกไปซึ่งเหมือนกับเป็นการเกิดลักษณะโครงสร้างแบบเดนไดรต์ (dendritic growth) นั้นเอง

เมื่อทำการกัดผิวหน้าผลึก CdS และ ZnS ด้วยไอระเหยสารเคมี (etching) โดยใช้กรด HCl อุ่นให้ร้อนแล้วตามด้วย 0.5% Br-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH นั้นจะใช้ HCl กัดเป็นเวลา 2-10 วินาที ด้วยการถือผลึกอยู่เหนือสารละลาย 1-2 นิ้ว H<sub>2</sub>S จะระเหยกลายเป็นก๊าซและ CdCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub> จะละลายหลงเหลืออยู่ภายในสารละลายกรด HCl ซึ่งถ้ากัดอย่างเบาบางก็จะเป็นการกำจัดสิ่งสกปรกชั้นออกไซด์และข้อบกพร่องผลึกชนิดต่าง ๆ ออกจากผิวผลึกก่อนจะนำไปศึกษาสมบัติต่าง ๆ ต่อไป ผลึกที่กัดได้จะพบว่าปลายยอดแหลมของข้อบกพร่องผลึกแบบสกรูรูปหกเหลี่ยมนี้ถูกกัดออกไปจึงเกิดเป็นที่ราบ, หลุมหรือบ่อ (ถ้าใช้เวลานานการกัดนานเกินไป) เป็นรูปปิรามิดที่มีฐานรูปหกเหลี่ยมที่เกิดขึ้นบนผิวหน้าด้านที่ไม่มันเงาด้านนี้เป็นระนาบ (111) ของ S ส่วนอีกด้านหนึ่งจะพบเป็นลักษณะคล้ายขนก้ามหอยี่ผิวมันเงาซึ่งคือระนาบ (111) ของ Cd, Zn นั้นเอง แต่จะไม่พบปิรามิดที่มีฐานรูปหกเหลี่ยมจากนิวคลีโอที่ที่อยู่บริเวณปลายแหลมของท่อแก้วควอทซ์ จึงแสดงให้เห็นว่าการเกิดปิรามิดที่มีฐานรูปหกเหลี่ยมนี้จะขึ้นกับขบวนการเกิดผลึกซึ่งมักพบในผลึกที่มีรูปร่างคล้ายหลอดแก้ว-ผลึกที่ได้ทั้งหมดจะมีสมบัติทางไฟฟ้าคล้ายคลึงกันไม่ว่าผลึกนั้นจะมีลักษณะเป็นอย่างไร จากการศึกษาผิวหน้าผลึกจะพบว่าไอระเหยสารเคมีจะกัดผิวผลึกในทิศแนวแกน a ส่วนในแนวแกน c นั้นจะถูกกัดออกไปเพียงเล็กน้อย ยกเว้นกรณีที่มีข้อบกพร่องผลึกสะสมติดอยู่ในทิศทางด้านตั้งฉากกับแนวแกน c ข้อบกพร่องผลึกแบบสกรูเป็นปิรามิดที่มีฐานเป็นรูปหกเหลี่ยมจะเกิดอยู่ในแนวแกน c และจะถูกจำกัดขอบเขตด้วยระนาบต่าง ๆ ที่ปิดล้อมอยู่ โดยทั่วไปมักพบข้อบกพร่องผลึกแบบนี้กับผลึกที่เกิดจากนิวคลีโอที่อยู่บนผิวของหลอดแก้วควอทซ์ หรือบนตัวเหนี่ยวนำ (seed plate) ที่ทำมุมเอียง 14 องศา

ผิวของหลอดแก้วควอทซ์ที่เตรียมจากสารตั้งต้นที่เป็นผงดังรูปที่ 5. 20 ซึ่งถ้าดู จากลักษณะโครงสร้างอะตอมแล้ว พีรามิดรูปหกเหลี่ยมนี้ก็คือการสร้างพันธะระหว่าง Cd, Zn กับ S นั้นเอง กล่าวคือ จะมีพันธะสามเกิดบน Cd และ Zn แต่ละอะตอม และมีพันธะเดี่ยวเกิดขึ้นบน S แต่ละอะตอม จากการที่พบว่า มีข้อบกพร่องผลึกแบบสกรูเกิดขึ้น จึงกล่าวได้ว่าการเกิดข้อบกพร่องผลึกแบบการเลื่อนของขอบระนาบเกิดขึ้นด้วย และมีการกระจายอย่างไม่เป็นระเบียบ มีความหนาแน่นสูง ซึ่งเชื่อว่าเกิดเนื่องจากผลของความเค้น (stress) ที่เกิดขึ้นในเนื้อผลึกในขณะที่แต่ละบริเวณของเนื้อผลึกเย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว โดยใช้เวลาที่แตกต่างกันมากเกินไป ซึ่งจะทำให้เกิดความหนาแน่นของข้อบกพร่องผลึกสูง เพราะว่าอะตอมมีการจัดเรียงตัวในการเกิดข้อบกพร่องผลึกในช่วงเวลาสั้นมาก ๆ บริเวณที่ใช้เวลาในการเย็นตัวลงช้า ๆ จะเกิดความเค้นน้อยกว่าบริเวณที่ใช้เวลาในการเย็นตัวลงเร็ว ๆ ด้วยเหตุนี้บริเวณที่เย็นตัวลงอย่างช้า ๆ จึงพบว่าความหนาแน่นของการเกิดข้อบกพร่องผลึกจึงมีน้อยกว่า ที่พบในบริเวณที่มีการเย็นตัวลงเร็วกว่าลักษณะเช่นนี้มักพบเป็นแถบ (glide bands) ขึ้นบนบริเวณนั้น เนื่องจากอะตอมมีเวลาในการจัดเรียงตัวในการเกิดข้อบกพร่องผลึกมากขึ้น กรณีดังกล่าวข้างต้นนี้มักพบมากจากผลึกที่เตรียมได้จากชั้นตอนที่หนึ่งและที่สองมากกว่าชั้นตอนที่สาม นอกจากนี้มักพบทวินเป็นระนาบแนวยาวที่ขนานกับแกน c ด้วย แต่อาจไม่พบในผลึกที่เตรียมได้จากชั้นตอนที่สาม หรือถ้าพบจะมีลักษณะเป็นแนวระนาบสั้น ๆ ทวินนี้เกิดจากในขณะที่ลดอุณหภูมิลงจะเกิดความเครียด (strained) อย่างรุนแรงซึ่งจะทำให้เกิดการบิดเบี้ยวของผลึก (plastic deformation) เกิดระนาบที่เป็นขอบของทวินขึ้นจึงทำให้เกิดทวินในช่วงสั้นๆ ลักษณะเช่นนี้จะเกิดในผลึกที่เตรียมได้จากชั้นตอนที่หนึ่งและสองด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าผลึกที่เตรียมได้มีรอยแตกทั้งขนาดเล็กและใหญ่ มีความเรียบของผิวหน้าผลึกแตกต่างกัน โดยพบว่าผลึกที่ได้จากชั้นตอนที่สาม จะมีผิวหน้าค่อนข้างเรียบกว่าผลึกที่ได้จากชั้นตอนที่หนึ่งและชั้นตอนที่สองด้วย

กล่าวโดยสรุปได้ว่าการปลูกผลึก สิ่งที่ต้องคำนึงถึงเพื่อให้ได้ผลึกที่มีลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค ลักษณะโครงสร้างอะตอมและสมบัติต่างๆ ตามต้องการ คือ [ 48 ] :

1. เกรเดียนท์ของอุณหภูมิ พบว่า เมื่อใช้เกรเดียนท์ของอุณหภูมิสูงจะทำให้อัตราการลำเลียงไออะตอมต่าง ๆ มีค่าสูงกว่าเมื่อใช้เกรเดียนท์ของอุณหภูมิต่ำและพบว่าเมื่อใช้เกรเดียนท์ของอุณหภูมิต่ำ จะทำให้ได้ผลึกที่มีลักษณะเป็นแท่งมากกว่าเมื่อใช้เกรเดียนท์ของอุณหภูมิสูง

2. อัตราการเพิ่มและลดอุณหภูมิ พบว่า เมื่อเพิ่มระยะเวลาในการเพิ่มลดอุณหภูมิมากขึ้น จะเกิดการลำเลียงไออะตอมมากขึ้น และจะได้ผลึกที่มีลักษณะการจัดเรียงตัวของอะตอม ปรากฏชัดเจนขึ้นในกรณีผลึกที่มีลักษณะเป็นแผ่น จะมีขนาดของความหนาเพิ่มขึ้นในขณะที่ผลึกที่มีลักษณะเป็นแท่งจะมีพื้นที่หน้าตัดเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่า ถ้าใช้อัตราการเพิ่มและลดอุณหภูมิต่ำๆ ด้วยอัตราคงที่สม่ำเสมอ จะทำให้ได้ผลึกที่มีลักษณะเป็นแท่งมากขึ้นด้วย

3. ค่าอุณหภูมิสุดท้ายที่หลอมสารตั้งต้น พบว่า ที่ค่าอุณหภูมิสุดท้ายสูง ๆ จะทำให้เกิดการลำเลียงไออะตอมในปริมาณที่สูงกว่าที่ค่าอุณหภูมิสุดท้ายต่ำ ๆ ผลึกที่ได้ถ้าเป็นแผ่นจะมีความหนาเพิ่มขึ้น และถ้าเป็นแท่งจะมีพื้นที่หน้าตัดเพิ่มขึ้น การเปลี่ยนแปลงเหล่านี้จะมีผลต่อสมบัติต่าง ๆ ของผลึกโดยเฉพาะอย่างยิ่งสมบัติทางแสงหรือสมบัติเชิงรังสี เช่น มีอิทธิพลต่อปรากฏการณ์การเรืองแสงของผลึก (photoluminescence) เป็นต้น

4. ความดันไอของก๊าซ พบว่า เมื่อให้ความดันไอของก๊าซลดลง อัตราการลำเลียงไออะตอมจะเพิ่มขึ้น และอุณหภูมิในการควบแน่นไออะตอมเพื่อเกิดผลึกจะลดลงด้วย

5. ความเป็นสูญญากาศในระบบ พบว่า ในระบบที่เป็นสูญญากาศสูง อัตราการลำเลียงไออะตอมจะสูงกว่าในระบบที่มีบรรยากาศของก๊าซต่าง ๆ เช่น  $H_2$ ,  $Ar_2$  เป็นต้น เนื่องจากไม่มีการกระเจิงของไออะตอมของสารตั้งต้นอะตอมของก๊าซเกิดขึ้น และอุณหภูมิในการควบแน่นไออะตอมเพื่อเกิดผลึกจะต่ำกว่าในระบบที่มีบรรยากาศของก๊าซต่าง ๆ ด้วย โดยทั่วไปลักษณะและสมบัติของผลึกที่ได้จากกระบวนการในระบบสูญญากาศจะแตกต่างจากในระบบบรรยากาศของก๊าซต่าง ๆ อย่างชัดเจน และไม่แน่นอน ยากต่อการนำมาผลิตผลึกใหม่เพื่อให้ได้ผลึกที่มีลักษณะและสมบัติเหมือนเดิมและให้ผลึกเดี่ยวที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ผลึกที่พบ

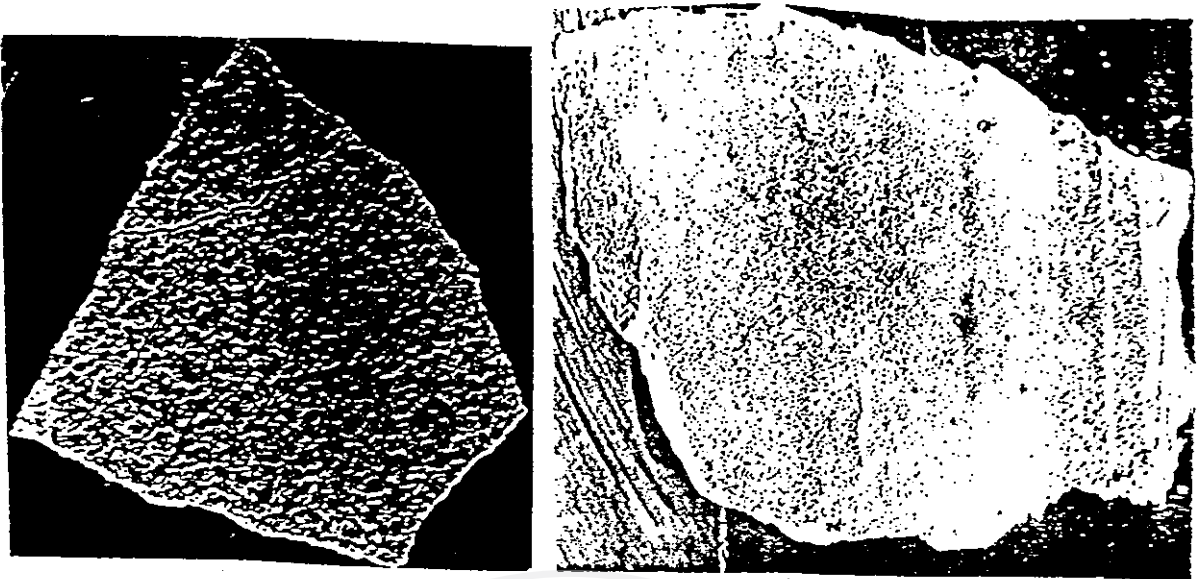
จะมีลักษณะเป็นลักษณะปริซึมที่มีฐานสามเหลี่ยม (triangular prisms) แต่หน้าหนึ่งของปริซึมจะมีลักษณะรูปหกเหลี่ยมปรากฏอยู่ด้านบน โดยมีแกน  $c$  เริ่มต้นจากยอดแหลมของด้านบนไปสู่อีกหน้าหนึ่งที่อยู่ตรงกันข้าม และแกน  $c$  นี้ไม่ขนานกับแนวความยาวของผลึก ผิวหน้าเปิดฐานปริซึมรูปสามเหลี่ยมซึ่งคือระนาบ (111) แต่ละหน้าของปริซึมจะเป็นระนาบ (111) มักพบว่าผลึกจะมีลักษณะโครงสร้างอะตอมแบบคิวบิก ซึ่งอาจเป็นโครงสร้างผันกลับจากเฮกซะโกนอลก็ได้ซึ่งอัตราส่วนของการเกิดการอ้อมตัววยดิ่งของไออะตอมจะเป็นอัตราส่วนของค่าความดัน ไออะตอมที่อุณหภูมิลอมเหลวของสารตั้งต้น ต่อความความดันไอสถานะสมดุลที่อุณหภูมิของการควบแน่นไออะตอมเพื่อเกิดผลึก

Hamilton ได้รายงานว่ามีพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างค่าอุณหภูมิที่สารตั้งต้นหลอมเหลวกับค่าอุณหภูมิที่ไออะตอมควบแน่นเกิดเป็นผลึกขึ้นมา โดยทำการทดลองขึ้นมาในระบบสุญญากาศ พบว่า เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเพียงเล็กน้อย ผลต่างระหว่างค่าอุณหภูมิสองค่านี้จะมีค่าคงที่ แต่ถ้าปล่อยให้สารตั้งต้นหลอมเหลวเป็นระยะเวลาสั้นขึ้น จะพบว่าผลต่างระหว่างค่าอุณหภูมิสองค่านี้จะมีค่าสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว ในขณะที่เดียวกันถ้าปลูกผลึกดังกล่าวนี้ในระนาบที่มีบรรยากาศของก๊าซต่าง ๆ พบว่า การเปลี่ยนแปลงของค่าผลต่างของอุณหภูมิสองค่านี้จะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ และไม่ว่าจะใช้เกรเดียนท์ของอุณหภูมิเท่าไรก็ตาม ในบรรยากาศของก๊าซใดก็ตาม จะได้แนวกราฟความสัมพันธ์นี้คล้ายคลึงกัน และมักจะได้จุดตัดแกนอุณหภูมิที่ไออะตอมควบแน่น มีค่าลดลงเมื่อเกรเดียนท์ของอุณหภูมิมีค่าสูงขึ้น ตามรายงานจากผลการทดลอง พบว่า การควบแน่นของไออะตอมจะเกิดขึ้นก็ต่อเมื่อบริเวณที่สารตั้งต้นหลอมจะต้องอยู่ห่างจากบริเวณที่ไออะตอมควบแน่น 2 นิ้ว และบริเวณที่ไออะตอมควบแน่นนี้เองจะเป็นบริเวณที่เกิดผลึกขึ้นมา นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อผลต่างระหว่างค่าอุณหภูมิสองค่านี้เพิ่มขึ้น ขณะที่เกิดสภาวะไออะตอมอ้อมตัววยดิ่งที่ยังไม่คงที่สม่ำเสมอค่าหนึ่ง จะเกิดนิวคลีโอหรือจุดต้นกำเนิดผลึก (seed) ขึ้น จนถึงสภาวะที่ค่าความดันไออะตอมของสารเคลือบกับไออะตอมของก๊าซลำเลียงอยู่ในสภาวะเมตาสเตเบิล (metastable) และยังพบว่า ค่าอุณหภูมิวิกฤตของการควบแน่นของไออะตอมในสภาวะอ้อมตัววยดิ่งของการปลูกผลึกใน

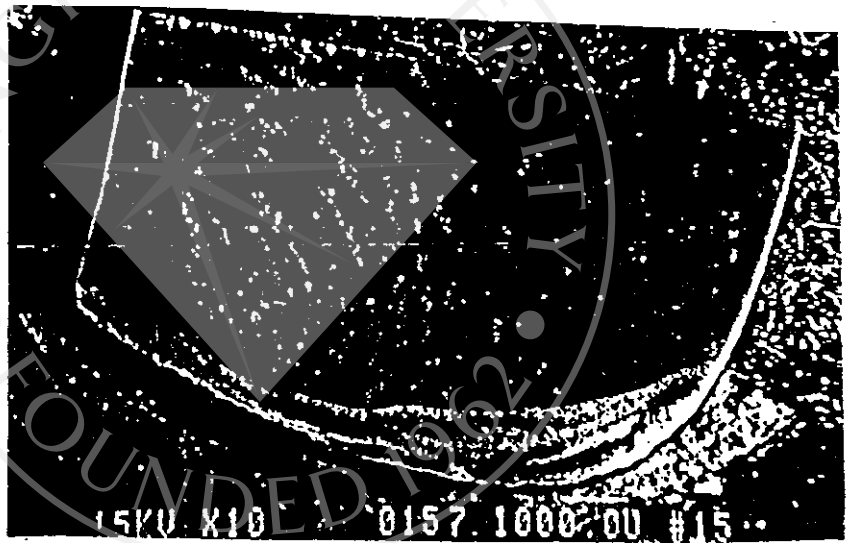


ระบบสุญญากาศ จะมีค่าสูงกว่าในระบบที่มีบรรยากาศของก๊าซต่าง ๆ และลักษณะโครงสร้างและสัณฐานผลึกจะเปลี่ยนไปตามค่าอุณหภูมิที่ไออะตอมควบแน่นเกิดเป็นผลึก และการคายความร้อนในการเกิดผลึกด้วย เช่นถ้าใช้อัตราการลำเลียง ไออะตอมสูง และเพิ่มอุณหภูมิของการควบแน่นไออะตอมเพื่อเกิดผลึกขึ้น อาจทำให้การเกิดผลึกที่มีสัณฐานเป็นแผ่นบางมากหยุดชะงักลง เนื่องจากผลึกไม่สามารถจะคายความร้อนเพื่อให้เกิดการควบแน่นได้ต่อไปอีก จึงเป็นผลให้การเกิดผลึกต่อไปจะเกิดที่อุณหภูมิของการควบแน่นสูงขึ้นกว่าเดิม การเกิดผลึกที่เป็นแผ่นบางมากนี้เกิดเนื่องจากผลึกแผ่นบางจะมีการคายความร้อนได้ดีกว่าผลึกที่เป็นแท่ง เป็นต้น พารามิเตอร์ที่มีผลต่อการคายความร้อนเพื่อให้ไออะตอมเกิดการควบแน่นเป็นผลึกนี้ได้แก่ ค่าเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ, ค่าอุณหภูมิที่หลอมสารตั้งต้น, อัตราการเพิ่มและลดอุณหภูมิ เป็นต้น การเกิดผลึกจากการควบแน่นของไออะตอมในสภาวะอ้อมตัววยดียง เกิดได้ 2 แบบคือ 1. แบบที่ค่อย ๆ เกิดขึ้นต่อจากผิวผลึกนิวเคลียสไอในทิศทางตามแนวแกน c 2. เกิดแบบข้อบกพร่องผลึกแบบสกรู ซึ่งพบว่า อัตราการอ้อมตัววยดียงของผลึกที่ปลูกขึ้นในสภาวะสุญญากาศจะมีค่าต่ำกว่า ในสภาวะที่มีบรรยากาศของก๊าซต่าง ๆ ถึง 3 เท่า

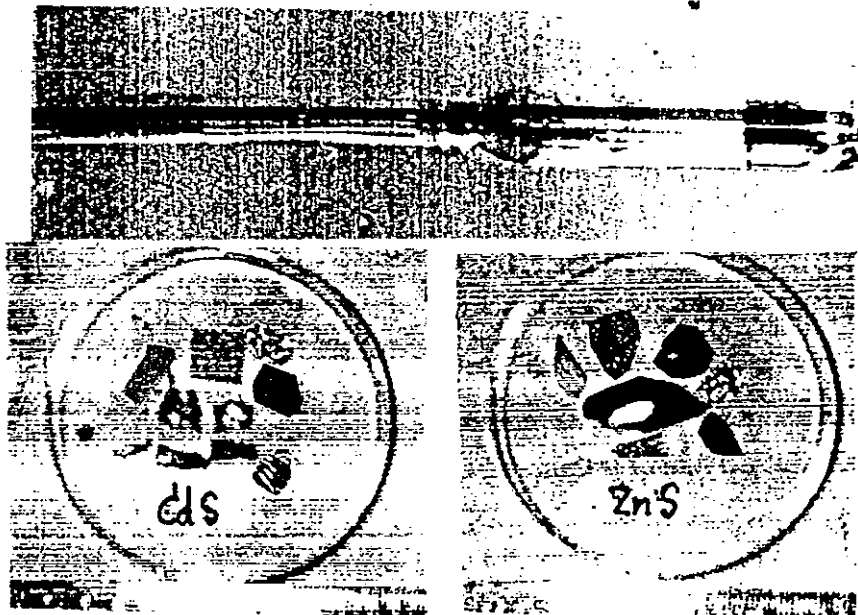
จากการหาชนิดการนำไฟฟ้าของผลึกโดยวิธีขั้วร้อน พบว่า ผลึกกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CdS}$  และ  $\text{ZnS}$  ที่มีสัดส่วนผสมตามสโตยคติโอเมตรี จะมีชนิดการนำไฟฟ้าเป็นได้ทั้งพี และชนิดเอ็นอย่างใดอย่างหนึ่ง ส่วนผลึกกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  ที่เติม 0.6% ของ Cu จะมีชนิดการนำไฟฟ้าเป็นชนิดพี เมื่อเติม 0.6% ของ In จะมีชนิดการนำไฟฟ้าเป็นชนิดเอ็น—และจะมีชนิดการนำไฟฟ้าเป็นได้ทั้งชนิดพีและชนิดเอ็น อย่างใดอย่างหนึ่งเมื่อเติม 0.6% ของ Se นั่นคือการเพิ่มสัดส่วนผสมของธาตุต่าง ๆ จากสโตยคติโอเมตรี จะทำให้สามารถควบคุมให้ผลึกมีชนิดการนำไฟฟ้าและค่าการนำไฟฟ้าตามต้องการได้ ดังแสดงในตารางที่ 5.6



รูปที่ 5.13 รูปแสดงผลึก (ก) Cds และ (ข) ZnS ที่เตรียมจากสภาวะไอแบบ CVD

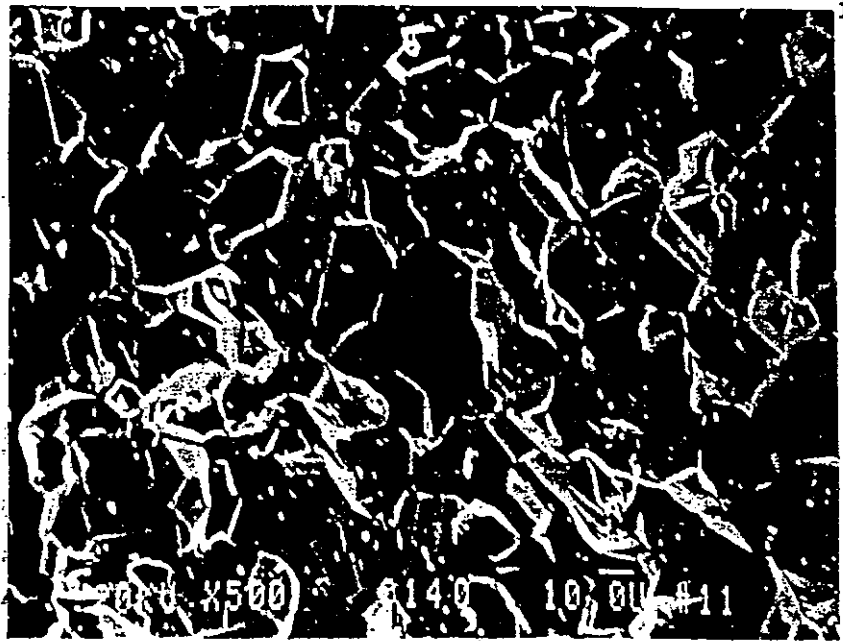


รูปที่ 5.14 แสดงภาพถ่ายผิวผลึก S แสดงผิววงก้นหอยของการปลูกผลึกแบบวิสเคอร์

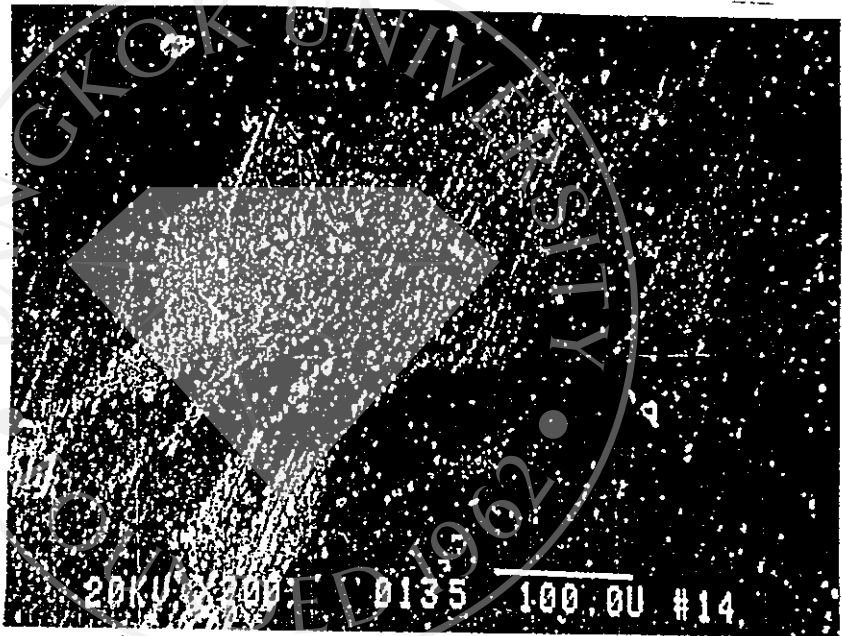


รูปที่ 5.15 แสดงภาพถ่ายขนาดก่อนผลึก Cds และ ZnS ที่ปลูกได้





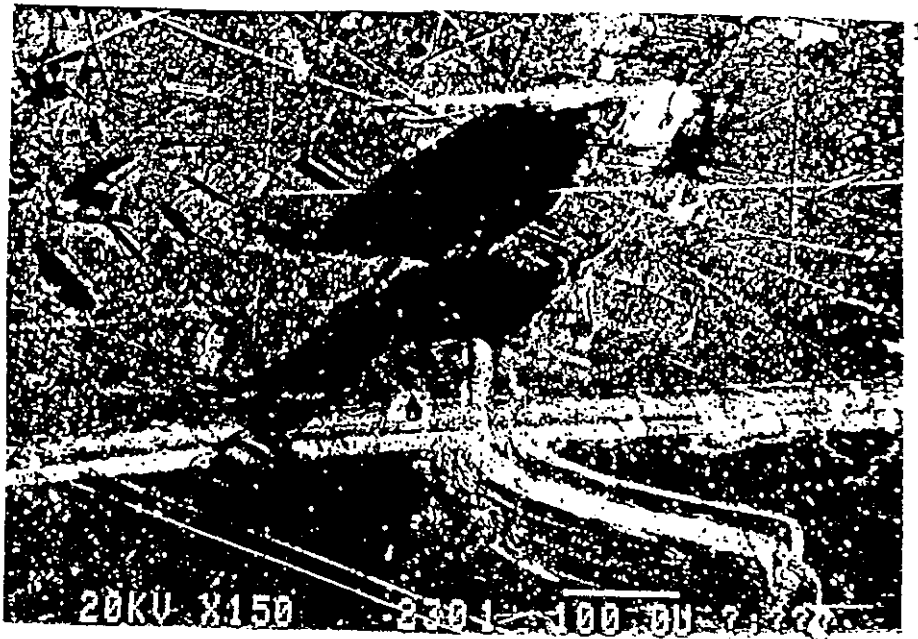
รูปที่ 5.16 แสดงภาพถ่ายภาคตัดขวางของเปลือกแสดงขอบเกรนและแถบทวิน (เส้นขนาน)



รูปที่ 5.17 แสดงภาพถ่ายหน้าตัดขวางของก้อนผลึกที่ปลูกที่แสดงผิวเปิดอิสระ

ก) เป็นผิวสามเหลี่ยมซ้อนเป็นชั้น ๆ ข) เป็นหลุมหกเหลี่ยมหรือเป็นเกาะกระจาย

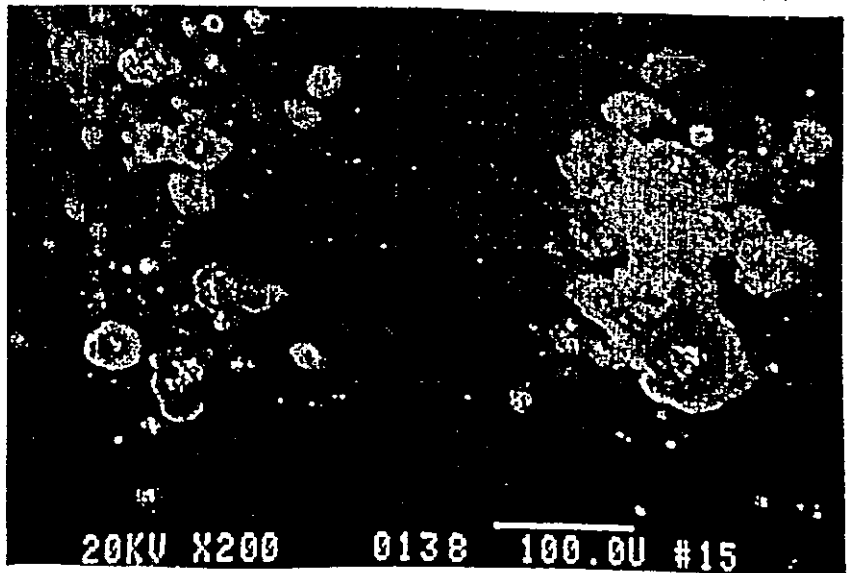
โดยผิวสามเหลี่ยมบนเกาะแต่ละเกาะจะมีทิศทางขนานกัน

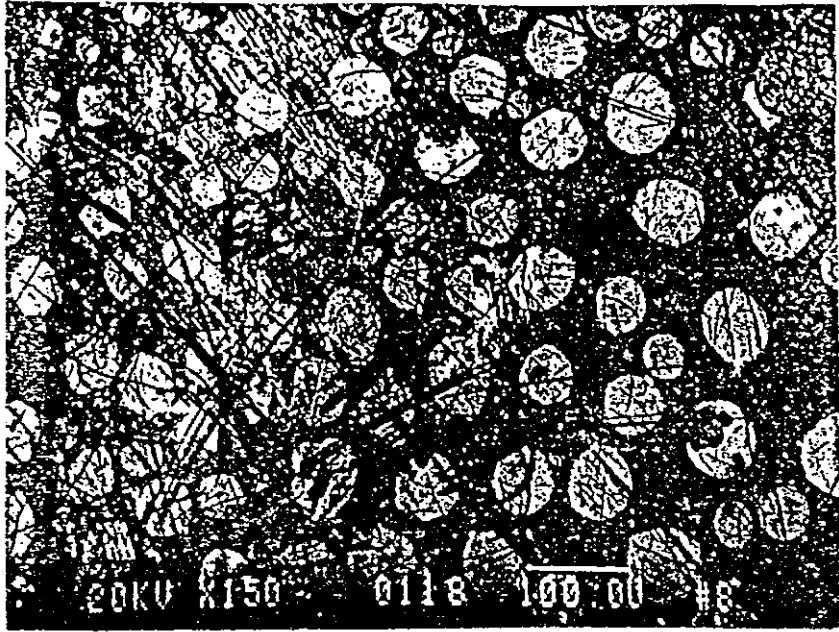


รูปที่ 5.18 แสดงภาพถ่ายผิวผลึกด้านข้าง แสดงข้อบกพร่องที่มีสาเหตุมาจากความชื้นและความสะอาดของผิวแก้วควอทซ์

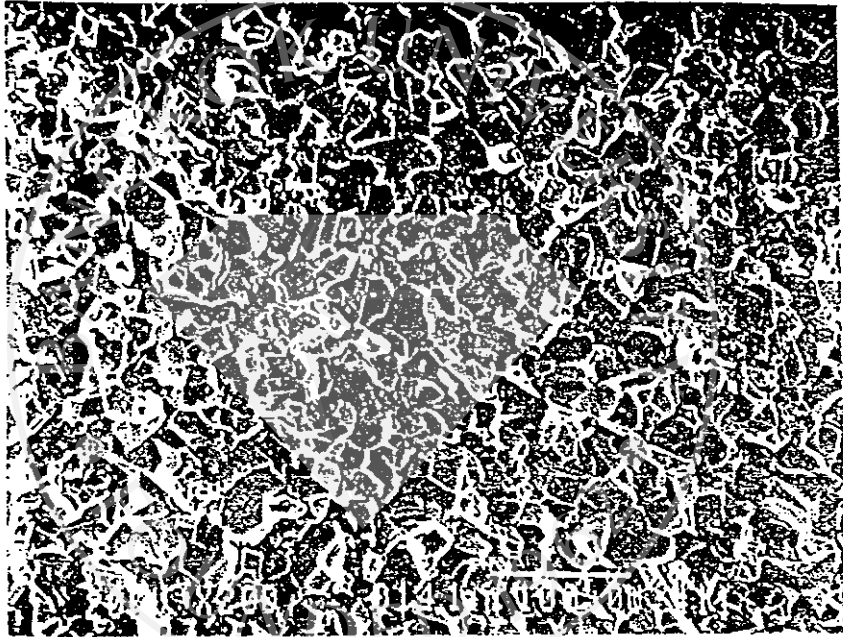


รูปที่ 5.19 แสดงภาพถ่ายภาคตัดขวางของผลึกแสดง ก) วอยด์ขนาดเล็ก (จุด)  
 บ) วอยด์ขนาดใหญ่ซึ่งจะสังเกตเห็นผิวสามเหลี่ยมภายในวอยด์

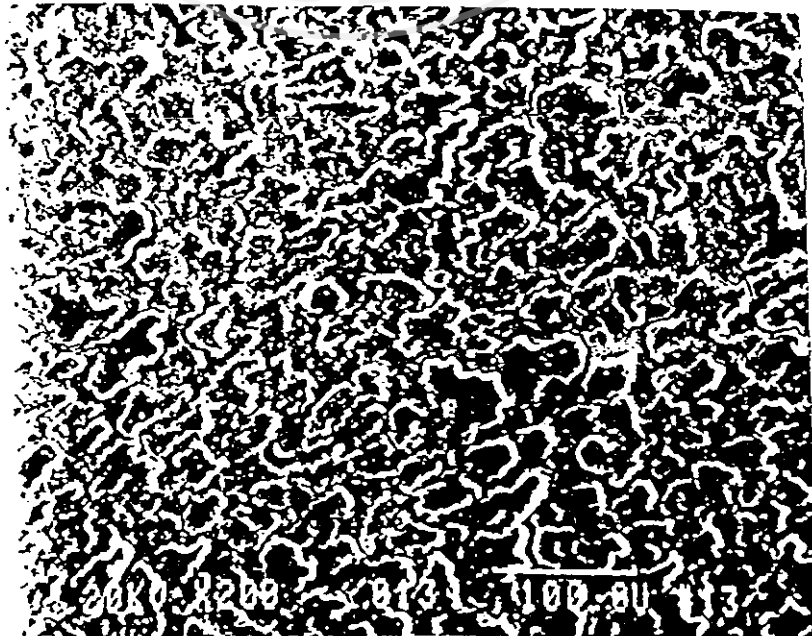




(ก)



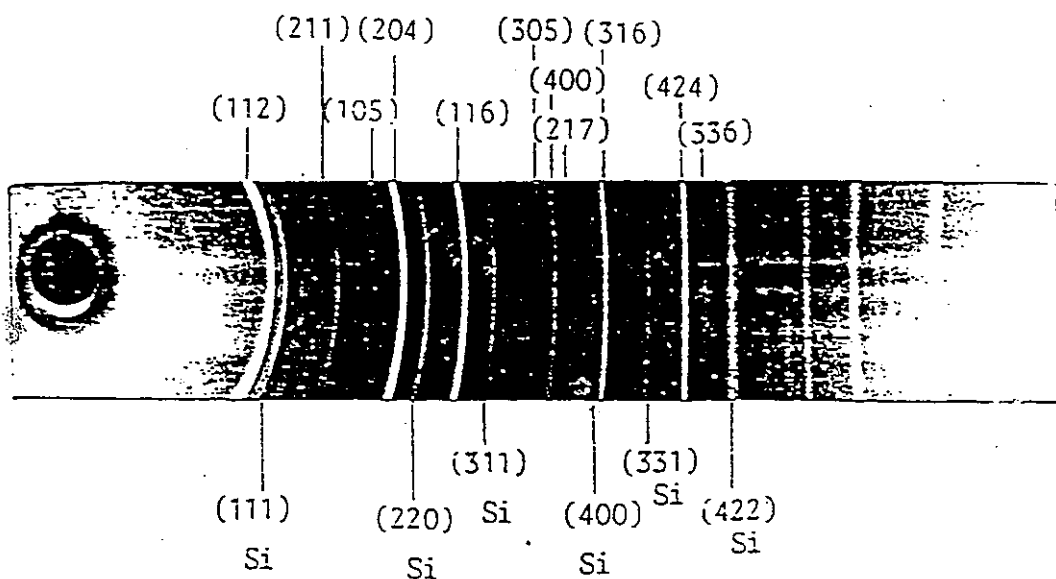
(ข)



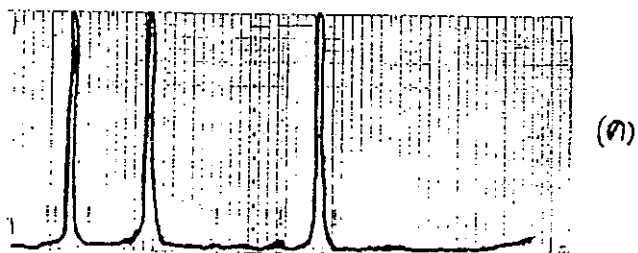
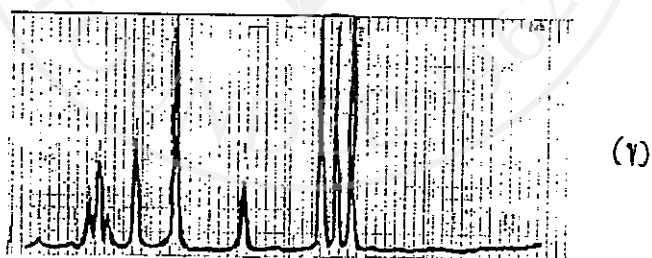
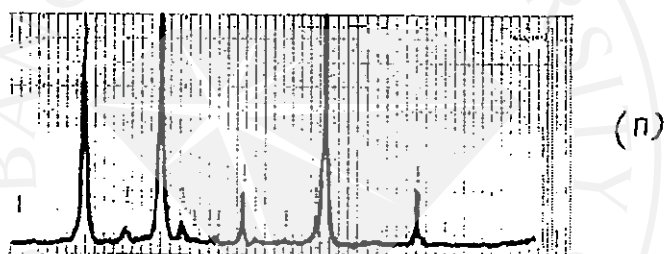
(ค)

รูปที่ 5.21 รูปแสดงภาพถ่ายผิวหน้าผลึก (ก) CuInSe<sub>2</sub> , (ข) CdS , (ค) ZnS

จากกล้อง SEM ก่อน และหลังการขึ้นรูปด้วยสารละลายเคมี



แสดงเส้นเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากผลึกของ  $\text{CuInSe}_2$



รูปที่ 5.22 รูปแสดงสเปกตรัมที่ได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ แบบผงผลึกด้วยกล้อง  
 เคนบายเซอร์เรอของผลึก (ก)  $\text{CuInSe}_2$  , (ข)  $\text{Cds}$  , (ค)  $\text{ZnS}$



ตารางที่ 5.4 ก. แสดงค่าดัชนีมิลเลอร์ (hkl) ที่วิเคราะห์ได้จากสเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึกแบบผงผลึกด้วยกล้อง เทอมาปายเซอร์เรอของ  
 ผลึกเอกพันธ์  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CdS}$  และ  $\text{ZnS}$  ตามลำดับ

$\text{CuInSe}_2$ h k l	$\text{CuInSe}_2$ (เติม 0.6% Cu) h k l	$\text{CuInSe}_2$ (เติม 0.6% In) h k l	$\text{CuInSe}_2$ (เติม 0.6% Se) h k l	$\text{CdS}$ h k l	$\text{ZnS}$ h k l
1 1 6	1 1 6	1 1 6	2 1 7	2 2 2	2 2 2
3 1 2	3 1 2	3 1 2	4 1 1	3 1 1	0 0 0
3 0 1	3 0 1	3 0 1	4 0 0	2 2 0	3 1 1
2 0 4	2 0 4	2 0 4	3 0 5	1 1 1	0 0 0
2 2 0	2 2 0	2 2 0	3 2 3		2 2 0
1 0 5	1 0 5	1 0 5	3 1 6		1 1 1
2 1 3	2 1 3	2 1 3	3 3 2		0 0 0
2 1 1	2 1 1	2 1 1	3 0 1		2 2 0
1 0 3	1 0 3	1 0 3	2 0 4		1 1 1
1 1 2	1 1 2	1 1 2	2 2 0		0 0 0
1 0 1	1 0 1	1 0 1	1 0 5		0 0 0
			2 1 3		
			2 1 1		
			1 0 3		
			1 1 2		
			1 0 1		

ตารางที่ 5.4 ข. แสดงค่าคงที่โครงผลึกเอกพันธ์  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CdS}$  และ  $\text{ZnS}$  ที่ทำได้จากการทดลอง

เปรียบเทียบกับที่เคยมีผู้รายงานไว้ [1,2,3]

สารตัวอย่าง	ชนิดการนำไฟฟ้า	a (Å)		c (Å)		c/a	
		ได้จากการทดลอง	รายงานเก่า	ได้จากการทดลอง	รายงานเก่า	ได้จากการทดลอง	รายงานเก่า
$\text{CuInSe}_2$ (เติม 0.6% Cu)	P	5.78 <sub>2</sub>	5.78 <sub>4</sub>	11.59 <sub>2</sub>	11.58 <sub>3</sub>	2.00 <sub>5</sub>	2.00 <sub>2</sub>
$\text{CuInSe}_2$ (เติม 0.6% In)	n	5.78 <sub>3</sub>	5.78 <sub>4</sub>	11.61 <sub>8</sub>	11.58 <sub>0</sub>	2.00 <sub>8</sub>	2.00 <sub>0</sub>
$\text{CuInSe}_2$ (เติม 0.6% Se)	P,n	5.79 <sub>4</sub>	5.78 <sub>4</sub>	11.58 <sub>8</sub>	11.57 <sub>0</sub>	1.99 <sub>9</sub>	2.00 <sub>0</sub>
$\text{CdS}$	P,n	5.81 <sub>0</sub>	5.82 <sub>0</sub>	5.81 <sub>0</sub>	5.82 <sub>0</sub>	1.00 <sub>0</sub>	1.00 <sub>0</sub>
$\text{ZnS}$	P,n	5.41 <sub>2</sub>	5.41 <sub>0</sub>	5.41 <sub>2</sub>	5.41 <sub>0</sub>	1.00 <sub>0</sub>	1.00 <sub>0</sub>

ตารางที่ 5.6 ตารางแสดงชนิดการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CdS}$  และ  $\text{ZnS}$  ที่วัดโดยวิธีหัวร้อน (hot probe)

โลหะที่ใช้ทำรอยต่อ	ชื่อของสารประกอบกึ่งตัวนำ	ชนิดการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ
In การนำไฟฟ้า	$\text{CuInSe}_2$	p
In การนำไฟฟ้า	$\text{CuInSe}_2$ (In 0.6%)	n
In การนำไฟฟ้า	$\text{CuInSe}_2$ (Se 0.6%)	p
In การนำไฟฟ้า	$\text{CuInSe}_2$ (Se 0.6%)	n
In การนำไฟฟ้า	$\text{CuInSe}_2$ (Cu 0.6%)	p
In การนำไฟฟ้า	$\text{CdS}$ และ $\text{ZnS}$	n, P



## บทที่ 6

### สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

การวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 4 ขั้นตอนคือ การเตรียมผลึกกึ่งตัวนำให้มีขนาดใหญ่อพที่จะนำไปศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของสารกึ่งตัวนำ การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของผลึกที่เตรียมได้ด้วยเครื่อง SEM การวิเคราะห์โครงสร้างอะตอมของผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แบบผงด้วยกล้องเคลอขายเซอร์เรอ และการหาชนิดการนำไฟฟ้าของผลึกกึ่งตัวนำที่เตรียมได้เป็นขั้นตอนสุดท้าย

การเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  จากสภาวะหลอมเหลว มักจะมีหลอดแตกและรอยแยกเกิดขึ้นเสมอ เนื่องจากสัมประสิทธิ์การขยายตัวของสารขณะเริ่มเกิดเป็นผลึกกับสัมประสิทธิ์การขยายตัวของเนื้อแก้วควอทซ์ มีค่าไม่สอดคล้องกันในช่วงการลดอุณหภูมิเตาลง แต่อย่างไรก็ตาม ปัญหานี้ส่วนใหญ่ไม่เป็นอุปสรรคต่อการเตรียมสารเท่าไรนัก เพราะแม้หลอดแก้วควอทซ์จะแตกก็ตาม ถ้าผิวของสารประกอบมีลักษณะไม่เป็นสีน้ำตาลคล้ำ ก็แสดงว่าสารนั้นยังใช้ได้ และเราสามารถป้องกันเหตุการณ์เช่นนี้ได้ด้วยการใส่หลอดสารนั้นลงในหลอดที่ใหญ่กว่าเป็นหลอดแก้วใส่สาร 2 ชั้น ดังที่เราใช้สำหรับการเตรียมสารในงานวิจัยนี้ เราเลือกเตรียมสารโดยตั้งให้หลอดเอียง 5 องศา กับแนวราบไปตามแนวเฉียงของเตา จึงเป็นการเพิ่มพื้นที่ของผิวหน้าเปิด (free surface) ให้มากขึ้นเพื่อลดปัญหา เรื่องรอยแยกที่เกิดขึ้น เนื่องจากเนื้อสารสามารถขยายตัวได้มากขึ้น โดยไม่ถูกผนังหลอดแก้วควอทซ์ขัดขวาง ซึ่งในความเป็นจริง การเตรียมผลึกในแนวอนน่ำจะเป็นวิธีที่ดีที่สุด แต่ข้อเสียก็คือจะทำให้เราได้ขนาดของชิ้นสารที่ตัดตามขวางไม่ใหญ่นัก เพราะแท่งสารที่เตรียมได้มีขนาดค่อนข้างบาง ซึ่งการตั้งให้หลอดเอียง 5 องศา กับแนวราบ เราสามารถที่จะเลือกตัดเพื่อให้ได้ชิ้นใหญ่ (โดยตัดขนาดกัผิวหน้าเปิด) และพบว่าสารที่ได้มีรอยแยกทั้งขนาดใหญ่และขนาดเล็ก

ที่เกิดขึ้นในเนื้อผลึกน้อยกว่ากรณีเตรียมสารในแนวตั้ง ดังมีรายงานกล่าวไว้มากมาย [ 7, 8, 10 ] และขนาดของเกรนผลึกเดี่ยว (single grain) จะโตกว่า ซึ่งสามารถตัดมาใช้งานได้ในระดับขนาด 5x8x1 มม. ส่วน CdS และ ZnS จะสามารถตัดได้ขนาด 5x5x0.5 มม.<sup>3</sup> ดังนั้น การเตรียมสารในแนวเฉียง 5 องศา กับแนวราบจึงได้สารคุณภาพดีกว่าในแนวนอนและแนวตั้ง โดยเฉพาะการใช้ CuInSe<sub>2</sub> เครื่องควบคุมอัตรา การเพิ่มและลดอุณหภูมิเตาโดยอัตโนมัติ จะช่วยให้อัตราเพิ่มและการลดอุณหภูมิเตาเป็นไปอย่างคงที่สม่ำเสมอและทำให้การเตรียมสารมีความสะดวกมากขึ้น

จากการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าเนื้อสารอยู่ในสภาวะสมดุลและมีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอลซาลโคไลพไรท์ ที่มีค่าคงที่ของโครงผลึก  $a \approx 5.782 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 11.592 \text{ \AA}$  และ  $c/a \approx 2.005$  สำหรับผลึก CuInSe<sub>2</sub> ส่วนผลึก CdS และ ZnS จะมีลักษณะโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ที่มีค่าคงที่ของโครงผลึก  $a \approx 5.819 \text{ \AA}$  และ  $a \approx 5.412 \text{ \AA}$  ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับที่มีผู้รายงานไว้ [ 38, 49 ] จากการตรวจสอบชนิดการนำไฟฟ้าโดยวิธีขั้วความร้อน พบว่า ตลอดทั้งแท่งสารกึ่งตัวนำ CuInSe<sub>2</sub>, CdS และ ZnS ที่มีสัดส่วนผสมตามสโตยคิโอมेटรีที่เตรียมได้จะมีชนิดการนำไฟฟ้าเป็นทั้งชนิดพีหรือเอ็นอย่างใดอย่างหนึ่ง ส่วนสารกึ่งตัวนำ CuInSe<sub>2</sub> ที่เพิ่มปริมาณธาตุต่าง ๆ คือ 0.6% ของ Cu จะมีชนิดการนำไฟฟ้าเป็นชนิดพี, 0.6% ของ In จะมีชนิดการนำไฟฟ้าเป็นชนิดเอ็น และ 0.6% ของ Se จะมีชนิดการนำไฟฟ้าเป็นทั้งชนิดพีหรือเอ็นอย่างใดอย่างหนึ่ง นั่นคือ การเปลี่ยนแปลงสัดส่วนผสมทางเคมีจากปริมาณตามสโตยคิโอมेटรี จะสามารถควบคุมชนิดและค่าการนำไฟฟ้าของผลึกได้ สารประกอบส่วนใหญ่เป็นเนื้อเดียวกันทั้งด้านองค์ประกอบและชนิดการนำไฟฟ้า แต่มีน้อยมากที่พบว่าสารตัวอย่างบางชุดไม่เป็นเนื้อเดียวกันทั้งด้านองค์ประกอบ และการนำไฟฟ้า กล่าวคือแท่งผลึกที่เตรียมได้บางส่วนเป็นชนิดพีและบางส่วนเป็นชนิดเอ็น นอกจากนี้ยังพบวินรอยแยกทั้งขนาดใหญ่และเล็กในสารตัวอย่าง ชุดดังกล่าวนี้ด้วย ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากสมบัติผิว รูปทรงเรขาคณิตของหลอดแก้วควอทซ์ที่ใช้บรรจุสารและผลกระทบจากภายนอกที่มีต่อขั้นตอนการเตรียมผลึกแต่ละชุดแตกต่างกันไป

ในขบวนการการปลูกผลึกด้วยไออะตอมของสารนี้อาจพบว่า ผลึกที่ได้มี
 ความเค้นชนิดอินทรินสิกมีค่าสูง (high intrinsic stresses), มีความหนา
 แน่นของข้อบกพร่องผลึกแบบจุดสูง (high point defect concentration),
 เกิดเกรนขนาดเล็กเป็นจำนวนมาก (extremely fine grain size), มีลักษณะ
 ของโครงสร้างทางจุลภาคที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมในทิศทางเดียวกัน
 (oriented microstructures), เกิดมีเมตาสเตเบิลเฟส (metastable
 phases), มีการสะสมกันของสิ่งเจือปน (incorporated impurities),
 และมีรูพรong ทั้งขนาดเล็กและใหญ่เกิดขึ้น (macro and micro porosity)
 เป็นต้น ซึ่งผลเหล่านี้จะมีผลกระทบต่อสมบัติทางฟิสิกส์ สมบัติทางกล สมบัติทางเคมี
 ของสาร เช่น การนำไฟฟ้า การนำแสง การนำความร้อน การทนทานต่อการ
 กัดกร่อนสารเคมี การทนความร้อนสูง ความต้านทานการดึง ความแข็ง ความเหนียว
 ความล้าในวัสดุ ความยืดหยุ่น เป็นต้น นอกจากนี้ผลึกที่ได้จากขบวนการและการ
 ปลูกผลึกด้วยไออะตอมของสารนี้ยังอาจนำไปสู่ผลการลดลงของค่าอุณหภูมิของการ
 แอนนัล และค่าอุณหภูมิของการจัดเรียงตัวของอะตอมในโครงสร้างผลึกใหม่อีกครั้ง
 (recrystallization temperatures) ผิดไปจากเดิมที่เคยเป็นมา ทั้งนี้
 เนื่องมาจากการเกิดความเค้นชนิดอินทรินสิก และเกิดความหนาแน่นของข้อบกพร่อง
 ผลึกสูงขึ้นในผลึกที่ได้จากการเตรียมวิธีนี้ ซึ่งจะเป็นผลช่วยให้อะตอมมีการจัดเรียง
 ตัวใหม่สะดวกขึ้น การเกิดเกรนขนาดเล็กเป็นจำนวนมากนั้นน่าจะเกิดจากมีขบวนการ
 การแพร่ที่เกิดจากเกรนขนาดเล็กแพร่ออกไปมากกว่าการที่ก้อนอะตอมของ
 สสารแพร่ออกไป (bulk-diffusion) ซึ่งจะมีผลต่อการบิดเบี้ยวหรือการมีโครงสร้าง
 สร้างอะตอมของผลึกที่เกิดขึ้นผิดปกติไป (deformation mechanisms) เช่นมี
 การเลื่อนของระนาบและมิตวินเกิดขึ้น (slip and twin) และสำหรับกรณีที่เป็น
 พื้นผิวบาง ถ้าพบว่าเมื่อมีผิวหน้าเปิดที่มีความหนาแน่นสูงเกิดขึ้น (free-surface
 to volume ratio) และผิวหน้าเปิดเหล่านี้ทำหน้าที่ขัดขวางหรือตรึงการเกิด
 การขยายตัวของข้อบกพร่องผลึกแบบการเลื่อนของระนาบนี้ (pinning of
 dislocation by the free-surface) แล้วจะทำให้สารที่ได้มีกำลังต้านทาน
 การดึงสูง (high tensile strength) และการมีการสะสมกันของสิ่งเจือปน

ในสารที่ได้จะทำให้สารนั้นมีค่าความเค้นชนิดอินทรินสิกสูงหรือเกิดเฟสของ  
 สิ่งเจือปนที่เสถียรขึ้น (impurity stabilized phases) ซึ่งสิ่งเหล่านี้จะไม่พบ  
 ในก้อนผลึกเลย นอกจากนี้การเตรียมผลึกด้วยวิธีนี้อาจพบว่ามีสารประกอบของ  
 ไนไตรต์, ไฮไดรต์, อ็อกไซด์, คาร์ไบด์, โบไรด์ เกิดปะปนอยู่ในผลึกที่ได้ด้วย  
 พารามิเตอร์ต่างๆ ที่เป็นตัวกำหนดสมบัติทางฟิสิกส์และสมบัติทางไฟฟ้า  
 ของผลึกบนผิวหน้าของฐานรอง คือ [ 45 ]

1. ผิวรอยต่อระหว่างผลึกที่เกิดขึ้นกับฐานรอง
2. ความต้านทานของรอยต่อ (contact resistance)
3. สิ่งรบกวน สิ่งสกปรก บริเวณรอยต่อ (contact noise)
4. รั่วรอย ร่องที่อยู่บริเวณผิวรอยต่อ (acoustic coupling)
5. กักตักประจุ (charge trapping and recombination)
6. การนำความร้อน (thermal conduction)
7. การยึดเกาะของผลึกที่เกิดขึ้นบนผิวหน้าของฐานรอง (film

adhesion) ซึ่งการยึดเกาะที่แข็งแรง (good adhesion) จะต้องมีลักษณะ  
 ดังนี้

- 7.1 มีการสร้างพันธะเคมีระหว่างอะตอมอย่างแข็งแรงที่บริเวณ  
 ผิวรอยต่อ
- 7.2 มีค่าความเค้นต่ำ (low local stress levels)
- 7.3 ไม่มีการเกิดโครงสร้างที่บิดเบี้ยว (mode of deformation)  
 และการแตกหัก (mode of fracture) -เกิดขึ้น-

7.4 ไม่เกิดบริเวณที่เสียหาย หรือบริเวณที่ทำให้ผิวรอยต่อมี  
 ประสิทธิภาพ การใช้งานน้อยลงในช่วงมาก (no-long-term degradation  
 modes) ซึ่งสมบัติเหล่านี้จะขึ้นกับลักษณะของผิวรอยต่อ ซึ่งจะมีผลต่อการเกิด  
 ปฏิกริยาระหว่างไออะตอมของสารตั้งต้นกับผิวหน้าของฐานรอง

7.5 สารอินเตอร์มีเดียที่อาจเกิดขึ้นบนผิวหน้าของฐานรอง  
 อันเนื่องมาจากผิวหน้าของฐานรองทำปฏิกิริยากับอินเตอร์มีเดียที่ก๊าซ วิธีการแก้ไข  
 สามารถทำได้โดยการสร้างชั้นบาง ๆ (interlayers) ของสารประกอบที่มี

ค่าคงที่โครงผลึกสอดคล้องกับค่าคงที่โครงผลึกของฐานรอง และสารประกอบนี้ไม่มีผลต่อสมบัติของผิวหน้าของฐานรอง ชั้นบาง ๆ ของสารประกอบนี้จะสร้างขึ้นระหว่างผลึกที่เกิดขึ้นกับผิวหน้าของฐานรอง เพื่อป้องกันการไม่ให้ผิวหน้าของฐานรองทำปฏิกิริยากับอินเตอร์มีเดียทก้าซ เช่น การใช้ทิตาเนียมคาร์ไบด์ เป็นสารประกอบชั้นบาง ๆ แทรกอยู่ระหว่างผลึกแทลทาลัมกับผิวหน้าของฐานรอง เพอร์สอัลลอยด์ เป็นต้น การสร้างสารชั้นบาง ๆ นี้ชั้นเรียกว่า เป็นการสร้างชั้นกาวบาง ๆ (glue layer)" ชั้นมาซึ่งช่วยให้อะตอมของผลึกยึดเกาะกับผิวหน้าของฐานรองได้ดี

7.6 เมื่อไออะตอมกระแทกลงบนผิวหน้าของฐานรองไออะตอมเหล่านี้จะสูญเสียพลังงานไปสู่อะตอมที่อยู่บริเวณผิวหน้าของฐานรอง และในที่สุดจะควบแน่นเกิดเป็นนิวคลีไอขึ้นแบบเสถียร (forming stable nuclei) ถ้าเกิดปฏิกิริยาที่รุนแรงจะทำให้เกิดนิวคลีไอที่มีความหนาแน่นสูง ถ้าเกิดปฏิกิริยาไม่รุนแรงจะทำให้เกิดการกระจายของนิวคลีไอออกไปบริเวณกว้าง ๆ ในการปลูกผลึกให้ได้ผิวผลึกที่เรียบสม่ำเสมอ เกาะติดผิวหน้าของฐานรอง จึงต้องพิจารณาถึงข้อบกพร่องผลึก, รุพ-run, ทิศทางการเกิดผลึก, ขนาดพื้นที่ผิวลัฟธ์ ประเภทของการเกิดปฏิกิริยาแล้วทำให้เกิดนิวคลีไอ, สิ่งสกปรก, สิ่งเจือปน บนผิวหน้าของฐานรองเนื่องจากสิ่งเหล่านี้จะมีอิทธิพลต่ออัตราการเกิดขบวนการแพร่ของไออะตอมและปฏิกิริยาระหว่างไออะตอมของสารตั้งต้นกับอะตอมของผลึกที่เกิดขึ้นอยู่บนผิวหน้าของฐานรอง เมื่อพิจารณาการเกิดเป็นผิวรอยต่อ (interface formation) ผิวรอยต่อนี้จะมีลักษณะเป็นผิวรอยต่อเชิงกล (mechanical interface) ผิวรอยต่อแบบที่มีการเปลี่ยนแปลงจากชั้นหนึ่งไปอีกชั้นหนึ่งแบบฉับพลัน (monolayer-to monslayer (abrupt) interface) ผิวรอยต่อที่เป็นสารประกอบ (compound interface), ผิวรอยต่อที่เกิดจากขบวนการการแพร่และ/หรือ คล้ายกับเกิดจากขบวนการแพร่ของไออะตอมของสารตั้งต้น (diffusion/pseudo-diffusion interfade) และผิวรอยต่อทุกแบบดังกล่าวนี้รวมกัน (combinatins of these types) ผิวรอยต่อแต่ละแบบจะถูกสร้างขึ้นขณะที่มีการปลูกผลึก ซึ่งจะเป็นแบบใดนี้จะขึ้นกับลักษณะรูปร่างของผิวหน้าของ

ฐานรอง (substrate surface morphology), สิ่งสกปรกที่อยู่บนผิวหน้าของฐานรอง, ปฏิกริยาทางเคมีที่เกิดขึ้น, พลังงานที่ใช้ระหว่างการสร้างผิวรอยต่อ, พฤติกรรมการเกิดนิวเคลียสโอบณะที่ไออะตอมของสารตั้งต้นตกลงบนผิวหน้าของฐานรอง

ผิวรอยต่อเชิงกล : เกิดจากการทำให้ผิวหน้าของฐานรองขรุขระเป็นริ้วรอยหรือเป็นรูพรุนเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวการยึดเกาะของไออะตอมของสารตั้งต้น (mechanical interlocking) ซึ่งจะพบว่า ผิวผลึกที่ได้จะมีลักษณะเป็นรูพรุนขรุขระอันเนื่องมาจากผลที่อยู่รอบ ๆ บริเวณผิวขรุขระ, รูพรุน หรือริ้วรอยนั้น ๆ

ผิวรอยต่อแบบที่มีการเปลี่ยนแปลงจากชั้นหนึ่งไปยังอีกชั้นหนึ่งแบบจับปล้น : คือจะมีลักษณะที่มีการเปลี่ยนแปลงแบบจับปล้น หรือลาดชันระหว่างผิวผลึกกับผิวหน้าของฐานรองซึ่งเกิดขึ้นในระยะสั้น คือประมาณ  $2-5 \text{ \AA}$  ผิวรอยต่อแบบนี้เกิดขึ้นเนื่องจากไม่มีขบวนการการแพร่ของไออะตอมของสารตั้งต้นเกิดขึ้น และมีการเกิดปฏิกริยาทางเคมีขึ้นระหว่างไออะตอมของสารตั้งต้นและผิวหน้าของฐานรองเพียงเล็กน้อยหรือหยุดลงจับปล้น ซึ่งอาจเกิดจากไออะตอมของสารตั้งต้นไม่สามารถในการละลายกับอะตอมของผิวหน้าของฐานรองได้ต่อไป ใช้พลังงานให้มีการเกิดปฏิกริยาน้อยเกินไป (ซึ่งแตกต่างจากขบวนการสับัดเคอริงและไอออนบอมบาคเมนต์ เป็นต้น), มีการเกิดขึ้นสิ่งสกปรกบาง ๆ ติดอยู่บนผิวหน้าของฐานรอง เป็นต้น

ผิวรอยต่อแบบนี้จะมีข้อบกพร่องผลึก, การรวมกลุ่ม/สะสมของสิ่งเจือปน (incorporated imperities) และเกิดความเค้นชนิดอินทรินสิค อันเนื่องมาจากผลของความแตกต่างของค่าคงที่โครงผลึก (lattice mismatch) เกิดขึ้นในบริเวณที่เป็นที่ราบแคบ ๆ

ผิวรอยต่อที่เป็นสารประกอบ : จะมีลักษณะเป็นสารประกอบที่เกิดขึ้นเป็นชั้น ๆ มีค่าคงที่ โครงผลึกต่าง ๆ กันไป เกิดจากไออะตอมของสารตั้งต้นทำปฏิกริยาทางเคมีกับอะตอมของผลึกที่อยู่บนผิวหน้าของฐานรอง สารประกอบที่เกิดขึ้นอาจเป็นสารประกอบอินเตอร์เมทัลลิก หรือสารประกอบเคมีอื่น ๆ เช่น สารประกอบไฮไดรด์, สารประกอบออกไซด์, สารประกอบไนไตรด์ เป็นต้น ผิวรอยต่อแบบนี้จะเปราะ (brittle materials) อาจเกิดขึ้นแบบจับปล้น

ซึ่งเกิดจากมีปฏิกิริยาทางเคมีเกิดขึ้นไม่ต่อเนื่อง เหมือนกับมีการสิ้นสุดปฏิกิริยาทางเคมีอย่างฉับพลันที่บริเวณขอบของแต่ละเฟส (abrupt-phase boundaries) และอาจเกิดเนื่องจากการเคลื่อนย้าย (segregation) พวกสิ่งเจือปน (impurities) ไปยังบริเวณขอบของเฟสต่างๆ และอาจเกิดจากการมีความเค้นที่เกิดขึ้นเนื่องจากผลความแตกต่างของค่าคงที่โครงผลึกที่เกิดขึ้น ผิวรอยแบบนี้จะพบว่ามีรูพรุน (porosity) เพียงเล็กน้อย

ผิวรอยต่อที่เกิดจากขบวนการการแพร่ คล้ายกับเกิดจากขบวนการแพร่ของไออะตอมของสารตั้งต้น : มีลักษณะเป็นผิวรอยต่อที่ค่อยๆ มีการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนผสมทางเคมีที่ละน้อยอย่างช้า ๆ เกิดความเค้นชนิดอินทรินสิคขึ้น และที่บริเวณรอยต่อจะมีการค่อย ๆ ปรับระดับค่าคงที่ โครงผลึกให้เท่ากันอย่างช้า ๆ ถ้าอัตราการแพร่ของไออะตอมของสารตั้งต้นกับอะตอมของผลึกที่เกิดขึ้นบนฐานรองมีค่าต่างกันจะทำให้เกิด Kirkendall Porosity ขึ้น ที่ผิวรอยต่อนี้ กรณีที่ฟิล์มบางมากจะมี Kirkendall Porosity มากขึ้น เนื่องจากไออะตอมของสารตั้งต้นจะแพร่อย่างรวดเร็วบนบริเวณผิวหน้าของฐานรอง ขบวนการการแพร่จัดเป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญต่อการเกิดโครงสร้างของข้อบกพร่องผลึกที่บริเวณผิวรอยต่อ ขบวนการการแพร่จะเกิดขึ้นทั้งในทิศทางขนานและในทิศทางตั้งฉากกับผิวหน้าของฐานรอง ถ้าบริเวณใดไม่มีการสร้างนิวคลีไอขึ้นมา ขบวนการการแพร่นี้ก็อาจสร้างฟิล์มของผลึกขึ้นมาครอบคลุมบริเวณนั้นแทนได้ ขบวนการการแพร่ที่เกิดจากการให้พลังงานภายนอกเพิ่มเข้าไปในระบบ เช่น ไอออนบอมบาร์ดเมนต์, (ion bombardment), ไอออนอิมพลานเตชัน (ion implantation), การหลอมแล้วทำให้เย็นลงอย่างรวดเร็ว (melting/quenching) และการปลูกผลึกด้วยไออะตอมด้วยแหล่งกำเนิดไออะตอมหลายอันรวมกัน (codeposition) เป็นต้น อาจทำให้เกิดผิวรอยต่อแบบ "pseudo-diffusion" ผิวรอยต่อนี้จะประกอบด้วยไออะตอมของสารตั้งต้นที่ละลายไม่ได้ตามปกติทั่วไป แต่การทำไอออนบอมบาร์ดเมนต์ก่อนที่จะปลูกผลึกจะทำให้ไออะตอมของสารตั้งต้นละลายได้มากขึ้น โดยจะทำให้เกิดข้อบกพร่องผลึกแบบจุด (point defects) หรือความเค้นหรือเกิดทั้งข้อบกพร่องผลึกแบบจุดและความเค้นมากขึ้น ซึ่งจะมีผลทำให้



ขบวนการการแพร่ของไออะตอมเกิดขึ้นได้มากขึ้น ผิวย่อยต่อทุกแบบดังกล่าวนี้รวมกัน (combinations of these types) : สามารถที่ได้โดยทำการควบคุมสภาวะแวดล้อมภายในระบบ หรือควบคุมสัดส่วนผสมของไออะตอมของสารตั้งต้น ในระหว่างที่เริ่มต้นเกิดผลึกขึ้นบนผิวหน้าของฐานรองเป็นส่วนๆ ไป พร้อมกับ การเผา ให้ความร้อนแก่ผิวหน้าของฐานรองทั้งในระหว่างและภายหลังการปลูกผลึก การเกิดเป็นแผ่นฟิล์ม (film formation) จะมีลักษณะเป็นฟิล์มของผลึกที่เกิดจากนิวเคลียสของอะตอมเชื่อมติดต่อกันไปแบบต่อเนื่อง จะทำให้เกิด ผิวย่อยต่อขึ้นแล้ว จึงเริ่มต้นเกิดเป็นแผ่นฟิล์มขึ้นมา

ซึ่งสมบัติทางกล (mechanical properties) ของผลึกเหล่านี้จะ ขึ้นกับลักษณะของโครงสร้างทางจุลภาค, การสะสมของสิ่งเจือปน และความเค้น ภายในผิวหน้าของฐานรองซึ่งอิทธิพลเหล่านี้จะขึ้นกับพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่ใช้ใน ขบวนการการปลูกผลึก แต่ปกติการปลูกผลึกด้วยไออะตอมของสารตั้งต้น สารที่ได้ จะมีสมบัติทางกลเหมือนกันทั้งตัวอย่าง ซึ่งจะแตกต่างจากสมบัติของสารที่ได้มา จากขบวนการ melting solidification หรือ sintering สมบัติเหล่านี้ อาจแตกต่างกันออกไปอาจเกิดขึ้นเนื่องจากการควบคุมระบบหรืออาจเกิดขึ้นเอง ตามธรรมชาติ สมบัติดังกล่าวนี้คือ การมีโครงสร้างทางจุลภาคแบบเดียวกัน, การมีเฟสที่มีสัดส่วนผสมแบบเดียวกัน, การเกิดการสะสมของสิ่งเจือปน สะสม สัดส่วนผสม และ/หรือการค่อยๆ เกิดแต่ละเฟส (phase gradients) เป็นต้น ซึ่งการปลูกผลึกด้วยไออะตอมของสารตั้งต้น มักจะไม่พบสมบัติเหล่านี้เกิดขึ้น เนื่องจากจะเกิดปัญหาในการควบคุม-สัดส่วนผสมเพื่อให้ได้ทั้งโครงสร้างทางจุลภาค แบบเดียวกัน การค่อย ๆ เกิดแต่ละเฟสและสมบัติอื่น ๆ

ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย [ 48 ]

จากการศึกษาวิธีการเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  ซึ่งนับว่าเป็นขั้นตอนพื้นฐานที่สำคัญในการวิจัยทางด้านฟิสิกส์สารกึ่งตัวนำ ทำให้ทราบถึงเทคนิคในการเตรียมเพื่อให้ได้สารที่มีขนาดใหญ่และเป็นผลึกเอกพันธ์ที่สมบูรณ์เพื่อนำไปใช้ในการทดลอง ซึ่งจะให้ข้อมูลที่มีความถูกต้องมากขึ้น แต่อย่างไรก็ดี สารกึ่งตัวนำที่มีลักษณะตามต้องการนี้ เตรียมขึ้นได้ยากลำบากมาก โดยทั่วไปสารกึ่งตัวนำที่เตรียมโดยวิธีโคเรกชันนัล ฟริชซิง ด้วยวิธีลดอุณหภูมิเตา จะอยู่ในรูปของผลึกเอกพันธ์หลายเกรน ข้อมูลที่วัดได้จึงมีโอกาสเกิดความผิดพลาด (error) มากกว่าข้อมูลที่วัดได้จากผลึกเอกพันธ์ (single crystal) นอกจากนี้จะทำให้ทราบถึงแนวทางในการหาค่าคงที่โครงสร้างผลึกจากโครงสร้างอะตอมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แบบผงผลึก, ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค ชนิดการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ รวมทั้งทำให้ทราบว่าผลึก  $\text{CuInSe}_2$  ที่เตรียมขึ้นมา จากเงื่อนไขต่าง ๆ นี้ มีสิ่งเจือปน สารอสุทธิหรือความไม่สมบูรณ์ของผลึกอยู่ และการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนธาตุให้มากกว่าค่าสโตคิโอเมตริกเล็กน้อยสามารถควบคุมชนิดการนำไฟฟ้าของสารได้ จะเป็นประโยชน์ต่อการเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  เพื่อนำมาทำอุปกรณ์ต่าง ๆ ใช้งานในขั้นต่อไป สำหรับแง่ของการประยุกต์นั้น เป็นไปได้ที่จะนำผลึกกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  มาใช้เป็นฐานรอง เพื่อระเหย  $\text{CdS}$  เข้าไปเคลือบ กลายเป็นสิ่งประดิษฐ์แบบเฮเทอโรโรจันซ์ชั้น ใช้ทำเป็นโฟโตโวลตาอิกดีเทกเตอร์หรือเซลล์แสงอาทิตย์ในโอกาสต่อไป และอาจเป็นไปได้ที่จะนำผลึกกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  และ  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$  ที่เตรียมได้มาทำเป็นสิ่งประดิษฐ์ โดยอาศัยพื้นฐานจากลักษณะรอยต่อแบบ MIS ซึ่งได้แก่ MISFET, MIOS และ DMIS เป็นต้น ดังนั้น การวิจัยนี้จึงเป็นส่วนหนึ่งของการพัฒนาสารกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CdS}$  และ  $\text{ZnS}$  ทั้งการวิชาการและการประยุกต์ใช้งานต่อไปในอนาคต

ขบวนการ CVD (Chemical Vapor Deposition Process) และขบวนการกลั่นให้ได้ผลึกที่บริสุทธิ์สูง (Sublimation Process) ถูกจัดอยู่ในขบวนการการปลูกผลึกด้วยอะตอมของสาร (Atomistic Deposition Process) กล่าวคือ เป็นขบวนการทางเคมีที่เกิดขึ้นเนื่องจากการทำปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างอะตอมของสารตั้งต้นที่อยู่ในสถานะไอและอยู่ในสภาวะสมดุลเชิงความร้อนกับก๊าซที่ถูกใช้เป็นตัวพาไออะตอมของสารตั้งต้นนี้ไปเกิดผลึกขึ้นบนผิวหน้าของสารที่ใช้เป็นฐานรอง ที่อยู่ในตำแหน่งที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าบริเวณสารตั้งต้น สารที่เกิดจากปฏิกิริยานี้จะอยู่ในรูปของอินเตอร์มีเดียทก๊าส (intermediate gas) ได้แก่ พวกฟลูออไรด์, คลอไรด์, โบรไมด์ ไอโอไดด์, ไฮโดรด์ พวกออร์แกนไนเมทัลลิก, ไฮโดรคาร์บอน, ฟอสฟอรัส, ไตรฟลูออไรด์ คอมเพลก และแอมโมเนียคอมเพลก เป็นต้น เมื่อโดยที่เมื่ออินเตอร์มีเดียทก๊าสลอยมาอยู่ใกล้ๆ หนือสารที่ใช้เป็นฐานรอง จะเกิดการควบแน่นขึ้นแล้วจะแยกสลายไออะตอมของสารตั้งต้นลงมาเกิดผลึกขึ้นบนผิวหน้าของสารที่ใช้เป็นฐานรองแล้ว ก๊าซนี้อาจถูกปล่อยทิ้งไปไม่น่ากลับมาใช้อีกหรืออาจไหลย้อนกลับมาพาไออะตอมของสารตั้งต้นโดยมีกลไกทางเคมีเหมือนเดิมอีกครั้ง โดยทั่วไปมักใช้ขบวนการนี้กับสารที่มีจุดหลอมเหลวสูง ซึ่งใช้ได้กับทั้งกรณีที่เป็นสารประกอบและอะตอมของธาตุเดี่ยวของโลหะ สารกึ่งตัวนำ อัลลอยด์ ขบวนการ CVD และขบวนการการระเหยของสาร (evaporation process) จัดว่าเป็นขบวนการการปลูกผลึกในสภาวะไอทางเคมีเช่นเดียวกัน แต่ขบวนการ CVD สามารถนำมาใช้ได้ประโยชน์กว้างขวางกว่าเพราะสามารถเกิดผลึกขึ้นบนผิวหน้าของฐานรอง ที่มีรูปร่างใด ๆ ได้อย่างเรียบและสม่ำเสมอ เพราะระบบอยู่ภายใต้บรรยากาศของก๊าซใด ๆ ดังนั้นอินเตอร์มีเดียทก๊าสจะเป็นลักษณะ "throwing power" ซึ่งในขบวนการการระเหยของสาร ระบบจะอยู่ภายใต้ความเป็นสุญญากาศสูงมาก โอกาสเกิดการชนกันระหว่างไอของอะตอมและคมเลกุลของสารจึงน้อยมาก ไอระเหยของสารเคมีจึงค่อนข้างจะมีแนวทิศทางการไหลที่แน่นอนกว่ากรณี CVD ดังนั้น จึงสามารถเกิดผลึกขึ้นบนผิวหน้าของฐานรองได้เรียบและสม่ำเสมอ ได้เฉพาะในกรณีที่ฐานรองมีรูปร่างจำกัดเท่านั้น โดยทั่วไปลักษณะของโครงสร้างทางจุลภาค (microstructure)

ของผลึกที่ได้จะขึ้นกับลักษณะของโครงสร้างทางจุลภาคของผิวหน้าของฐานรอง เช่น ข้อบกพร่องผลึกชนิดต่าง ๆ, ความขรุขระ, บริเวณที่อยู่ข้างเคียงรอบ ๆ ผิวที่ขรุขระ, ทิศทางระนาบของผลึกของสารที่ใช้เป็นฐานรอง, ความสะอาดของผิวหน้าของฐานรอง, สัดส่วนผสมของอะตอมของสารที่อยู่บริเวณผิวหน้าของฐานรอง นอกจากนี้ยังขึ้นกับทิศทางที่พลิกซ์ของไออะตอมของสารตั้งต้นทำมุมกับผิวหน้าของฐานรอง และขึ้นกับความเร็วของพลิกซ์นี้ตกลงบนผิวหน้าของฐานรอง ตลอดจน อุณหภูมิที่บริเวณฐานรองด้วย ดังนั้นจึงจำเป็นต้องควบคุมพารามิเตอร์ เหล่านี้หรือควบคุมอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นบริเวณผิวรอยต่อระหว่างผลึกที่เกิดขึ้นกับสารที่ใช้เป็นฐานรองและระหว่างสารที่ใช้เป็นฐานรองรับกับอินเตอร์มิเดียทีก๊าซ ด้วย ผลึกที่ได้จากขบวนการ CVD จะมีลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคคล้ายคลึงกับผลึกที่ได้จากขบวนการการระเหยของสาร แต่จะได้เกรนที่มีทิศทางการจัดเรียงตัวของอะตอมในทิศทางเดียวกัน ขนาดใหญ่กว่าเป็นต้น

## ข้อเสนอแนะ [ 48 ]

จากการเตรียม สารกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  จากสภาวะหลอมเหลว โดยวิธีไดเรกชันนัลฟรีซซิง ด้วยวิธีลดอุณหภูมิเตา เท่าที่ผ่านมายังไม่สามารถควบคุมกลไกการเกิดผลึกเอกพันธ์ที่มีขนาดใหญ่ได้ เพื่อให้เป็นไปตามวัตถุประสงค์ดังกล่าว ในการเตรียมสารเราอาจเลือกใช้เตาที่สามารถปรับค่าเกรเดียนต์ของอุณหภูมิและอัตราการเกิดผลึกให้เหมาะสมและสม่ำเสมอได้ โดยการใส่เตาสองโซน และการควบคุมการเพิ่มหรือลดอุณหภูมิเตาด้วยวงจรไฟฟ้ากึ่งกลศาสตร์ ซึ่งจะช่วยในการหลีกเลี่ยงการระเบิดที่เกิดขึ้นเนื่องจากการทำปฏิกิริยากันระหว่าง In และ Se ซึ่งทำให้ความดันไอมีค่าสูงโดยการให้ Cu ทำปฏิกิริยากับ In ก่อนในโซนหนึ่งแล้วจึงระเหย  $\text{Se}_2$  เข้ามาทำปฏิกิริยากับ Cu-In ที่กำลังหลอมเหลวอยู่ แล้วจึงปรับค่าอุณหภูมิเตาแต่ละโซนให้เหมาะสม การควบคุมการเพิ่มหรือลดอุณหภูมิเตาด้วยวงจรไฟฟ้ากึ่งกลศาสตร์ จะทำให้อัตราการเกิดผลึกมีค่าคงที่ ซึ่งสะดวกและประหยัดเวลาการทำงานมาก นอกจากนี้ควรพิจารณาเลือกใช้หลอดแก้วควอทซ์ขนาดต่าง ๆ เพื่อให้ได้แท่งผลึกขนาดตามต้องการด้วย

เราอาจจะควบคุมชนิดการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  ที่เตรียมขึ้นเองได้โดยการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนธาตุ Cu, In และ Se ให้ต่างไปจากค่าสตอยคิโอเมตริกเล็กน้อย หรือใช้วิธีโด๊ปด้วยธาตุบางอย่างที่เหมาะสม เช่นธาตุในกลุ่ม IV หรือกลุ่ม V ลงไปเป็นต้น หรือโดยการนำ  $\text{CuInSe}_2$  มาแอนนัลในบรรยากาศของธาตุต่าง ๆ ที่อุณหภูมิค่าเฉพาะสมสำหรับการกำจัดข้อบกพร่องผลึกที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติที่บริเวณรอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำเพื่อทำรอยต่อแบบโฮมมิกนั้น สามารถทำโดยการนำมาแอนนัลด้วยเงื่อนไขที่เหมาะสมซึ่งจะทำให้ได้รอยต่อแบบโฮมมิกที่ดี แต่การไม่ทราบรายละเอียดเกี่ยวกับสิ่งเจือปนและลักษณะตำแหน่งของอะตอมที่ทำให้เกิดข้อบกพร่องผลึกในโครงสร้างผลึก มักจะเป็นสาเหตุให้ข้อสรุปผิดพลาดไป เช่น ในความเป็นจริงแล้วตำแหน่งของระดับพลังงานเฟอร์มิจะขึ้นกับสถานประจุของข้อบกพร่องผลึก

[ 50 ] แต่แบบจำลอง (model) ง่าย ๆ ที่นำมาใช้อธิบายผลการทดลองนั้น

เราสมมุติว่าตำแหน่งของระดับพลังงานเฟอร์มิจะอยู่ที่เสมอ ดังนั้นจึงเป็นการสมมติคำอธิบายที่ทำให้ผลการทดลองผิดพลาดไป เป็นต้น

เพื่อความถูกต้องมากขึ้น ควรมีการเปรียบเทียบข้อมูลที่วัดได้จากงานวิจัยนี้กับสารที่นำมาใช้สอบเทียบมาตรฐาน อีกทั้งควรจะมีการวัดปรากฏการณ์อื่น ๆ เปรียบเทียบกัน เช่น การวัดปรากฏการณ์ของฮอลล์ (Hall effect) การวัดความสัมพันธ์ระหว่างค่าความจุ - ความต่างศักย์ การวัดความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้า - ความต่างศักย์ การจัดโฟโตลูมิเนสเซนส์ (photoluminescence) การวัดความสัมพันธ์ระหว่างค่าประจุ - ความต่างศักย์ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นต้น เพื่อหาระดับพลังงานของสิ่งเจือปนที่เกิดขึ้นค่าความหนาแน่นของพาหะสัทธิสภาพเคลื่อนได้และสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของสารกึ่งตัวนำที่เตรียมได้จะทำให้ได้ข้อสรุปผลที่ถูกต้องแม่นยำยิ่งขึ้น อันจะเป็นแนวทางในการปรับปรุงวิธีการเตรียมผลึกให้เป็นไปตามความต้องการสำหรับงานวิจัยขั้นสูงต่อไป ซึ่งจะช่วยในการประหยัดเวลาและค่าใช้จ่ายมากขึ้น

อย่างไรก็ตามการปลูกผลึกด้วยไอของอะตอมของสารนี้ ก็มีข้อดีและข้อที่ควรคำนึงถึงหลายอย่าง เช่น

1. คุณสมบัติของสารเคลื่อนไม่จำเป็นต้องขึ้นกับองค์ประกอบทางเทอร์โมไดนามิกส์
2. สามารถเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของข้อบกพร่องผลึกได้ในช่วงกว้างกว่าการเตรียมผลึกโดยวิธีอื่น ๆ
3. มีโอกาสได้สารที่เป็นผลึกเดี่ยวสูง...(single crystal)
4. ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคในช่วง 500-10,000 Å จะมีความสำคัญต่อสมบัติของไมโครอิเล็กทรอนิกส์ขนาดจิ๋ว (submicron microelectronics) ผิวการสะท้อน (reflective surfaces) และการทนการกัดกร่อนของสารเคมี (corrosion)
5. ผลของค่าพลังงานที่ใช้ในการปลูกผลึกที่มีอิทธิพลต่ออันตรกิริยาที่เกิดขึ้นที่ผิวรอยต่อ, จุดกำเนิดผลึก (nucleation) และการเกิดผลึกต่อจากจุดกำเนิดผลึก (growth of deposit)

6. ผลของผิวหน้าของฐานรอง เช่น สิ่งสกปรก (contamination), ชั้นของออกไซด์ (Oxide) layers), ความสามารถในการดูดกลืนอะตอมของก๊าซ (adsorbed gases), ลักษณะโครงสร้างทางมหภาคของผิวหน้าของฐานรอง (surface topography)
7. พารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่มีอิทธิพลต่อความเค้นของผลึกที่เกิดขึ้นและมีผลต่อการเกิดก๊าซพิษ, ความชื้น, ความร้อน, ไอของสารเคมีที่มีผลต่อการกัดกร่อนต่อสิ่งที่ยอยู่นอกระบบ เช่น ทั้งฐานรองและผลึกที่เกิดขึ้นจะต้องมีค่าสัมประสิทธิ์ การขยายตัวเชิงความร้อนเท่ากันหรือใกล้เคียงกันเพื่อป้องกันการเกิดความเค้นของผลึกที่เกิดขึ้นขณะที่เย็นตัวลงจากค่าอุณหภูมิที่ฐานรอง ไปจนถึงอุณหภูมิห้อง
8. ต้องพยายามควบคุมการเกิดอันตรกิริยาทางเคมีของระบบให้อยู่ในสถานะที่เหมาะสมเพื่อไม่ให้ฐานรองสูญเสียความมีเสถียรภาพทางเคมีไปในขณะที่ได้รับความร้อนที่ยังติดมากับไออะตอมของสารตั้งต้น

นอกจากนี้ เฉพาะกรณีการปลูกผลึกด้วยกระบวนการ CVD ขบวนการ

Sublimation ยังมีข้อดีอีกมากมายคือ :

1. ได้ผลึกที่เรียบสม่ำเสมอบนผิวหน้าของฐานรองที่มีรูปร่างใด ๆ และสามารถควบคุมลักษณะโครงสร้างของผลึกได้ นอกจากนี้สารที่ได้จะมีความบริสุทธิ์สูง มีการยึดเกาะกับผิวหน้าของฐานรองได้ดีกว่าวิธีอื่น ๆ
2. มีโอกาสได้ผลึกที่เป็นผลึกมากขึ้น เพราะสามารถควบคุมทิศทางการจัดเรียงตัวของอะตอมตามโครงสร้างต่าง ๆ ได้ดีกว่าการเตรียมสารโดยวิธีอื่น ๆ ด้วยการนำผิวหน้าของฐานรองที่ระบุในระนาบที่ต้องการเป็นตัวล่อ (seed) ให้อะตอมของสารมาเกาะและเกิดผลึกต่อไป
3. สามารถเตรียมสารได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของสารประกอบนั้น เพราะเป็นการเตรียมสารในระบบที่มีบรรยากาศของก๊าซที่เหมาะสมเป็นตัวพาไออะตอมของสารไปตกบนผิวหน้าของฐานรอง จึงเหมาะสำหรับสารประกอบที่มีจุดหลอมเหลวซึ่งยากแก่การเตรียมสารโดยวิธีอื่น ๆ



4. สามารถควบคุมลักษณะรูปร่างของผลึกได้ง่าย

5. มักนิยมใช้ในงานสารเคลือบที่นำไปใช้งานในการต้านทานการกัดกร่อน (corrosion resistance) หรืองานที่ไม่ต้องการให้มีการเกิดปฏิกิริยาขึ้น บนผิวหน้าของฐานรอง

6. ระบบ CVD และ Sublimation เป็นระบบที่ไม่ซับซ้อน

เนื่องจากไม่จำเป็นต้องมีความเป็นสุญญากาศสูงนัก จึงสามารถสร้างขึ้นเองได้ ไม่สิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายเท่ากับระบบการเตรียมสารที่ต้องอาศัยความเป็นสุญญากาศสูง ๆ เช่น ระบบที่ใช้เคลือบสารด้วยขบวนการการระเหย เป็นต้น นอกจากนี้ระบบ Sublimation และ CVD จะใช้ค่าความแตกต่างของค่าอุณหภูมิระหว่างบริเวณสารตั้งต้น (ซึ่งมีค่าสูง) กับบริเวณสารที่ใช้เป็นฐานรอง (ซึ่งมีค่าอุณหภูมิต่ำกว่าบริเวณสารตั้งต้น) เป็นแรงขับเคลื่อนอินเตอร์มิเดียทิก้าชไปเกิดผลึกบนฐานรอง ซึ่งแตกต่างกับระบบอื่น ๆ ที่อาจจะใช้สนามไฟฟ้าหรือสนามแม่เหล็กเข้ามาช่วย เช่นระบบสเป็คเตอรึง เป็นต้น

7. เพื่อให้ได้ผลึกที่เรียบสม่ำเสมอสามารถปรับปรุงระบบได้โดยวิธีง่าย ๆ เช่น การต่อระบบเพื่อให้ฐานรองหมุน ซึ่งจะช่วยให้ไออะตอมของสารตั้งต้นแผ่กระจายออกไปทั่วผิวหน้าของฐานรองซึ่งควบคุมได้ด้วยความเร็วตามต้องการ เป็นต้น

ข้อเสียของการปลูกผลึกด้วยขบวนการ CVD และขบวนการ Sublimation มีดังต่อไปนี้คือ

1. ต้องพยายามควบคุมค่าอุณหภูมิของฐานรองความดันของบรรยากาศภายในระบบ และสัดส่วนผสมของสารที่จะเกิดอันตรกิริยาบนผิวหน้าของฐานรองให้มีการกระจายอย่างสม่ำเสมอเท่า ๆ กันตลอดทั่วบริเวณผิวของฐานรองเพื่อเป็นการควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไออะตอมของสารตั้งต้นกับอะตอมที่อยู่บริเวณผิวหน้าของฐานรอง เพื่อให้ได้ผลึกที่มีความเรียบ สม่ำเสมอ ตลอดทั่วบริเวณผิวหน้าของฐานรองที่มีพื้นที่มาก ซึ่งทำได้ไม่่ง่ายนัก เนื่องจากขบวนการลำเลียงมวลอะตอม (mass transport) ตลอดทั่วผิวหน้าของฐานรองจะเป็นไปตามกราฟโพสิทีฟของขบวนการแพร่ของอะตอมที่อุณหภูมิต่าง ๆ ซึ่งขึ้นกับค่า

อุณหภูมิที่ตำแหน่งต่าง ๆ ภายในระบบ CVD (Diffusion characteristics with gas temperature)

2. ต้องพิจารณาให้ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อนของฐานรอง และผลึกที่เกิดขึ้นมีค่าเท่ากัน หรือมีค่าใกล้เคียงกัน เพื่อป้องกันการเกิดความเค้นของผลึกในขณะที่ผลึกเย็นตัวลง จากค่าอุณหภูมิที่ฐานรองไปจนถึงอุณหภูมิห้อง

3. ต้องพยายามควบคุมการเกิดอันตรกิริยาทางเคมีของระบบให้อยู่ในสภาวะที่เหมาะสม เพื่อไม่ให้ฐานรองสูญเสียความมีเสถียรภาพทางเคมีไปในขณะที่ได้รับความร้อนที่ฝังติดมากับไออะตอมของสารตั้งต้น

4. มักเกิดสารประกอบที่ไม่ต้องการให้เกิดขึ้นเกาะติดอยู่บนผิวหน้าของฐานรอง อันมีสาเหตุเนื่องมาจากอันตรกิริยาทางเคมีของไออะตอมของสารตั้งต้นกับสัดส่วนผสมของผลึกที่เกิดขึ้นบนผิวหน้าของฐานรองมีค่าไม่สมดุลย์กัน ซึ่งเกิดเนื่องมาจากขณะที่อินเตอร์มีเดียทีก๊าซล่องลงมานั้น อันตรกิริยาทางเคมีดังกล่าวได้หยุดลงเร็วเกินไปอันเป็นต้นเหตุอย่างหนึ่งของการเกิดผิวผลึกเป็นชั้นๆ ไม่เรียบสม่ำเสมอแบบต่อเนื่องตลอดทั่วผิวหน้าของผลึกที่เกิดขึ้นบนฐานรอง

5. ต้องพยายามควบคุมช่วงเวลาอินเตอร์มีเดียทีก๊าซเกิดปฏิกิริยาที่อยู่ในสภาวะสมดุลย์กับสัดส่วนผสมของ ไออะตอมของสารตั้งต้นที่เกิดขึ้นให้นานพอที่ปฏิกิริยาทั้งหมดบนผิวผลึกจะเกิดได้อย่างสมบูรณ์ เพื่อมิให้เกิดการตกตะกอนของอินเตอร์มีเดียทีก๊าซขึ้นบนผิวผลึกที่เกิดขึ้น ช่วงเวลานี้เรียกว่า "Dwell time" อันเป็นสาเหตุอย่างหนึ่งของการเกิดผิวผลึกเป็นชั้น ๆ ไม่เรียบสม่ำเสมอแบบต่อเนื่องตลอดทั่วผิวหน้าของฐานรอง

6. ต้องออกแบบความยาว, ลักษณะรูปร่าง, ตำแหน่งการจัดวางท่อนำก๊าซในระบบ CVD เพื่อควบคุมความเร็วของก๊าซที่ใช้เป็นตัวพาไออะตอมสารตั้งต้นมาเกิดผลึกบนฐานรองได้ในช่วง Dwell Time ที่พอเหมาะ ซึ่งจะทำได้ผิวผลึกที่เรียบสม่ำเสมอบนฐานรองในสัดส่วนผสมทางเคมีตามต้องการ เช่น อาจทำการบีบตรงปลายท่อนำก๊าซเพื่อให้ก๊าซไหลลาดลงไปบนผิวหน้าของฐานรองซึ่งช่วยให้ความเร็วของก๊าซเพิ่มขึ้นและช่วยลดการเกิดเป็นขอบชั้น ๆ ของผิวผลึกลงได้จึงทำให้ได้ผิวผลึกที่เรียบสม่ำเสมอบนผิวหน้าของฐานรองดีขึ้น

7. ต้องออกแบบระบบนำก๊าซทิ้งหรือนำกลับมาใช้ใหม่ให้เหมาะสมเพื่อป้องกันการเกิดก๊าซพิษ (toxic), ความชื้น (hygroscopic) และการกัดกร่อนทางเคมี (corrosive) ที่จะเกิดขึ้นภายนอกระบบ

8. ต้องพยายามทำให้ผิวหน้าของฐานรองเรียบ, ปราศจากสิ่งเจือปน, ชั้นออกไซด์หรือสิ่งสกปรกอื่น ๆ เพื่อลดข้อบกพร่องผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ และเพื่อให้ได้ผลึกที่เรียบสม่ำเสมอตลอดทั่วผิวหน้านั้น

กล่าวโดยสรุปในการปลูกผลึกด้วยขบวนการ CVD และขบวนการ Sublimation จำเป็นที่จะต้องศึกษาทำความเข้าใจกับวิชาเทอร์โมไดนามิกส์ที่เกี่ยวข้องกับขบวนการลำเลียงสาร (mass transport) กลไกการเกิดปฏิกิริยาของไออะตอมของสารตั้งต้นกับก๊าซที่ใช้เป็นตัวพา และของอินเตอร์มีเดียทีก๊าซกับอะตอมบนผิวหน้าของฐานรอง และอินเตอร์มีเดียทีก๊าซกับสัดส่วนอะตอมของผลึกที่เกิดขึ้น, อัตรากาไหลของก๊าซ (gas-flow dynamics) จากบริเวณที่มีความแตกต่างของค่าอุณหภูมิตำแหน่งต่าง ๆ จากบริเวณสารตั้งต้นจนถึงตลอดทั่วบริเวณฐานรอง, ผิวหน้าของอัตราการเกิดผลึก (ได้แก่สภาวะสมดุลย์ทางเคมีของผลึกที่เกิดขึ้นที่บริเวณผิวหน้าของฐานรอง, ขบวนการการแพร่ของการลำเลียงไออะตอมของผลึกที่เกิดขึ้นบนผิวหน้าของฐานรอง, ผลึกที่เกิดขึ้นตลอดทั่วพื้นที่ผิวของฐานรอง) การควบคุมกลไกการเกิดปฏิกิริยาสามารถทำได้โดยการปรับค่าอุณหภูมิของฐานรองและปรับค่าความดันไอของระบบให้เหมาะสม เนื่องจากการควบคุมกลไกการปฏิกิริยาทางเคมีที่ผิวหน้าของฐานรอง (surface kinetically controlled) และการควบคุมกลไกของขบวนการการแพร่ไออะตอมของสารตั้งต้น (diffusion-controlled) ในขบวนการ CVD และขบวนการ Sublimation สามารถพิจารณาได้จากค่า "ตัวเลข CVD (CVD number)" คือ

$$\text{CVD} = \text{ตัวเลข CVD} = \frac{P_b - P_s}{P_a - P_{e,q}} = \frac{K_D}{D_0} \frac{T_0}{(T_s - T_b)} \frac{2 \ln(T_s/T_b)}{T_s}$$

ซึ่ง  $P_b$  และ  $P_s$  = สัดส่วนผสมของค่าความดันไอของกลุ่มอินเตอร์มีเดียทก๊าซที่เกิดปฏิกิริยาของตั้งผิวของฐานรองและสัดส่วนของค่าความดันไอของอินเตอร์มีเดียทก๊าซที่เกิดปฏิกิริยาบนผิวหน้าของฐานรองตามลำดับ

$P_{eq}$  = สัดส่วนผสมของค่าความดันไอของอินเตอร์มีเดียทก๊าซที่เกิดปฏิกิริยาชั้นบนผิวหน้าของฐานรองในสภาวะสมดุลย์ทางเคมี

$K_D$  = สัมประสิทธิ์ของการลำเลียงมวลอะตอมที่ผิวหน้าของฐานรองหรืออัตราที่ความหนาของผลึกที่เกิดขึ้นมีค่าเพิ่มขึ้น (mass transfer coefficient) มีหน่วยเป็น  $\text{cm sec}^{-1}$

= ความหนาบริเวณของขอบแต่ละชั้นที่เกิดผลึกมีหน่วยเป็น  $\text{cm}$

$T_s, T_b$  = อุณหภูมิของฐานรอง และของลำกลุ่มก้อนอินเตอร์มีเดียทก๊าซ ตามลำดับ

$D_0$  = สัมประสิทธิ์ของการแพร่อะตอมของไออะตอมของสารตั้งต้นบนผิวผลึกที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิอ้างอิง ( $T_0$ ) มีหน่วยเป็น  $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$  โดยที่  $D_T = D_0 (T/T_0)^2$

และเมื่อ  $T_s \approx T_b$

$$(CVD) \quad T_s = T_b = \left( \frac{P_b - P_s}{P_s - P_{eq}} \right)_{T_s \approx T_b} = \frac{K_D \delta}{D_{T_s}} \quad \text{ตัวเลข Nusselt ของ}$$

การถ่ายเทความร้อน (Nusselt number in heat transfer =  $hd/k$ )

เมื่อ  $h =$  สัมประสิทธิ์ การถ่ายเทความร้อนของฟิล์ม (film coefficient for heat transfer) มีหน่วยเป็น  $\text{cal cm}^{-2} \text{sec}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

$d =$  พารามิเตอร์ของความยาว (length parametec) มีหน่วยเป็น cm

$k =$  การนำความร้อนของอินเตอร์มีเดียทก๊าซ (thermal conductivity of gas) มีหน่วยเป็น  $\text{cal cm}^{-1} \text{sec}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

จากสมการทั้งสองนี้จะเห็นว่ากลไกของปฏิกิริยาจะมีลักษณะแบ่งเป็น

2 กรณี คือ :

1. การควบคุมกลไกของขบวนการการแพร่ไออะตอมของสารตั้งต้นจะเด่นมากก็ต่อเมื่อ  $(P_b - P_s) > (P_s - P_{e,q})$  และ  $CVD > 1$

2. การควบคุมกลไกการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีที่ผิวหน้าของฐานรองจะเกิดน้อยมากก็ต่อเมื่อ  $(P_s - P_{e,q}) > (P_b - P_s)$  และ  $CVD < 1$

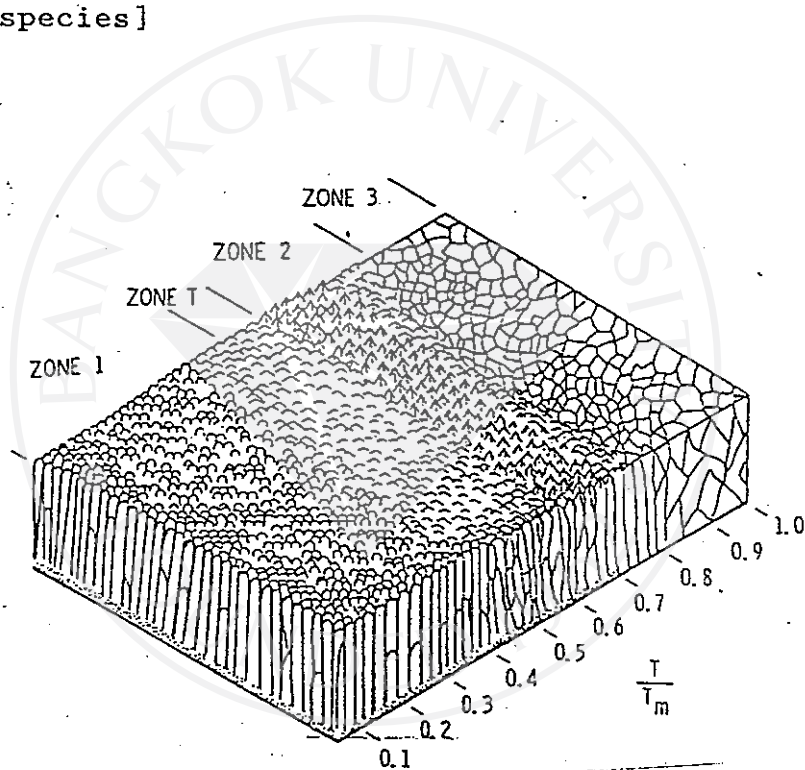
ส่วนใหญ่นในระบบ CVD มักนิยมเลือกใช้ก๊าซ  $\text{H}_2$  เป็นตัวพาไออะตอมของสารตั้งต้น ทั้งนี้เพราะก๊าซ  $\text{H}_2$  เป็นสารที่เหมาะสมสำหรับการทำปฏิกิริยากับสารหลายชนิดคือจะทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอนกับสารอื่น, ก๊าซ  $\text{H}_2$  มีค่าความหนาแน่นต่ำ จึงสามารถใช้เป็นตัวผสมกันได้ดี ในการเปิดปฏิกิริยากับไออะตอมที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่า ทำให้เพิ่มพื้นที่ผิวของการไหลของอินเตอร์มีเดียทก๊าซได้มากขึ้น (มีตัวเลข Reynolds  $> 2000$ ), ก๊าซ  $\text{H}_2$  สามารถนำมาผ่านขบวนการที่ทำให้บริสุทธิ์ขึ้น (มีสิ่งเจือปน (imperities) ค้างติดอยู่  $\ll 1$  ppm) ได้โดยปล่อยก๊าซ  $\text{H}_2$  ให้แพร่ผ่านเซลล์ พาราเดียม-เงิน (palladium-silver barriers) สำหรับก๊าซ  $\text{Ar}_2$  และ  $\text{He}_2$  ก็สามารถทำได้เช่นกัน โดยปล่อยให้ก๊าซแพร่ผ่านเซลล์เซอร์โคเนียม (Zirconium chips) ที่อุณหภูมิ  $> 900^\circ\text{C}$  ซึ่งซับซ้อนกว่าก๊าซ  $\text{H}_2$  แต่ก๊าซ  $\text{H}_2$  ก็มีข้อเสียคืออาจเกิดระเบิดง่ายและเมื่อเกิดปฏิกิริยากับไออะตอมของสาร อาจเกิดเป็นก๊าซพิษขึ้นได้ เช่น นิเกิลคาร์บอนิลจะ

มีพิษมากกว่าคาร์บอนมอนนอกไซด์ เป็นต้น ส่วนระบบ Sublimation มักนิยม  
เลือกใช้ก๊าซเฉื่อยเช่น  $Ar_2$ ,  $He_2$  และอาจเป็น  $N_2$  เป็นต้น

ในการปลูกผลึกด้วยไออะตอมของสารตั้งต้น การเกิดนิวคลีไอจะขึ้นกับ  
การเกิดอันตรกิริยาระหว่างไออะตอมของสารตั้งต้นกับผิวหน้าของรูานรอง ส่วน  
การเกิดผลึกในลำดับต่อมาจะขึ้นกับสภาพเคลื่อนที่ได้ของไออะตอมของสารตั้งต้น  
ต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ (surface mobility) การจัดเรียงตัวของอะตอมขณะที่ควบแน่น  
และการจัดเรียงตัวของอะตอมตามโครงสร้างเรขาคณิตที่เกิดขึ้นต่อมา ผลึกจะ  
เกิดขึ้นแบบต่อเนื่องสม่ำเสมอก็ต่อเมื่อค่าระยะทางที่อะตอมเคลื่อนที่ได้ก่อนที่จะมี  
การชนกันมีค่ามาก (mean free path) และค่าสภาพเคลื่อนที่ได้ต่อหนึ่งหน่วย  
พื้นที่ของไออะตอมของสารตั้งต้นมีค่าน้อย และการเกิดผลึกในลำดับต่อ ๆ มาจะ  
ขึ้นกับลักษณะรูปร่างทางเรขาคณิตของผิวหน้าของรูานรอง, รั้วรอย รูพรุน และ  
บริเวณรอบ ๆ คือ ถ้าเกิดผลึกขึ้นบนยอดจุดแหลมสูง และมีบริเวณรอบ ๆ ที่มีพื้นที่  
เตี้ย ๆ จะทำให้ได้ผิวผลึกที่มีลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคที่มีปรับปรุงจากที่เป็น  
กอล่า ๆ ไปเป็นเกรนละเอียดมากขึ้น ดังรูปที่ 6.1 ซึ่งแบ่งแต่ละโซนเป็นโซนที่หนึ่ง  
: การเกิดผลึกจะขึ้นกับการที่ไออะตอมของสารตั้งต้นมีสภาพเคลื่อนที่ได้ต่อหนึ่ง  
หน่วยพื้นที่ต่ำ และผลของรูปร่างทางเรขาคณิตของบริเวณที่อยู่รอบ ๆ รั้วรอย,  
รูพรุน จึงมีลักษณะโครงสร้างเป็นกอล่า ๆ อะตอมมีการยึดกันแบบพันธะอ่อน ๆ  
และจะอ่อนมากขึ้นเมื่อลักษณะโครงสร้างที่เป็นกอล่า ๆ หยาบมากขึ้น, โซนที่สอง  
: (คือบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงขึ้น) ไออะตอมมีค่าสภาพเคลื่อนที่ได้ต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่  
เพิ่มขึ้น ลักษณะโครงสร้างที่เป็นกอล่า ๆ จะหายไปเป็นเกรนบาวนด์คาร์มากขึ้น,  
โซนที่สาม : เป็นกรณีที่ทำให้เกิดผลึกอีกครั้ง (recrystallization) จะได้  
ผลึกที่มีโครงสร้างที่มีทิศทางตามแนวแกนต่าง ๆ ตามโครงสร้างทางเรขาคณิต  
เกิดเป็นเกรนบาวนด์คาร์ที่ชัดเจนขึ้น

ดังนั้นตาม M-D ไดอะแกรมนี้เอง ทำให้สามารถปรับปรุงลักษณะ  
โครงสร้างทางจุลภาคได้โดยการปรับปรุงค่าอุณหภูมิของการปลูกผลึก, การทำ  
ไอออนบอมบาร์ดเมนต์ ในระหว่างขั้นตอนที่ทำการปลูกผลึก, การเปลี่ยนแปลงค่า  
ความดันไอของก๊าซระหว่างการปลูกผลึก, การปรับค่ามุมที่ไออะตอมของสารตั้งต้น

ตกกระทบ (angle of incidence of the depositing atoms), การทำการบิดขั้ว, รูพรุน, รั้วรอยบนผิวหน้าของฐานรอง, การรบกวนระบบทางกลระหว่างปลูกผลึก (mechanical disturbance during growth), การทำให้มีการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสัคส่วนผสมของสารต่าง ๆ อย่างต่อเนื่อง สม่่าเสมอ, การพิจารณาถึงเฟสที่สองที่เกิดผลึก หรือเฟสข้างเคียงของการเกิดผลึกหรือค่าสภาพเคลื่อนที่ได้ที่มีค่าสูงของสารอินเตอร์มีเดียท (CVD) [the formatin of second phase material or the formation of a high mobiltiy intermediate species]



รูปที่ 6.1 : ไดอะแกรม Movchan-Demchishin (M-D diagram) ของโซนต่าง ๆ ของลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของผิวผลึกที่สภาวะความแน่นที่อุณหภูมิการหลอมเหลวของสารตั้งต้น ( $T$ ) และที่อุณหภูมิของการควบแน่น (melting point ( $T_m$ )) ค่าต่าง ๆ ซึ่ง Thornton (REF 2.) เป็นผู้อธิบายที่โซน T ต่าง ๆ



เอกสารอ้างอิง

1. Rincon, C.; Bellabarba, C.; Gonzalez, J.; and Sanchez Perrez, C.; "Optical Properties and Characterization of CuInSe<sub>2</sub>", Solar Cells, 16(1986), pp. 335-249.
2. Bo, Hyun Chang.; In Hwan Choi.; Jae Don Park.; and Taizo Irie.; "Intrinsic Defects in P-CuInSe<sub>2</sub> Compound Semiconductors", Journal of the Korean Physical Society, Vol. 21, No. 2, June 1988, pp. 177-183.
3. Smith, R.A.; Semiconductors pp. 1-20, pp. 74-92., Cambridge University Press, London, 1964.
4. Lorenz, M.; "Thermodynamics, Materials Preparation and Crystal Growth", Physics and Chemistry of II-VI Compounds (Aven, M. and J.S. Prener, eds.), p. 75-115, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1967.
5. Piper, W.W. and S.J. Polich; "Vapor-Phase Growth of Single Crystals of II-VI Compounds", J. Appl. Phys., 32(7), 1278-1279, 1961.

6. ธนากร โอสถจันทร์ "การปลูกผลึกและการศึกษาคุณสมบัติบ่งชี้ของสารกึ่งตัวนำเชิงค้ำซีลีไนด์" วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ บัณฑิตวิทยาลัยจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 2532.
7. Hamay, N.B.; Semiconductors, Reinhold Publishing Corporation, New York, (1959), pp. 87-140.
8. De Kok, A.J.R.; "Crystal Growth of Bulk Crystals: Purification, Doping and Defects" Handbook on Semiconductor, Vol. 3, North-Holland Publishing Company, 1980, pp. 247-333.
9. Nicollion, E.H.; Brew, J.A. MOS Physics and Technology, pp. 1-100, Wiley-Interscience, New York, 1982.
10. ฐิตินัย แก้วแดง "การเตรียมและการศึกษาสมบัติของสารกึ่งตัวนำคอปเปอร์อินเดียมไดเซลีไนด์ (CuInSe<sub>2</sub>)" วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 2530.
11. Fearheiley, M.L.; "The Phase Relations in the Cu, In, Se System and the Growth of CuInSe<sub>2</sub> Single Crystals", Solar Cells, 16(1986), pp. 91-100
12. Von Bardeleben, H.J.; "The Chemistry of Structural Defects in CuInSe<sub>2</sub>", Solar Cells, 16(1986) : 381-389.

13. Neelkanth, G.D.; hourenco, M.C.; and Ramesh, G.D.;  
"Preparation and Characterization of Vacuum  
Deposited CuInSe<sub>2</sub> Thin Films", Solar Cells,  
16(1986) : 369-380.
14. Manca, P.; and Garbato, L.; "Phase Relationships,  
Crystal Growth and Stoichiometry Defects in  
A<sup>I</sup> C<sup>III</sup> D<sup>VI</sup> / B<sup>II</sup> D<sup>VI</sup> Heterojunction -  
Forming Systems", Solar Cells., 166(1986) :  
101-121.
15. Becker, K.D.; and Wagner, S.; "Temperature-Dependent  
Nuclear Magnetic Resonance in CuInX<sub>2</sub> (X = S,  
Se, Te) Chalcopyrite-Structure Compounds",  
Phys. Rev. B., Vol. 27, No. 9, 1983.
16. Wasim, S.M.; "Transport Properties of CuInSe<sub>2</sub>",  
Solar Cells, 16(1986) : 289-316.
17. Haupt, H; and Hess, K; "Growth of Large CuInSe<sub>2</sub>  
Single Crystals", Ternary Compound, pp. 5-12,  
The Institute of Physics Conference Series ;  
No. 35, Bristol, 1977.
18. Matthes, H.; Viehmann, R.; Marshall, N.; Korozak, P.;  
"Bridgman Growth of AgGaSe<sub>2</sub> with Improved  
Optical Properties", Journal De Physique,  
Colloque C3, Supplement au<sup>o</sup> 9, Tome 36, (1975)  
: C3 - 105 - C3 - 108.

19. Haworth, L.; Tomlinson, R.D.; Al-Saffar, I.S.; "Growth and Characterization of CuInTe<sub>2</sub> Single Crystals", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 19, (1980) Supplement 19-13, pp. 77-80.
20. Tomlinson, R.D.; "Fabrication of CuInSe<sub>2</sub> Single Crystals Using Melt-Growth Techniques", Solar Cells, 16(1986) : 17-26.
21. Endo, S.; Irie, T.; and Nakanishi, H., "Preparation and Some Properties of CuInSe<sub>2</sub> Single Crystals", Solar Cells, 16(1986) : 1-15.
22. Feigelson, R.S.; "The Growth of Ternary Semiconductor Crystals Suitable for Device Applications", Journal De Physique, Colloque C3, Supplement au n° 9, Tome 36, (1975) : C3-S7-C3-66.
23. Romeo, N.; Canèvari, V.; Sberveglieri, G; Bosio, A; and Zanotti, L.; "Growth of Large-Grain CuInSe<sub>2</sub> Thin Films by Flash-Evaporation and Sputtering" Solar Cells, 16(1986) : 155-164.
24. Shih, I.; Champness, C.H.; and Vahidshahidi, A.; "Growth by Directional Freezing of CuInSe<sub>2</sub> and Diffused Homojunctions in Bulk Material", Solar Cells, 16(1986) : 27-41.

25. Neumann, H.; and Tomlinson, R.D.; Band-Gap Narrowing in n-type CuInSe<sub>2</sub> Single Crystals", Solid State Communications, Vol. 57, No. 8, 1988, pp. 591-594.
26. Neumann, H.; "Optical Properties and Electronic Band Structure of CuInSe<sub>2</sub>", Solar Cells, 16(1986) : 317-320.
27. Von Bardeleben, H.J.; "Selenium Self-Diffusion Study in I-III-VI<sub>2</sub> Semiconductor : CuInSe<sub>2</sub>", J. Appl. Phys., Vol. 16, No.2, 1984 : 321-326.
28. Rincon, C.; and Sanchez Perez, G.; "Degeneracy Effect on the Optical Properties of CuInSe<sub>2</sub>," Solar Cells, 16(1986) : 363-368.
29. Tell, B.; Shay, J.L.; and Kasper, H.M.; "Room Temperature Electrical Properties of I-III-VI<sub>2</sub> Semiconductors", J. Apply. Phys., 43, 2496 (1972).
30. Datta, T.; Noufi, R.; and Dbe, K.; "Electrical Conductivity of P-type CuInSe<sub>2</sub> Thin Films", Appl. Phys. Lett., Vol. 47, No. 10, 1985 : 1102-1104.

31. Cullity, B.D.; Elements of X-Ray Diffraction, 2nd ed., pp. 1-176. Addison-Wesley, Massachusetts, 1978.
32. บัญชา ศิลป์สกุลสุข "การศึกษาเฟสของโลหะผสม  $Pb_{1-x-y}Sn_xGe_yTe$  ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์" วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 2527.
33. อำนวย เจริญพัฒนาไพศาล "การศึกษาโลหะผสม  $Pb_{1-x}Sn_xGe_yTe$  โดยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ สำหรับ  $y = 0.2$ " วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 2526.
34. ธงชัย พันธุ์เมธาฤทธิ์ "ค่าคงที่ของโครงผลึกและช่องว่างแถบพลังงานของโลหะผสมกึ่งตัวนำ  $AgGaTe_{2(1-z)}Se_{2z}$ " วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 2526.
35. ธรรมศักดิ์ สิงคเสลิต "ค่าคงที่ของโครงผลึกและช่องว่างแถบพลังงานของโลหะผสมกึ่งตัวนำ  $AgGa_yIn_{(1-y)}Te_{(1-z)}Se_{2z}$  เมื่อ  $y = 0.2$ " วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 2526
36. Buerger, M.J.; X-Ray Crystallography, John Willey & Son, Inc., 7th Printing, Printed in the United States of America, 1966.

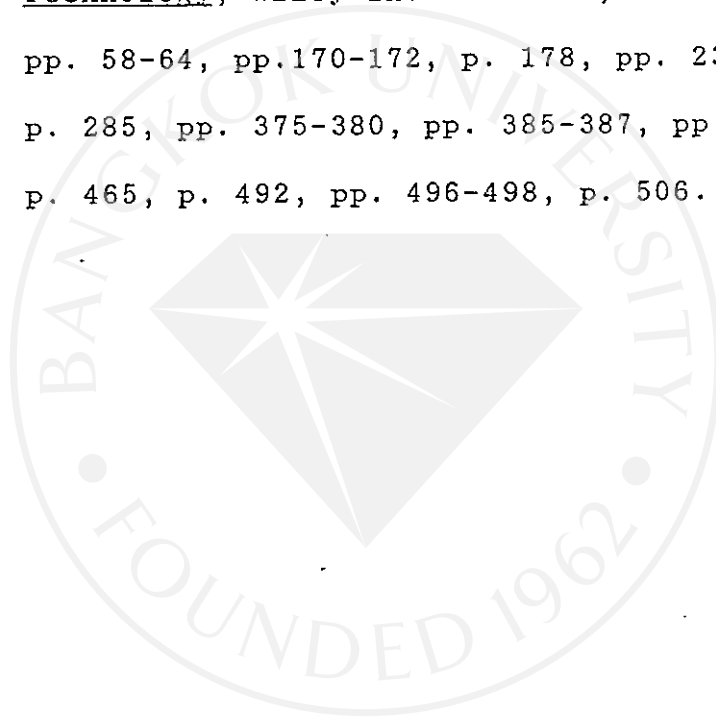
37. Roth, W.L.; "Crytallography", Physics and Chemistry of II-VI Compounds (Aen, M. and J.S. Prener, eds.), pp. 117-164, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1967.
38. Shay, J.L.; and Wernick, J.H.; Ternary Chalcopyrite Semiconductor pp. 1-78, Pergamon Press, London, 1975.
39. Yooder, K.; Ph.D. Thesis (1985), University of Ottawa, Canada.
40. สัจฉิทธิ์ ตริสุวรรณ. พฤติกรรมทางโครงสร้าง เล่ม 1 หน้า 1-100 สำนักพิมพ์ฟิลิกส์เซ็นเตอร์การพิมพ์ 2529.
41. Sze, S.M.; Semiconductor Device Physics and Technology, Wiley-Interscience, New York, 1985, pp. 1-10.
42. Sze, S.M.; Physics of Semiconductor Devices, 2nd ed., John Wiley & Sons., Inc., New York, 1981, p. 5, pp. 16-32, p. 54, pp. 245-306.
43. Ong, D.G.; Modern MOS Technology : Process, Devices, and Design, pp. 19-20, Printed in Singapore by Chong Moh Offset Printing Pte. Ltd., 1986.

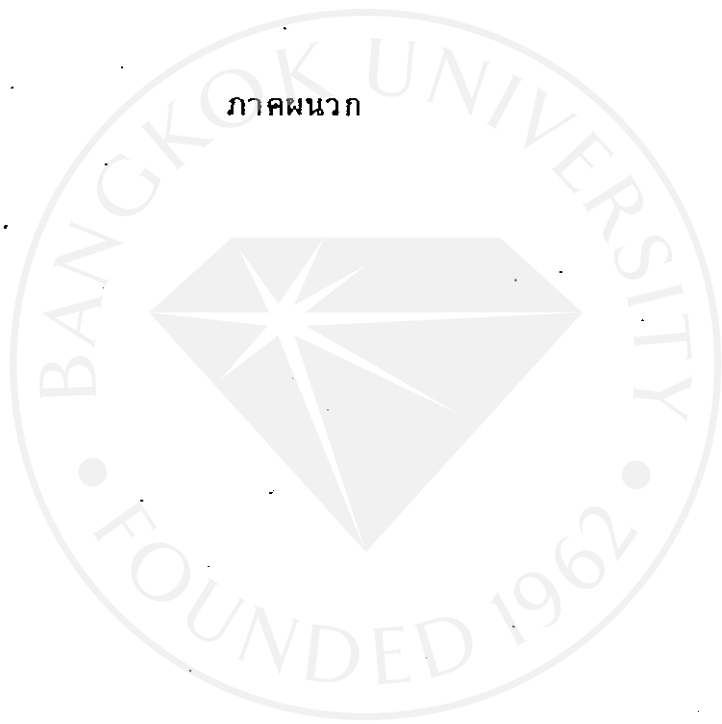


44. Hayden, H.W.; Moffatt, W.G.; and Wulff, J.; The structure and Property of Materilas, Vol. III, Wiley Eastern Private Limited, New Delhi, 1974 : pp. 61-65, pp. 111-116.
45. Many, A.; Golstein, Y.; and Grove, N.B.; Semiconductor Surfaces, 2nd ed., pp. 128-136. North-Holland Publishing Company, Amsterdam and London, 1971.
46. Aspnes, D.E.; Studna, A.A.; "Chemical Etching and Cleaning Procedures for Si, Ge, and Some III-V Compound Semiconductors", Appl. Phys. Lett., 39(4), 1981, pp. 316-318.
47. Harold Samelson; "Vapor Phase Growth and Properties of Zine Sulfide Single Crystals", Jorunal of Applied Physics, Vol. 32, No. 2, 1961, pp. 309-318.
48. Rointan F. Bunshah.; John M. Blocher, Jr.; Donald M. Mattox; Thomas D. Bonifield.; Gary E. McGuire.; John G. Fish.; Morton Schwartz.; P.B. Ghate.; John A. Thornton.; Birgit E. Jacobson.; Robert C. Tucker, Jr; Deposition Technologies for Films and Coatings Developments and Applications, Copyright 1982, by Noyes Publications, pp. 1-18, pp. 63-82, pp. 335-362.

49. Wagner, S.; Shay, J.L.; Kasper, H.M.; "The CuInSe<sub>2</sub>/  
n-CdS Heterodiode : Photovoltaic Detector,  
Solar Cell and Light Emitting Diode" Journal  
De Physique, Colloque C3, Supplement au n° 9 Tome  
36,(1975) : C3-101-C3-104.

50. Nicollion, E.H.; and Brew, J.R., MOS Physics and  
Technology, Wiley-Interscience, New York, 1982.,  
pp. 58-64, pp.170-172, p. 178, pp. 232-233,  
p. 285, pp. 375-380, pp. 385-387, pp. 424-435,  
p. 465, p. 492, pp. 496-498, p. 506.





d	2.04	1.74	1.34	1.20	(CuIn <sub>5</sub> ) <sub>160</sub>				
L/I <sub>1</sub>	100	85	70	6	Copper Indium Selenide				
Rad. CuK <sub>α</sub>	λ 1.5418	Filter Ni	Coll. Dia. 114.6mm	d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl	d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl
Cut off I/I <sub>1</sub> MgK <sub>α</sub> maximum					3.28	6	101	0.9777	30
Ref. Pechas et al., Dept. of Electrical Engineering, University of Salford, England					3.34	70	112	0.9482	2
Syst. Tetragonal S.G. I42d (122) C 7.010					3.38	6	103	0.9180	15
a <sub>0</sub> 5.7820, 0.01 c <sub>0</sub> 11.6210, 0.01 Z [4] De [5.75]					2.52	15	211	0.9140	30
Ref. Ibid.					2.15	6	105, 213	0.8221	20
a <sub>0</sub> 2.04 β					2.04	100	204, 220	0.8609	6
a <sub>0</sub> 1.908 γ					1.908	6	301	0.8415	10
a <sub>0</sub> 1.743 δ					1.743	85	216, 312	0.8357	15
a <sub>0</sub> 1.480 ε					1.480	6	305, 323	0.8255	8
a <sub>0</sub> 1.444 ζ					1.444	25	400	0.8154	8
a <sub>0</sub> 1.373 η					1.373	4	217, 411	0.8115	20
a <sub>0</sub> 1.227 θ					1.227	35	316, 332	0.8087	30
a <sub>0</sub> 1.256 ι					1.256	2	109, 307		
a <sub>0</sub> 1.200 κ					1.200	2	415		
a <sub>0</sub> 1.181 λ					1.181	60	424		
a <sub>0</sub> 1.151 μ					1.151	4	501, 431		
a <sub>0</sub> 1.114 ν					1.114	25	154, 372		
a <sub>0</sub> 1.070 ξ					1.070	4	417, 321		
a <sub>0</sub> 1.035 ο					1.035	4	505, 435		
a <sub>0</sub> 1.025 π					1.025	20	048		

21-829

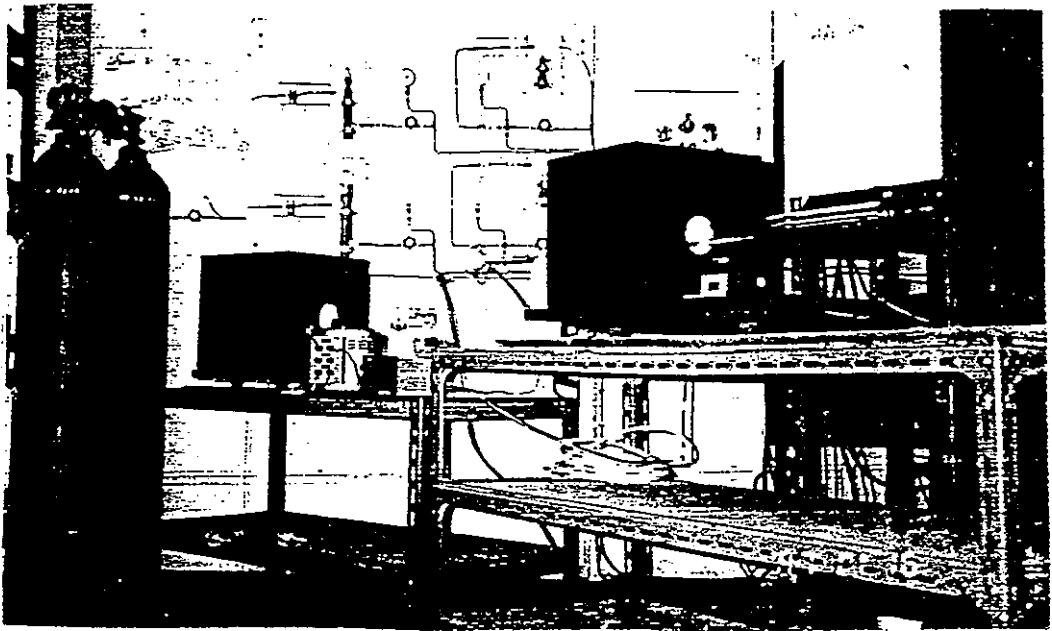
d	3.16	2.73	1.93	1.16	(SbS) <sub>8F</sub>				
L/I <sub>1</sub>	100	70	60	100	Cadmium Sulfide				
Rad. CuK <sub>α</sub>	λ 1.5418	Filter Ni	Coll. Dia.	d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl	d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl
Cut off I/I <sub>1</sub> Visual					3.16	100	111		
Ref. Osugi et al., Rev. Phys. Chem. Japan, 36, 59-73 (1966)					2.73	70	200		
Syst. Cubic S.G. Fm3c (225) C					1.93	60	220		
a <sub>0</sub> 5.45 a <sub>0</sub> β					1.64	20	311		
a <sub>0</sub> 1.57 γ					1.57	20	222		
a <sub>0</sub> 1.36 δ					1.36	10	400		
a <sub>0</sub> 1.22 ε					1.22	15	420		
a <sub>0</sub> 1.11 ζ					1.11	15	422		
a <sub>0</sub> 1.09 η									
a <sub>0</sub> 1.07 θ									
a <sub>0</sub> 1.05 ι									
a <sub>0</sub> 1.03 κ									
a <sub>0</sub> 1.01 λ									
a <sub>0</sub> 0.99 μ									
a <sub>0</sub> 0.97 ν									
a <sub>0</sub> 0.95 ξ									
a <sub>0</sub> 0.93 ο									
a <sub>0</sub> 0.91 π									

5-0566 MINOR CORRECTION

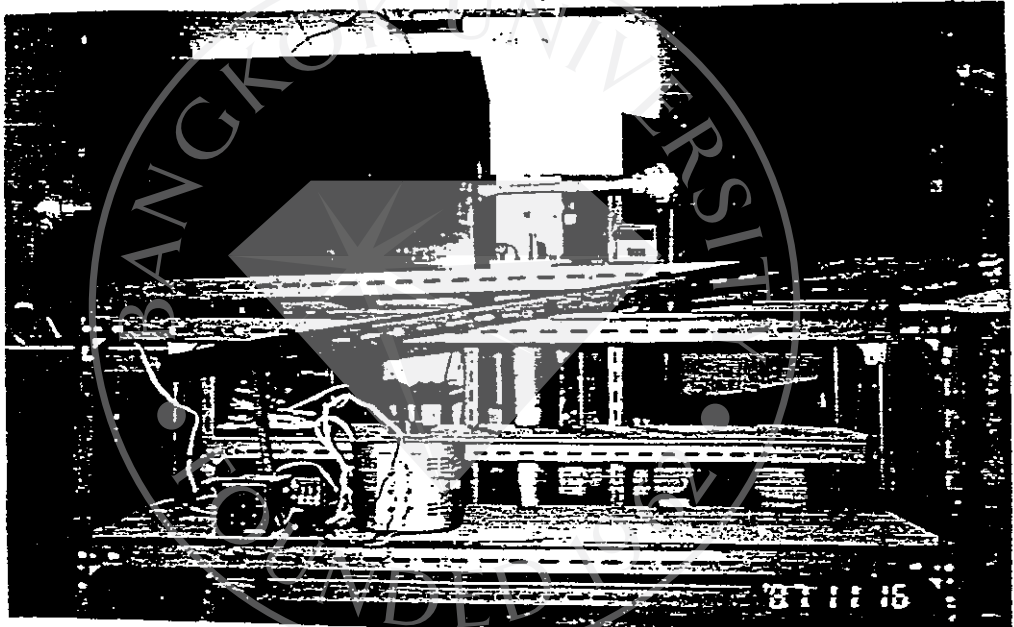
d	3.12	1.91	1.63	1.123	β-ZnS				
L/I <sub>1</sub>	100	51	30	100	BETA ZINC SULFIDE (SPHALERITE)				
Rad. CuK <sub>α</sub>	λ 1.5405	Filter Ni	Coll. Dia.	d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl	d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl
Cut off Coll.					3.123	100	111		
I/I <sub>1</sub> G. C. DIFFRACTOMETER d corr. tab. 7					2.705	10	200		
Ref. SWANSON AND FUYAT, NBS CIRCULAR 539, VOL. II 16 (1953)					1.912	51	220		
Syst. Cubic S.G. Fd3m - Fd3m					1.633	30	311		
a <sub>0</sub> 5.4060 b <sub>0</sub> c <sub>0</sub> β					1.561	2	222		
a <sub>0</sub> 1.351 γ					1.351	6	400		
a <sub>0</sub> 1.240 δ					1.240	9	311		
a <sub>0</sub> 1.209 ε					1.209	2	420		
a <sub>0</sub> 1.1034 ζ					1.1034	9	422		
a <sub>0</sub> 1.0403 η					1.0403	5	511		
a <sub>0</sub> 0.9557 θ					0.9557	3	440		
a <sub>0</sub> 0.9138 ι					0.9138	5	531		
a <sub>0</sub> 0.8548 κ					0.8548	3	620		
a <sub>0</sub> 0.8244 λ					0.8244	2	533		
PREPARED AT 940°C BY RCA LAB.									
SPECT. ANAL.: <0.1% Cu; <0.01% B, Fe, Mg, Si; <0.001% Al, Ca.									
X-RAY PATTERN AT 26°C.									
REPLACES 1-0792, 2-0564, 2-0565, 3-0524, 3-0570									

5-0565 MINOR CORRECTION

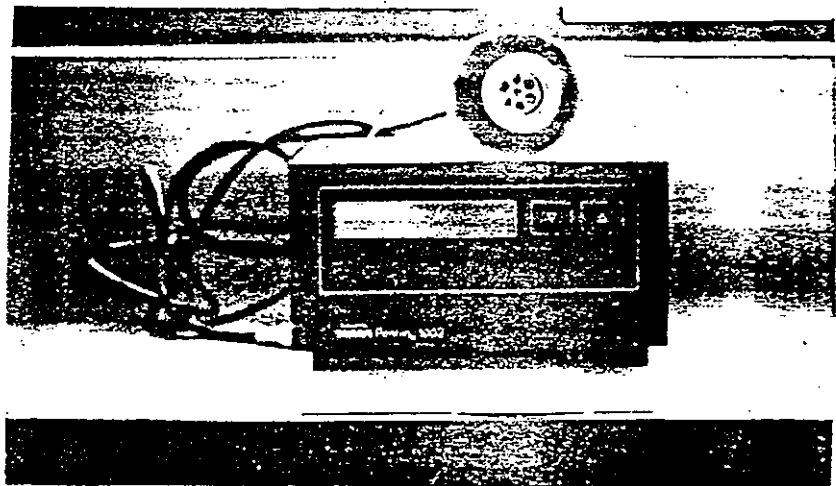
d	3.14	1.92	1.64	1.138	Si				
L/I <sub>1</sub>	100	60	35	100	SILICON				
Rad. CuK <sub>α</sub>	λ 1.5405	Filter Ni	Coll. Dia.	d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl	d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl
Cut off Coll.					3.138	100	111		
I/I <sub>1</sub> G. C. DIFFRACTOMETER d corr. tab. 7					1.920	60	220		
Ref. SWANSON AND FUYAT, NBS CIRCULAR 539, VOL. II 6 (1953)					1.638	35	311		
Syst. Cubic S.G. O <sub>h</sub> <sup>7</sup> - Fd3m					1.357	8	400		
a <sub>0</sub> 5.4301 b <sub>0</sub> c <sub>0</sub> β					1.246	13	331		
a <sub>0</sub> 1.1083 γ					1.1083	17	422		
a <sub>0</sub> 1.0450 δ					1.0450	9	511		
a <sub>0</sub> 0.9599 ε					0.9599	5	440		
a <sub>0</sub> 0.9178 ζ					0.9178	11	531		
a <sub>0</sub> 0.8586 η					0.8586	9	620		
a <sub>0</sub> 0.8281 θ					0.8281	5	533		
SAMPLE FROM JOHNSON MATTHEY CO. SPECT. ANAL.: <0.001% Cu, Ag, Zn, Sn, Mg, Fe.									
X-RAY PATTERN AT 26°C.									
REPLACES 1-0787, 1-0791, 2-0561, 3-0517, 3-0529, 3-0534, 3-0544, 3-0549									

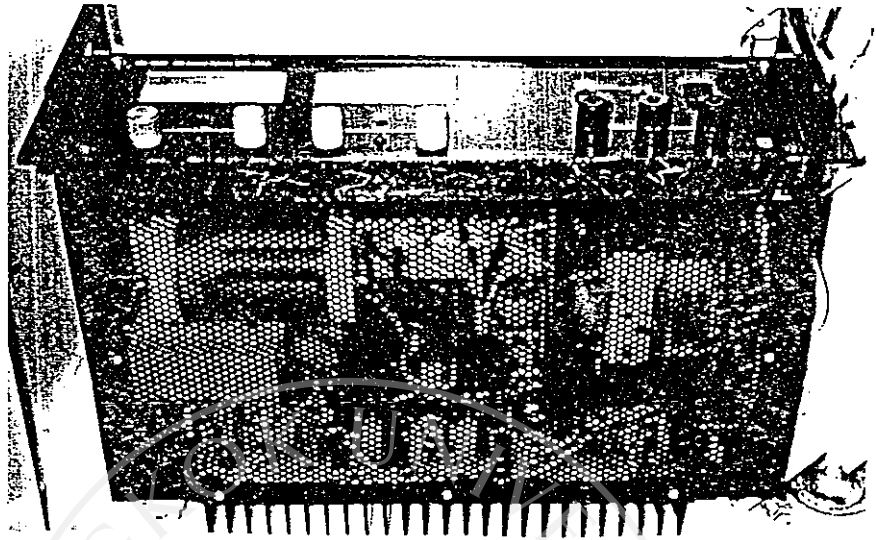


เตาและระบบการนำก๊าซ

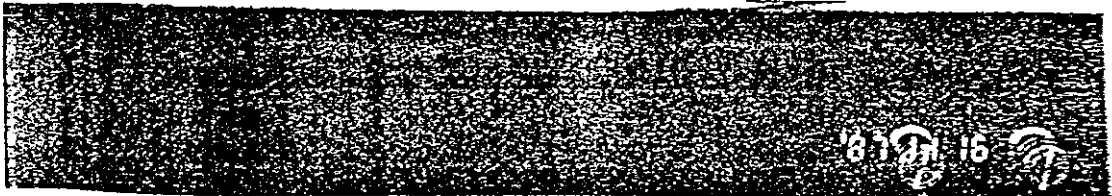
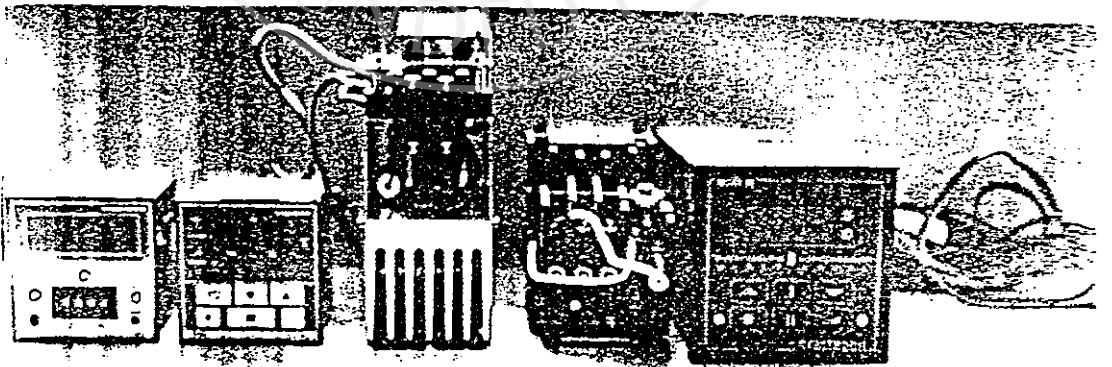


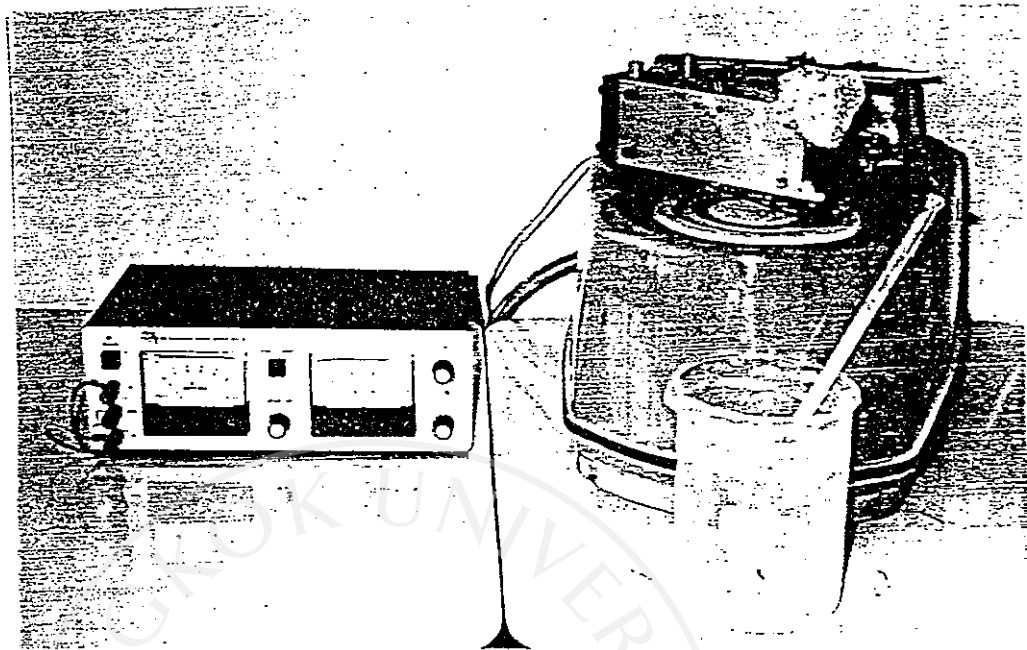
เตา ( $T_m \approx 1200^\circ C$ )



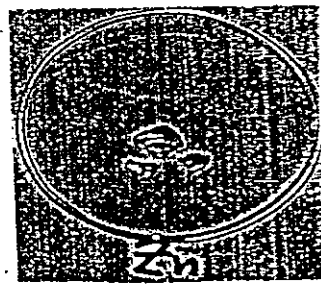
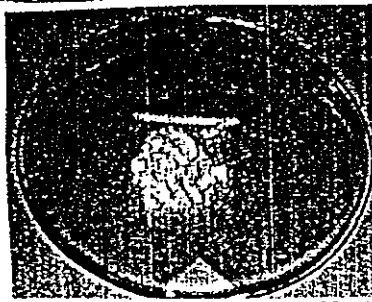
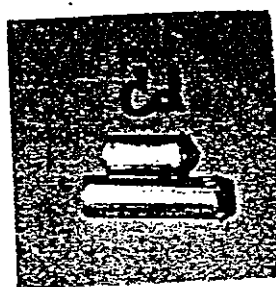
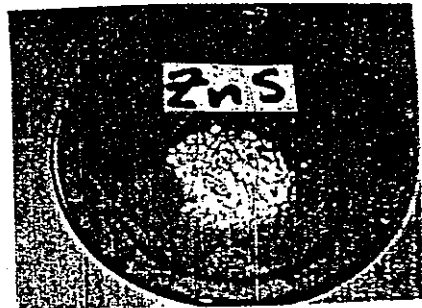
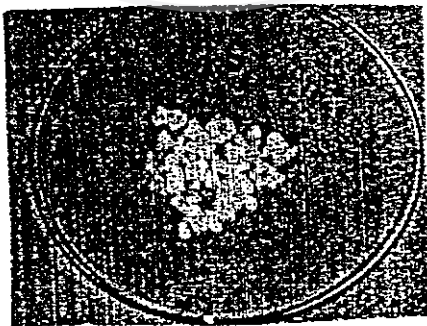
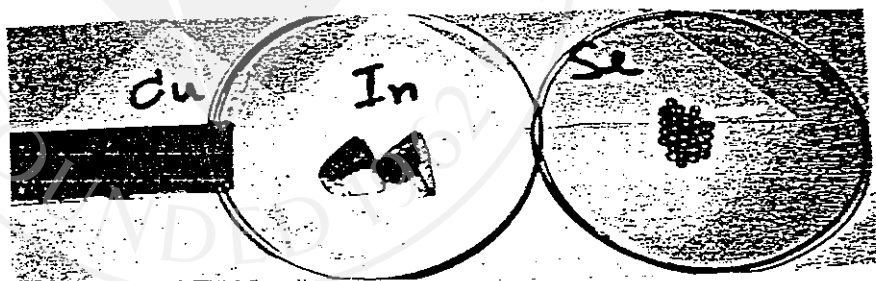


DC. Power Supply 0-20V, 0-30A





เครื่องวัดชั้นงาน



สารตั้งต้น ก) Cu; ข) In, ค) Se, ง) Cd, จ) S, ฉ) Zn



## ชื่อประวัติผู้วิจัย

1. ชื่อผู้ขอรับทุน (ภาษาไทย) นางสาวงามนิศย์ วงษ์เจริญ  
(ภาษาอังกฤษ) MISS NGAMNIT WONGJAROEN
2. ตำแหน่งและสถานที่ทำงานปัจจุบัน อาจารย์ระดับ 4 สายวิชาเทคโนโลยีวัสดุ  
คณะหลังงานและวัสดุ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี  
โทร. 4270039 ต่อ 7255
3. ประวัติการศึกษา วท.บ. (ฟิสิกส์) มหาวิทยาลัยศิลปากร  
วท.ม. (ฟิสิกส์) จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
4. ประสบการณ์ในการวิจัย
  - 4.1 การวิเคราะห์หาปริมาณและชนิดของธาตุต่าง ๆ โดยวิธีการเรืองรังสีเอกซ์  
(X-RAYS FLUORESCENCE)
  - 4.2 การศึกษาและการใช้อุปกรณ์เครื่องมือวิเคราะห์ทางการแพทย์
  - 4.3 การเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  แบบไดเรกชันนัลฟรีซซิง  
(Directional Freezing Method) โดยการลากลูกหนุมิในแนวเจ็บบ  
5 องศา กับแนวราบควมยอัตรา  $28^\circ\text{C}$  ต่อวัน
  - 4.4 การศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึก โดยวิธีทางรังสีเอกซ์ควมยวิธีการผลิตผง (Powder Method)
  - 4.5 การศึกษารอยต่อแบบโลหะ-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำของ  $\text{CuInSe}_2$
  - 4.6 การศึกษารอยต่อแบบโลหะ-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำของ GaAs
5. ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ออกเผยแพร่ในวารสารและสิ่งตีพิมพ์ต่าง ๆ
  - 5.1 งานวิจัย สมพงษ์ จักรภรณ์, ขจรยศ อยุคิ, สุทินัย แก้วแดง, งามนิศย์ วงษ์เจริญ  
และกัลยา เอี่ยมประเสริฐศักดิ์, การเตรียมและการศึกษาสมบัติของสารกึ่งตัวนำ  
 $\text{CuInSe}_2$ , บทคัดย่อ การประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์ และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย  
ครั้งที่ 13, 20-22 ตุลาคม 2530, หน้า 120-121.
  - 5.2 งานวิจัย สมพงษ์ จักรภรณ์, ขจรยศ อยุคิ, สุทินัย แก้วแดง, งามนิศย์ วงษ์เจริญ  
และกัลยา เอี่ยมประเสริฐศักดิ์, การเตรียมและการศึกษาสมบัติของสารกึ่งตัวนำ  
 $\text{CuInSe}_2$ , รายงานการประชุมทางวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย  
ครั้งที่ 13, ภาคโปสเตอร์, 20-29 ตุลาคม 2530
  - 5.3 งานวิจัย สมพงษ์ จักรภรณ์, ขจรยศ อยุคิ, กัลยา เอี่ยมประเสริฐศักดิ์ และงามนิศย์  
วงษ์เจริญ, การเปลี่ยนเฟลลงคุณสมบัติทางไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$ , บท  
คัดย่อการประชุมทางวิชาการวิทยาศาสตร์ และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่

- 5.4 งานวิจัย สมพงษ์ ฉัตรภรณ์, ขจรยศ อัยุคิ, กัลยา เอี่ยมประเสริฐศักดิ์ และงานมิตย์ วงษ์เจริญ, การเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$ , รายงานการประชุมทางวิชาการวิทยาศาสตร์ และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 13, ภาคโปสเตอร์, 20-22 ตุลาคม 2530
- 5.5 งานวิจัย สมพงษ์ ฉัตรภรณ์, ขจรยศ อัยุคิ และงานมิตย์ วงษ์เจริญ, การศึกษารอยต่อแบบโลหะ-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำของสารกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$ , บทคัดย่อการประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์ และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทยครั้งที่ 14, 19-21 ตุลาคม 2531, หน้า 170-171
- 5.6 งานวิจัย สมพงษ์ ฉัตรภรณ์, ขจรยศ อัยุคิ และงานมิตย์ วงษ์เจริญ, การศึกษารอยต่อแบบโลหะ-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำของสารกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$ , รายงานการประชุมทางวิชาการวิทยาศาสตร์ และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทยครั้งที่ 14, ภาคโปสเตอร์, 19-21 ตุลาคม 2531
- 5.7 งานมิตย์ วงษ์เจริญ, การศึกษารอยต่อแบบโลหะ-ฉนวน-สารกึ่งตัวนำของ GaAs วารสารวิจัยและพัฒนา ลจ.ธ. ปีที่ 11 ฉบับที่ 1 มิถุนายน 2531 หน้า 64-77
- 5.8 สมพงษ์ ฉัตรภรณ์, ขจรยศ อัยุคิ, ฐิตินัย เทวแกง และงานมิตย์ วงษ์เจริญ การหาค่าพลังงานไอออไนซ์ของระดับพลังงานสิ่งเจือปนของสารกึ่งตัวนำ GaAs และ  $\text{CuInSe}_2$  ด้วยวิธีวัดสภาพนำไฟฟ้า, บทคัดย่อการประชุมทางวิชาการวิทยาศาสตร์ และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทยครั้งที่ 15, 18-20 ตุลาคม 2532 หน้า 138-139
- 5.9 สมพงษ์ ฉัตรภรณ์, ขจรยศ อัยุคิ, ฐิตินัย เทวแกง และงานมิตย์ วงษ์เจริญ, การหาค่าพลังงานไอออไนซ์ของระดับพลังงานสิ่งเจือปนของสารกึ่งตัวนำ GaAs และ  $\text{CuInSe}_2$  ด้วยวิธีวัดสภาพนำไฟฟ้า, รายงานการประชุมทางวิชาการวิทยาศาสตร์ และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทยครั้งที่ 15 ภาคโปสเตอร์, 18-20 ตุลาคม 2532
- 5.10 ทิพรศัน วงษ์เจริญ, งานมิตย์ วงษ์เจริญ, การสร้างโปรแกรมคอมพิวเตอร์เพื่อช่วยในการคำนวณค่าตอบของสมการไบฮาร์โมนิก, บทคัดย่อการประชุมทางวิชาการวิทยาศาสตร์ และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 15, 18-20 ตุลาคม 2532, หน้า 182, 183
- 5.11 ทิพรศัน วงษ์เจริญ, งานมิตย์ วงษ์เจริญ, การสร้างโปรแกรมคอมพิวเตอร์เพื่อช่วยในการคำนวณค่าตอบของสมการไบฮาร์โมนิก, รายงานการประชุมทางวิชาการวิทยาศาสตร์ และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 15 ภาคโปสเตอร์, 18-20 ตุลาคม 2532