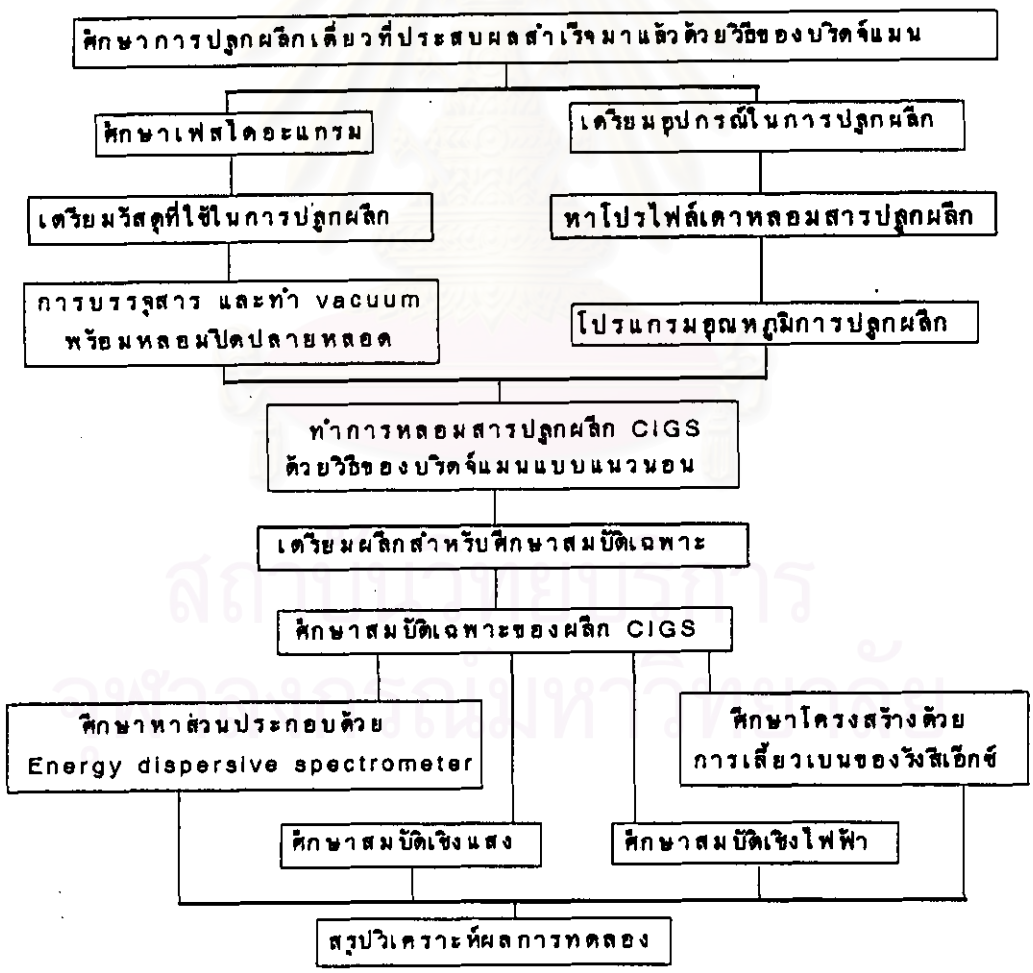
บทที่ 5

การทดลอง

การศึกษาวิจัยในครั้งนี้เป็นวิธีการปลูกผลึกคอปเปอร์อินเดียมแกลเลียมไดซีลีไนด์ ($CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$) โดยที่ x มีค่าประมาณ 0.1 และ 0.2 นี้ประยุกต์ขึ้นมาจากการปลูกผลึกคอปเปอร์อินเดียมไดซีลีไนด์ ($CuInSe_2$)[3] ที่ประสบผลสำเร็จมาแล้ว โดยวิธีเตรียมแบบไดเรกชัลนัล ฟรีซซิง (directional freezing) โดยเลือกใช้วิธีของบริดจ์แมนแบบแนวนอน (horizontal Bridgman method) ผลึกที่ได้จะนำไปศึกษาลักษณะเฉพาะต่อไป เช่น ตรวจสอบลักษณะโครงสร้างด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ , หาส่วนประกอบด้วย EDS , ตรวจสอบสมบัติเชิงไฟฟ้าด้วยวิธีของแวนเดอเพาว์ และระบบฮอลล์ และ สมบัติเชิงแสงด้วยวิธีวัดสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง แผนผังขั้นตอนการทดลองแสดงในรูปที่ 5.1



รูปที่ 5.1 ภาพแผนผังขั้นตอนการทดลอง

5.1 การปลูกผลึกของ $CuInSe_2$ (CIS) และ $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ (CIGS)

1. การปลูกผลึก CIS โดยใช้เทคนิคของบริดจ์แมนแบบแนวตั้ง (vertical Bridgman technique) ของ R.D.Tomlinson และเพื่อน [26] ใช้สารเริ่มต้นในการปลูกผลึกที่มีความบริสุทธิ์ 99.99999% บรรจุในหลอดแก้ว (silica ampoule) เผาให้ร้อนที่ 1100 ^{0}C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนที่จะนำไปวางในเตาหลอม 2 โซน อุณหภูมิในโซนร้อนเท่ากับ 1050^{0}C และในโซนเย็นเท่ากับ 900 ^{0}C ช่วงอุณหภูมิของทั้งสองโซนเป็น 20 ^{0}C ต่อเซนติเมตร ทำการเลื่อนหลอดสารในอัตรา 1 มม.ต่อ ชม. จนสารทั้งหมดมาอยู่ที่โซนเย็น แล้วทำให้เย็นที่อัตรา 1^{0}C ต่อ ชม. จนถึง 750 ^{0}C จากนั้นลดอุณหภูมิในอัตรา 2 ^{0}C ต่อ ชม. จนถึง 650 ^{0}C แล้ว ลดในอัตรา 3 ^{0}C ต่อ ชม. จนถึง 400 ^{0}C และสุดท้ายลดในอัตรา 6 ^{0}C ต่อ ชม. จนถึงอุณหภูมิห้อง ผลที่ได้จะได้ผลึกเดียวที่มีความยาวประมาณ 8 เซนติเมตร ผลึกที่ได้บริเวณตรงกลางมีคุณภาพดีที่สุด คือมีเฟสที่ต่างกันน้อยมาก มีส่วนประกอบ Cu 23.9 % , In 26.0 % และ Se 50.1 % ซึ่งมีอัตราส่วนของ Cu / In เป็น 0.92 และปริมาณ Cu จะเพิ่มขึ้นจาก first to freeze end (FTFE) ไปหา last to freeze end (LTFE)

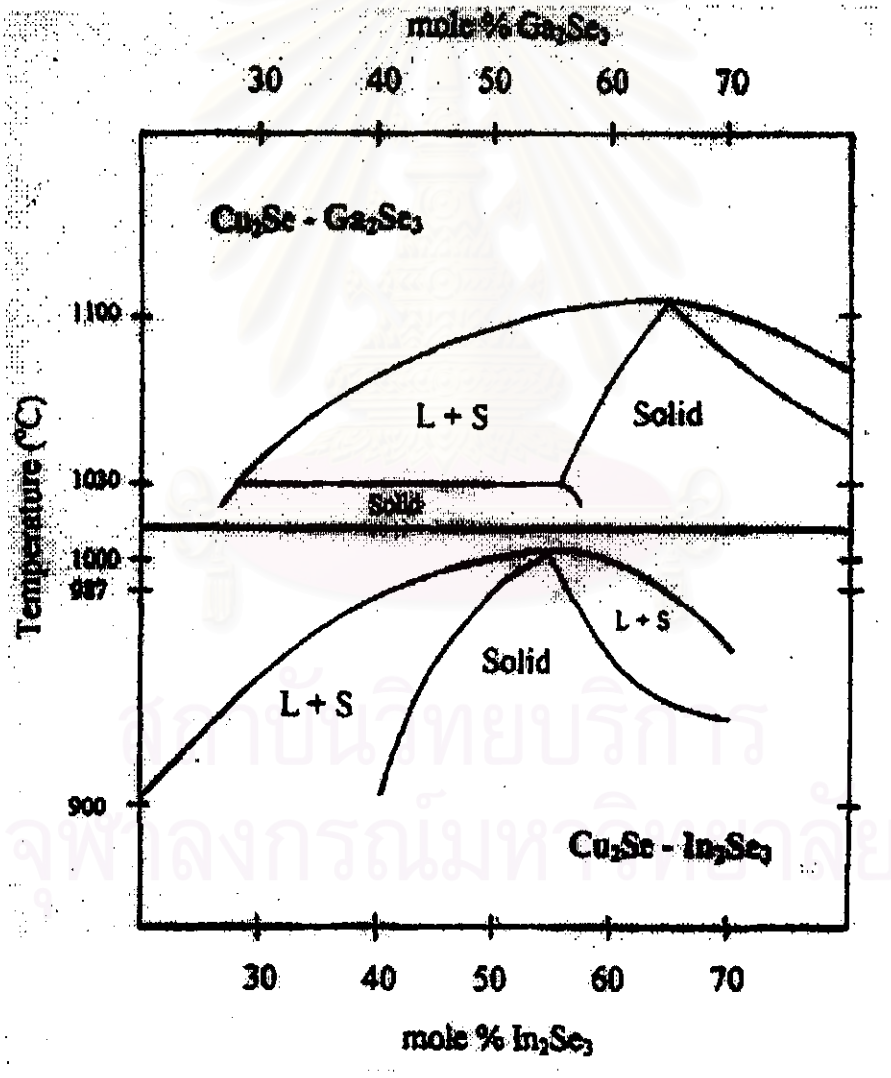
2. การปลูกผลึก CIS โดยใช้วิธี horizontal Bridgman ของนายคำเผย ชัยวงส์ [3] ใช้สารเริ่มต้นในการปลูกที่มีความบริสุทธิ์ 99.9999% บรรจุในหลอดแก้วสองชั้น เผาโดยเพิ่มอุณหภูมิในอัตรา 50 ^{0}C ต่อ ชม. จนถึง 200 ^{0}C แล้วเปลี่ยนเป็น 230 ^{0}C ต่อ วัน จนถึง 315 ^{0}C จากนั้นเพิ่มในอัตรา 50 ^{0}C ต่อ ชม. จนถึง 1100 ^{0}C ค้างไว้ที่อุณหภูมินี้ 24 ชม. จากนั้นเลื่อนหลอดสารให้ปลายด้านนอกอยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 1050 ^{0}C แกรเดียนอุณหภูมิเตา 19.68 ^{0}C ต่อ เซนติเมตร ทำการลดอุณหภูมิในอัตรา 35 ^{0}C ต่อ วัน จนถึง 900 ^{0}C แล้วเลื่อนหลอดสารกลับเข้าที่เดิม จากนั้นลดในอัตรา 100 ^{0}C ต่อ วัน จนถึง 600 ^{0}C จากนั้นหยุดจ่ายไฟให้เตาปล่อยให้เตาเย็นลงตามธรรมชาติ ผลึกที่ปลูกได้จะแข็งแต่เปราะสีเทาดำ เป็นผลึกเดี่ยวที่มีพื้นที่กว้างประมาณหนึ่งตารางเซนติเมตร และมีชนิดการนำไฟฟ้าเป็นชนิดพี

3. การปลูกผลึก CIGS โดยวิธี horizontal Bridgman ของ W.W. Lam,I. Shin [27] ก่อนบรรจุสารทำความสะอาดหลอดแก้ว และทำการเป็นสูญญากาศ 4-5 ชม. ที่อุณหภูมิ 1050 ^{0}C จากนั้นปล่อยให้เย็นแล้วจึงบรรจุสารเริ่มต้นซึ่งใช้สารที่มีความบริสุทธิ์ 99.999% หลังบรรจุสารทำการ pump หลอดบรรจุสารให้ได้ความดัน 5 x 10^{-6} torr ก่อนทำการปิดหลอดแก้วควอทซ์ นำไปเผาโดยเพิ่มอุณหภูมิในอัตรา 20 ^{0}C ต่อ ชม. จนถึง 400 ^{0}C แล้วเปลี่ยนเป็นอัตรา 100 ^{0}C ต่อชม. จนถึง 1120 ^{0}C ปล่อยทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชม. ช่วงนี้ทำการกระเพื่อมหลอดผสมสาร จากนั้นลดอุณหภูมิในอัตรา 10 ^{0}C ต่อ ชม.จนถึง 500 ^{0}C จากนั้นลดในอัตรา 30 ^{0}C ต่อ ชม. จนถึง 250 ^{0}C จากนั้นปิดไฟ แกรเดียนของ

เตาที่ 1000 ^{0}C คือ 10 ^{0}C ต่อ เซนติเมตร และ ที่ 600 ^{0}C คือ 20 ^{0}C ต่อ เซนติเมตร ผลึกที่ได้เป็นชนิดการนำไฟฟ้าชนิดพี ค่าคงที่โครงผลึก a และ c ของผลึกลดลงเมื่อ Ga มากขึ้น และปริมาณ Ga จะน้อยลงจากปลายเย็นก่อนไปปลายที่เย็นหลัง

5.2 ศึกษาเฟสไดอะแกรม

การปลูกผลึก คอปเปอร์อินเดียมแกลเลียมไดซีลิไนด์ อาศัยการพิจารณาแผนภาพเฟสเชิงคู่เทียม (pseudobinary phase diagram) ระหว่าง Cu_2Se กับ In_2Se_3 และระหว่าง Cu_2Se กับ Ga_2Se_3 โดยพิจารณาจาก เส้นจุดหลอมเหลว (Liquid line) ซึ่งส่วนของแผนภาพเฟสเชิงคู่เทียม สำหรับ Cu_2Se กับ In_2Se_3 [28]และ Cu_2Se กับ Ga_2Se_3 [29] นั้นได้ถูกนำมาจำลองและเขียนให้อยู่ในแกนอุณหภูมิเดียวกัน



รูปที่ 5.2 ภาพเฟสเชิงคู่เทียม [28,29]

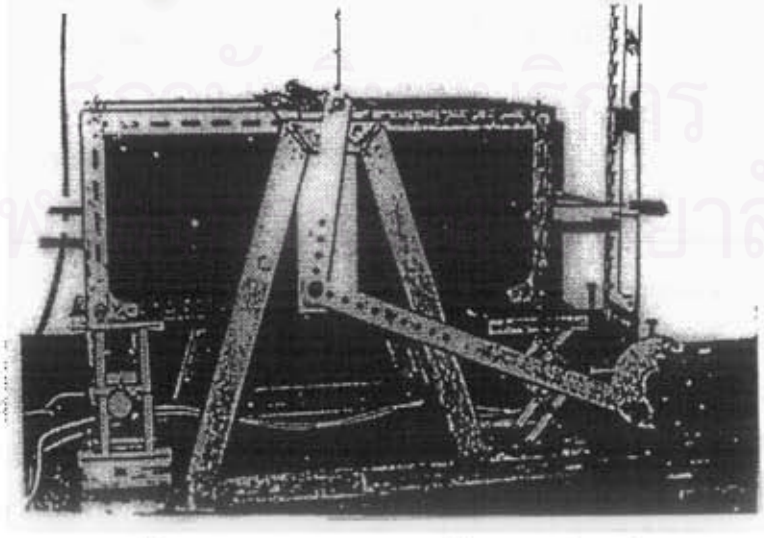
จากแผนภาพเฟสเชิงคู่จะเห็นว่าที่สัดส่วนปริมาณสัมพันธ์ (stoichiometry) จุดหลอมเหลวของ $CuInSe_2$ มีค่าประมาณ 987 องศาเซลเซียส และ จุดหลอมเหลวของ $CuGaSe_2$ มีค่าประมาณ 1030 องศาเซลเซียส ดังนั้นเมื่อพิจารณาแผนภาพเฟสเชิงคู่เทียมทั้งสองจะได้จุดหลอมเหลวของ $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ ที่ x มีค่าประมาณ 0.1และ 0.2 จะมีค่าประมาณ 1030 องศาเซลเซียส เมื่อได้จุดหลอมเหลวของผลึกที่จะปลูกแล้วขั้นตอนต่อไปจะเป็นการทำเตาที่จะหลอมสาร และทำโปรไฟล์ของอุณหภูมิภายในเตาให้เหมาะสมต่อไป

เมื่อพิจารณาแผนภาพเฟสเชิงคู่เทียม ในการเพิ่มอุณหภูมิในขณะทำการปลูกผลึก CIGS ในช่วงอุณหภูมิ 220 – 320 ^{0}C จะต้องทำการเพิ่มอุณหภูมิอย่างช้าๆ เนื่องจากในช่วงนี้ Se จะมีความดันไอเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิสูงกว่า 217 ^{0}C ซึ่งจะทำให้ความดันในหลอดแก้วสูงเกินทำให้หลอดแตกได้ และในช่วงขณะทำการลดอุณหภูมิจะต้องทำการลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็วในช่วงแรก (ในช่วงอุณหภูมิมากกว่า 1030 ^{0}C) เพื่อหลีกเลี่ยงการเกิด second phase เพื่อให้ได้ผลึกที่มีสัดส่วนตามปริมาณสัมพันธ์ และหลังจากนั้นจะต้องลดอุณหภูมิอย่างช้าๆ เพื่อลดรอยแยก และรอยแตกร้าวของผลึก

5.3 เตรียมอุปกรณ์ที่ใช้ในการปลูกผลึก

1. เตาหลอมสาร

เตาที่ใช้ในการหลอมสารเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ คอปเปอร์อินเดียมแกลเลียมไดซีลีไนด์ เป็นเตาโซนเดี่ยวชนิดท่อ (single zone tube furnance) โดยมีเพลาเหล็กใส่ไว้บริเวณตรงกลางของเตาด้านบน ปลายทั้งสองข้างของเพลายึดอยู่กับโครงของเตาโดยให้เตาสามารถโยกเอียงได้ และปลายอีกด้านของเพลายึดอยู่กับคานที่ต่ออยู่กับมอเตอร์ที่ใช้ในการหมุนโยกเตา และเตาหลอมสารนี้ใช้กับระบบไฟฟ้า 220 – 240 V



ที่ 5.3 ภาพเตาหลอมสารในการเตรียมผลึก

วัสดุที่ใช้ทำเตานี้ประกอบด้วย

1) ท่อเซรามิกขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 51 mm ยาว 800 mm หนา 3 mm

2) ลวดความร้อน แคลตัล (kantal wire) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1.2 mm ความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะ 1.26 Ω/m ใช้พันรอบท่อเซรามิกในช่วงกลางของท่อให้ยาว 28 cm และมีความต้านทานรวมประมาณ 30 Ω

3) ใยเซรามิก (ceiamic fiber) ใช้ทำเป็นฉนวนเก็บความร้อนให้กับเตา

4) แผ่นแอสเบสทอส (asbestos) เจาะรูตรงกลางขนาดเท่ากับท่อเพื่อยึดปลายท่อเซรามิกไว้กับโครงเตา

5) กล่องอลูมิเนียมขนาด 31 X 31 X 80 cm^3 ใช้บรรจุท่อเซรามิก และใยเซรามิก

6) เหล็กฉาก ใช้ทำโครงเตา

7) มอเตอร์ใช้ในการโยกเตา

2. ระบบควบคุมการทำงานของเตา ประกอบด้วย

2.1 เทอร์โมคัพเปิล ซึ่งจะอยู่ตรงกลางเตาทำหน้าที่รับความร้อนจากขดลวดแคนตัล แล้วเปลี่ยนเป็นความต่างศักย์ส่งไปยังระบบควบคุมอุณหภูมิ โดยเทอร์โมคัพเปิล ที่ใช้ได้แก่

1) ชนิด นิเกิน - โครเมียม กับ นิเกิน - อลูมิเนียม (nickel-chromium vs. nickel-aluminium) หรือเรียกว่า type K

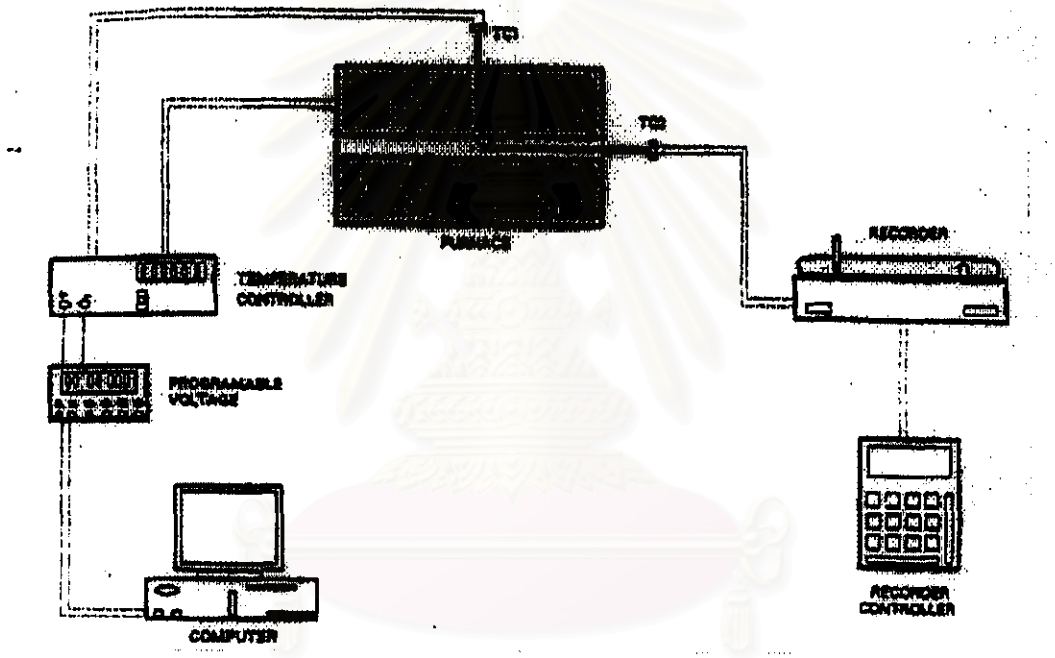
2) ชนิด แพลทตินัม กับ แพลทตินัม - โรเดียม13 % (platinum vs. platinum-13%rhodium) หรือเรียกว่า type R

2.2 เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller) ทำหน้าที่ควบคุมอุณหภูมิหรือควบคุมความต่างศักย์ โดยเปรียบเทียบความต่างศักย์ที่รับจากเทอร์โมคัพเปิล กับความต่างศักย์ของเครื่องควบคุมอุณหภูมิที่ได้จากการปรับตั้งไว้ซึ่งเครื่องควบคุมอุณหภูมินี้จะมีวงจรควบคุมการจ่ายไฟฟ้าให้กับขดลวดแคนตัล เพื่อรักษาอุณหภูมิภายในเตา เมื่อความต่างศักย์ที่มาจากเทอร์โมคัพเปิลเท่ากับความต่างศักย์ที่ปรับตั้งไว้เครื่องควบคุมอุณหภูมิจะสั่งให้วงจรควบคุมการจ่ายไฟฟ้าให้หยุดจ่ายไฟฟ้าให้กับขดลวดแคนตัลและ

เมื่อ ความต่างศักย์ที่รับจากเทอร์โมคัพเปิลต่างจากความต่างศักย์ที่ตั้งไว้เครื่องควบคุมอุณหภูมิก็จะสั่งให้วงจรควบคุมการจ่ายไฟฟ้าจ่ายไฟฟ้าให้กับขดลวดแคนตัลต่อไป

2.3 เครื่องโปรแกรมความต่างศักย์ (programable voltage) ทำหน้าที่ตั้งค่าความต่างศักย์ให้กับเครื่องควบคุมอุณหภูมิ โดยเครื่องโปรแกรมความต่างศักย์สามารถเก็บโปรแกรมความต่างศักย์ที่เราตั้งไว้แล้วคอยป้อนค่าความต่างศักย์ให้กับเครื่องควบคุมอุณหภูมิเป็นช่วงๆ ตามเวลาที่ต้องการจะตั้งค่าให้กับเครื่องควบคุมอุณหภูมิได้

2.4 คอมพิวเตอร์ ทำหน้าที่รับส่งข้อมูลจากเครื่องโปรแกรมความต่างศักย์และบันทึกค่าความต่างศักย์ในช่วงเวลาต่างๆ

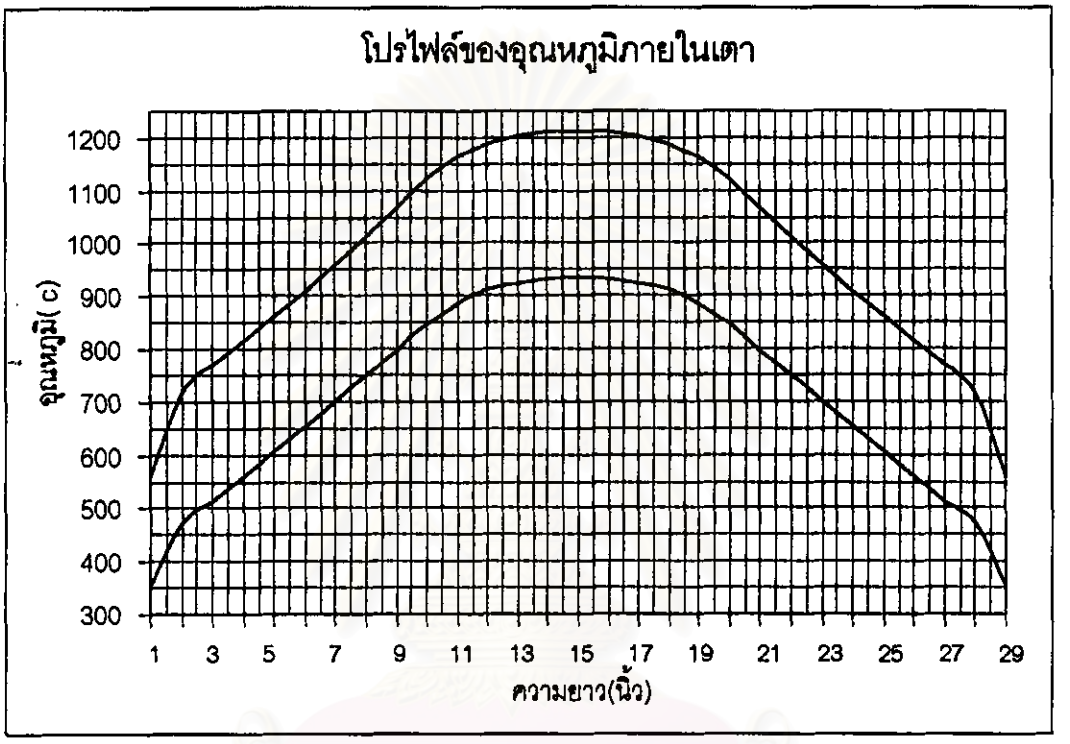


รูปที่ 5.4 ภาพระบบควบการทำงานของเตา

5.4 การหาโปรไฟล์เตาหลอมสารปลูกผลึก CIGS

เมื่อสร้างเตาเสร็จแล้วจะต้องหาโปรไฟล์เตาโดยการจ่ายไฟให้เตา ปรับตั้งอุณหภูมิเตาที่เครื่องควบคุมอุณหภูมิไว้คงที่ค่าหนึ่ง จากนั้นวัดค่าอุณหภูมิที่ตำแหน่งต่างๆ ของเตาโดยการนำเทอร์โมคัพเปิลชนิด แพลทตินัม กับ แพลทตินัม-โรเดียม 13% (type R) ซึ่งต่อกับเครื่องวัดศักย์ไฟฟ้า วัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ตำแหน่งต่างๆ ภายในท่อเตาหลอมสาร เริ่มจากปลายเตาด้านหนึ่งไปยังอีกด้านหนึ่ง โดยให้ระยะห่างระหว่างจุดในการวัดห่างกัน

หนึ่งนิ้ว จากนั้นนำค่าความต่างศักย์ที่วัดได้ไปเปลี่ยนเป็นอุณหภูมิจากตารางเทียบค่า แล้วนำค่าอุณหภูมิ กับตำแหน่งของเตาไปเขียนกราฟ จะได้โปรไฟล์เตาที่จะหลอมสารปลูกผลึก ซึ่งมีแกรเดียนเตาที่อุณหภูมิ 1200^{0}C ตำแหน่ง 3-11 นิ้ว เป็น 50^{0}C ต่อนิ้ว และมีแกรเดียนเตาที่อุณหภูมิ 900^{0}C ตำแหน่ง 3-11 นิ้ว เป็น 43.7^{0}C ต่อนิ้ว ดังรูปที่ 5.5



รูปที่ 5.5 กราฟโปรไฟล์ของอุณภูมิภายในเตา

5.5 วัสดุที่ใช้ในการปลูกผลึก

5.5.1 สารที่ใช้ในการปลูกผลึก

1) คอปเปอร์ (Cu)

2) อินเดียม (In)

3) แกลเลียม (Ga)

4) ซีลีไนด์ (Se)

5.5.2 สารที่ใช้ในการทำความสะอาด

1) น้ำดีไอออไนซ์

2) อะซีโตน (acetone)

3) เมทานอล (methanol)

4) กรด อะควา-รีเจีย (aqua-regia) เตรียมจาก HCl + HNO_3 ในอัตราส่วน 3:1 โดยปริมาตร

5) กรดกัดแก้ว เตรียมจาก HF + HNO_3 (hydrofluoric acid 48% + nitric acid 65%) ในอัตราส่วน 1:1 โดยปริมาตร แล้วเจือจาง 50%

6) แก๊สไนโตรเจน

7) อลูมิเนียมฟอยล์ (aluminium foil)

5.5.3 หลอดแก้วควอทซ์ (quartz) หนาประมาณ 1 mm

1) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางด้านในประมาณ 10 mm ยาว 25 cm

2) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางด้านในประมาณ 13 mm ยาว 25 cm

การเตรียมหลอดแก้วควอทซ์

1. นำหลอดแก้วควอทซ์มาตัดเป็นท่อให้ยาวประมาณ 25 cm

2. ทำความสะอาดหลอดแก้วควอทซ์ที่ตัดไว้ตามลำดับดังนี้

1) ล้างด้วยอะซีโตน (acetone)

2) ล้างด้วยเมทานอล (methanol)

3) ล้างด้วยน้ำดีไอออไนซ์ (deionized water)

4) เป่าแห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน (nitrogen gas)

5) อบที่เตาอุณหภูมิ 70 ^{0}C นาน 1 ชั่วโมง

3. ปิดผนึกปลายหลอดด้านหนึ่งด้วย เครื่องเชื่อมแก๊สออกซิเจน – อะเซติลีนให้เป็นรูปกรวยมุมเอียงประมาณ 30 องศา

4. ทำคอคอดให้ห่างจากปลายปิดประมาณ 12 cm เพื่อให้ง่ายต่อการหลอมปิดซึ่งจะลดปัญหาการรั่วในขณะหลอมปิดปลายอีกข้าง และเพื่อให้รอยหลอมปิดมี

ปริมาณของแก้ว ควอทซ์หนาซึ่งจะทำให้หลอดมีความแข็งแรงทนต่อความดันไอของ Se ในขณะที่ทำการหลอมสาร

5. ทำความสะอาดหลอดแก้วที่ปิดปลายด้านหนึ่งแล้วตามลำดับดังนี้

1) ล้างด้วยน้ำดีไอออไนซ์

2) เติมอะซีโดนลงไปจนเต็มหลอดแช่ทิ้งไว้ 5–10 นาที แล้วเททิ้ง

3) ล้างด้วยเมทานอล

4) เติมกรดอะควา–รีเจีย จนเต็มหลอดแช่ทิ้งไว้ 10 นาทีแล้วเททิ้ง

5) ล้างด้วยน้ำดีไอออไนซ์

6) เติมกรดกัดแก้วไห้เต็มหลอดแช่ทิ้งไว้ 5 นาที แล้วเททิ้ง

7) ล้างด้วยน้ำดีไอออไนซ์

8) เป่าแห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน

9) อบในตู้อุณหภูมิประมาณ 70 ^{0}C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

10) หุ้มหลอดแก้วควอทซ์ด้วยฟอยล์เก็บไว้บรรจุสารต่อไป

5.6 การเตรียมการบรรจุสาร และทำสูญญากาศหลอดบรรจุสาร

5.6.1 นำสาร คอปเปอร์ , อินเดียม , แกลเลียม และ ซีลีเนียม ที่มีความบริสุทธิ์สูงมาคำนวณหาน้ำหนักให้ได้ตามสัดส่วนอะตอมของ Cu : In : Ga : Se เป็น 1 : 0.9 : 0.1 : 2 และ 1 : 0.8 : 0.2 : 2 แล้วชั่งสารเตรียมไว้บรรจุใส่หลอดแก้วควอทซ์ต่อไป ซึ่งน้ำหนักสารจะได้ตามตาราง

ตาราง 5.1 ปริมาณสารที่ใช้ในการปลูกผลึกในแต่ละหลอด

ธาตุ	ความบริสุทธิ์ (%)	น้ำหนักอะตอม	จุดหลอมเหลว (^{0}C)	จุดเดือด (^{0}C)	น้ำหนักที่บรรจุ กรณี x=0.2 (g)	น้ำหนักที่บรรจุ กรณี x=0.1 (g)
Cu	99.9999	63.54	1,083	2,595	5.2423	5.1710
In	99.9999	114.82	156.2	2,000	7.5784	8.4098
Ga	99.9999	69.72	29.8	2,237	1.1504	0.5674
Se	99.9999	78.96	217	685	13.0289	12.8518

5.6.2 บรรจุสารลงในหลอดแก้วควอทซ์โดยเรียงลำดับจาก แกลเลียม , ซีลีเนียม , อินเดียม และคอปเปอร์ เพื่อให้ แกลเลียม และซีลีเนียม อยู่ห่างจากคอคอดเนื่องจากสารทั้งคู่มีจุดหลอมเหลวและจุดเดือดต่ำอาจจะระเหยได้เมื่อได้รับความร้อนขณะทำการหลอมปิดคอคอดด้วยไฟจากเครื่องเชื่อมแก๊สออกซิเจน-อะเซติลีน

5.6.3 นำหลอดแก้วควอทซ์ที่บรรจุสารแล้วไปดูดอากาศออกให้เป็นสูญญากาศประมาณ 10^{-6} torr (1 torr เท่ากับ 1 mm ของปรอท) ตามลำดับดังนี้

1)ทาด้านนอกของปากหลอดแก้วควอทซ์ด้วย grease ที่ใช้กับระบบสูญญากาศ (vaccum grease)

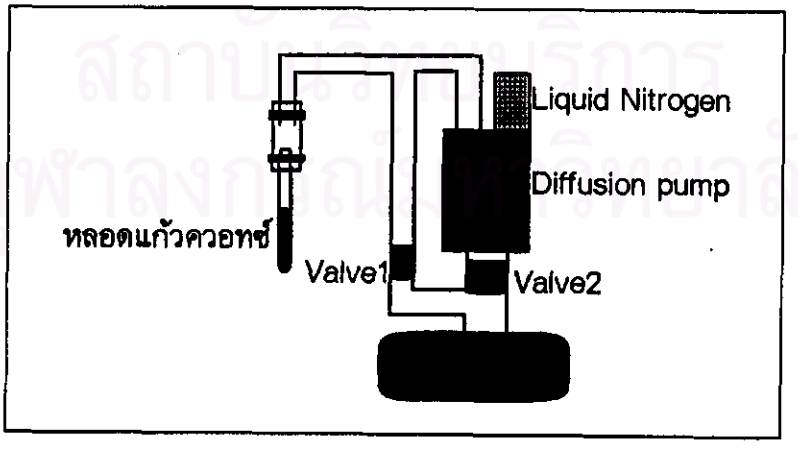
2) เสียบปลายหลอดแก้วควอทซ์ด้านที่ทา grease เข้ากับท่อยางของระบบปั๊มสูญญากาศ แล้วขันวงแหวนรัดท่อยางเข้ากับปลายหลอดแก้วควอทซ์ให้แน่นเพื่อป้องกันอากาศรั่ว

3) ปั๊มดูดอากาศออกให้ได้ความดันประมาณ 10^{-6} torr นาน 1 วัน

5.6.4 หลอมปิดปลายหลอดอีกข้างที่ตรงคอคอด โดยใช้ไฟจากเครื่องเชื่อมแก๊สออกซิเจน-อะเซติลีน ลนรอบๆ บริเวณคอคอดให้เนื้อแก้วควอทซ์หลอมอย่างช้าจนติดเป็นรูปกรวยเนื้อเดียวกันและหนาพอที่จะทนแรงดันไอของซีลีเนียมเมื่อทำการหลอมสาร

5.6.5 ทำความสะอาดด้วย อะซีโตน , เมทานอลและน้ำดีไอออไนซ์ตามลำดับ

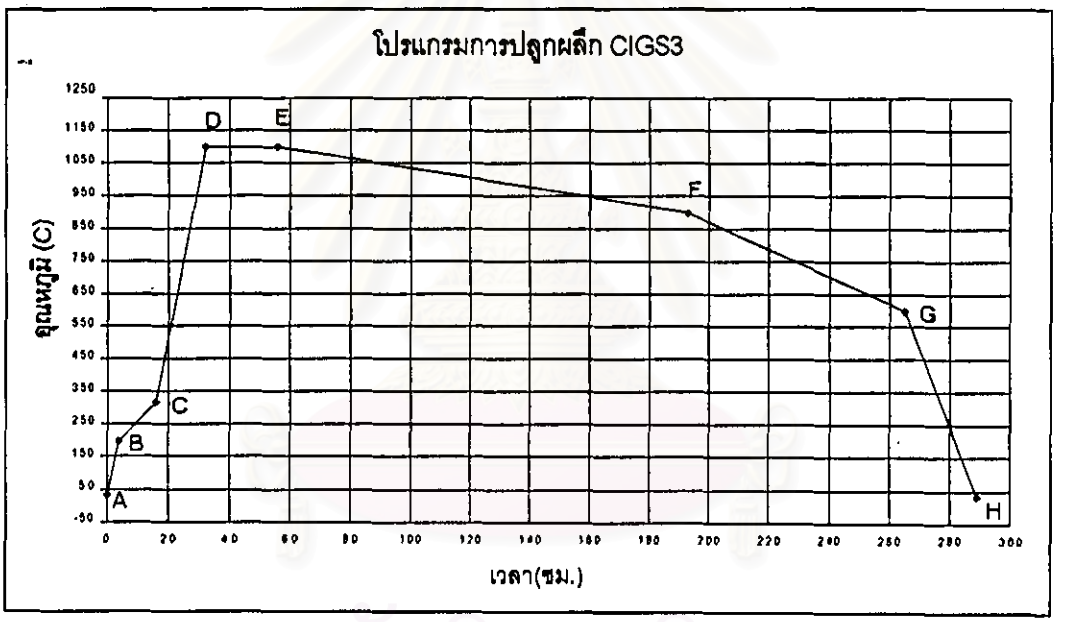
5.6.6 หุ้มหลอดแก้วควอทซ์อีกชั้นด้วยหลอดแก้วควอทซ์ที่มีขนาดใหญ่กว่า แล้วดูดอากาศออกให้เป็นสูญญากาศประมาณ 5 x 10^{-6} torr และทำการหลอมปิดหลอดใหญ่เหมือนกับหลอดเล็กที่บรรจุสาร เพื่อป้องกันไม่ให้หลอดแก้วควอทซ์แตกร้าวในขณะที่ทำการปลูกผลึก



รูปที่ 5.6 ภาพระบบการทำสูญญากาศหลอดบรรจุสาร

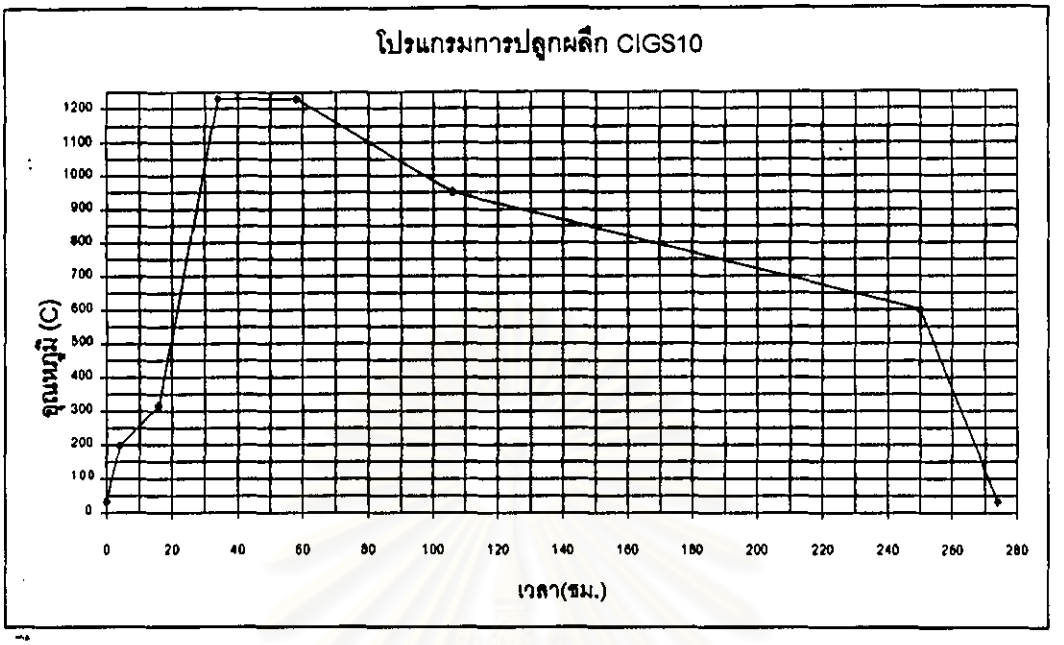
5.7 โปรแกรมอุณหภูมิการปลูกผลึก CIGS

1. การปลูกผลึก CIGS3 โปรแกรมอุณหภูมิที่จุด A – B จะเพิ่มอุณหภูมิในอัตรา 50^{0}Cต่อชั่วโมง ที่จุด B – C เพิ่มในอัตรา 230^{0}Cต่อวัน ซึ่งในช่วงนี้จะเพิ่มอุณหภูมิอย่างช้าๆ เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงกว่า 217^{0}C ความดันไอของ Se จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วอาจจะทำให้หลอดแก้วควอทซ์แตกได้ถ้าเพิ่มอุณหภูมิอย่างรวดเร็ว จากนั้นที่จุด C – D เพิ่มในอัตรา 50^{0}Cต่อชั่วโมง จากจุด D – E จะคงที่อุณหภูมิไว้ที่ 1100^{0}C เพื่อให้สารผสมเข้ากันอย่างสมบูรณ์ จากจุด E – F จะทำการลดอุณหภูมิลงในอัตรา 35^{0}Cต่อวัน จากจุด F – G จะทำการลดในอัตรา 100^{0}Cต่อวัน และที่จุด G จะทำการปิดการจ่ายไฟให้เตา ซึ่งจะได้โปรแกรมตามรูปที่ 5.7



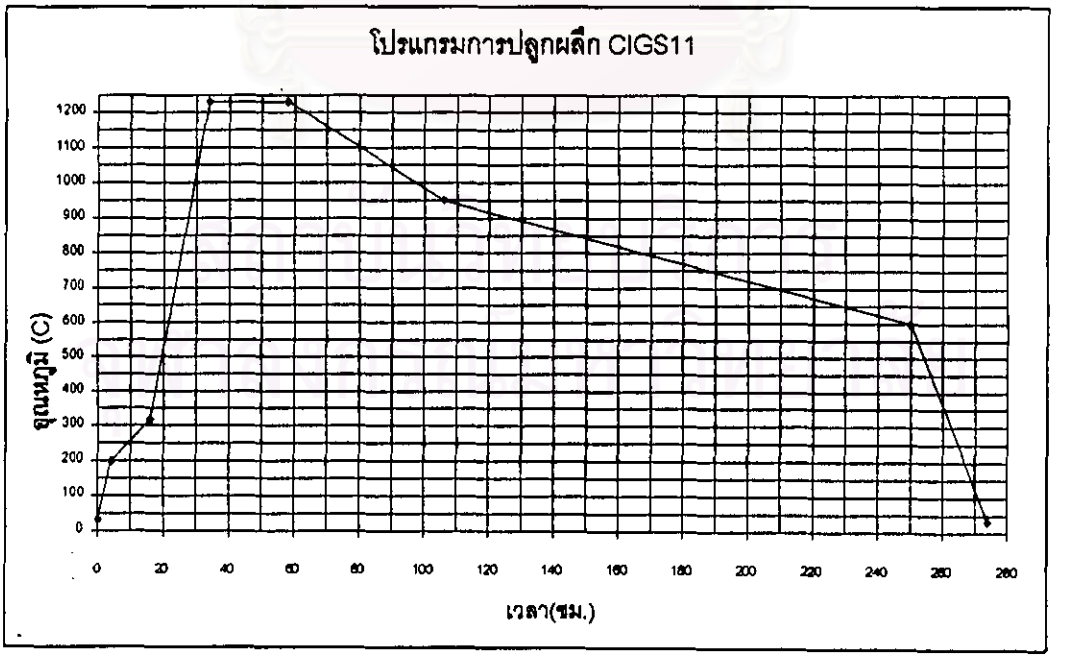
รูปที่ 5.7 กราฟโปรแกรมอุณหภูมิการปลูกผลึก CIGS3

2. การปลูกผลึก CIGS10 โปรแกรมอุณหภูมิที่จุด A – B จะเพิ่มอุณหภูมิในอัตรา 50^{0}Cต่อชั่วโมง ที่จุด B – C เพิ่มในอัตรา 230^{0}Cต่อวัน จากนั้นที่จุด C – D เพิ่มในอัตรา 50^{0}Cต่อชั่วโมง จากจุด D – E จะคงที่อุณหภูมิไว้ที่ 1230^{0}C เพื่อให้สารผสมเข้ากันอย่างสมบูรณ์ จากจุด E – F จะทำการลดอุณหภูมิลงในอัตรา 140^{0}Cต่อวัน จากจุด F – G จะทำการลดในอัตรา 58^{0}Cต่อวัน และที่จุด G จะทำการปิดการจ่ายไฟให้เตา ซึ่งจะได้โปรแกรมตามรูปที่ 5.8



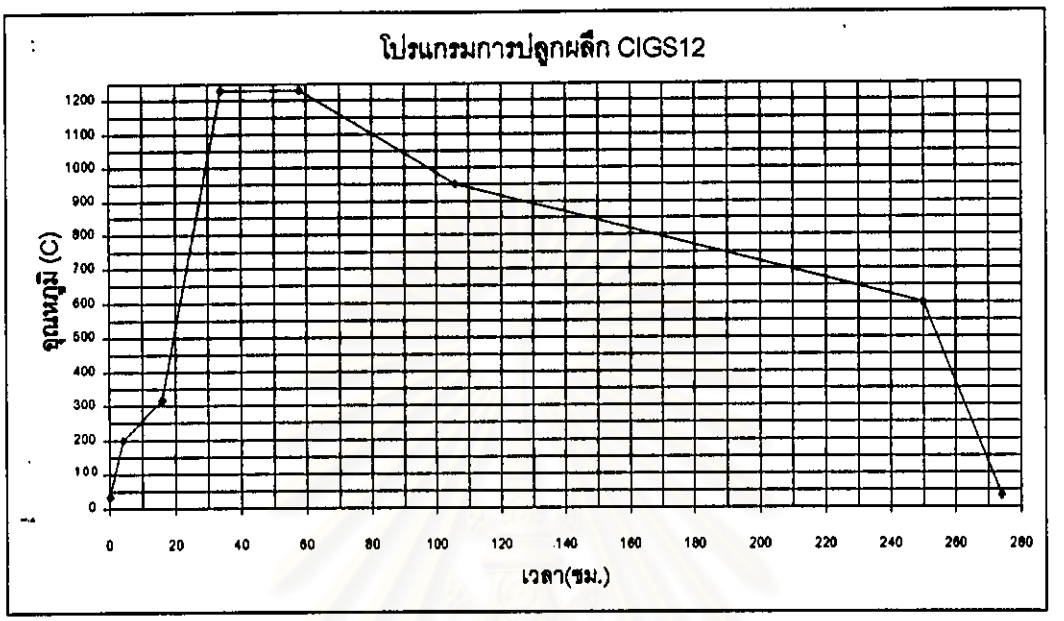
รูปที่ 5.8 กราฟโปรแกรมอุณหภูมิการปลูกผลึก CIGS10

3. การปลูกผลึก CIGS11 โปรแกรมอุณหภูมิเหมือน CIGS10 ซึ่งจะได้โปรแกรมตามรูปที่ 5.9



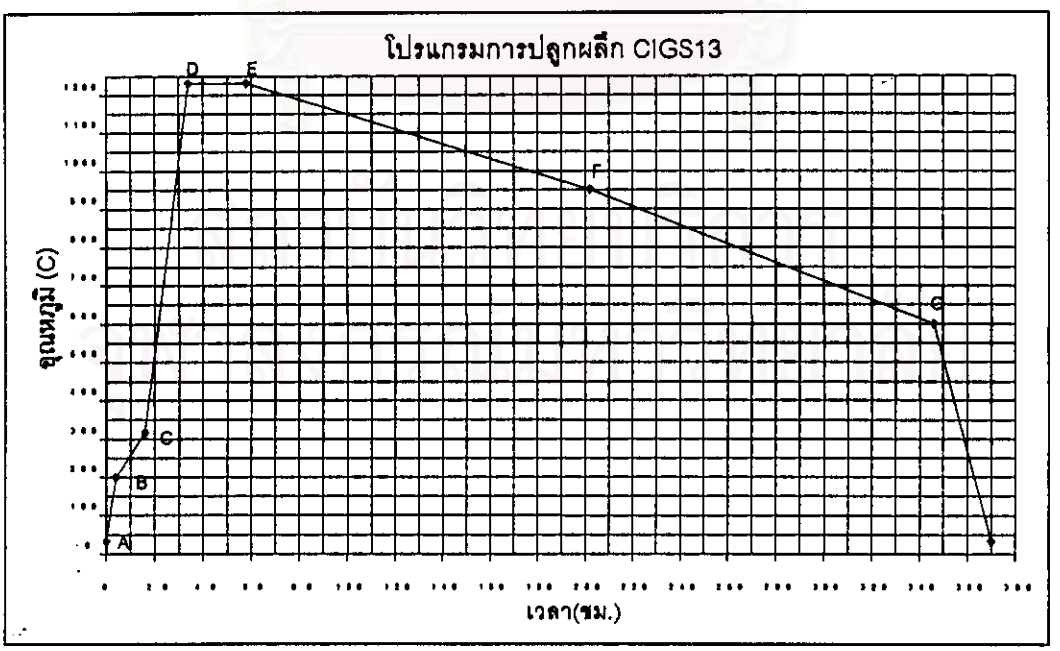
รูปที่ 5.9 กราฟโปรแกรมอุณหภูมิการปลูกผลึก CIGS11

4. การปลูกผลึก CIGS12 โปรแกรมอุณหภูมิเหมือน CIGS10 ซึ่งจะได้โปรแกรมตามรูปที่ 5.10



รูปที่ 5.10 กราฟโปรแกรมอุณหภูมิการปลูกผลึก CIGS12

5.การปลูกผลึก CIGS13 โปรแกรมอุณหภูมิในช่วงเพิ่มเหมือน CIGS10 แต่จากจุด E – F จะทำการลดอุณหภูมิลงในอัตรา 46.7^{0}Cต่อวัน จากจุด F – G จะทำการลดในอัตรา 58^{0}Cต่อวัน และที่จุด G จะทำการปิดการจ่ายไฟให้เตา จะได้โปรแกรมตามรูป 5.11



รูปที่ 5.11 กราฟโปรแกรมอุณหภูมิการปลูกผลึก CIGS13

5.8 การปลูกผลึกกึ่งตัวนำCIGS

นำหลอดแก้วควอทซ์ที่บรรจุสารที่ผ่านขั้นตอนการเตรียมสารและบรรจุมาเรียบร้อยแล้ว มาพันด้วยลวดแคนตัลเพื่อป้องกันไม่ให้หลอดแก้วควอทซ์สัมผัสกับผิวของท่อเตา แล้วนำหลอดแก้วควอทซ์ที่พันด้วยลวดแคนตัลใส่เข้าไปภายในเตาโดยให้อยู่ในตำแหน่งกึ่งกลางของเตา แล้วใช้ลวดแคนตัลซึ่งยึดหลอดแก้วควอทซ์ไว้ไม่ให้เคลื่อนเวลาทำการโยกเตาในขั้นตอนการผสมสารขณะที่สารทั้งหมดหลอมเหลว หลังจากนั้นตั้งโปรแกรมการเพิ่ม และลดอุณหภูมิเตาโดยเครื่องคอมพิวเตอร์แล้วส่งโปรแกรมที่ตั้งไว้ไปยังหน่วยความจำของระบบควบคุมการทำงานของเตาหลังจากนั้นทำการหลอมสารและปลูกผลึกกึ่งตัวนำตามโปรแกรมที่ได้ตั้งไว้ต่อไป โดยโปรแกรมการปลูกผลึกกึ่งตัวนำเป็นไปตามหัวข้อ 5.7

1. การปลูกผลึก CIGS3 โปรแกรมอุณหภูมิที่จุด A – B จะเพิ่มอุณหภูมิในอัตรา 50^{0}Cต่อชั่วโมง ที่จุด B – C เพิ่มในอัตรา 230^{0}Cต่อวัน ซึ่งในช่วงนี้จะเพิ่มอุณหภูมิอย่างช้าๆ เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงกว่า 217^{0}C ความดันไอของ Se จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วอาจจะทำให้หลอดแก้วควอทซ์แตกได้ถ้าเพิ่มอุณหภูมิอย่างรวดเร็ว จากนั้นที่จุด C – D เพิ่มในอัตรา 50^{0}Cต่อชั่วโมง จากจุด D – E จะคงที่อุณหภูมิไว้ที่ 1100^{0}C ในขณะที่อุณหภูมิอยู่ที่จุดสูงสุดที่ได้ตั้งไว้ จะต้องทำการโยกเตาไปด้วยและหยุดค้างไว้ในลักษณะที่เตาอยู่ในแนวเอียงเป็นช่วงๆ ไป เพื่อให้สารมีการผสมกันอย่างสมบูรณ์มากที่สุด ก่อนถึงจุดช่วงการเปลี่ยนเป็นการลดอุณหภูมิประมาณ 1 ชั่วโมง ให้หยุดโยกเตาและตั้งเตาให้อยู่ในแนวระดับ จากนั้นให้ใช้แท่งเซรามิกเขี่ยให้หลอดกลิ้งไปมา เพื่อให้ผิวหน้าผลึกไม่เอียงและไม่ให้ผลึกติดข้างหลอดแก้วควอทซ์ จากนั้นเมื่อถึงจุด E ที่อุณหภูมิจะลดลง ให้ดึงเลื่อนหลอดแก้วควอทซ์ออกมาอย่างรวดเร็วให้ปลายหลอดด้านนอกอยู่ที่ตำแหน่ง 10 นิ้วห่างจากปลายเตา ซึ่งจุดนี้ปลายหลอดด้านนอกจะมีอุณหภูมิประมาณ 1000 ^{0}C จะทำให้ได้ผลึกที่มีแนวการเย็นตัวของสารยาวไปตามความยาวของหลอดแก้วควอทซ์ ซึ่งมีแกรเดียนการเย็นตัวประมาณ 33^{0}C ต่อนิ้ว จากจุด E – F จะทำการลดอุณภูมิลงอย่างช้าๆ เพื่อป้องกันการเกิดช่องว่าง และลดรอยแยกขนาดเล็กที่จะเกิดในเนื้อผลึก และเมื่ออุณหภูมิของเตาลดลงมาถึงจุด F ที่จะมีการเปลี่ยนอัตราการลดอุณหภูมิอีกให้ดึงเลื่อนหลอดแก้วควอทซ์กลับไปที่ตำแหน่งกลางเตาเหมือนเดิมอย่างช้าๆ เพื่อให้อุณหภูมิของผลึกเปลี่ยนแปลงอย่างช้าๆ และในช่วงการลดอุณหภูมิจากจุด F – H จะเป็นช่วงในการอบผลึกให้ปรับโครงสร้างผลึกที่เหมาะสม

2.การปลูกผลึก CIGS10 จะทำการปลูกเหมือน ผลึก CIGS3 ต่างกันที่จุด D – E จะคงที่อุณหภูมิไว้ที่ 1230^{0}C การเพิ่มอุณภูมิในช่วงนี้ให้สูงกว่าการปลูกผลึก CIGS3 เพื่อจะให้สารมีการผสมกันอย่างสมบูรณ์มากขึ้น จากนั้นเมื่อถึงจุด E ที่อุณหภูมิจะลดลง ให้ดึงเลื่อนหลอดแก้วควอทซ์ออกมาอย่างรวดเร็วให้ปลายหลอดด้านนอกอยู่ที่ตำแหน่ง 6 นิ้วห่าง

จากปลายเตา ซึ่งจุดนี้ปลายหลอดด้านนอกจะมีอุณหภูมิประมาณ 925 ^{0}C จะทำให้ได้ผลึกที่มีแนวการเย็นตัวของสารยาวไปตามความยาวของหลอดแก้วควอทซ์ ซึ่งมีแกรเดียน การเย็นตัวประมาณ 50^{0}C ต่อ นิ้ว จากจุด E – F จะทำการลดอุณภูมิลงเร็วกว่า ผลึก CIGS3 เพื่อหลีเลี่ยงการเกิด Second Phase และเมื่ออุณหภูมิของเตาลดลงมาถึงจุด F ที่จะมีการเปลี่ยนอัตราการลดอุณหภูมิอีกให้ดึงเลื่อนหลอดแก้วควอทซ์กลับไปที่ตำแหน่งกลางเตาเหมือนเดิมอย่างช้าๆ เพื่อให้อุณหภูมิของผลึกเปลี่ยนแปลงอย่างช้าๆ และในช่วงการลดอุณภูมิจากจุด F – H จะเป็นช่วงในการอบผลึกให้ปรับโครงสร้างผลึกที่เหมาะสม

3. การปลูกผลึก CIGS11 จะทำการปลูกเหมือน ผลึก CIGS10 ต่างกันที่การดึงเลื่อนหลอดแก้วควอทซ์ออกมาอย่างรวดเร็วให้ปลายหลอดด้านนอกอยู่ที่ตำแหน่ง 3 นิ้วห่างจากปลายเตา ซึ่งจุดนี้ปลายหลอดด้านนอกจะมีอุณหภูมิประมาณ 800 ^{0}C จะทำให้ได้ผลึกที่มีแนวการเย็นตัวของสารยาวไปตามความยาวของหลอดแก้วควอทซ์อย่างรวดเร็วทั้งหลอด ซึ่งมีแกรเดียนการเย็นตัวประมาณ 50^{0}C ต่อ นิ้ว

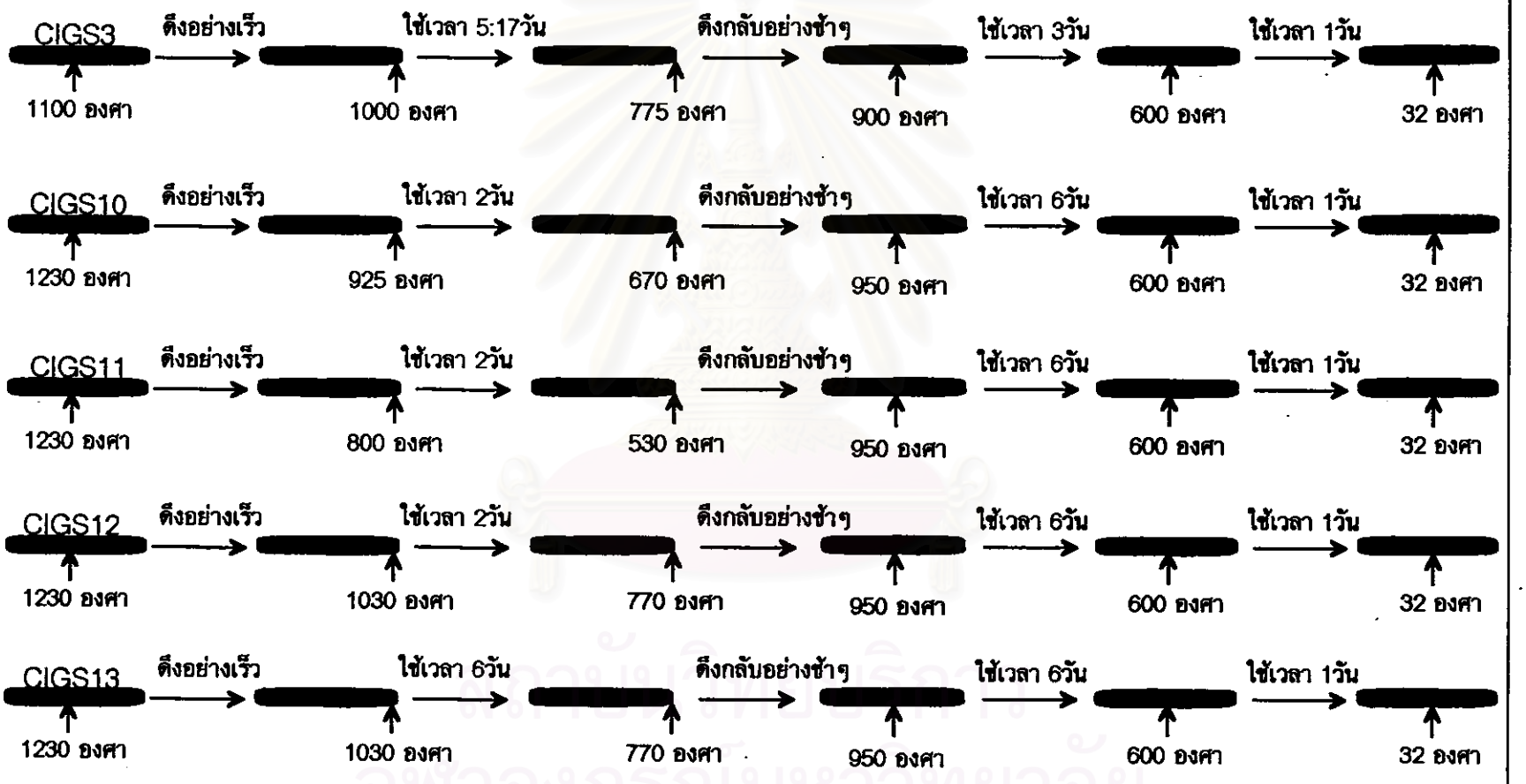
4. การปลูกผลึก CIGS12 จะทำการปลูกเหมือน ผลึก CIGS10 ต่างกันที่การดึงเลื่อนหลอดแก้วควอทซ์ออกมาอย่างรวดเร็วให้ปลายหลอดด้านนอกอยู่ที่ตำแหน่ง 8 นิ้วห่างจากปลายเตา ซึ่งจุดนี้ปลายหลอดด้านนอกจะมีอุณหภูมิประมาณ 1030 ^{0}C จะทำให้ได้ผลึกที่มีแนวการเย็นตัวของสารยาวไปตามความยาวของหลอดแก้วควอทซ์ในอัตรา 140 ^{0}C ต่อวัน

5. การปลูกผลึก CIGS13 จะทำการปลูกเหมือน ผลึก CIGS12 ต่างกันที่ผลึกมีแนวการเย็นตัวของสารยาวไปตามความยาวของหลอดแก้วควอทซ์ในอัตรา 46.7 ^{0}C ต่อ วัน

ผลการเย็นตัวในช่วงเวลา และตำแหน่งต่างๆ ของหลอดสารที่ได้ทำการเผาหลอมภายในเตาปลูกผลึกสารกึ่งตัวนำ CIGS ทั้งหมดจะแสดงตามแผนภาพรูปที่ 5.12

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 5.12 แผนภาพแสดงช่วงเวลาในการเย็นตัวของฟิลึกสารกึ่งตัวนำ CIGS



5.9 การเตรียมผลึกเพื่อศึกษาสมบัติเฉพาะ

ผลึกสารกึ่งตัวนำที่ได้จากการปลูกผลึกจะมีลักษณะเป็นแท่งยาวตามความยาวของหลอดแก้วควอทซ์ โดยผิวหน้าจะเรียบเป็นมันมีสีเทาดำขนานแนวระดับด้านล่างจะโค้งตามหลอดแก้วควอทซ์ ซึ่งผลึกที่ได้นี้จะนำมาแบ่งเป็นท่อนๆ ตามความยาวของผลึกจากส่วนที่เย็นก่อน (fist to feez end) ไปหาส่วนที่เย็นทีหลัง (last to feez end) เพื่อนำไปศึกษาสมบัติเฉพาะเป็นส่วนๆ ไป และเปรียบเทียบกับส่วนอื่นๆ เพื่อหาจุดที่จะได้ผลึกที่มีสมบัติตามต้องการต่อไป

การตัดผลึกด้วยเครื่องสตริงซอ (string saw)

นำแท่งผลึกกึ่งตัวนำ มาวางบนแท่นไม้แล้วหยดด้วยเทียนไขเพื่อยึดผลึกไว้กับแท่นไม้แล้วนำแท่นไม้ไปวางยึดไว้กับแท่นของเครื่องสตริงซอ ซึ่งสามารถปรับเลื่อนตำแหน่งสารให้ไปในทิศทางที่ต้องการได้ จากนั้นตัดผลึกให้เป็นแผ่นหนาประมาณ 1 มิลลิเมตรขนานกับผิวหน้าด้านเรียบของผลึก จะได้ผลึกเป็นแผ่นๆ ที่มีผงซิลิกอนคาร์ไบด์ และน้ำมันเครื่องติดอยู่ จากนั้นให้ทำความสะอาดแผ่นผลึกตามลำดับดังนี้

1) แช่ในทินเนอร์เดือดประมาณ 5 นาที โดยทำซ้ำ 2 ครั้ง

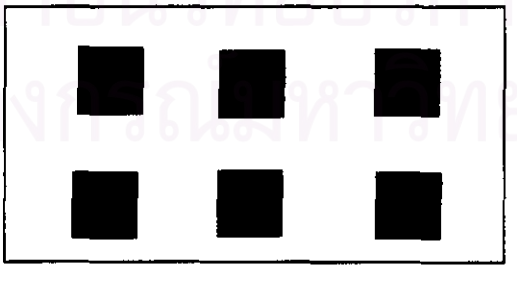
2) แช่ในอะซีโตนเดือดประมาณ 5 นาที โดยทำซ้ำ 2 ครั้ง

3) แช่ในเมทานอลเดือดประมาณ 5 นาที โดยทำซ้ำ 2 ครั้ง

4) ล้างด้วยน้ำกลั่นหลายๆ ครั้งจนสะอาด

5) เป่าแห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน

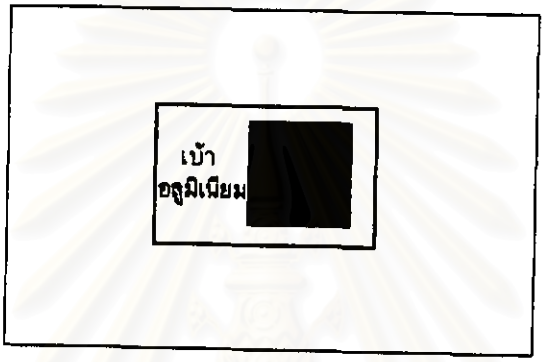
จะได้แผ่นผลึกกึ่งตัวนำเป็นแผ่นๆตามรูป



รูปที่ 5.13 ภาพแผ่นผลึกที่ตัดด้วยเครื่องสตริงซอ
หนาประมาณ 1 mm และพื้นที่ประมาณ 1 cm^2

5.9.1 การเตรียมผลึกเพื่อศึกษาหาลักษณะโครงสร้าง

นำผลึกสารกึ่งตัวนำที่แบ่งไว้แต่ละส่วนมาประมาณส่วนละ 1.5 กรัม มาบดด้วยครกหินให้ละเอียดเป็นผง จากนั้นนำผงสารกึ่งตัวนำที่ได้ไปอัดเข้ากับเบ้าอลูมิเนียมที่เตรียมไว้โดยใช้แผ่นสไลด์ ประกบด้านบนและด้านล่างของเบ้าอลูมิเนียมเพื่อให้ผงสารกึ่งตัวนำอัดแน่นเรียบกับเบ้า แล้วนำแผ่นสไลด์ด้านบนออกให้เหลือแต่ด้านล่างไว้รองรับผงสารกึ่งตัวนำ ตามรูปที่ 5.14



รูปที่ 5.14 ภาพเบ้าสารที่ใช้ศึกษาโครงสร้าง

5.9.2. การเตรียมผลึกเพื่อศึกษาหาส่วนประกอบ

1. นำชิ้นผลึกที่ได้จากการตัดด้วยเครื่องสตริงซอที่ทำความสะอาดแล้วมาขัดผิวหน้าทั้งสองด้านให้เรียบด้วยกระดาษทรายน้ำเบอร์ 1200 โดยวางกระดาษทรายน้ำลงบนแผ่นกระจกที่มีความกว้างพอเหมาะแล้วเทน้ำดีไอออไนด์ลงไปเล็กน้อย จากนั้นวางชิ้นผลึกที่ต้องการขัดลงไปที่กระดาษทรายน้ำ แล้วใช้นิ้วมือที่สวมถุงมือยางกดลงไปบนชิ้นผลึกเบาๆ และขัดโดยหมุนวนให้เป็นเลขแปดขัดไปเรื่อยๆ จนผิวผลึกเรียบสม่ำเสมอ แล้วให้กลับด้านผลึกอีกด้านมาขัดในลักษณะเดียวกันจนเรียบ แล้วล้างด้วยน้ำดีไอออไนด์ให้สะอาด

2. นำผลึกที่ขัดแล้วในข้อ 1 มาขัดด้วยผงขัดแกมมาอลูมินา (gamma alumina) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1 micron โดยวางแผ่นกระดาษกรองลงบนกระจก แล้วโรยผงขัดแกมมาอลูมินาลงบนกระดาษกรองแล้วฉีดน้ำดีไอออไนด์ให้ผงขัดแกมมาอลูมินาเปียกจากนั้นนำผลึกที่จะขัดวางลงบนผงขัดแล้วใช้นิ้วมือที่สวมถุงยางกดเบาๆ บนผลึกขัดหมุนวนเป็นเลขแปดทำซ้ำไปจนผลึกเรียบเป็นมัน แล้วนำไปล้างด้วยน้ำดีไอออไนด์ให้สะอาด

3. นำผลึกที่ขัดแล้วในข้อ 2 มาขัดด้วยผงขัดแอลฟาอลูมินา (alpha alumina) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 0.3 micron โดยวางแผ่นเซคาโรสลงบนกระจก แล้วโรย

ผงขัดแอลฟาอลูมินาลงบนแผ่นเซคาโรสแล้วฉีดน้ำดีไอออไนด์ให้ผงขัดแอลฟาอลูมินาเปียก จากนั้นนำผลึกที่จะขัดวางลงบนผงขัดแล้วใช้นิ้วมือที่สวมถุงยางกดเบาๆ บนผลึกขัดหมุนวนเป็นเลขแปดทำซ้ำไปจนผลึกเรียบเป็นมันเงา แล้วนำไปล้างด้วยน้ำดีไอออไนด์ให้สะอาด

4. นำผลึกที่ขัดแล้วในข้อ 3 มาขัดด้วยผงขัดแอลฟาอลูมินา (alpha alumina) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 0.05 micron โดยวางแผ่นเซคาโรสลงบนกระจก แล้วโรยผงขัดแอลฟาอลูมินาลงบนแผ่นเซคาโรสแล้วฉีดน้ำดีไอออไนด์ให้ผงขัด แอลฟาอลูมินาเปียกจากนั้นนำผลึกที่จะขัดวางลงบนผงขัดแล้วใช้นิ้วมือที่สวมถุงยางกดเบาๆ บนผลึกขัดหมุนวนเป็นเลขแปดทำซ้ำไปจนผลึกเรียบเป็นมันเงา แล้วนำไปล้างด้วยน้ำดีไอออไนด์ให้สะอาด

5. ทำความสะอาดผลึกที่ขัดแล้วในข้อ 4 ในเครื่องอัลตราโซนิก (ultrasonic)ตามลำดับดังนี้

1)ล้างคราบไขมัน โดยแช่ผลึกในไตรคลอโรเอธิลีน (trichloroethelene)นานประมาณ 3 นาที

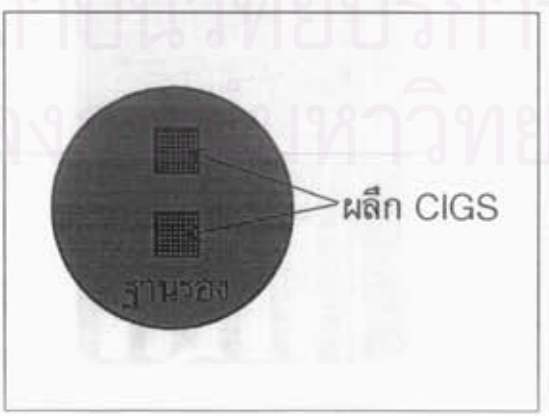
2)แช่ผลึกในอะซิโตน (aceton) นานประมาณ 3 นาที

3)แช่ผลึกในเมทานอล (methanol) นานประมาณ 3 นาที

4)ล้างด้วยน้ำดีไอออไนด์

5)เป่าแห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน

นำแผ่นผลึกที่ขัดและทำความสะอาดเรียบร้อยแล้วมาติดที่ฐานรอง โดยใช้ผงคาร์บอนผสมกับอะซิโตนติดแผ่นผลึกเข้ากับฐานรองตามรูป

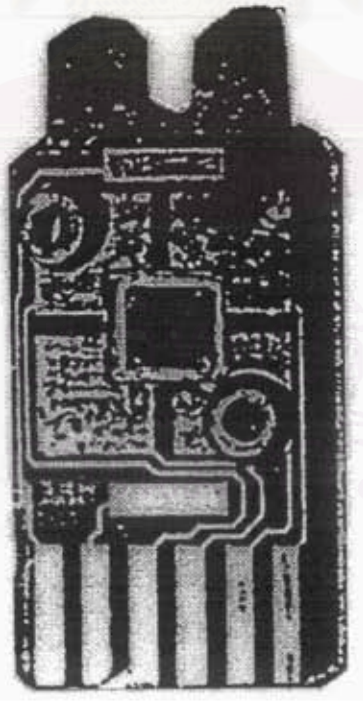


รูปที่ 5.15 ภาพตัวอย่างที่จะนำไปหาส่วนประกอบ

5.9.3 การเตรียมผลึกเพื่อศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า

เตรียมโดยการนำผลึกที่ผ่านการตัดเป็นแผ่นๆ ด้วยเครื่องสตริงซอแล้วมาตัดให้เป็นรูปสี่เหลี่ยมจตุรัส จากนั้นทำการขัดผิว และทำความสะอาดเหมือนกับการเตรียมผลึกเพื่อศึกษาหาส่วนประกอบ แล้วนำแผ่นผลึกไปกัดผิวหน้า (etching) เพื่อกำจัดความบกพร่องที่ผิวหน้าของแผ่นผลึกสารกึ่งตัวนำ เนื่องจากเมื่อมีรอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำผลของความบกพร่องที่เกิดขึ้นตรงรอยต่อนี้จะทำให้เกิดความต้านทานไฟฟ้าสูง ซึ่งจะไปขัดขวางการไหลของกระแสไฟฟ้าทำให้ผลการตรวจวัดผิดพลาด โดยสารที่จะนำมากัดผิวหน้าแผ่นผลึกกึ่งตัวนำนี้คือ กรดกัดทองซึ่งได้จากการผสมระหว่าง HCl กับ HNO_3 ในอัตราส่วน 3 ต่อ 1 โดยปริมาตร แล้วนำไปเจือจาง 50 %

การกัดผิวหน้าแผ่นผลึกสารกึ่งตัวนำจะกระทำโดยการนำแผ่นผลึกแช่ในสารละลายกรดกัดทองที่เตรียมไว้นานประมาณ 2 ถึง 3 นาที จากนั้นให้ทำความสะอาดผลึกสารกึ่งตัวนำ.โดยวิธีล้างด้วยน้ำดีไอออไนด์ หลายๆ ครั้งจนสะอาด แล้วเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน ต่อจากนั้นให้นำผลึกสารกึ่งตัวนำไปทำขั้วทองโดยวิธีระเหยทองไปเคลือบบนแผ่นผลึกสารกึ่งตัวนำในระบบสูญญากาศให้ทองมีพื้นที่ประมาณ 0.5 x 0.5 mm^2 และหนาประมาณ 200 นาโนเมตร เมื่อทำขั้วทองโดยวิธีระเหยทองเสร็จเรียบร้อยแล้วให้นำผลึกสารกึ่งตัวนำไปติดกับฐานรองชิ้นแผ่นผลึก (substrate holder) ตามรูปที่ 5.16



รูปที่ 5.16 ภาพฐานรองชิ้นผลึกสำหรับศึกษาสมบัติไฟฟ้า

5.9.4 การเตรียมผลึกเพื่อศึกษาสมบัติเชิงแสง

1. การขัดผิวหน้าแผ่นผลึกกึ่งตัวนำ ใช้กรรมวิธีการขัดผลึกเหมือนกับการเตรียมผลึกเพื่อศึกษาหาส่วนประกอบแต่ขัดแผ่นผลึกสารกึ่งตัวนำให้ผิวหน้าเรียบมันเงาและบางมากกว่า ซึ่งจะต้องทำการขัดผิวหน้าผลึกให้บางอย่างสม่ำเสมอช้าๆ เพื่อป้องกันไม่ให้ผลึกแตกร้าว หรือแตกหักได้

2. การกัดผิวหน้าแผ่นผลึกกึ่งตัวนำ เมื่อทำการขัดผิวหน้าผลึกตามข้อ 1 แล้วจากนั้นนำมาทำการกัดผิวหน้าผลึก เพื่อขจัดความบกพร่องที่อยู่บริเวณผิวหน้าผลึกออกไป โดยสารที่จะนำมากัดผิวหน้าแผ่นผลึกกึ่งตัวนำนี้คือ สารละลายโปรมีนเมทานอล ซึ่งได้จากการผสมระหว่าง Br_2 กับ methanol ในอัตราส่วน 0.5 ต่อ 100 โดยปริมาตร ซึ่งการกัดผิวหน้าแผ่นผลึกสารกึ่งตัวนำจะกระทำโดยการนำแผ่นผลึกแช่ในสารละลายที่เตรียมไว้นานประมาณ 1 นาที จากนั้นให้ทำความสะอาดผลึกสารกึ่งตัวนำ โดยวิธีล้างด้วยน้ำดีไอออไนด์ หลายๆ ครั้งจนสะอาด แล้วเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน การกัดผิวหน้าผลึกนี้จะต้องกระทำอย่างระมัดระวังเนื่องจากแผ่นผลึกบางมาก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

5.10 การศึกษาสมบัติเฉพาะของ CIGS

1.การศึกษาโครงผลึกโดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometry)

ผลึกสารกึ่งตัวนำ CIGS ที่ปลูกได้จะถูกบดเป็นผงแล้วอัดลงในเบ้า ตามหัวข้อการเตรียมผลึกเพื่อศึกษาสมบัติเฉพาะ จากนั้นนำเบ้าผลึกใส่ในเครื่อง X-ray diffractometry เมื่อส่งรังสีเอ็กซ์ (Cu-k_α) ที่มีความยาวคลื่นเท่ากับ 1.5405 อังสตรอม ไปยังผลึก รังสีเอ็กซ์จะตกกระทบอะตอมซึ่งจัดเรียงตัวอยู่บนระนาบของโครงสร้างผลึก อะตอมเหล่านี้จะทำให้รังสีเอ็กซ์กระเจิงออกมา โดยความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนออกมาจากระนาบต่างๆ ของผลึก CIGS จะถูกบันทึกลงเป็นกราฟที่แปรกับค่ามุมสะท้อน (2θ) และจากผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ได้จะนำไปคำนวณหาค่าคงที่โครงผลึก CIGS ต่อไป

จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เนื่องจากระนาบโครงผลึก เราสามารถอ่านค่ามุมแบรกก์ (θ) จากยอดของระนาบ (h,k,l) ต่างๆ ที่ปรากฏในแพทเทิร์นการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และค่าดัชนีมิลเลอร์ (h,k,l) หาได้จากการเทียบค่ากับแพทเทิร์นการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผลึกที่มีโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ ที่ทราบค่าแล้ว โดยจากบทที่ 2 หัวข้อการคำนวณหาค่าคงที่แลตทีซ จะได้สูตรการหาค่า a และ c ดังนี้

$$a=\sqrt{\frac{\sum_i\left(h_i^2+k_i^2\right)\sum_i\left(f_i^2\right)^2-\left(\sum_i\left(h_i^2+k_i^2\right)f_i^2\right)^2}{\sum_i\left(f_i^2\right)^2\sum_i\left(h_i^2+k_i^2\right)D_i-\sum_i\left(h_i^2+k_i^2\right)f_i^2\sum_i\left(f_i^2\right)D_i}} \qquad (5.1)$$

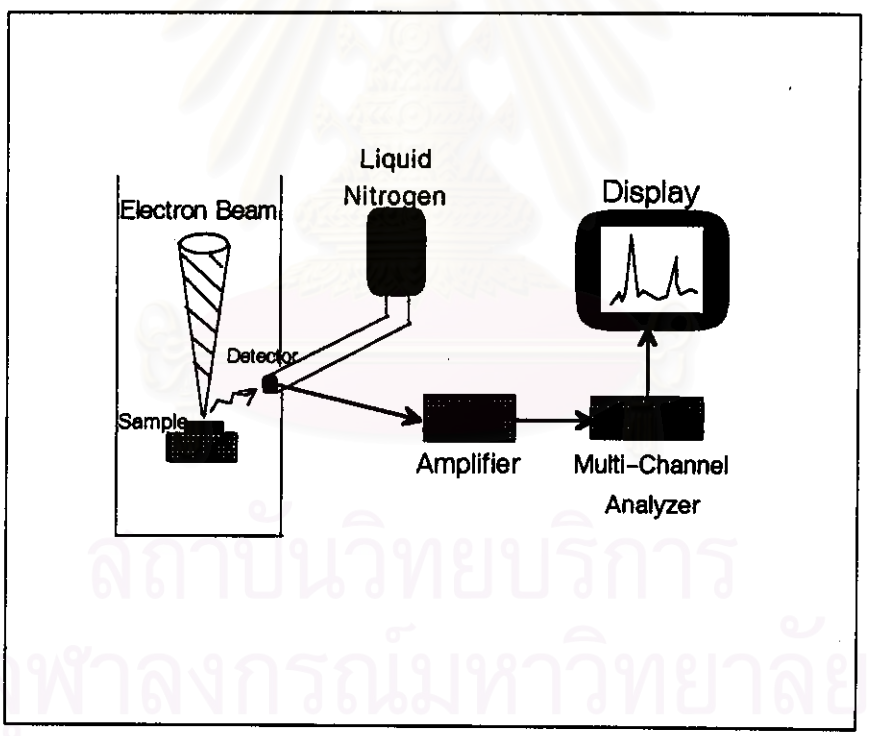
$$c=\sqrt{\frac{\sum_i\left(h_i^2+k_i^2\right)\sum_i\left(f_i^2\right)^2-\left(\sum_i\left(h_i^2+k_i^2\right)f_i^2\right)^2}{\sum_i\left(f_i^2\right)\sum_i\left(h_i^2+k_i^2\right)^2D_i-\sum_i\left(h_i^2+k_i^2\right)f_i^2\sum_i\left(h_i^2+k_i^2\right)D_i}} \qquad (5.2)$$

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

2. การศึกษาหาส่วนประกอบของ CIGS

การศึกษาวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณของธาตุที่เป็นส่วนประกอบของผลึก CIGS โดยนำตัวอย่างที่เตรียมไว้ติดกับฐานรอง แล้วนำไปใส่ในเครื่อง SEM ที่มีอุปกรณ์วัดรังสีเอ็กซ์เรียกว่า energy dispersive spectrometer (EDS) ซึ่งมีหัววัดรังสีเป็นผลึกกึ่งตัวนำ Si(Li) ซึ่งจะทำงานภายใต้อุณหภูมิต่ำ จึงต้องหล่อเย็นด้วยไนโตรเจนเหลว จากนั้นจะกระตุ้นผลึกตัวอย่างด้วยอิเล็กตรอน ตำแหน่งการกระตุ้นจะเป็นจุดเล็กๆ บนพื้นผิวผลึก CIGS เมื่อชิ้นสารถูกกระตุ้นจะให้รังสีเอ็กซ์ออกมา และรังสีที่ออกมานี้จะถูกบันทึกลงเป็นกราฟความสัมพันธ์ ระหว่างจำนวนรังสีที่จับได้กับพลังงาน ผลจากกราฟจะนำไปคำนวณหาปริมาณสารแต่ละชนิดต่อไป

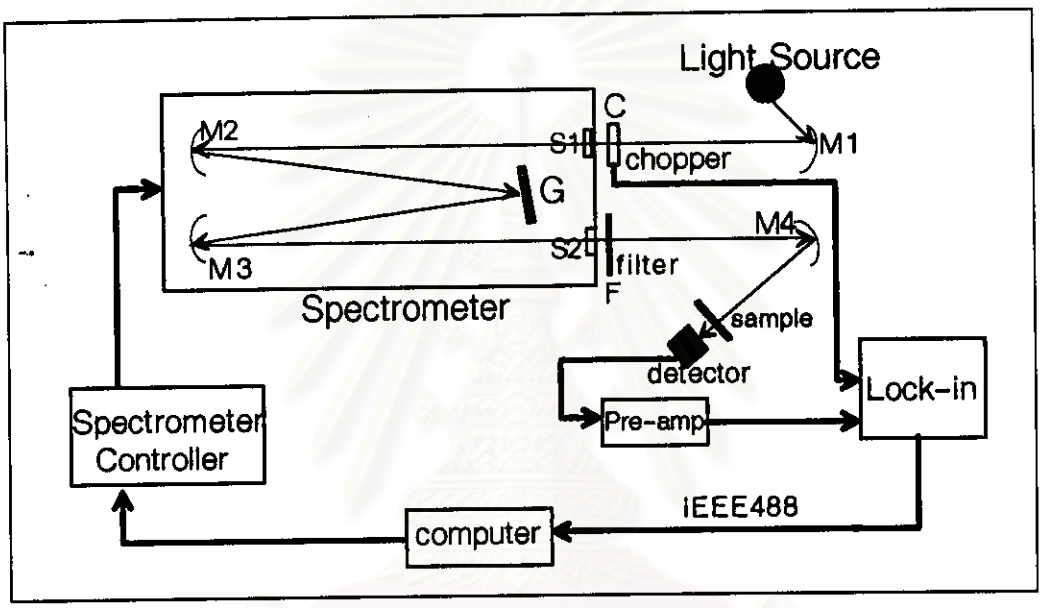
ตัวอย่างที่จะนำมาศึกษาจะต้องมีสภาพผิวเรียบ และนำไฟฟ้าได้ ถ้าผลึกที่จะนำมาวิเคราะห์หาปริมาณมีค่าความต้านทานสูงจะต้องทำการฉาบผิวด้วย carbon ก่อน



รูปที่ 5.17 ภาพแสดงโครงสร้างของระบบ EDS

3.การศึกษาสมบัติเชิงแสงของ CIGS

การวัดค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำคอปเปอร์อินเดียมแกลเลียมไดซีลีไนด์ ซึ่งจะทำให้ทราบถึงขนาดช่องว่างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ CIGS ที่เตรียมได้ โดยขอบการดูดกลืนพื้นฐานซึ่งเป็นพลังงานที่น้อยที่สุดของแสงที่จะสามารถทำให้อิเล็กตรอนมีการย้ายสถานะจากสูงสุดของแถบวาเลนซ์ไปยังจุดต่ำสุดของแถบนำ พลังงานค่านี้จะเท่ากับขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน โดยเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงจะเป็นดังนี้



รูปที่ 5.18 ภาพระบบเครื่องวัดสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง

แสงจากแหล่งกำเนิดแสงจะถูกสะท้อนโดยกระจกเว้า M1 ผ่านตัวตัดแสง (chopper) C ไปยังช่องแคบเดี่ยว (single slit) S1 แสงที่ออกจากช่องแคบเดี่ยวถูกสะท้อนต่อโดยกระจกเว้า M2 ไปยังเกรตติง (grating) G ภายในเครื่องกำเนิดแสงเอกรงค์ โดยเกรตติงจะแยกแสงออกเป็นความยาวคลื่นต่างๆ ตกกระทบลงบนกระจกเว้า M3 สะท้อนผ่านไปยังช่องแคบเดี่ยว S2 , แผ่นกรองแสง (filter) F , กระจกเว้า M4 แล้วผ่านไปยังชิ้นผลึก ซึ่งหัววัดแสง (detector) D จะคอยวัดแสงที่ผ่านแผ่นผลึก (sample) ออกมา สัญญาณที่ได้จากหัววัดแสงจะถูกขยายให้ได้สัญญาณโตขึ้นด้วยเครื่องขยายสัญญาณขั้นต้น (pre-amplifier) และส่งเข้าเครื่องลอคอินแอมปลิไฟเออร์ (lock-in amplifier) เครื่องลอค อินแอมปลิไฟเออร์ จะคัดเลือกแต่สัญญาณที่มีความถี่เดียวกันกับตัวตัดแสงเท่านั้น และขยายสัญญาณให้อยู่ในช่วง 0-1 V สัญญาณนี้จะถูกส่งผ่านระบบเชื่อมโยงให้แก่คอมพิวเตอร์ เพื่อเก็บรวบรวมข้อมูลและนำไปวิเคราะห์ต่อไป

ข้อมูลที่ได้จะนำมาคำนวณหาสัมประสิทธิ์การดูดกลืนได้ตามสมการต่อไปนี้

$$\alpha = -\frac{1}{d}\ln\left[\frac{-(1-R)^2 \pm \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2}}{2TR^2}\right] \qquad (5.3)$$

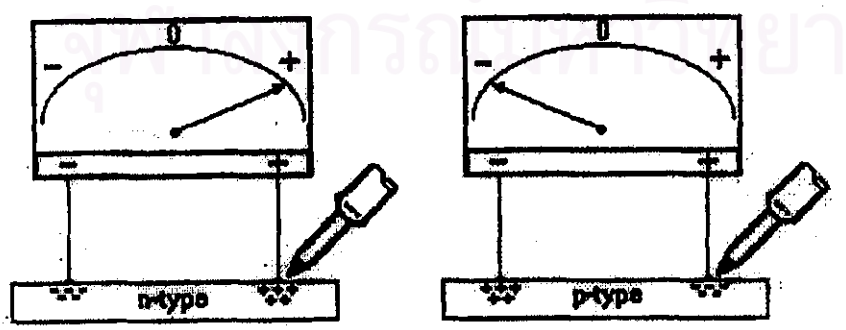
ผลึกกึ่งตัวนำ CIGS นี้มีการย้ายสถานะพลังงานแบบตรงชนิดยอมรับได้ โดยความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนที่บริเวณขอบเขตการดูดกลืนแสงพื้นฐานกับขนาดช่องว่างแถบพลังงานดังที่ได้กล่าวมาแล้วในบทที่ 3 เรื่องสมบัติเชิงแสงของสารกึ่งตัวนำคือสมการ

$$\alpha = \frac{A}{h\nu}\left(h\nu - Eg\right)^{1/2} \qquad (5.4)$$

4. การศึกษาสมบัติเชิงไฟฟ้าของ CIGS

4.1 การตรวจสอบชนิดการนำไฟฟ้าด้วยวิธีขั้วความร้อน (hot probe method)

การตรวจสอบชนิดการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำด้วยวิธีขั้วความร้อนนี้เป็นวิธีที่สะดวก และรวดเร็ว มีขั้นตอนในการปฏิบัติดังนี้คือ นำผลึกกึ่งตัวนำที่เป็นชิ้นผลึก หรือก้อนผลึกที่ต้องการจะตรวจสอบมาวางบนแผ่นโลหะเหล็กกล้าไร้สนิม ต่อขั้วลบของโวลต์มิเตอร์เข้ากับแผ่นโลหะ ส่วนขั้วบวกของโวลต์มิเตอร์ต่อเข้ากับชิ้นผลึก จากนั้นจี้หัวแร้งบัดกรีไปที่บริเวณเหนือชิ้นผลึกที่ต่อเข้ากับขั้วบวกของโวลต์มิเตอร์ ถ้าเข็มของโวลต์มิเตอร์ชี้ไปทางบวกแสดงว่า ชิ้นผลึกนั้นเป็นชนิดเอ็น เนื่องจากอิเล็กตรอนซึ่งเป็นพาหะข้างมากเมื่อได้รับพลังงานความร้อนจะแพร่กระจายมายังขั้วที่เย็นกว่าซึ่งเป็นขั้วลบของโวลต์มิเตอร์ทำให้เข็มของโวลต์มิเตอร์ชี้ไปทางบวก ถ้าชิ้นสารนั้นเป็นชนิดพี เข็มของโวลต์มิเตอร์จะชี้ไปทางลบ เนื่องจากโฮลซึ่งเป็นพาหะข้างมากเมื่อได้รับพลังงานความร้อนนจะแพร่กระจายมายังขั้วที่เย็น ซึ่งเป็นขั้วลบของโวลต์มิเตอร์ทำให้เข็มของโวลต์มิเตอร์ชี้ไปทางลบ ดังแสดงในรูป 5.19



รูปที่ 5.19 ภาพแสดงการตรวจสอบชนิดการนำไฟฟ้าด้วยขั้วความร้อน

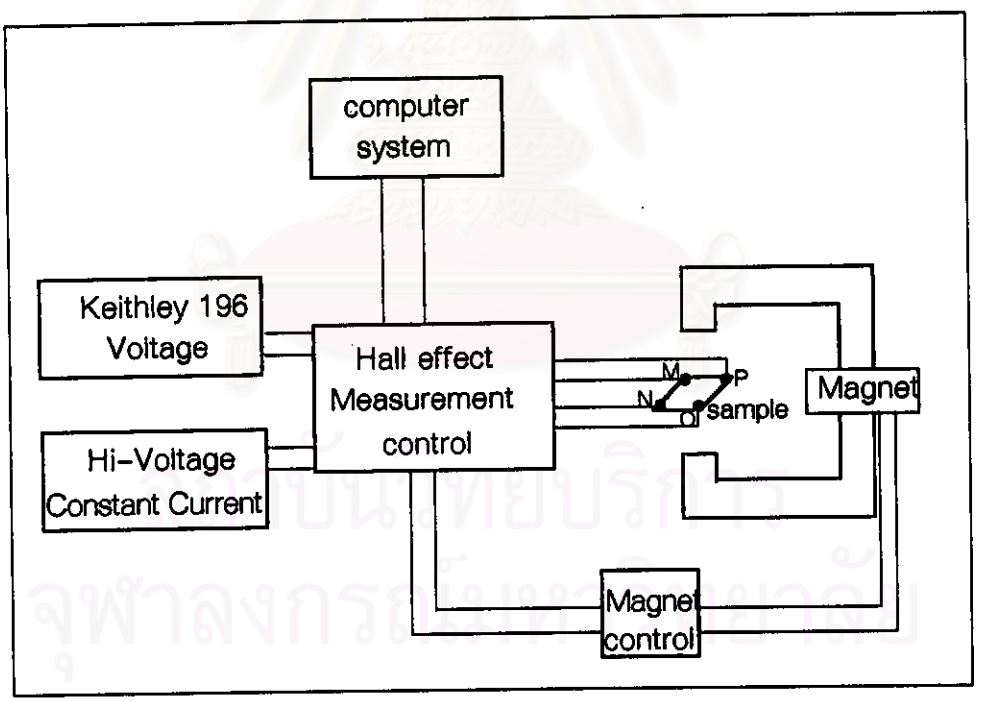
4.2 การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าวิธีแวนเดอเพาว์ และสภาพเคลื่อนที่ได้ด้วยระบบฮอลล์

โดยเครื่องมือที่ใช้ในการวัดหาสมบัติเชิงไฟฟ้าจากปรากฏการของฮอลล์นี้เป็นระบบฮอลล์ของนายสมฤทธิ์ [30] ซึ่งเป็นระบบวัดและเก็บข้อมูลที่ควบคุมด้วยคอมพิวเตอร์ โดยเมื่อผลึกที่เตรียมไว้สำหรับวัดสมบัติเชิงไฟฟ้าที่ทำขั้วทอง และติดที่ฐานรองเรียบร้อยแล้วมาใส่ในเครื่อง จากนั้นทำการจ่ายไฟให้กับตัวอย่างตามวิธีการของแวนเดอเพาว์ และระบบฮอลล์ ค่าที่วัดได้คือกระแสที่ให้กับตัวอย่าง และความต่างศักย์ที่ขั้วของตัวอย่างตามเงื่อนไขของวิธีการแบบแวนเดอเพาว์ซึ่งสูตรที่ใช้ในการหาสภาพต้านทานไฟฟ้า (ρ) คือ

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2}\frac{R_{MN,OP}+R_{NO,PM}}{2} f\left(\frac{R_{MN,OP}}{R_{NO,PM}}\right) \qquad (5.5)$$

เมื่อ $$\frac{Q-1}{Q+1} = \frac{f}{\ln 2}\cosh^{-1}\left[\frac{1}{2}\exp\left(\frac{\ln 2}{f}\right)\right]$$

$$Q = \frac{R_{MN,PO}}{R_{NO,PM}}$$



รูปที่ 5.20 ภาพระบบวัดปรากฏการณ์ของฮอลล์

ในการวัดสภาพเคลื่อนที่ได้ของฮอลล์ด้วยระบบฮอลล์สมการที่ใช้ในการคำนวณมีคือ

$$\mu_H = \frac{V_H t}{IBp} \qquad (5.6)$$