



รายงานการวิจัยของโครงการวิจัย
ปีงบประมาณ 2530
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ทบวงมหาวิทยาลัย
โครงการวิจัยลำดับที่ 3

1. ชื่อโครงการ การศึกษาและพัฒนาสารประกอบกึ่งตัวนำซัลโคไพไรต์ของทองแดงและเงิน สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์
The Study and Development of Copper and of Silver Chalcopyrite Semiconductors for Solar Cells
2. ประเภทของงานวิจัย การวิจัยพื้นฐานและการวิจัยประยุกต์
3. สาขาวิชาการที่ทำการวิจัย Applied Solid State Physics

คณะผู้ดำเนินการวิจัย

- 1) นายวิฑิต ศรีตระกูล (หัวหน้าโครงการ)
- 2) นายวิรุฬห์ สายคณิต
- 3) นายสมพงษ์ ฉัตรภรณ์
- 4) นายขจรยศ อยุ่ดี
- 5) นายถาวร เมธาศิริ
- 6) นางจงอร ธีรานนท์
- 7) นายวิโรจน์ ตันตราภรณ์

ธล
530.41
ก27
2530



กรมวัฒนธรรม
พิมพ์ที่กรุงเทพฯ

เลขที่
๐๒๗
๒๕๓๐
.....
พิมพ์ที่.....
วันที่..... ๑๕ ส.ค. ๒๕๓๗ พ.ศ.....

ผลึกสารกึ่งตัวนำคอปเปอร์อินเดียมไดเซเลไนด์

บทนำ

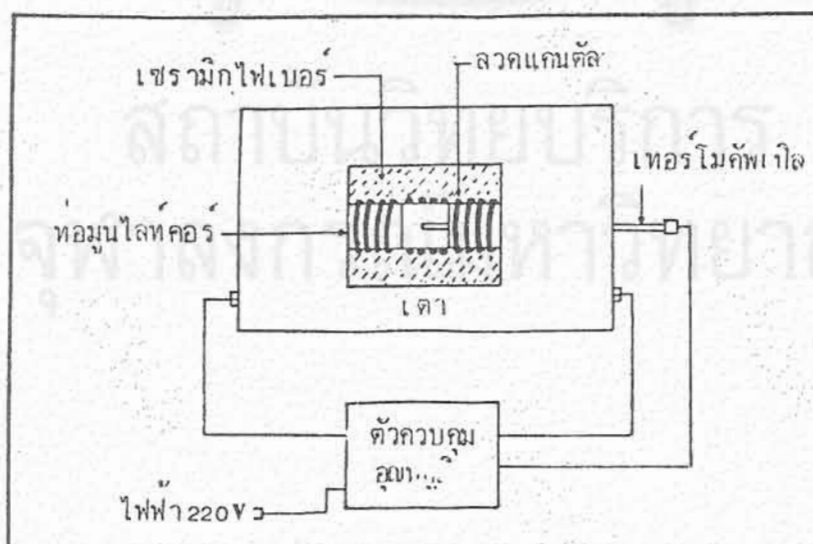
ผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมขึ้นเพื่อใช้ในการวิจัยครั้งนี้เราเตรียมแบบโคเรกชันนัลพริชชิง โดยเลือกใช้สองวิธีคือวิธีของบริดจ์แมน-สโตคบาร์เกอร์ และวิธีลดอุณหภูมิเตาในแนวเฉียง 45 องศา ดังนั้นขั้นแรกของงานวิจัยนี้คือสร้างระบบเตาเลื่อนเพื่อใช้ในการเตรียมสารตามวิธีของบริดจ์แมน-สโตคบาร์เกอร์ และสร้างระบบเตาในแนวเฉียง 45 องศา พร้อมทั้งวงจรไฟฟ้ากึ่งกลศาสตร์ที่ต่อพ่วงเข้ากับเครื่องควบคุมอุณหภูมิ เพื่อเพิ่มหรือลดอุณหภูมิโดยอัตโนมัติ นำผลึกกึ่งตัวนำที่เตรียมได้ไปศึกษาหาค่าคงที่ของโครงสร้างผลึกโดยอาศัยความรู้เกี่ยวกับการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และศึกษาขนาดของช่องว่างแถบพลังงานจากความรู้เกี่ยวกับการดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำ ต่อจากนั้นจะนำผลึกกึ่งตัวนำที่เตรียมได้นี้ไปตรวจสอบชนิดการนำไฟฟ้าและวัดสภาพต้านทานไฟฟ้า ในขั้นสุดท้ายจะเป็นการศึกษาสมบัติของรอยต่อแบบโฮมมิกระหว่างผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 กับโลหะผสมของอินเดียม (Indium alloys) เพื่อให้ใช้ได้กับความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่มีค่าสูง ๆ และในช่วงของอุณหภูมิที่ต่ำโดยที่รอยต่ออันนี้ไม่แสดงผลในการขัดขวางการไหลของกระแส สำหรับในตอนท้ายของแต่ละหัวข้อจะแสดงผลของการทดลองประกอบไว้ด้วย

การเตรียมผลึก

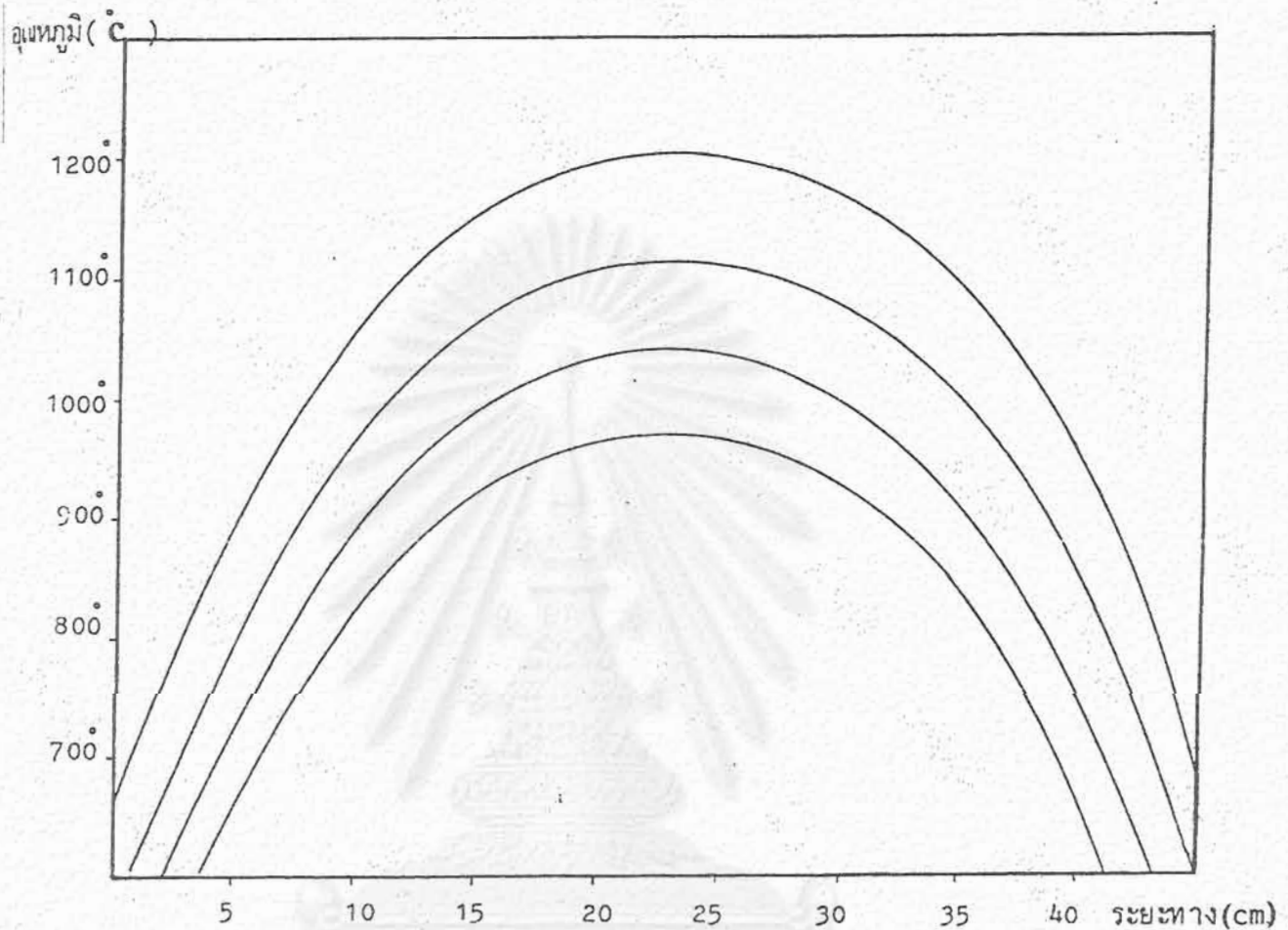
1. อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมผลึก

เตาที่ใช้ในการเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 เป็นเตาโซนเดี่ยว (Single zone furnace) ซึ่งสร้างขึ้นเองที่ภาควิชาฟิสิกส์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ประกอบไปด้วยท่อมูนไลท์คอร์ (moonlite core) ยาว 45 cm. พื้นด้านนอกของท่อด้วยลวดแคนทัล (Kantal wire) ที่มีความต้านทาน $0.42 \Omega/\text{cm}$. แต่ละรอบห่างกันสม่ำเสมอ เหลือปลายท่อที่ไม่ได้พันลวดไว้ด้านละประมาณ 5 cm. ใช้เข็มขัดชนิดทนความร้อนรัดปลายขดลวดทั้งสองข้างของท่อให้แน่น นำท่อที่พันด้วยลวดเรียบร้อยแล้วนี้ล้างน้ำให้สะอาดด้วยผงซักฟอก ปล่อยให้แห้งไว้ให้แห้ง แล้วจึงฉาบด้วยซิเมนต์ทนความร้อน ซิเมนต์นี้ทำหน้าที่เป็นฉนวนป้องกันไม่ให้เกิดการลัดวงจรอันเนื่องมาจากลวดแตะกันในขณะที่ลวดร้อนขึ้นและขยายตัวเมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลผ่าน ในการฉาบซิเมนต์ครั้งแรกนั้น ต้องฉาบบาง ๆ ก่อนเพื่อให้ซิเมนต์แทรกตัวอยู่ระหว่างเส้นลวด ในขณะที่ฉาบต้องระวังอย่าให้มีฟองอากาศเกิดขึ้น ทิ้งไว้ให้แห้ง แล้วฉาบซิเมนต์บาง ๆ ทับอีกครั้ง ทิ้งไว้ประมาณหนึ่งวันเพื่อให้ซิเมนต์แห้งดียิ่งขึ้น แล้วทดสอบโดยการปล่อยกระแสไฟฟ้าค่าไม่สูงนักประมาณ 2 A ทิ้งไว้ประมาณครึ่งวัน ตรวจสอบดูว่าเกิดรอยร้าวของซิเมนต์ที่ฉาบไว้หรือไม่ ถ้าเกิดรอยร้าวแสดงว่าฉาบซิเมนต์บางเกินไป จะต้องฉาบทับอีกครั้งหนึ่ง ทิ้งไว้จนแห้งจึงนำลงบรรจุในกล่องอลูมิเนียมขนาด $45 \times 30 \times 30 \text{ cm}^3$ โดยมีเซรามิกไฟเบอร์ (Ceramic fiber) เป็น

ฉนวนความร้อนบรรจุในช่องว่างระหว่างท่อที่ผนังกล่องอลูมิเนียมอัดจนแน่น ด้านหัวและท้ายของกล่องอลูมิเนียมจะใส่แผ่นแอสเบสทอส (Asbestos) ที่เจาะรูตรงกลางขนาดให้พอดีที่ปลายท่อจะไหลออกมาได้ เจาะรูเล็ก ๆ บนแผ่นแอสเบสทอสเพื่อสอดปลายลวดแคตดลซึ่งร้อยด้วยลูปปิดทนความร้อนออกมาจากข้างในเตาเพื่อทำเป็นขั้วไฟฟ้าและต่อขั้วไฟฟ้าทั้งสองข้างเข้ากับระบบไฟฟ้า 220 v โดยในวงจรมีระบบควบคุมและตั้งอุณหภูมิโดยอาศัยแวริแอค (Variac) เพื่อเปลี่ยนความต่างศักย์ที่ตกคร่อมขดลวดในเตาได้ตามต้องการ ตัวควบคุมอุณหภูมิจะจ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับขดลวดเพื่อรักษาอุณหภูมิภายในเตาให้คงที่ตามที่ได้ตั้งไว้ อ่านค่าอุณหภูมิของเตาผ่านทางเทอร์โมคัพเบิลชนิดแพลทตินัม-แพลทตินัม+10% โรเดียม (Platinum-Platinum 10 % Rhodium) ที่ต่อเข้ากับตัวควบคุมอุณหภูมิโดยสอดเทอร์โมคัพเบิลเข้าไปตามแนวยาวของท่อให้ปลายอยู่ที่ตำแหน่งกึ่งกลางของความยาวท่อ



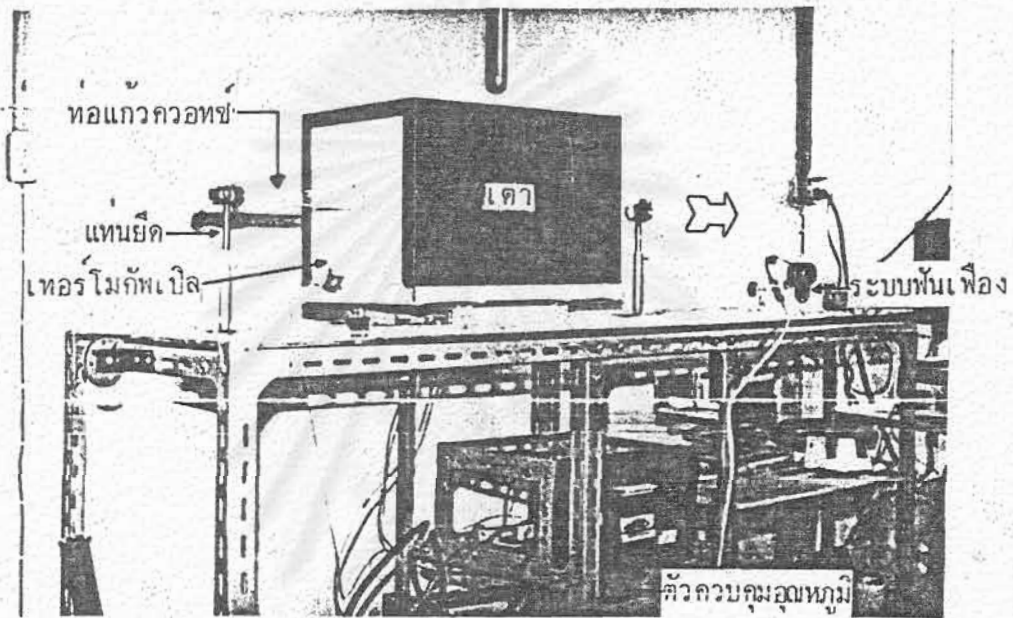
รูปที่ 1 เตาหลอมโซนเดียมพร้อมทั้งตัวควบคุมอุณหภูมิ



รูปที่ 2 แสดงโปรไฟล์ของอุณหภูมิภายในเตาโดยตั้งอุณหภูมิกลางเตาให้เป็น 1200°C , 1100°C , 1050°C , 980°C ตามลำดับ

1.1 ส่วนประกอบของระบบเตาเลื่อน

วางเตาหลอมโซนเดี่ยวที่ประกอบเรียงร้อยลงบนฐานติดตั้งสองคู่ซึ่งสามารถเลื่อนไป บนรางคู่ขนานยาว 1.4 m. ที่อยู่บนโต๊ะสูง 0.8 m. เพื่อความสะดวกในการปฏิบัติงาน ดังรูปที่ 3 ผูกมัดโดยระหว่างฐานเตาเข้ากับเพลลาซึ่งมีเส้นผ่าศูนย์กลาง 2.6 cm. ต่อแกนเพลลาเข้ากับระบบฟันเฟืองซึ่งใช้หดรอบของมอเตอร์รอบข้างด้านท้ายเตาผูกมัดถ่วงน้ำหนักไว้ด้วยเพื่อให้เตาเลื่อนไปอย่างสม่ำเสมอโดยไม่สะดุดด้วยอัตราเร็ว 0.7 mm./hr. นอกจากนั้นยังมีท่อแก้วควอทซ์ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 2.8 cm. ยาว 1 m. สอดเข้าไปในท่อมุนีไลท์คอร์ และมีแท่นยึดปลายติดเข็มขัดรัดปลายทั้งสองข้างของท่อแก้วควอทซ์ไว้ แท่นยึดนี้สามารถปรับระดับสูงต่ำได้เพื่อให้ท่อแก้วควอทซ์นี้ไม่สัมผัสกับท่อมุนีไลท์คอร์ขณะที่เตาเลื่อนไป

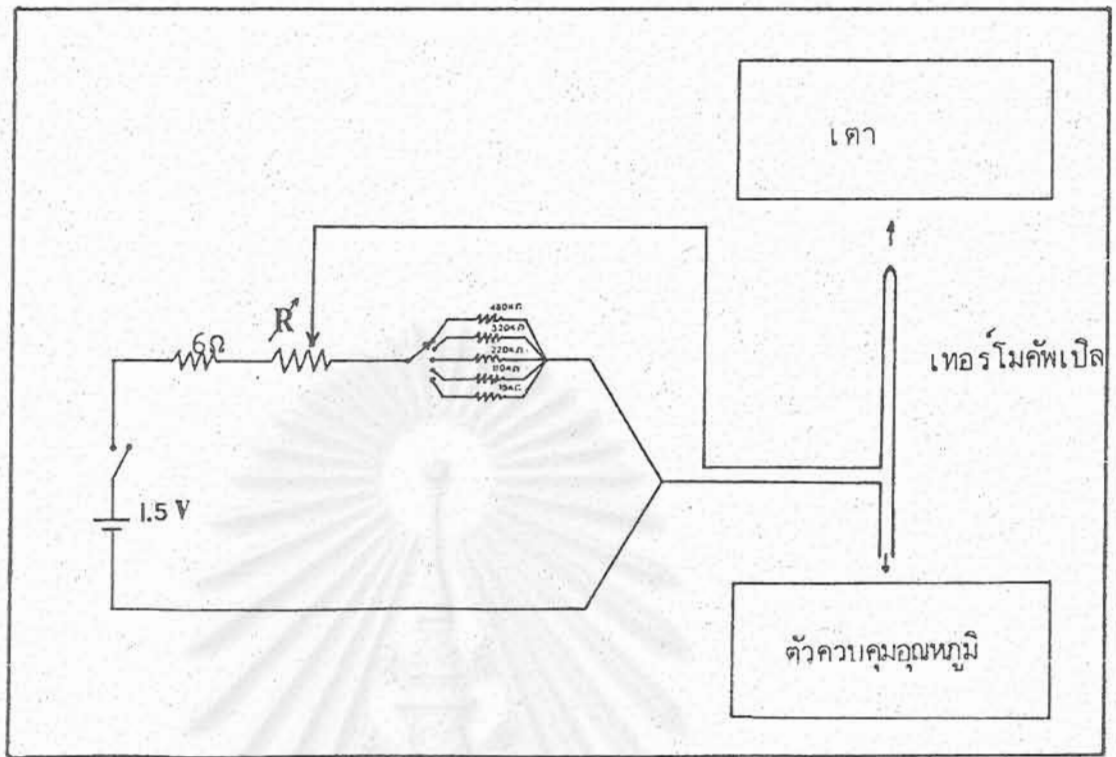


รูปที่ 3 แสดงระบบเตาเลื่อนเพื่อเตรียมสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ตามวิธีของ บริดจ์แมน-สโตคบาร์เกอร์ (หัวลูกศรแสดงทิศทางการเลื่อนไปของเตา)

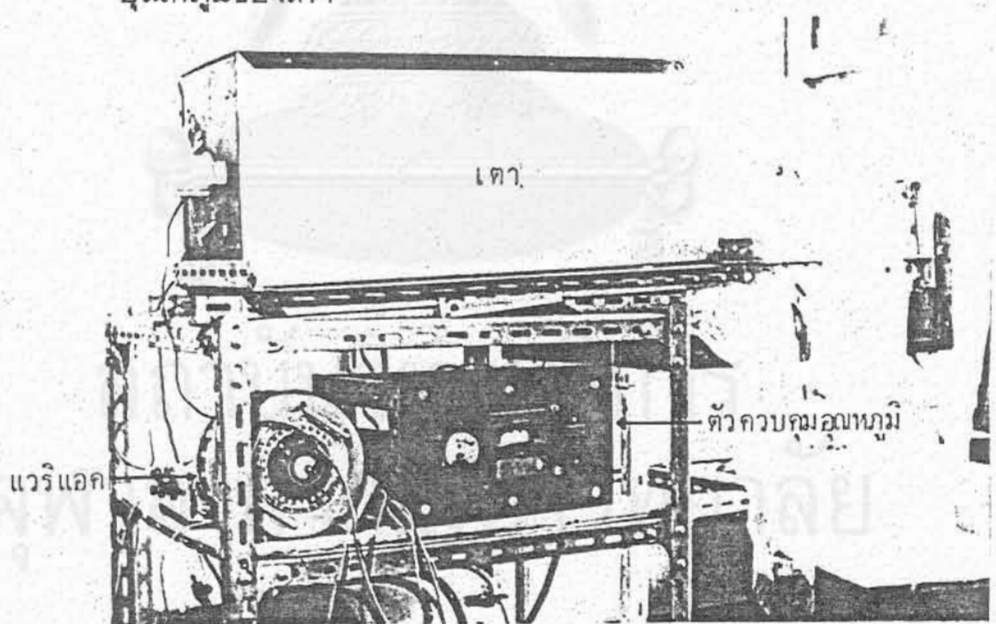
1.2 ส่วนประกอบของระบบเตาในแนวเฉียง 45 องศา

ให้เตาหลอมโซนเดียวที่มีขนาด $75 \times 30 \times 30 \text{ cm}^3$ วางอยู่บนแท่นที่สามารถปรับมุมให้เตาเฉียง 45 องศาได้อย่างสะดวก รวมทั้งมีอุปกรณ์สำหรับยึดให้หลอดแกวควอทซ์ที่บรรจุสารอยู่ภายในเตาได้ ทั้งยังสามารถเลื่อนไปที่ตำแหน่งต่าง ๆ ของเตาได้ตามต้องการ ส่วนที่สำคัญคือวงจรไฟฟ้ากึ่งกลศาสตร์ที่ต่อพ่วงเข้ากับตัวควบคุมอุณหภูมิเพื่อเพิ่มหรือลดอุณหภูมิให้แก่เตาโดยอัตโนมัติ

การเปลี่ยนค่าความต้านทาน R ด้วยการขับเคลื่อนของมอเตอร์รอบซ้ำ วงจรไฟฟ้า จะป้องกันความต่างศักย์ให้กับเทอร์โมคัปเปิลชนิดแพลทตินัม - แพลทตินัมกับโรเดียม 10 % อย่างซ้ำ ๆ เครื่องควบคุมอุณหภูมิจะปล่อยกระแสเพื่อรักษาอุณหภูมิให้คงที่ตามค่าที่อ่านได้ จากความต่างศักย์ที่เทอร์โมคัปเปิล และจะเป็นผลทำให้อุณหภูมิของเตาลดลงประมาณ 20 องศาต่อวัน



รูปที่ 4 แสดงวงจรไฟฟ้ากึ่งกลศาสตร์เพื่อควบคุมอัตราการลดอุณหภูมิของเตา



รูปที่ 5 แสดงระบบเตาในแนวเฉียง 45 องศา ขณะกำลังหลอมสารที่อุณหภูมิ 1150 °C (ขณะยังไม่ยกเตาให้อยู่ในแนวเฉียง 45 องศา)

2. การเตรียมหลอดแก้วควอทซ์เพื่อบรรจุสาร

ก่อนอื่นจะต้องจัดหาหลอดแก้วควอทซ์ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางด้านใน 10 cm. ความยาวประมาณ 20 cm. ทำความสะอาดขั้นต้นด้วยการล้างด้วยอะซิโตน (acetone) และเมทานอล (methanol) ตามลำดับ แล้วล้างด้วยน้ำกลั่นหลาย ๆ ครั้งจนแน่ใจว่าสะอาดเพียงพอจึงนำเข้าตู้อบให้แห้ง แล้วจึงนำไปปิดผนึกปลายหลอดด้านหนึ่งให้เป็นมุมกรวยมีค่าประมาณ 30 องศาด้วยเครื่องเชื่อมก๊าซออกซิเจน-อะเซทิลีน ซึ่งสามารถให้ความร้อนได้สูงกว่า 1300 °C จากนั้นก็ทำคอขวดให้ห่างจากด้านปลายปิดประมาณ 8 cm. เพื่อให้ง่ายต่อการหลอมปิดหลอด (seal) เนื้อแก้วควอทซ์ตรงคอขวดควรจะหนาพอสมควร เพื่อหลีกเลี่ยงการร้าวของหลอดในขณะที่กำลังหลอมปิดทั้งยังทำให้หลอดมีความแข็งแรงทนต่อบรรยากาศของก๊าซในขณะที่หลอมสารตัวอย่าง

2.1 การทำความสะอาดหลอดแก้วควอทซ์ก่อนบรรจุสาร

หลอดแก้วควอทซ์ที่จะนำไปบรรจุสารจะต้องมีความสะอาดเพียงพอเพื่อขจัดสิ่งเจือปนเบื้องต้นที่อาจจะเกิดขึ้นในสารกึ่งตัวนำที่เตรียมได้ นอกจากนี้ถ้าหลอดแก้วควอทซ์ไม่สะอาด สารกึ่งตัวนำที่เตรียมได้จะติดกับผนังหลอดอันจะทำให้สารกึ่งตัวนำแตกเป็นชิ้นเล็ก ๆ ขณะที่หุบลอด ยากต่อการที่จะนำไปตัดเป็นชิ้นบาง ๆ ที่มีขนาดใหญ่พอที่จะนำไปศึกษาในขั้นต่อไปได้ การทำความสะอาดหลอดแก้วควอทซ์มีหลายวิธี แต่เราจะเลือกใช้วิธีที่เหมาะสมตามขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. ล้างหลอดแก้วควอทซ์ที่จัดเตรียมไว้ด้วยน้ำกลั่นเพื่อขจัดฝุ่นละอองสิ่งสกปรกออกให้หมด
2. ใส่อะซิโตนลงไปจนเกือบเต็มหลอด แล้วแช่ทิ้งไว้ประมาณ 5 นาที รินออกเล็กน้อย เชยหลอดสักครู่จึงค่อย ๆ รินเอาอะซิโตนออกอีกเล็กน้อย แล้วเติมเมทานอลเข้าไปแทนที่จนมีปริมาตรเท่าเดิม เชยหลอด แล้วรินเอาอะซิโตนที่เจือจางลงออกเล็กน้อย แล้วเติมเมทานอลเข้าไปแทนที่ กระทำซ้ำแบบเดิมประมาณ 10 ครั้ง จะทำให้อะซิโตนเจือจางลงเรื่อย ๆ แล้วจึงรินออกทิ้ง
3. เติมอะควา-รีเจีย (Aqua-Regia) เจือจางเข้าไปจนเต็มหลอดทิ้งไว้ประมาณ 1 วัน (Aqua-Regia ประกอบด้วย $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ ด้วยอัตราส่วน 3:1 โดยปริมาตร) รินออกเล็กน้อยแล้วเชยหลอดสักครู่ จึงค่อย ๆ รินออก เติมน้ำกลั่นเข้าไปแทนที่จนมีปริมาตรเท่าเดิม กระทำซ้ำแบบเดิมประมาณ 10 ครั้ง แล้วจึงรินออกทิ้ง
4. ใส่สารละลายกรดเจือจางของ $\text{HF}+\text{HNO}_3$ (อัตราส่วน 1:1 โดยปริมาตร) ลงไปจนเต็มหลอด ทิ้งไว้ประมาณ 5 นาที กระทำในลักษณะคล้ายกับข้อ 2 และ 3 แล้วล้างด้วยน้ำดีไอออนไนซ์ (deionized water) อีกหลาย ๆ ครั้งจนแน่ใจว่าไม่มีกรดหลงเหลืออยู่ ซึ่งสามารถทดสอบได้ด้วยกระดาษทดสอบ pH

5. เป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน อาจจะใช้เครื่องเป่าลมช่วยเพื่อให้แห้งเร็วขึ้นก็ได้ หรืออาจจะนำไปอบให้แห้งด้วยเตาอบอุณหภูมิประมาณ 70 C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
6. หุ้มหลอดด้วยฟอยล์ (foil) เพื่อป้องกันฝุ่นละอองก่อนที่จะบรรจุธาตุลงไป
ข้อควรระวังคือสารละลายเคมีที่ใช้ในการล้างหลอดนี้เป็นอันตราย ผู้ใช้ต้องสวมถุงมือ สวมหน้ากากป้องกันไอพิษและอากาศควรถ่ายเทได้สะดวก สถานที่ที่เหมาะสมคือในตู้ดูดควัน (fume hood)

3. การชั่งและบรรจุธาตุลงในหลอดแก้วควอทซ์

นำธาตุ Cu, In, Se ที่มีความบริสุทธิ์สูงมาซึ่งให้น้ำหนักตามที่ได้คำนวณเอาไว้ ด้วยเครื่องชั่งไฟฟ้าที่อ่านค่าได้ละเอียดถึงทศนิยม 4 ตำแหน่งของกรัม ควรบรรจุซีลีเนียมลงไปในหลอดก่อนแล้วจึงตามด้วยอินเดียมและทองแดงตามลำดับ เพื่อให้ซีลีเนียมและอินเดียมอยู่ห่างจากคอหลอด เพราะซีลีเนียมจุดเดือดต่ำจะระเหยได้ง่ายเมื่อได้รับความร้อนขณะหลอมปิดคอหลอดด้วยไฟจากเครื่องเชื่อมก๊าซออกซิเจน-อะเซทิลีน รายละเอียดและสมบัติของธาตุที่จัดหามาเพื่อเตรียมผลึกสารกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$ จำนวน 15 กรัมแสดงอยู่ใน ตารางที่ 1

ธาตุ (%)	ความบริสุทธิ์	น้ำหนักอะตอม	น้ำหนักธาตุ (gm)	จุดหลอมเหลว (°C)	จุดเดือด (°C)	ลักษณะ
Cu	99.999	63.546	7.0440	1083	2567	เป็นก้อนโลหะแข็งเหนียวเป็นมันวาว
In	99.999	114.82	2.8345	156.4	2050	โลหะอ่อนเป็นก้อนสีbronze
Se	99.999	78.96	5.1215	217	688	เป็นก้อนเล็ก ๆ สีน้ำตาลดำ

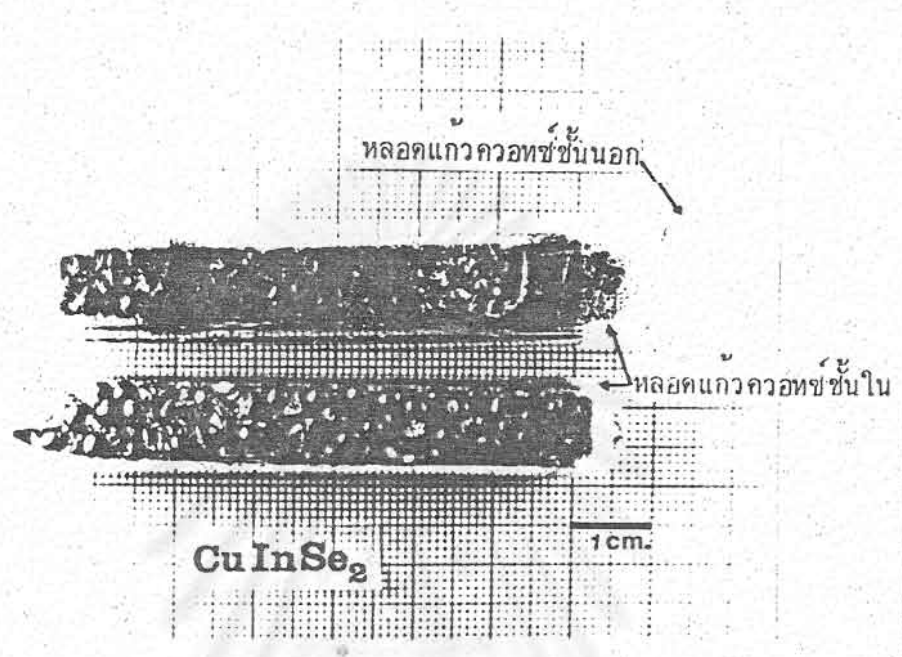
ตารางที่ 1 แสดงน้ำหนักของธาตุต่าง ๆ ที่คำนวณได้ และพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับการหลอมสาร $CuInSe_2$

3.1 การหลอมปิดแก้วควอทซ์

นำแก้วควอทซ์ที่บรรจุธาตุเรียบร้อยแล้วบริเวณด้านนอกของปากหลอดทำด้วยกริสที่ใช้กับระบบสุญญากาศ (vacuum grease) แล้วเสียบเข้ากับท่อของเครื่องโรตารี-ดิฟฟิวชันปั๊ม (rotary-diffusion pump) เพื่อดูดอากาศภายในหลอดออกให้มากที่สุดเพื่อป้องกันไม่ให้อาตุแต่ละตัวหรือสารที่เตรียมได้ทำปฏิกิริยากับอากาศภายในหลอดขณะที่กำลังหลอมที่อุณหภูมิสูงและยังช่วยป้องกันหลอดระเบิดขึ้นเนื่องมาจากความดันไอที่มากเกินไปขณะที่กำลังหลอมอีกด้วย เครื่องปั๊มนี้สามารถทำให้ความดันภายในหลอดต่ำลงถึง 3×10^{-6} torr (1 torr เท่ากับ 1 mm. ของปรอท) ซึ่งอ่านได้จากไอออไนเซชันเกจ (ionization gauge) เมื่อได้ความดันตามขนาดที่ต้องการควรทิ้งไว้อย่างน้อย 1 ชั่วโมงเพื่อให้ก๊าซที่ถูกดูดซับไว้ที่ผิว (adsorbed) ของธาตุถูกดูดออกให้เหลือน้อยที่สุด แล้วจึงหลอมปิดคอคอดโดยใช้ไฟจากเครื่องเชื่อมก๊าซออกซิเจน-อะเซทิลีนลนรอบ ๆ คอคอด ให้เนื้อแก้วควอทซ์ละลายอย่างช้า ๆ จนติดเป็นเนื้อเดียวกัน ต้องระมัดระวังไม่ให้หลอดร้าวถ้าร้าวจะสังเกตเห็นรูรั่วได้และความดันภายในหลอดที่อ่านได้จากไอออไนเซชันเกจจะเพิ่มขึ้นซึ่งจะต้องนำธาตุออกไปบรรจุในหลอดใหม่ แล้วดำเนินการตามขั้นตอนที่กล่าวมา หลอมแก้วควอทซ์ที่บรรจุธาตุเรียบร้อยแล้วนี้อาจจะแตกร้าวได้ง่ายขณะที่กำลังหลอมอยู่ในเตาที่อุณหภูมิสูง หรือขณะที่กำลังลดอุณหภูมิให้ต่ำลงเพื่อป้องกันไม่ให้อากาศภายนอกเข้าไปทำปฏิกิริยากับสารที่เตรียมได้ในหลอดขณะที่แตกร้าว เราจะนำหลอดนี้ไปบรรจุในหลอดแก้วควอทซ์ที่ใหญ่กว่าซึ่งได้ล้างให้สะอาดและหลอมปิดปลายด้านหนึ่งเรียบร้อยแล้ว จากนั้นนำไปลงไฟเพื่อทำคอคอดด้วยไฟจากเครื่องเชื่อมก๊าซออกซิเจน - อะเซทิลีน แล้วดูดอากาศออกด้วยเครื่องโรตารี-ดิฟฟิวชันปั๊มจนความดันภายในหลอดต่ำลงถึง 5×10^{-5} torr จึงทำการหลอมปิดคอคอด ดังนั้นเราจะได้หลอดแก้วควอทซ์สองชั้น โดยหลอดชั้นในมีธาตุบรรจุอยู่ พร้อมทั้งจะนำเอาไปใส่ในเตาหลอม เพื่อเตรียมผลิตภัณฑ์กึ่งตัวนำ CuInSe_2 ด้วยวิธีการดังที่จะกล่าวในหัวข้อถัดไป

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 6 แสดงหลอดแก้วควอทซ์ที่บรรจุธาตุ Cu, In และ Se เรียบร้อยแล้ว

4. ขั้นตอนและรายละเอียดในการเตรียมผลึก

4.1 การเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$ ด้วยวิธีของบริดจ์แมนสโตคบาร์เกอร์

เมื่อระบบการเลื่อนเตาและหลอดแก้วควอทซ์สองชั้นที่มีธาตุบรรจุอยู่ภายในพร้อมแล้ว ก็นำเข้าไปวางไว้ในเตาโดยสอดเข้าไปในท่อแก้วควอทซ์อันใหญ่ โดยให้ปลายของหลอดแก้วควอทซ์ชั้นในที่บรรจุสารอยู่ระหว่างตำแหน่งที่ 15-23 cm. ภายในเตา ดังรูปที่ 2 เพิ่มอุณหภูมิให้กับเตาโดยการตั้งอุณหภูมิที่เครื่องควบคุมอุณหภูมิให้เพิ่มขึ้น $50^{\circ}C$ ทุก ๆ ชั่วโมงจนกระทั่งถึง $1150^{\circ}C$ Cu, In, Se ในหลอดแก้วควอทซ์จะหลอมเป็นเนื้อเดียวกัน ทิ้งไว้อย่างน้อย 24 ชั่วโมง พร้อมกันนี้ต้องหมุนท่อแก้วควอทซ์เป็นระยะ ๆ ห่างกัน 4-5 ชั่วโมง เพื่อให้ Cu, In, Se ในหลอดแก้วควอทซ์หลอมเป็นเนื้อเดียวกันได้ดียิ่งขึ้น เพราะขณะที่หมุนท่อแก้วควอทซ์อันใหญ่ไป หลอดแก้วควอทซ์ที่บรรจุธาตุซึ่งอยู่ในท่อแก้วควอทซ์จะกลิ้งตามไปด้วย หมุนท่อแก้วควอทซ์ไปในทิศทางเข็มนาฬิกาและตามเข็มนาฬิกาสลับกันไป เพื่อไม่ให้

หลุดแก้วควอทซ์สองชั้นนั้นเลื่อนไปจากตำแหน่งเดิม ข้อสำคัญคือที่ปลายท่อแก้วควอทซ์และช่องว่างที่ปลายท่อมูนิโคอร์ทั้งสองข้างจะต้องอุดด้วยฉนวนความร้อนเพื่อป้องกันไม่ให้อากาศข้างนอกซึ่งเย็นกว่าไหลผ่านเข้าไปในเตา อันจะเป็นเหตุให้อุณหภูมิของเตาไม่คงที่เมื่อหลอมธาตุ Cu, In, Se ที่อุณหภูมิ 1150 °C เป็นเวลานานพอสมควร แล้วจึงผลักตัวเตาให้เลื่อนไปข้างนอกอีก 8 cm. เพื่อให้หลุดแก้วควอทซ์ไปอยู่ที่ระหว่างตำแหน่ง 23-31 cm. ภายในเตา จะเห็นได้ชัดว่า Cu, In, Se ยังหลอมเหลวอยู่ (สารประกอบ $CuInSe_2$ จะเปลี่ยนจากของเหลวเป็นของแข็งที่อุณหภูมิ 986 °C) เพื่อเป็นการประหยัดเวลาในการปฏิบัติงาน หลังจากนั้นจึงเลื่อนเตาด้วยระบบพื้นเฟืองที่ขับเคลื่อนด้วยมอเตอร์รอบช้า ทำให้อัตราเร็วของเตาเป็น 0.7 mm./hr. สารประกอบ $CuInSe_2$ ที่หลอมเหลวจะค่อย ๆ ผ่านเกรเดียนท์ของอุณหภูมิเตาซึ่งมีค่าประมาณ 20 °C/cm. ทำให้เย็นลงอย่างช้า ๆ จนแข็งตัวจากปลายด้านหนึ่งไปยังอีกด้านหนึ่งด้วยอัตราเร็วประมาณเท่ากับอัตราเร็วของเตา ความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างปลายหลุดแก้วควอทซ์ที่บรรจุสารทั้งสองด้านมีค่ามากและจะยิ่งมีค่ามากขึ้นเมื่อเข้าไปใกล้ปลายท่อมูนิโคอร์ ความแตกต่างของอุณหภูมิดังกล่าวนี้อาจเป็นเหตุหนึ่งที่ทำให้หลุดแก้วควอทซ์ที่บรรจุสารแตกร้าวได้ ดังนั้นเราจะไม่ให้หลุดไหลพ้นเตาออกไป เมื่อเตาเลื่อนไปประมาณ 8 วัน หลุดแก้วควอทซ์ที่บรรจุสารประกอบ $CuInSe_2$ จะไปอยู่ที่ตำแหน่งระหว่าง 35-42.5 cm. ของเตา (โดยดูได้จากเครื่องหมายที่ทำไว้บนท่อ แก้วควอทซ์) ขณะนี้อุณหภูมิของปลายหลุดทั้งสองด้านต่างกันประมาณ 250 °C แล้วจึงลดอุณหภูมิของเตาลงด้วยอัตราเร็ว 100 °C/hr. ใช้เวลาในการลดอุณหภูมิ 4 ชั่วโมง แล้วจึงหยุดจ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับเตาทิ้งไว้ประมาณ 1 วัน จึงนำหลุด แก้วควอทซ์ออกมาตัดด้วยเครื่องตัดแก้วควอทซ์เพื่อเอาหลุดชั้นนอกออก แล้วจึงใช้คีมเหล็กบีบหลุดชั้นในให้แตกเพื่อนำเอาสารกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$ ที่เตรียมได้ไปศึกษา

ในขั้นต่อไป ข้อสังเกตถ้าหลุดแก้วควอทซ์สะอาดเพียงพอสารกึ่งตัวนำที่เตรียมได้จะเป็นแท่งไม่ติดกับผิวแก้วควอทซ์ สามารถเลื่อนไปมาภายในหลุดได้ ใช้เวลาในการเตรียมสารกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$ แต่ละครั้งประมาณ 20 วัน

4.2 การเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$ ด้วยวิธีลดอุณหภูมิเตาในแนวเฉียง 45 องศา

นำเอาหลุดแก้วควอทซ์สองชั้นที่บรรจุสารไว้ภายในเรียบร้อยแล้ว พันด้วยลวดแคนดัลให้เป็นเกลียวรอบ ๆ หลุดและยึดระหว่างเกลียวด้วยลวดหึงสะเตนเพื่อไม่ให้แต่ละเกลียวยึดออกจากกันในขณะที่กำลังหลอมในเตาที่อุณหภูมิสูงและตั้งเฉียง 45 องศา ถ้าแต่ละเกลียวยึดออกจากกันเนื่องจากลวดขยายตัวอาจจะทำให้หลุดแก้วควอทซ์หลุดออกมานอกเตาได้ ดังนั้นต้องพิถีพิถันในการพันลวดแคลดัลมากพร้อมทั้งโยงเป็นสายยาวเพื่อไปผูกติดไว้กับอุปกรณ์สำหรับยึดให้หลุดแก้วควอทซ์แขวนอยู่ในเตาได้ โดยให้หลุดแก้วควอทซ์อยู่กลางเตา อุดปลายท่อมูนิโคอร์ทั้งสองด้านด้วยอิฐทนไฟเพื่อไม่ให้อากาศภายนอกเตาซึ่งเย็นกว่าไหลผ่านเข้าไปใน

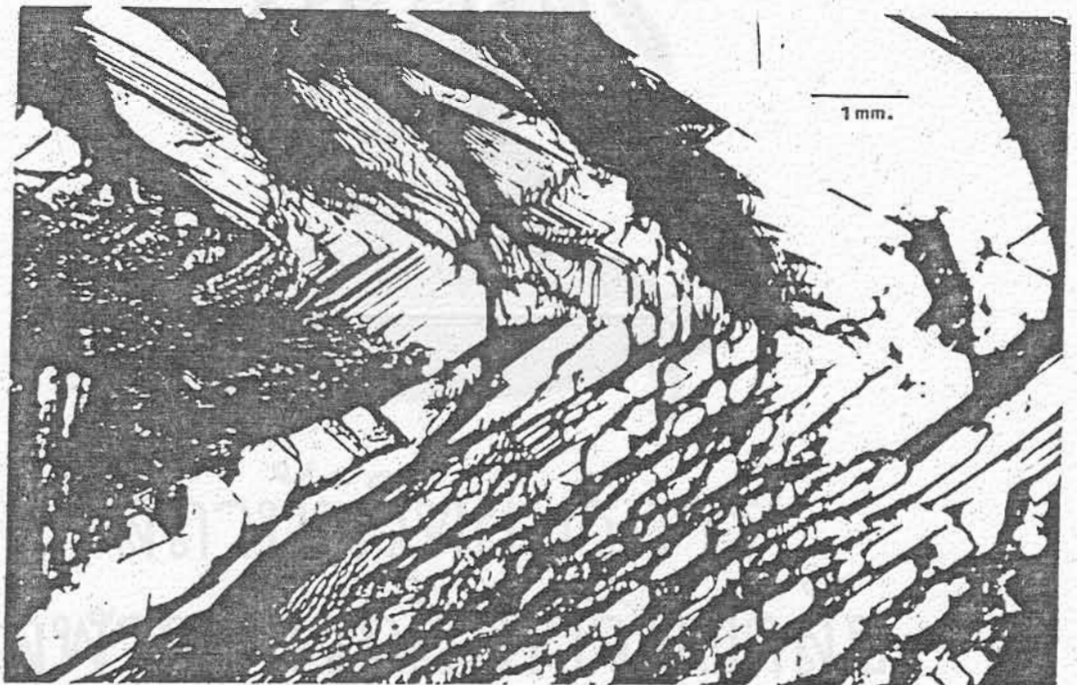
เตาและป้องกันไม่ให้หลุดแกว้ควอทซ์หลุดออกมานอกเตาในกรณีที่หลุด หลุดออกมาจากหลอดแค่นต์ที่พื้นเป็นเกลียวอยู่ เมื่อเริ่มทำการทดลองจะวางเตาให้ นอน หลังจากนั้นจะค่อย ๆ เพิ่มอุณหภูมิให้กับเตาอย่างช้า ๆ โดยตั้งอุณหภูมิ ให้เพิ่มขึ้น 50°C ทุก ๆ ชั่วโมงจนถึง 1150°C ที่ระยะเวลาไว้อย่างน้อย 24 ชั่วโมง ในระหว่างนี้จะใช้แท่งเซรามิกยาวประมาณ 80 cm. เชี่ยวให้หลุดแกว้ควอทซ์กลิ้ง ไปมาเพื่อช่วยให้สารหลอมเป็นเนื้อเดียวกันได้ดียิ่งขึ้นอีกทั้งยังช่วยไม่ให้เกิดช่องว่าง เล็ก ๆ (voids) ภายในเนื้อสารด้วย กระทำเป็นระยะ ๆ ห่างกันประมาณ 4-5 ชั่วโมง เมื่อหลอมสารเป็นเวลานานพอสมควรแล้วจึงยกเตาขึ้นตั้งเฉียง 45 องศา กับแนวราบ หลังจากนั้นเลื่อนหลุดแกว้ควอทซ์อย่างช้า ๆ ไปอยู่ที่ตำแหน่งระหว่าง 23-31 cm. จึงเริ่มลดอุณหภูมิของเตาด้วยวงจรไฟฟ้ากึ่ง- กลศาสตร์ด้วยอัตราเร็ว ประมาณ 20°C ต่อวัน เกรเดียนท์ของอุณหภูมิเตามีค่าประมาณ 18 C/cm . จะ ค่อย ๆ ผ่าน Cu, In และ Se ที่กำลังหลอมเหลวจะทำให้สาร ที่กำลังหลอมเหลวนั้น เย็นลงช้า ๆ อย่างสม่ำเสมอจนเป็นของแข็งจากปลายด้านหนึ่ง ไปสู่ปลายอีกด้าน หนึ่งด้วยอัตราเร็วประมาณ 0.5 mm./hr . ใช้เวลาทั้งหมดประมาณ 2 สัปดาห์ อุณหภูมิของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้จะต่ำกว่า 600°C จึงหยุดจ่ายกระแส ไฟฟ้าให้กับเตาทิ้งไว้ประมาณหนึ่งวันจึงนำเอาออกจากเตาและตัดให้เป็นชิ้นบาง ๆ เพื่อศึกษาสมบัติต่าง ๆ ในขั้นต่อไป

5. ลักษณะของผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้ด้วยวิธีของบริดจ์แมน สโตคบาร์เกอร์

ผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้จะมีลักษณะและขนาดดังปรากฏในรูปที่ 7 มีคุณสมบัติแข็งแต่เปราะสีเทาดำ บดเป็นผงละเอียดได้ง่ายเนื้อสารเป็นวาวเสถียร- ภาพ (stable) ในสภาวะปกติมีรอยแตก (bulk cracks) ให้เห็นอยู่บ้างแต่ไม่มี ช่องว่างเกิดขึ้นในเนื้อสาร ผิวที่สัมผัสกับหลุดแกว้ควอทซ์นั้นค่อนข้างเรียบด้านไม่ เป็นมันวาว (สะท้อนแสงน้อยมาก) แต่อาจมีหลุมเล็ก ๆ ปรากฏอยู่บ้าง เนื่องจาก สารตัวอย่างนั้นติดแน่นกับผิวหลุดแกว้ควอทซ์ขณะที่ใช้คีมเหล็กบีบให้หลุดแตกสาร ตัวอย่างส่วนนั้นจึงหลุดติดไปกับหลุดแกว้ควอทซ์ ถ้าติดแน่นมาก ๆ จะเหตุให้ สารตัวอย่างแตกเป็นชิ้นเล็ก ๆ ได้ ส่วนบริเวณผิวหน้าเปิด (free surface) ซึ่ง ไม่สัมผัสกับผิวของหลุดจะไม่เรียบแต่จะเป็นชั้น ๆ ที่เกิดจากการซ้อนกันของ ระนาบเล็ก ๆ ดังรูปที่ 8



รูปที่ 7 แสดงขนาดของสารตัวอย่าง CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีของ บริดจ์แมน-สโตคบาร์เกอร์

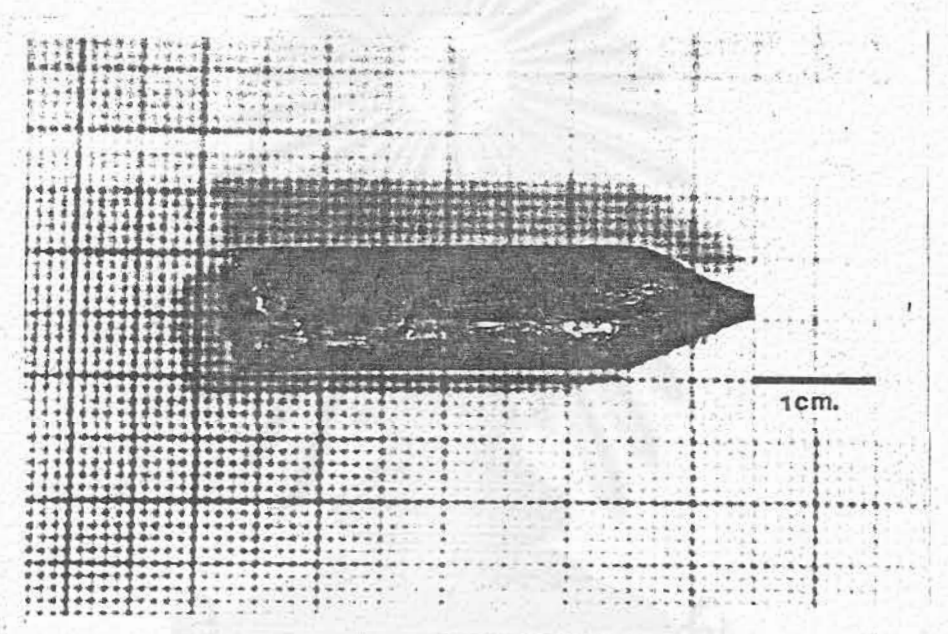


รูปที่ 8 แสดงผิวหน้าของผลึกกิ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีของ บริดจ์แมน-สโตคบาร์เกอร์

ถ้าหลุดแก้วควอทซ์แตกร้าวในขณะที่กำลังลดอุณหภูมิของเตาลง จะพบว่า ผิวของสารกิ่งตัวนำที่บริเวณนั้นจะมีสีน้ำตาลคล้ำเนื่องจากสารตัวอย่างทำปฏิกิริยากับ อากาศที่อุณหภูมิสูง

6. ลักษณะของผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้ด้วยวิธีลดอุณหภูมิเตาในแนว
เฉียง 45 องศา

สารตัวอย่างที่เตรียมได้จะมีขนาดใหญ่เป็นแท่งกลมสีเทาดำ ดังรูปที่ 9 ผิวเรียบด้านสะท้อนแสงได้น้อย ไม่มีส่วนของสารตัวอย่างติดกับผิวหลอดแก้ว ครอบหุ้มเลย มีรอยแตก (bulk cracks) ให้เห็นบ้างเล็กน้อย ผิวหน้าเปิด (free surface) ค่อนข้างเรียบไม่มีชั้นของระนาบที่ซ้อนกันให้เห็นและผิวหน้าเปิดนี้ ไม่เฉียงทำมุม 45 องศากับความยาวของแท่งสาร



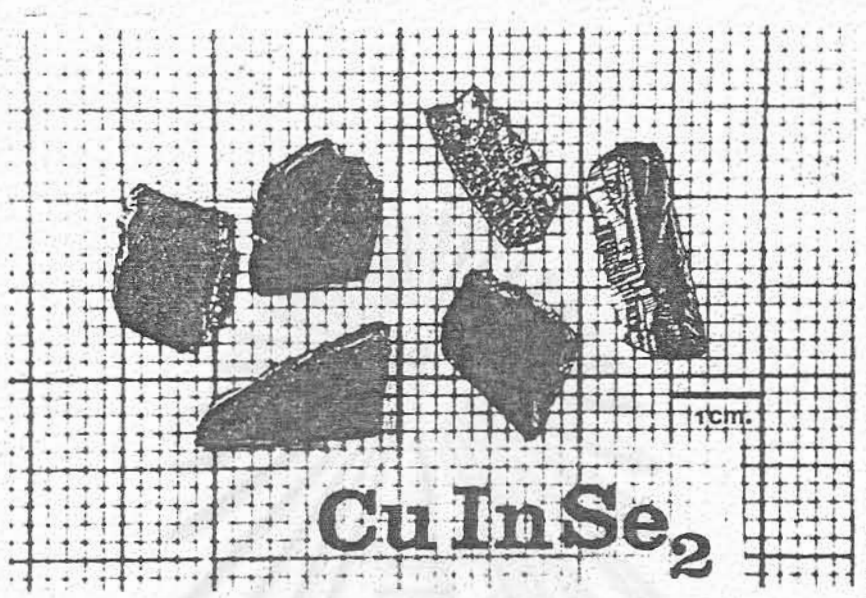
รูปที่ 9 แสดงขนาดของผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีลดอุณหภูมิเตาในแนวเฉียง 45 องศา

7. การตัดผลึกด้วยเครื่องสตริงซอ (string saw)

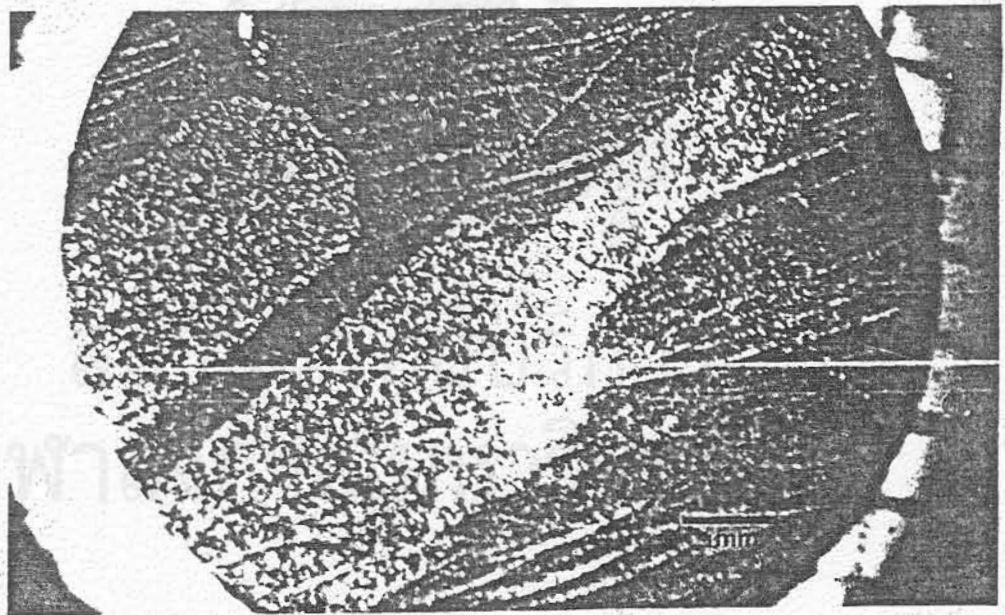
นำผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมไว้วางบนแท่นไม้หยดด้วยเทียนไขเพื่อให้แท่งผลึกยึดติดแน่นกับแผ่นไม้จึงนำไปวางบนแท่นที่สามารถเลื่อนตำแหน่งสารไปในทิศทางที่ต้องการได้ ตัดผลึกให้เป็นชิ้นบาง ๆ หนาประมาณ 1 mm. ใช้ผงซิลิกอนคาร์ไบด์ผสมกับน้ำมันเครื่องช่วยในการตัดผลึก ชิ้นผลึกที่ตัดได้เหล่านี้จะมีเทียนไข น้ำมันเครื่องและผงซิลิกอนคาร์ไบด์ติดอยู่จะต้องล้างออกให้หมดตามขั้นตอนต่างดังนี้

1. แช่ในทินเนอร์เดือดประมาณ 5 นาที
2. แช่ในอะซิโตนเดือดประมาณ 5 นาที
3. แช่ในเมทานอลเดือดประมาณ 5 นาที
4. ล้างด้วยน้ำกลั่นหลาย ๆ ครั้ง

ทั้งไว้จนแห้งแล้วจึงนำไปขีดด้วยกระดาษทรายละเอียดเพื่อให้ผิวหน้าเรียบสม่ำเสมอ จากนั้นล้างด้วยอะซิโตนและน้ำกลั่นตามลำดับเพื่อล้างฝุ่นที่ได้จากการขีดด้วยกระดาษทรายแล้วจึงนำชิ้นผลึกนี้ไปขีดในขั้นตอนต่อไป



รูปที่ 10 แสดงชิ้นผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe₂ ซึ่งเตรียมได้จากวิธีของบริดจ์แมน-สโตคบาร์เกอร์ที่ติดเป็นชิ้นบาง ๆ และบางชิ้นขีดด้วยกระดาษทรายละเอียด



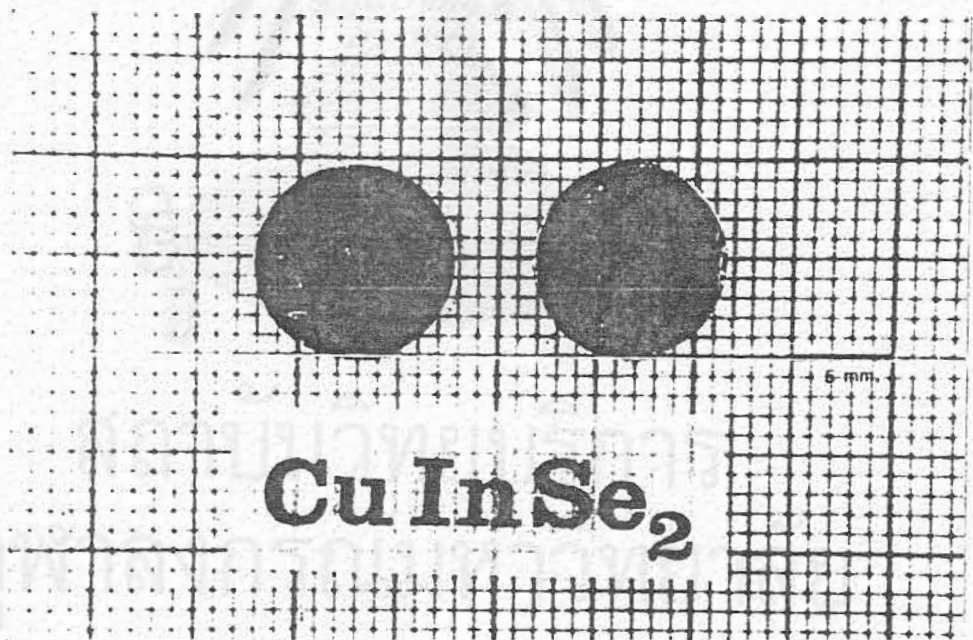
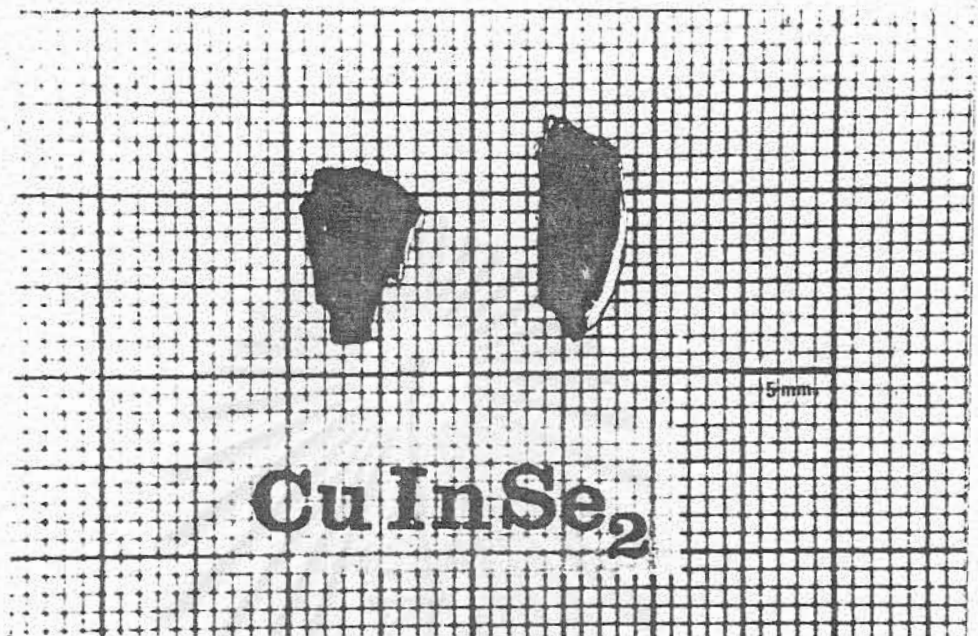
รูปที่ 11 แสดงชิ้นผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe₂ ซึ่งเตรียมขึ้นจากวิธีลดอุณหภูมิเตาในแนวเฉียง 45 องศา และขีดผิวหน้าด้วยกระดาษทรายละเอียด สามารถมองเห็นขอบของเกรน (grain boundary) ได้อย่างชัดเจน

8. การขัดชั้นผลึก

การขัดชั้นผลึกให้เรียบเป็นมันวาวมีรอยขีดข่วนน้อยที่สุดก็เพื่อลดข้อบกพร่อง (defects) ที่ผิวหน้าของชั้นผลึก ดัดชั้นผลึกบนแผ่นโลหะโดยการใส่เปลวไฟจาก ตะเกียงอัลกอกออล ให้แผ่นโลหะร้อนแล้วจึงวางเทียบไชลงไปเล็กน้อยจนละลาย จึงวางแผ่นผลึกลงไปตรงกลางแผ่นโลหะทิ้งไว้ให้เทียบไซแข็งตัว ขัดด้วยกระดาษทรายละเอียดเพื่อขจัดเทียบไซที่บริเวณผิวหน้าของแผ่นผลึกออก แล้วจึงนำแผ่นโลหะนี้ไปวางบนแท่นหมุนของเครื่องขัดที่คลุมด้วยผ้าป่านเนื้อหยาบ แท่นหมุนขับเคลื่อนด้วยสายพานที่ต่อกับมอเตอร์ไฟฟ้า ขณะที่แท่นหมุนไปแผ่นผลึกจะสัมผัสกับผ้าขัดตลอดเวลา ต้องฉีดน้ำที่ผสมผงขัดอลูมินาขนาด $1\ \mu\text{m}$. ลงไปด้วย เมื่อผิวหน้าของชั้นผลึกเรียบสม่ำเสมอดีแล้วจึงเปลี่ยนแท่นหมุนใหม่เป็นแท่นหมุนที่คลุมด้วยผ้าสักหลาด และใช้ผงขัดอลูมินาขนาด $0.05\ \mu\text{m}$ เป็นการขัดละเอียดเพื่อลดรอยขีดข่วนให้น้อยลง ในการขัดแต่ละครั้งใช้เวลาประมาณ 3-4 ชั่วโมง เมื่อขัดได้ตามที่ต้องการแล้วจึงนำเอาแผ่นโลหะไปลงไฟเพื่อให้เทียบไซละลาย ชั้นผลึกจะหลุดออกมาได้โดยง่าย เมื่อต้องการขัดผิวหน้าอีกด้านหนึ่งของชั้นผลึกก็ดำเนินการซ้ำใหม่เพียงแต่กลับหน้าผลึกเป็นอีกด้านหนึ่งเท่านั้นเมื่อขัดหน้าผลึกได้ตามที่ต้องการแล้วจึงนำไปล้างให้สะอาดตามขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. แช่ใน TCE (trichloroethylene, C_2HCl_3) เดือดนานประมาณ 5 นาที จำนวน 2 ครั้ง
2. แช่ในอะซิโตนเดือดนานประมาณ 5 นาที จำนวน 2 ครั้ง
3. แช่ในเมทานอลเดือดนานประมาณ 5 นาที จำนวน 2 ครั้ง
4. ล้างด้วยน้ำดีไอออไนซ์ (deionized water, D.I) หลาย ๆ ครั้ง
5. เป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ผิวหน้าของผลึกจะสะอาดพอที่นำไปกัดผิว (etch) ด้วยสารละลายเคมีในขั้นต่อไป

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 12 แสดงผิวหน้าของชิ้นสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้จากวิธีของบริดจ์แมน-สโตคบาร์เกอร์ (บน) และวิธีลดอุณหภูมิเตาในแนวเฉียง 45 องศา (ล่าง) ที่ขีดเรียบเรียบร้อยแล้ว

9. การกัดผิวหน้าของชั้นผลึกด้วยสารละลายเคมี (chemical etching solution)

การกัดผิวหน้าของชั้นผลึกด้วยสารละลายเคมีเพื่อให้ผิวหน้าเรียบ สะอาด และขจัดผิวหน้าส่วนที่ชำรุดเสียหาย (damaged surface) เนื่องจากการขัดการเตรียมผิวหน้าชั้นผลึกให้ได้ดีมีอยู่หลายวิธี แต่วิธีกัดผิวหน้าชั้นผลึก CuInSe_2 คือ $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ อัตราส่วนเป็น HCl และ HNO_3 อย่างละ 20% ของน้ำหนักโดยปริมาตร (weight by volume) สารละลายเคมีดังกล่าวนี้เตรียมจาก HCl จำนวน 13.5 cm^3 HNO_3 จำนวน 7.5 cm^3 และน้ำกลั่นจำนวน 5 cm^3 (ความเข้มข้นของ HCl และ HNO_3 เป็น 37% และ 70% ของน้ำหนักโดยปริมาตรตามลำดับ) ขั้นตอนไปใช้เมทธานอลที่มีโบรมีนผสมอยู่ 0.1% โดยปริมาตรเพื่อขจัดสิ่งนี้อาจหลงเหลือจากการกัดผิวหน้า ในขั้นตอนแรกรายละเอียดในทางปฏิบัติมีดังนี้

1. วางชั้นผลึก CuInSe_2 บนฐานเทฟลอน (teflon) ที่เตรียมไว้เพื่อให้ผิวหน้าชั้นผลึกเอียงประมาณ 45 องศา นำไปจุ่มลงในสารละลายเคมี $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ที่เตรียมไว้ นานประมาณ 30 นาที ใช้เวลาในการจุ่มนาน 15 วินาที และรีบยกขึ้นเพื่อปฏิบัติในขั้นตอนต่อไปทันที

2. จุ่มลงในเมทธานอลที่มีโบรมีนผสมอยู่ 0.1% โดยปริมาตรนาน 20 วินาที จึงยกขึ้น

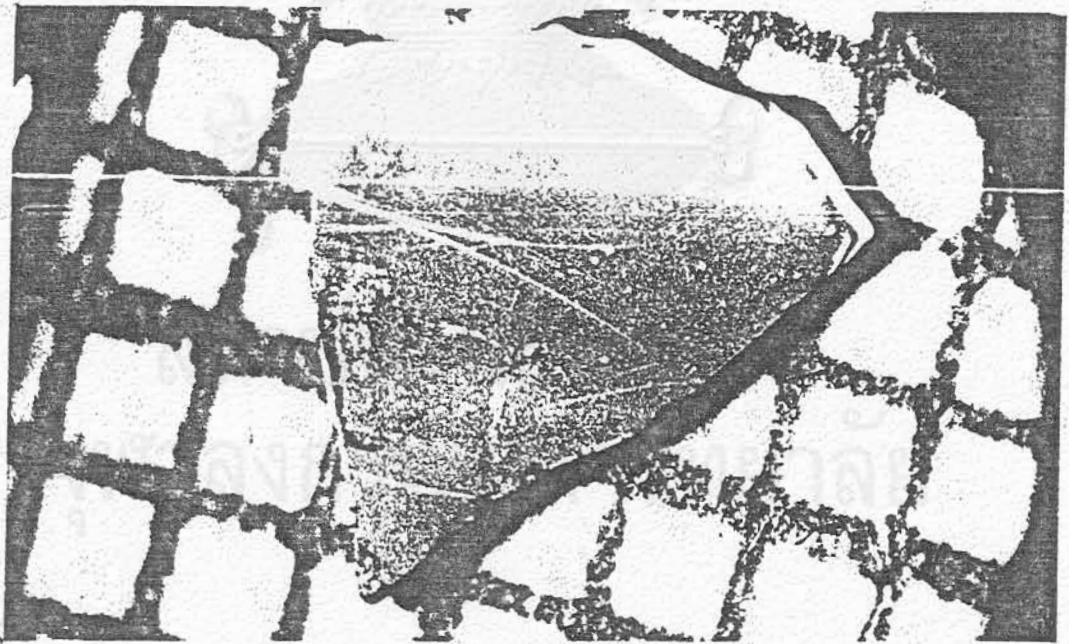
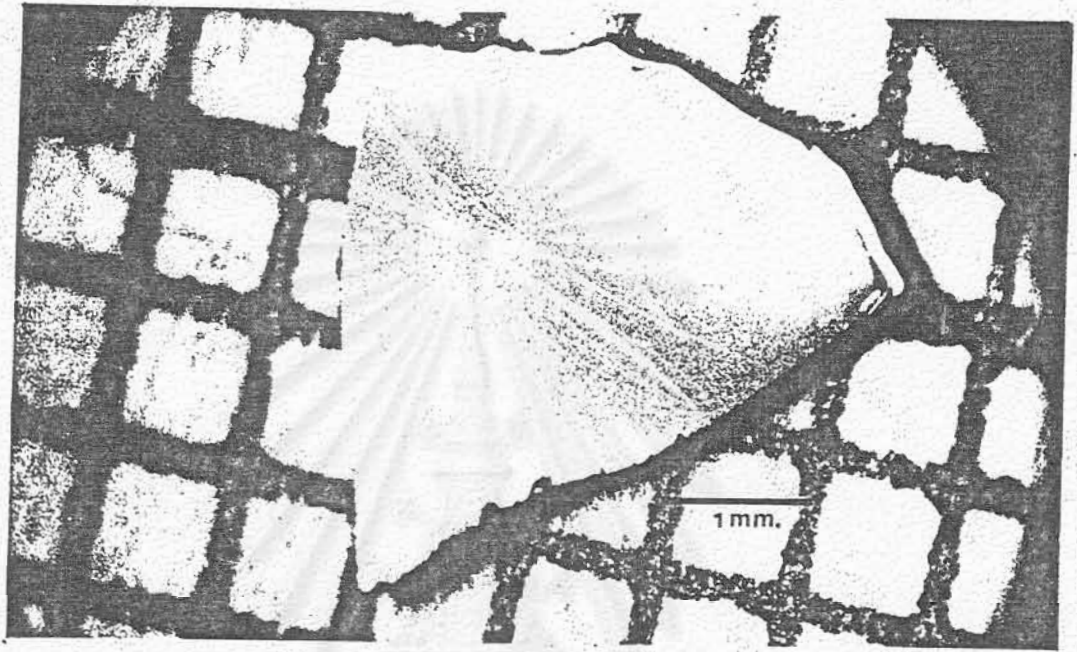
3. จุ่มลงในเมทธานอลนาน 5 วินาที จึงยกขึ้น

4. ล้างด้วยน้ำดีไอออนหลาย ๆ ครั้ง

5. ปฏิบัติซ้ำตามขั้นตอนที่ 1 ถึง 4 อีกครั้งหนึ่ง

6. เป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์

ในขณะที่กำลังจุ่มชั้นผลึกในสารละลายเคมีควรจะให้ชั้นผลึกนั้นนิ่งมากที่สุด ช่วงเวลาที่ยกขึ้นจากสารละลายเคมีเพื่อดำเนินขั้นตอนอื่นต่อไปควรให้ชั้นผลึกสัมผัสกับอากาศสั้นที่สุดเพื่อหลีกเลี่ยงการทำปฏิกิริยากับอากาศ ผิวหน้าชั้นผลึกที่ถูกกัดเรียบร็อยแล้วจะมีความเป็นมันวาวน้อยลง เมื่อส่องดูด้วยกล้องจุลทรรศน์จะพบว่า ร่องรอยที่เกิดขึ้นจากการขัดได้หายไปเหลือเฉพาะที่ลึกมาก ๆ ถ้าเป็นผลึกที่สมบูรณ์ผิวหน้าจะถูกกัดค่อนข้างสม่ำเสมอ แต่ถ้าส่วนใดมีข้อบกพร่องของผลึกส่วนนั้นจะถูกกัดมาก เช่นที่รอยแยกของผลึก เป็นต้น



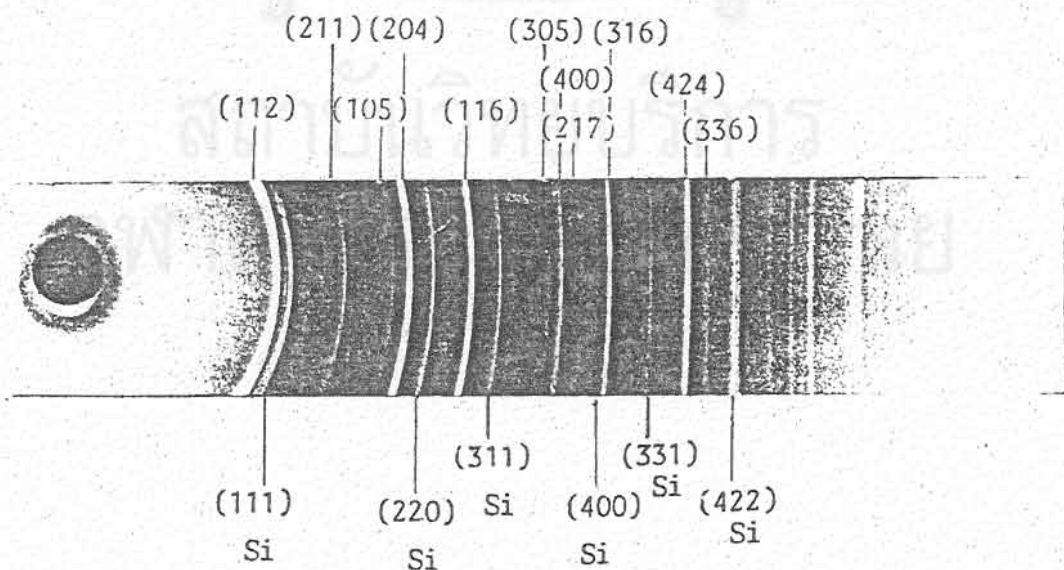
รูปที่ 13 แสดงผิวหน้าชั้นผลึกของ CuInSe_2 ก่อนกัด (บน) และหลังกัดด้วยสารละลายเคมี (ล่าง)

ค่าคงที่ของโครงผลึก

ถ้าผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้อยู่ในสภาวะสมดุล เราสามารถหาค่าคงที่ของโครงผลึกได้จากวิธีเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนออกมาจากระนาบของผลึกผง (powder) จะถูกบันทึกลงบนฟิล์มของกล้องแบบเดอริบายเชอเรอร์ (Debye-Scherer) ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางของกล้องเท่ากับ 114.83 mm. และความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (wavelength, Cu-K) ที่ใช้ มีค่าเท่ากับ 1.5418 Å จากการวิเคราะห์ความเข้มของเส้นเลี้ยวเบน (diffracted lines) ที่ปรากฏบนฟิล์มเทียบกับไฟล์ (file) มาตรฐานของ CuInSe_2 ในภาคผนวก ค. จะทำให้ทราบว่าเส้นเหล่านี้เลี้ยวเบนมาจากระนาบใดบ้างซึ่งสามารถที่จะนำข้อมูลนี้ไปคำนวณหาค่าคงที่ของโครงผลึกตามต้องการ

1. การเตรียมผลึกผง

นำเอาผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 บางส่วนมาบดให้ละเอียดและเติมผลึกผงของซิลิกอนลงไปประมาณหนึ่งในสามของผลึกผงทั้งหมดเพื่อเป็นตัวมาตรฐานสำหรับแก้ความคลาดเคลื่อนในการทดลอง ผลผสมึกผงทั้งสองชนิดให้เข้ากัน แล้วจึงใช้ใยแก้วยาวประมาณ 2 cm. ที่ปลายข้างหนึ่งชะโลมด้วยกาวเอ็น-บิวทิล อะซิเตต (N-Butyl-Acetate) นำไปคลุกเข้ากับผลึกผงที่เตรียมไว้แล้วให้ติดเพียงบาง ๆ หลังจากนั้นจึงนำเอาปลายอีกข้างหนึ่งของใยแก้วไปเสียบเข้ากับแกนหมุนของกล้องทดสอบให้ผลึกผงอยู่ในตำแหน่งศูนย์กลาง (center) ของกล้องถ่ายภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เป็นเวลานาน 3 ชั่วโมง จึงนำฟิล์มมาวิเคราะห์ผลเพื่อหาค่าคงที่ของโครงผลึก



รูปที่ 14 แสดงเส้นเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากผลึกผง CuInSe_2

2. การคำนวณค่าคงที่ของโครงผลึก

เมื่อรังสีเอ็กซ์ผ่านเข้าไปในผลึกผลง รังสีเอ็กซ์นี้จะเลี้ยวเบนออกมาเนื่องจากระนาบต่าง ๆ ที่เอียงทำมุมกับแนวรังสีตกกระทบเป็นมุมที่สอดคล้องกับกฎของแบรกก์ ดังสมการ

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

สำหรับ CuInSe_2 นี้เป็นสารประกอบซาลโคไฟไรท์ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบเททรากอนอล จากลักษณะโครงสร้างดังกล่าวนี้จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (λ) มุมของแบรกก์ (θ) ระนาบ (h, k, l) ต่าง ๆ ของผลึก และค่าคงที่ของโครงผลึก (a, c) ดังสมการ

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

จากเส้นการเลี้ยวเบนที่ปรากฏบนฟิล์มทำให้เราได้ค่ามุมของแบรกก์หรือค่า $(\sin^2\theta/\lambda^2)_{\text{obs}}$ แต่ $(\sin^2\theta/\lambda^2)_{\text{obs}}$ นี้ยังนำไปใช้คำนวณหาค่าคงที่ของโครงผลึกทันทีไม่ได้เนื่องจากการทดลองมีความคลาดเคลื่อนเกิดขึ้นจากการหัดตัวของฟิล์มหรือการจัดวางผลึกไม่อยู่ที่ศูนย์กลางของกล้องเป็นต้น ดังนั้นเราจึงแก้ความคลาดเคลื่อนดังกล่าวโดยการเขียนกราฟระหว่างค่า $(\sin^2\theta/\lambda^2)_{\text{si}}$ กับค่า $(\sin^2\theta/\lambda^2)_{\text{si,obs}}$ โดยที่ค่า $(\sin^2\theta/\lambda^2)_{\text{si}}$ นี้เกิดจากผลต่างของ $(\sin^2\theta/\lambda^2)_{\text{si,cal}}$ ซึ่งได้จากการคำนวณโดยใช้มุมของแบรกก์ที่เป็นค่ามาตรฐานกับค่า $(\sin^2\theta/\lambda^2)_{\text{si,obs}}$ ซึ่งได้มาจากค่ามุมที่วัดได้จากเส้นการเลี้ยวเบนบนฟิล์ม เพราะฉะนั้นค่า $(\sin^2\theta/\lambda^2)_{\text{corr}}$ ที่แท้จริงจะได้จากค่า $(\sin^2\theta/\lambda^2)_{\text{obs}}$ รวมกับค่า $(\sin^2\theta/\lambda^2)$ ที่ได้จากกราฟ แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\sin^2\theta/\lambda^2)_{\text{si}}$ กับ $(\sin^2\theta/\lambda^2)_{\text{si,obs}}$ ดังกล่าวและนำค่า $(\sin^2\theta/\lambda^2)_{\text{corr}}$ ที่ระนาบ (h, k, l) ต่าง ๆ แทนลงสมการที่ 2 เพื่อคำนวณหาค่าคงที่ของโครงผลึกโดยวิธีกำลังสองน้อยที่สุด (least-squares method) ค่าคงที่ของโครงผลึกของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้มีค่า a เท่ากับ 5.79_4 \AA ค่า c เท่ากับ 11.58_8 \AA และ c/a เท่ากับ 2.00

ขนาดช่องว่างแถบพลังงาน

การวัดขนาดของช่องว่างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมขึ้นกระทำได้โดยการศึกษาขอบการดูดกลืนพื้นฐานซึ่งจะตรงกับพลังงานที่น้อยที่สุดของแสงที่สามารถทำให้อิเล็กตรอนมีการย้ายสถานะพลังงานจากจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ไปยังจุดต่ำสุดของแถบนำ พลังงานค่าดังกล่าวนี้จะเท่ากับขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน เราสามารถที่จะศึกษาขอบการดูดกลืนพื้นฐานได้จากสมบัติการ

ดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำโดยการวัดสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนไปตามพลังงานของแสงที่ตกกระทบและทะลุผ่านเนื้อสารกึ่งตัวนำที่เป็นแผ่นบาง ๆ การย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ขึ้นไปยังแถบนำจะเป็นแบบตรงหรือเฉียงนั้นขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานเป็นประการสำคัญ โดยที่สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงมีความสัมพันธ์กับขนาดของช่องว่างแถบพลังงานตามสมการ

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (3)$$

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = C(h\nu - E_g) \quad (4)$$

นั่นคือถ้าเราทราบค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่ขึ้นกับความถี่ของแสงค่าต่าง ๆ จะทำให้เราสามารถคำนวณหาขนาดของช่องว่างแถบพลังงานได้

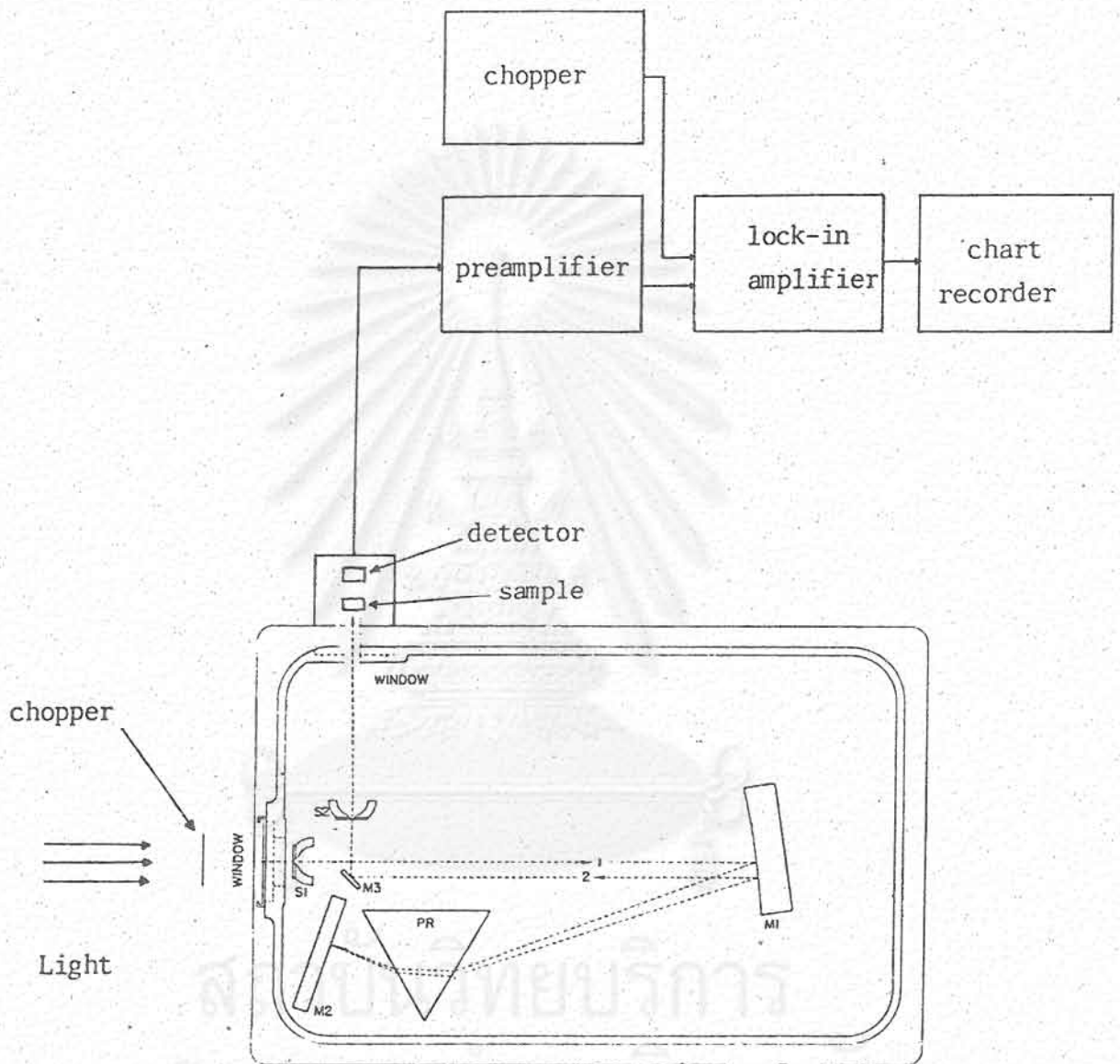
1. การเตรียมชิ้นสารและการติดตั้งเพื่อวัดสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง

ชิ้นของสารตัวอย่างที่จะใช้ทำการทดลองจะต้องขีดให้บางมากที่สุดเพื่อที่จะทำให้สังเกตขอบการดูดกลืนพื้นฐานได้ง่ายขึ้น ซึ่งจะเป็นผลให้ขนาดของช่องว่างแถบพลังงานที่วัดได้มีค่าถูกต้องมากขึ้น ในการทดลองครั้งนี้ชิ้นสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ขัดได้บางขนาด $72 \mu\text{m}$. ดิเทคเตอร์ที่ใช้เป็นเทอร์โมคัพเปิลดิเทคเตอร์ (thermocouple detector) เราใช้ฟอยล์ (foil) หุ้มส่วนของดิเทคเตอร์ไว้และเจาะฟอยล์เป็นช่องสี่เหลี่ยมให้มีขนาดเล็กกว่าหน้าต่าง (window) ของดิเทคเตอร์ช่องที่เจาะนี้จะต้องตรงกับหน้าต่างเพื่อให้แสงส่องลอดผ่านเข้าไปตกกระทบกับตัวดิเทคเตอร์ได้ ที่บริเวณขอบของช่องสี่เหลี่ยมนี้จะทาบาง ๆ ด้วยกรีส (grease) แล้วจึงนำเอาชิ้นสารซึ่งขีดให้บางเรียบร้อยแล้วมาปิดทับลงไป ชิ้นสารนี้จะต้องใหญ่กว่าช่องสี่เหลี่ยมที่เจาะไว้เพื่อให้แสงลอดผ่านเข้าไปได้โดยไม่ผ่านชิ้นสารขณะที่นำเอาชิ้นสารปิดทับลงบนช่องต้องระมัดระวังไม่ให้กรีสเข้าไปติดบนผิวของชิ้นสารในส่วนที่อยู่ภายในช่องเพราะแสงจะถูกกรีสดูดกลืนไว้จนหนีไปจากที่ถูกดูดกลืนโดยชิ้นสารซึ่งจะทำให้ผลการทดลองคลาดเคลื่อนไปจากความเป็นจริง ขั้นตอนต่อไปคือนำเอาดิเทคเตอร์ที่มีชิ้นสารติดอยู่ด้วยนี้เข้าไปติดตั้งในเครื่องเปอร์กิน - เฮลเมอร์ สเปกโตรมิเตอร์โมเดล 112 (Perkin-elmer spectrometer model 112) ดังรูปที่ 15 ใช้หลอดทังสเตนเป็นแหล่งกำเนิดแสงซึ่งจะให้แสงความยาว คลื่นค่าต่าง ๆ ตั้งแต่อ่านอินฟราเรดจนถึงย่านที่มองเห็นได้ แสงจากหลอดทังสเตน จะผ่านตัวตัดแสง (chopper) ที่มีความถี่ 13 Hertz และผ่านสลิต (slit) S_1 ไปตกกระทบกระจกโค้งพาราโบลา M_1 ทำให้สะท้อนไปยังปริซึม แสงที่ผ่านปริซึมจะแยกออกเป็นแถบสีต่าง ๆ ตกกระทบกระจกราบ M_2 โดยที่กระจกราบ M_2 นี้ สามารถที่จะปรับให้มุมตกกระทบเปลี่ยนไปได้เพื่อให้แสงเอกรงค์ (monochromatic Light) สะท้อนออกมาผ่านปริซึมอีกครั้งหนึ่ง จากนั้นแสงเอกรงค์นี้จะตกลงบนกระจกโค้ง M_1

เป็นครั้งที่สองแล้วสะท้อนไปยังกระจกราบ m_3 จากกระจกราบ m_3 แสงนี้จะผ่านสลิต s_2 ที่มีความกว้างเท่ากับสลิต s_1 ไปตกลงบนฉากรับที่ใช้ในการ ทดลองด้วยความเข้ม I_0 แสงบางส่วนจะสะท้อนกลับ และอีกบางส่วนจะทะลุผ่านฉากรับด้วยความเข้ม I_c ตกลงบนดีเทคเตอร์ ดีเทคเตอร์จะเปลี่ยนความเข้มแสงนี้ให้เป็นสัญญาณไฟฟ้า ส่วนปรีแอมพลิไฟเออร์ (preamplifier) จะขยายสัญญาณไฟฟ้าให้โตขึ้น แล้วส่งเข้าล็อกอินแอมพลิไฟเออร์ (lock-in amplifier) ล็อกอินแอมพลิไฟเออร์นี้จะขยายสัญญาณเฉพาะที่มีความถี่เดียวกับความถี่ของตัวตัด แสงเท่านั้นเพื่อกำจัดสัญญาณรบกวนและยังวัดค่าความเข้มแสงอีกด้วย สัญญาณ ที่ออกมาจากล็อกอินแอมพลิไฟเออร์จะถูกบันทึกด้วยเครื่องบันทึกแผนภูมิ (chart recorder) ทำให้ทราบว่าความเข้มแสงที่ทะลุผ่าน (I_c) ที่ความยาวคลื่นแสงค่า ต่าง ๆ หลังจากวัดค่าความเข้มแสงทะลุผ่านเรียบร้อยแล้วจึงนำเอาชิ้นสารออกจาก ดีเทคเตอร์เพื่อไปวัดความหนาด้วยไมโครมิเตอร์ ในทำนองเดียวกันนี้สามารถที่จะ วัดค่าความเข้มแสงที่ตกกระทบ (I_0) ได้โดยการไม่ติดชิ้นสารไว้บนฟอยล์ดังกล่าว แสงจะส่องผ่านช่องสี่เหลี่ยมเข้าไปตกลงบนดีเทคเตอร์และสัญญาณจะถูกบันทึกด้วยเครื่องบันทึกแผนภูมิ นำเอาค่าความเข้มแสงที่ตกกระทบ (I_0) และที่ทะลุผ่าน (I_c) รวมทั้งความหนาของชิ้นสารมาคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงเพื่อนำไปหาขนาดของช่องว่างแถบพลังงานในขั้นต่อไป

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 15 แสดงแผนผังสำหรับการวัดการดูดกลืนแสงระบบการตรวจวัดด้วย เครื่องเปอร์กิน-เอลเมอร์ สเปกโตรมิเตอร์ โมเดล 112

2. การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง

สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงมีความสัมพันธ์กับความเข้มแสงที่ตกกระทบ (I_0) ความเข้มแสงที่ทะลุผ่าน (I_t) และความหนาของชั้นสาร ดังสมการ

$$\alpha' = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_0}{I_t} \right) \quad (5)$$

ถ้าแทนค่า I_0 , I_t และ d ที่ได้จากการทดลองลงไปในสมการที่ 5 จะได้ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงพื้นหลัง (background absorption coefficient, α_0) เกิดขึ้นเนื่องจากความบกพร่องของผลึก สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงพื้นหลังนี้มีค่าเกือบคงที่ในช่วงพลังงานที่ต่ำกว่าขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน พลังงานแสงที่ต่ำกว่าขนาดของช่องว่างแถบพลังงานไม่สามารถทำให้อิเล็กตรอนย้ายสถานะพลังงานจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบนำได้ ดังนั้นสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงพื้นหลังนี้จึงเป็นปริมาณทางฟิสิกส์ที่ไม่มีความเกี่ยวข้องกับช่องว่างแถบพลังงานและจะต้องนำไปหักออกจากสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงที่วัดได้จึงจะได้สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงซึ่งเป็นปริมาณที่สัมพันธ์กับขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงพื้นหลังสามารถหาได้โดยการลากเส้นตรงต่อจากส่วนที่มีค่าเกือบคงที่ในบริเวณที่มีพลังงานต่ำดังกราฟในรูปที่ 16 ปริมาณ $(\alpha' - \alpha_0)$ ที่พลังงานแสงค่าต่าง ๆ จะเป็นข้อมูลสำหรับหาขนาดของช่องว่างแถบพลังงานในขั้นต่อไป

3. การหาขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน

การย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ขึ้นไปยังแถบนำจะเป็นแบบตรงหรือแบบเฉียงนั้นจะขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานโดยที่สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงมีความสัมพันธ์กับขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน ดังสมการ

$$((\alpha' - \alpha_0)hv)^2 = A(hv - E_g) \quad (6)$$

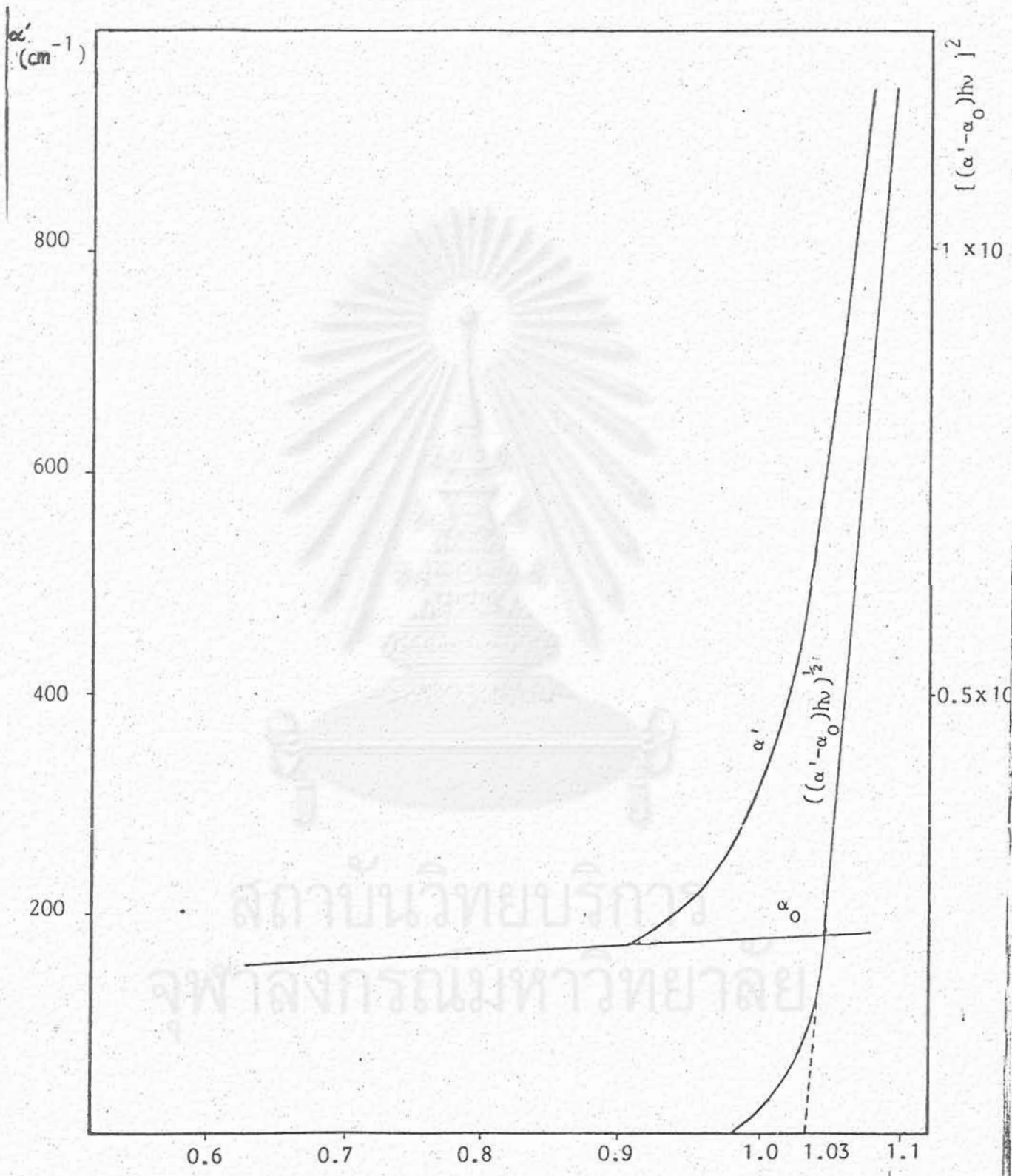
$$((\alpha' - \alpha_0)hv)^{1/2} = C(hv - E_g) \quad (7)$$

จากการทดลองถ้าแทนค่า $(\alpha' - \alpha_0)$ และ hv ลงในสมการที่ (6) จะได้กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $((\alpha' - \alpha_0)hv)^2$ กับ hv ดังรูปที่ 16 ถ้าลากเส้นตรงต่อจากส่วนของกราฟบริเวณที่จุดมีการเรียงตัวในลักษณะที่เกือบเป็นเส้นตรงให้ตัดกับแกนพลังงานแสง (hv) จะได้ค่าช่องว่างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ซึ่งมีค่าเท่ากับ 1.03 eV จะเห็นได้ว่าเมื่อพลังงานแสงที่ผ่านเข้าไปในชั้นสารมีค่าเท่ากับหรือมากกว่าช่องว่างแถบพลังงานทำให้สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว การที่สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงมีค่าเพิ่มขึ้นนั้นแสดงว่าชั้นสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ได้ดูดกลืนแสงที่มีพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน สำหรับในกรณีที่แทนค่า $(\alpha' - \alpha_0)$ และ hv ลงในสมการที่ (7) กราฟของความสัมพันธ์ระหว่าง $((\alpha' - \alpha_0)hv)^{1/2}$ กับ hv นั้น ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงไม่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อพลังงานแสงมีค่าเท่ากับหรือมากกว่าช่องว่าง

แถบพลังงาน แสดงว่าข้อมูลที่ได้จากการทดลองสามารถที่จะปรับเข้าได้กับสมการที่ (6) อย่างเหมาะสมมากกว่าสมการที่ (7) ดังนั้นการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนและลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 จะเป็นแบบตรงซึ่งขนาดของช่องว่างแถบพลังงานมีค่าเท่ากับ 1.03 eV



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

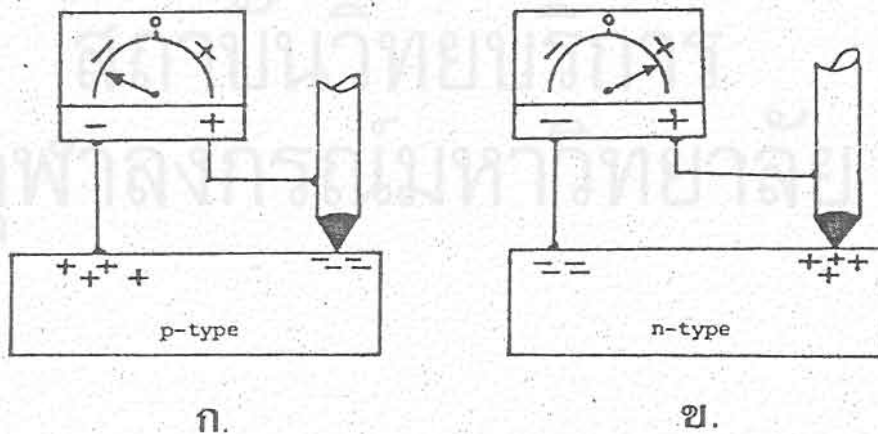


รูปที่ 16 แสดงสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงและขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน (eV) เมื่ออิเล็กตรอนมีการย้ายสถานะพลังงานเป็นแบบตรง

การตรวจสอบชนิดการนำไฟฟ้าและวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า

1. การตรวจสอบชนิดของสารกึ่งตัวนำโดยวิธีชี้วัดความร้อน (hot-probe method)

วิธีชี้วัดความร้อนนี้เป็นวิธีที่สะดวกและรวดเร็วในการตรวจสอบว่าผลึกสารกึ่งตัวนำที่เตรียมได้มีสมบัติเป็นชนิดเอ็นหรือชนิดพี ขั้นตอนในการปฏิบัติคือ นำชิ้นผลึกหรือก้อนผลึก (bulk crystals) ที่ต้องการตรวจสอบวางบนแผ่นโลหะอลูมิเนียม นำขั้วลบของโวลต์มิเตอร์ต่อเข้ากับแผ่นโลหะ จี๊ดหัวแร้งบัดกรีลงไปบนชิ้นผลึกหรือก้อนผลึกโดยไม่ให้สัมผัสกับแผ่นโลหะ โยงสายไฟจากหัวแร้งเข้ากับขั้วบวกของโวลต์มิเตอร์ ถ้าเข็มของโวลต์มิเตอร์ชี้ไปทางบวกสารกึ่งตัวนำนั้นจะเป็นชนิดเอ็น อันเนื่องมาจากอิเล็กตรอนซึ่งเป็นพาหะข้างมากเมื่อได้รับพลังงานความร้อนจะแพร่กระจายไปยังขั้วลบของโวลต์มิเตอร์ซึ่งเย็นกว่า จึงทำให้เข็มของโวลต์มิเตอร์ชี้ไปทางบวก แต่ถ้าสารกึ่งตัวนำเป็นชนิดพีเข็มของโวลต์มิเตอร์จะชี้ไปทางลบเนื่องจากโฮลเป็นพาหะข้างมากจะแพร่กระจายไปยังขั้วลบซึ่งเย็นกว่า จึงทำให้เข็มของโวลต์มิเตอร์ชี้ไปทางลบดังกล่าว



รูปที่ 17 แสดงการตรวจสอบชนิดของสารกึ่งตัวนำโดยวิธีชี้วัดความร้อน

2. การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีแวนเดอร์เพาว์

จากการทดลองวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าเราพบว่าไม่สามารถจะวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าจากการใช้ขั้วสัมผัสกดลงบนชิ้นสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ได้โดยตรงเนื่องจากมีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านสารกึ่งตัวนำน้อยมากจนวัดค่าได้ยาก แสดงว่าเกิดความต่างศักย์ตกคร่อมที่รอยต่อของปลายเข็มโลหะที่ใช้ทำขั้วสัมผัสกับสารกึ่งตัวนำ รอยต่อนี้จึงขัดขวางการไหลของกระแส เพื่อที่จะวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำให้ได้ ต้องมีการทำรอยต่อแบบโอห์มมิกขึ้นมาก่อนในที่นี้ใช้โลหะอินเดียมทำรอยต่อเป็นจุดจำนวนสี่จุดที่ขอบของชิ้นสารจากนั้นจึงใช้ขั้วสัมผัสกดลงบนโลหะอินเดียมทำรอยต่อทั้งสองจุด วัดกระแส I_{MN} ค่าต่าง ๆ และความต่างศักย์ V_{PO} รวมทั้งค่ากระแส I_{NO} และความต่างศักย์ V_{MP} นำข้อมูลที่ได้มาเขียนกราฟเพื่อหาค่า $R_{MN,OP}$ และ $R_{NO,PM}$ ดังรูปที่ 18 สภาพต้านทานไฟฟ้าจะหาค่าได้เมื่อทราบความหนาของชิ้นสาร (d) ดังสมการ

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln^2} \frac{(R_{MN,OP} + R_{NO,PM})}{2} f\left(\frac{R_{MN,OP}}{R_{NO,PM}}\right) \quad (8)$$

จากการศึกษารอยต่อระหว่างโลหะอินเดียมกับสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 พบว่าเป็นรอยต่อแบบโอห์มมิกในช่วงกระแสค่าไม่สูงนัก แต่กระนั้นก็ตามเราสามารถที่จะวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าได้ทราบได้ผลของรอยต่อที่ขัดขวางการไหลของกระแสไม่ไปรบกวนเส้นสมคักย์จนทำให้ค่าความต่างศักย์ V_{OP} และ V_{MP} ที่วัดได้มีค่าผิดไป

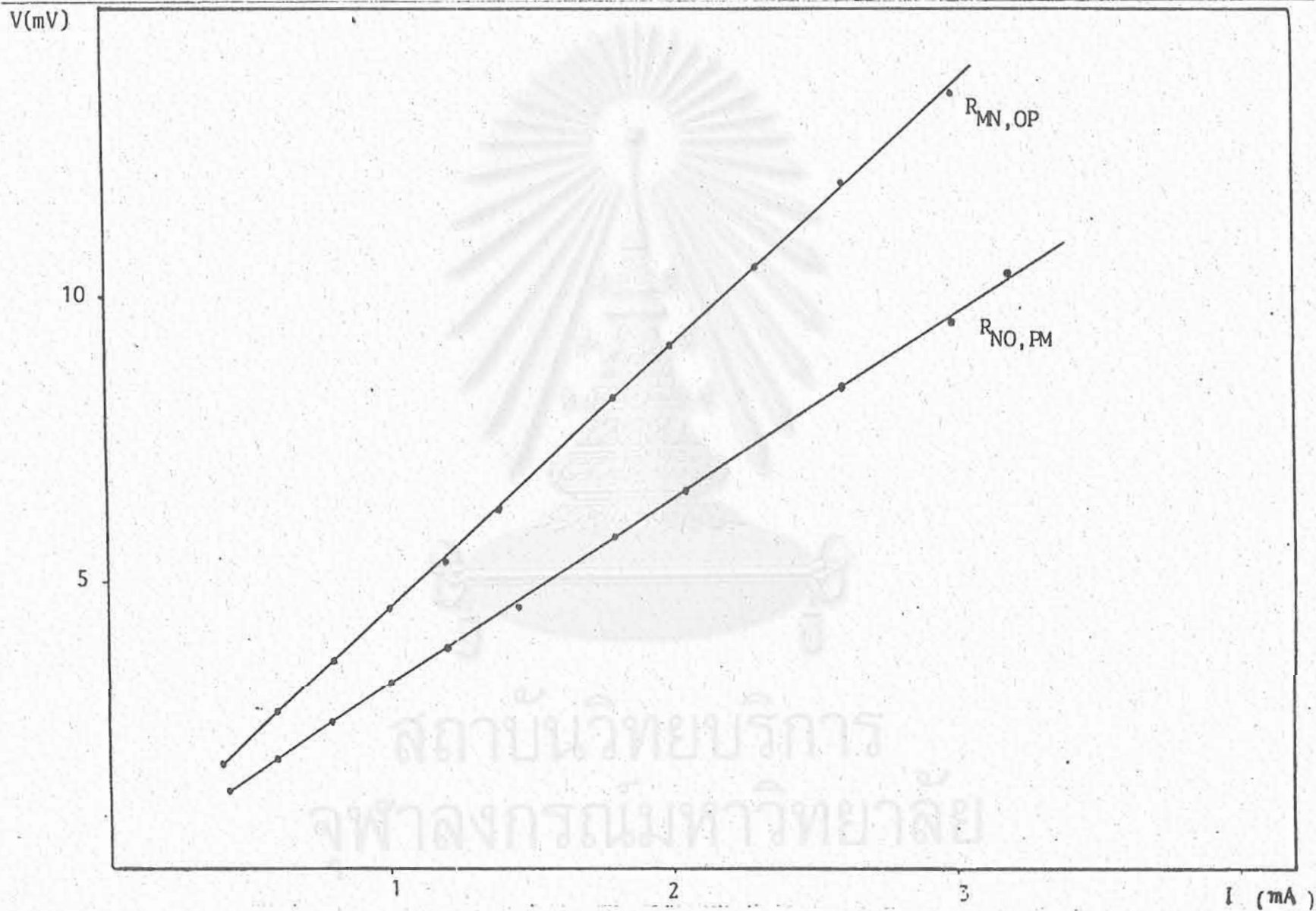
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หมายเลขของสาร	ชนิดของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2	สภาพต้านทานไฟฟ้า ($\Omega\text{-cm}$)
S3	p	0.2
S5	n	5.0
S6	p	8.0
S7	p	9.3
S8	n	0.7
S9	p	0.1

ตารางที่ 2 แสดงชนิดและสภาพต้านทานไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้จากวิธีของบริดจ์แมน-สโตคบาเกอร์ ยกเว้นสารหมายเลข S6 ซึ่งเตรียมขึ้นจากวิธีลดอุณหภูมิเตาในแนวเฉียง 45 องศา

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

79
530.41
727
เลขที่.....5530
เลขทะเบียน.....368
วันที่.....เดือน 15 ค.ศ. 2532 พ.ศ.....



รูปที่ 18 กราฟแสดงค่า R_{MN} และ $R_{NO,PM}$ ของสารตัวอย่าง S8 (ความหนาเท่ากับ 0.04 cm.)

30

การศึกษาสมบัติของรอยต่อแบบโอห์มมิก

การวิจัยเพื่อให้ได้รอยต่อแบบโอห์มมิกระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมขึ้นครั้งนี้เราเลือกใช้โลหะอินเดียม (In) กับโลหะผสมของอินเดียม เนื่องจากโลหะเหล่านี้มักใช้ทำรอยต่อแบบโอห์มมิกกับสารกึ่งตัวนำโดยทั่วไปก่อนที่จะนำ In มาใช้งานควรทำความสะอาดโดยการเช็ดด้วยอะซิโตนหลายครั้ง ๆ แล้วจึงนำมาตัดเป็นชิ้นเล็ก ๆ เพื่อกดให้ติดบนชั้นผลึกที่เตรียมผิวหน้าให้สะอาดโดยการกัดด้วยสารละลายเคมี ควรจะกด In ให้ได้จำนวนชิ้นมากที่สุด แต่ละชั้นห่างกันพอสมควร

ขั้นต่อไปคือนำเอาชิ้นผลึกหรือบางครั้งเรียกว่าชิ้นสารที่กดด้วย In ติดบนผิวหน้าเรียบเรียบร้อยแล้วเหล่านี้ไปแอนนัลภายใต้บรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจนบริสุทธิ์ที่ไหลถ่ายเทตลอดเวลา เตาที่ใช้แอนนัลประกอบไปด้วยตัวเตาซึ่งสามารถเลื่อนไปบนรางคู่ขนานและมีท่อแก้วควอทซ์เส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 3 cm. ยาว 50 cm. สอดผ่านเข้าไปในเตา ยึดปลายทั้งสองข้างของท่อแก้วควอทซ์ด้วยสารรัดท่อที่ติดกับแท่นยึดให้ท่อแก้วควอทซ์อยู่นิ่งนำไปเชื่อมต่อเข้ากับระบบก๊าซเพื่อให้ก๊าซไฮโดรเจนบริสุทธิ์ไหลเข้าไปในท่อแก้วควอทซ์ได้ทางปลายด้านหนึ่ง และออกทางปลายอีกด้านหนึ่ง นำชิ้นสารใส่เข้าไปในท่อแก้วควอทซ์ทำการดูดเอาอากาศภายในท่อแก้วควอทซ์ออก (evacuate) ทางปั๊มพีโรตารี และบรรจุ (refill) ก๊าซไฮโดรเจนบริสุทธิ์เข้าไปแทนที่ ทำการดูดเอาอากาศออกและบรรจุเข้าแทนที่กระทำเช่นนี้ประมาณ 10 ครั้ง เพื่อให้ก๊าซออกซิเจนเหลือน้อยที่สุด หลังจากนั้นจึงปล่อยให้ก๊าซไฮโดรเจนไหลเข้าและปล่อยออกทิ้งด้วยอัตรา 1 ฟองอากาศต่อวินาที โดยปรับให้ความดันภายในท่อแก้วควอทซ์มากกว่าความดันบรรยากาศปกติเล็กน้อย ที่ทำเช่นนี้เพื่อป้องกันอากาศจากภายนอกรั่ว (leak) ตามข้อต่อ (connector) เข้าสู่ระบบ อีกทั้งขณะที่อุณหภูมิของเตาสูงขึ้นจะทำให้ความดันของก๊าซไฮโดรเจนบริสุทธิ์ในท่อแก้วควอทซ์เพิ่มขึ้น อันอาจทำให้ตัวคัปปลิง (O-ring vacuum coupling) ที่ยึดปลายทั้งสองของท่อหลุดออกจากท่อแก้วควอทซ์ได้ ลำดับต่อมาคือเลื่อนเตาให้ห่างจากชิ้นสารมากที่สุดแล้วปล่อยกระแสไฟฟ้าให้กับเตา ตั้งอุณหภูมิที่เครื่องควบคุมอุณหภูมิเพื่อปรับให้อุณหภูมิของเตาเพิ่มขึ้นเป็นระยะจนถึง 500°C ภายในเวลาหนึ่งชั่วโมงปล่อยให้ทิ้งไว้ 15 นาที เพื่อให้เตาอยู่ในสภาวะสมดุลเชิงความร้อนแล้วจึงเลื่อนเตาไปเพื่อให้ชิ้นสารอยู่ที่ตำแหน่งกลางเตา แอนนัลชิ้นสารเป็นเวลานาน 20 นาที จึงหยุดจ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับเตา ปล่อยให้เตาค่อย ๆ เย็นลงจึงสามารถนำเอาชิ้นสารออกมาทดลองในขั้นต่อไป

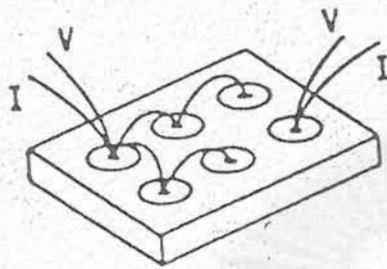
ผิวของชิ้นสารที่ได้จากการแอนนัลแล้วจะเป็นผิว ไม่เรียบ ไม่สะท้อนแสง เหมือนก่อนที่จะแอนนัลเนื่องจากมีส่วนประกอบ (component) บางอย่างหลุดออกมาจากผิวของสารกึ่งตัวนำ เช่น Se_2 และ In_2Se ส่วน In ที่กดติดบนชิ้นสารจะเป็นรูปครึ่งทรงกลม ผิวเป็นมันวาว มีรูพรุนบ้างเล็กน้อย ยึดติดแน่นกับสารกึ่งตัวนำได้ดีพร้อมที่นำไปเชื่อมต่อระหว่างจุดด้วยลวดทองในขั้นต่อไป

1. การเตรียมแผ่นรองชิ้นสาร

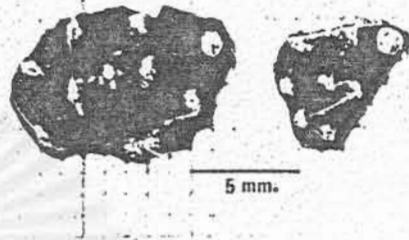
ก่อนที่นำเอาชิ้นสารไปเชื่อมต่อระหว่างจุดเข้าด้วยกันเราจะต้องเตรียมแผ่นรองชิ้นสารซึ่งทำจากแผ่นทองแดงขนาด $4 \times 2 \times 0.5 \text{ cm}^3$. ทาด้วยกฤษลงบนแผ่นทองแดงแล้วปิดทับด้วยไมก้าแผ่นบาง ๆ (ไมก้าและกฤษเป็นตัวนำความร้อนที่ดีแต่เป็นฉนวนไฟฟ้า) พร้อมทั้งจะวางชิ้นสารลงบนแผ่นไมก้าและยึดให้ติดแน่นโดยใช้เทฟลอนชิ้นเล็ก ๆ กดทับชิ้นสารไว้ และยึดให้เทฟลอนนี้ติดกับแผ่นทองแดงโดยการร้อยด้วยสกรู นอกจากนี้แล้วยังมีแผ่นเบเคิลท์ที่มีทองแดงฉาบอยู่หน้าเดียวขนาดพื้นที่เท่ากับ $2 \times 0.5 \text{ cm}^2$ ปิดทับบนแผ่นไมก้าและยึดให้ติดแน่นโดยการร้อยด้วยสกรูเข้ากับแผ่นทองแดง สำหรับทองแดงที่ฉาบอยู่บนแผ่นเบเคิลท์จะถูกแบ่งให้แยกออกเป็นสองส่วน แต่ละส่วนเชื่อมต่อสายไฟฟ้าออกไปเพื่อทำขั้วไฟฟ้า นำชิ้นสารที่ยึดติดอยู่บนแผ่นรองไปเชื่อมต่อระหว่างจุดเข้าด้วยลวดทองจากเครื่องเชื่อมลวดที่ใช้คลื่นเหนือเสียง (ultrasonic wire bonding) ให้เป็นไปตามรูปที่ 19 รอยต่อระหว่าง In หนึ่งจุดกับสารกึ่งตัวนำเราจะเรียกรอยต่อพื้นที่เล็กส่วนรอยต่อระหว่าง In หลาย ๆ จุดเชื่อมต่อกันจะเรียกรอยต่อพื้นที่ใหญ่ และโยงลวดทองแดงออกจากรอยต่อพื้นที่เล็กไปเชื่อมติดกับทองแดงที่เคลือบบนแผ่นเบเคิลท์ส่วนหนึ่ง อีกส่วนหนึ่งเชื่อมกับลวดทองที่ต่อออกมาจากรอยต่อพื้นที่ใหญ่ ดังรูปที่ 20

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

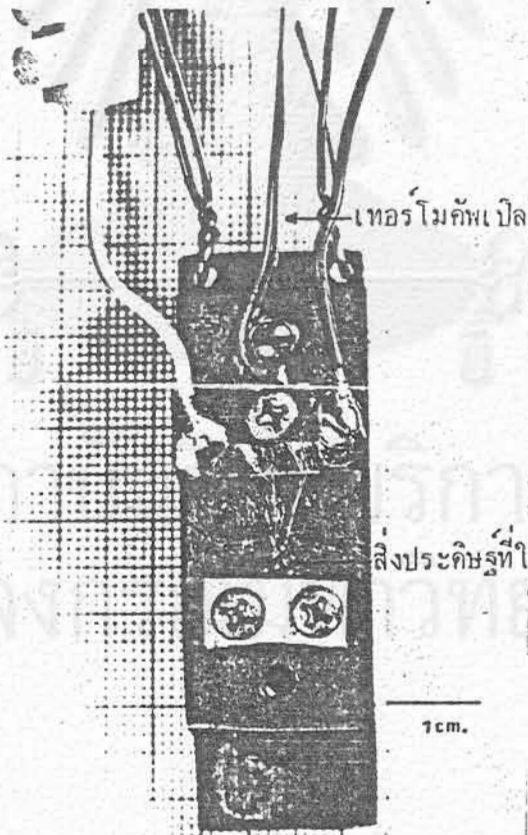


ก



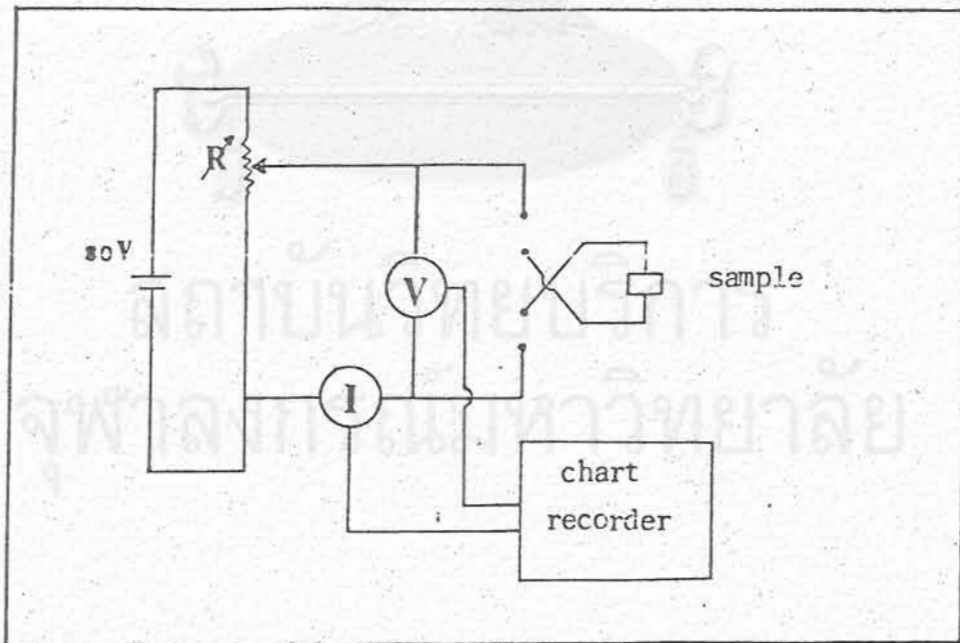
ข

รูปที่ 19 ก. แสดงการเชื่อมต่อจุดของ In บนชั้นสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2
 ข. ภาพถ่ายแสดงของจริงที่ใช้ในการทดลอง



รูปที่ 20 แสดงชั้นสารที่วางอยู่บนแผ่นรองและมีการเชื่อมต่อระหว่างจุดของอินเดียม

ต่อจากนั้นจึงนำแผ่นรองชิ้นสารไปยึดติดกับแท่งทองแดงขนาดยาวซึ่งโยงด้วยลวดสี่เส้นไปเกี่ยวไว้กับปากกระบอกเทอร์มอส เพื่อให้แท่งทองแดงแขวนอยู่ในกระบอกเทอร์มอสโดยปลายข้างหนึ่งจุ่มอยู่ในไนโตรเจนเหลว ความร้อนจะถ่ายเทออกจากชิ้นสารผ่านไมกาผ่านกริสและแผ่นรองสู่แท่งทองแดงเข้าสู่ไนโตรเจนเหลวด้วยขบวนการนำความร้อน เนื่องจากอุณหภูมิของไนโตรเจนเหลวเท่ากับ 77 K ดังนั้นชิ้นสารจะเย็นลงตามไปด้วยซึ่งอ่านค่าอุณหภูมิของชิ้นสารได้จากเทอร์โมคัพเปิดชนิดโครเมล-อลูเมลที่ติดไว้บนแผ่นรองใกล้กับชิ้นสาร อุณหภูมิที่อ่านได้ประมาณว่าเป็นอุณหภูมิของชิ้นสาร ในการทดลองจะปล่อยให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านเข้าทางรอยต่อพื้นที่ใหญ่ผ่านชิ้นสารกึ่งตัวนำและออกทางรอยต่อพื้นที่เล็ก ซึ่งในที่นี้เราจะเรียกวิธีการปล่อยกระแสไฟฟ้างี้ว่าไบอัสตรง แต่ถ้าให้กระแสไหลในทิศทางตรงกันข้ามจะเรียกว่าไบอัสกลับทาง การไบอัสให้กระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นโดยการปรับค่าความต้านทาน อ่านค่ากระแสและความต่างศักย์ผ่านทางแอมมิเตอร์และโวลต์มิเตอร์ตามลำดับ ดังรูปที่ 21



รูปที่ 21 แสดงวงจรเพื่อวัดค่ากระแส-ความต่างศักย์ (I-V) ของสิ่งประดิษฐ์ในรูปที่ 19

2. รายละเอียดในการทดลองและผลการทดลอง

เริ่มทำการทดลองวัดค่ากระแสกับความต่างศักย์ของสิ่งประดิษฐ์ที่ใช้ทดลองเพื่อศึกษาสมบัติของรอยต่อแบบโอห์มมิกดังรูปที่ 19 ที่อุณหภูมิของไนโตรเจนเหลวทำการไบอัสตรงและปรับค่าความต้านทาน R เพื่อให้กระแสมีค่าเพิ่มขึ้น ทดลองสับสวิทช์ (switch) เพื่อกลับขั้วไฟฟ้าหรือเป็นการไบอัสกลับทางเพื่อหาว่าที่กระแสค่าเท่าใด ความต่างศักย์เนื่องจากการไบอัสตรงและไบอัสกลับทางเริ่มมีค่าไม่เท่ากัน หรือเรียกอีกนัยหนึ่งว่าความต่างศักย์เริ่มแยกออกจากกัน เขียนกราฟระหว่างค่ากระแสและความต่างศักย์ของการไบอัสตรงและไบอัสกลับทาง ในช่วงกระแสตั้งแต่ค่าเป็นศูนย์จนถึงค่าที่ทำให้ความต่างศักย์ทั้งสองแยกออกจากกันบนแผนกรังนกพิราบที่ได้จะเป็นเส้นตรงดังรูปที่ 22 และ 26 ค่ากระแสที่ทำให้ความต่างศักย์ของการไบอัสตรงและไบอัสกลับทางเริ่มมีค่าไม่เท่ากันนี้จะเท่ากับกระแสริชาร์ดสันที่รอยต่อพื้นที่เล็ก ดังนั้นถ้ากระแสค่าสูงกวานี้เมื่อไบอัสตรง รอยต่อของพื้นที่เล็กจะเริ่มขีดขวางการไหลของกระแส แต่ขณะเดียวกันถ้าสับสวิทช์เพื่อไบอัสกลับทางรอยต่อของพื้นที่ใหญ่จะไม่ขีดขวางการไหลของกระแส การขีดขวางการไหลของกระแสที่รอยต่อพื้นที่เล็กเปรียบเสมือนเกิดความต่างศักย์ตกคร่อมความต้านทานของรอยต่อซึ่งเป็นผลให้ความต่างศักย์ของการไบอัสตรงไม่เท่ากับขณะไบอัสกลับทาง ถ้าให้กระแสมีค่าสูงกว่ากระแสริชาร์ดสันของรอยต่อพื้นที่เล็ก ความต่างศักย์ดังกล่าวนี้จะมีค่าต่างกันมากขึ้น

หลังจากนั้นอุณหภูมิของชิ้นสารจะค่อย ๆ สูงขึ้นจากอุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว เนื่องจากไนโตรเจนเหลวจะระเหยไปเรื่อย ๆ เราสามารถวัดค่ากระแสและความต่างศักย์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ซึ่งอุณหภูมิจะเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ จนถึงอุณหภูมิห้องได้ในทำนองเดียวกัน ขณะที่วัดค่ากระแสกับความต่างศักย์นั้นอุณหภูมิของชิ้นสารจะเปลี่ยนไปแต่ไม่มากนัก ดังนั้นเราจึงคิดค่าของอุณหภูมิเฉลี่ยขณะทดลองวัดกระแสกับความต่างศักย์แต่ละค่าและพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่ากระแสที่จุดแยกของความต่างศักย์ระหว่างการไบอัสตรงกับการไบอัสกลับทางจะมีค่าสูงขึ้นเรื่อย ๆ

สำหรับที่อุณหภูมิห้องรอยต่อของ In กับสารกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$ ชนิดพี (จาก สารตัวอย่าง S3) จะแสดงผลในการขีดขวางการไหลของกระแสเมื่อกระแสมีค่าสูงกว่า 1 mA หรือความหนาแน่นของกระแสเกินกว่า 0.2 A/cm^2 . โดยประมาณ ดังนั้นรอยต่อระหว่างโลหะ In กับสารกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$ ชนิดพีจะไม่แสดงผลในการขีดขวางการไหลของกระแสที่ความหนาแน่นของกระแสไม่เกิน 0.2 A/cm^2 . ที่อุณหภูมิห้อง รอยต่อที่ไม่ขีดขวางการไหลของกระแสดังกล่าวจะเรียกว่ารอยต่อแบบโอห์มมิก

ขั้นต่อมานำค่าความต่างศักย์ที่ตกคร่อมสิ่งประดิษฐ์ที่ใช้ทดลอง (ดังรูปที่ 19) ขณะไบอัสตรงและไบอัสกลับทางของค่ากระแส 1 mA ที่อุณหภูมิต่าง ๆ มาเขียนกราฟระหว่างความต่างศักย์กับอุณหภูมิ รวมทั้งค่าความต่างศักย์ของกระแสค่าคงที่ 0.5 mA , 0.3 mA , 0.1 mA , 0.05 mA และ 0.01 mA ตามลำดับ ดังรูปที่ 23 ซึ่งจะเห็นได้ว่ารอยต่อแบบโอห์มมิกระหว่างโลหะ In กับสารกึ่งตัวนำจะอยู่ในช่วง

ที่กระแสและอุณหภูมิที่มีค่าอยู่ในบริเวณใต้เส้นประเท่านั้น ถ้านำเอาค่าอุณหภูมิ (T_s) ณ จุดที่ความต่างศักย์เริ่มแยกออกจากกันดังรูปที่ 23 ของกระแสคงที่ค่าต่าง ๆ ไปเขียนกราฟระหว่าง I/T_s^2 กับ I/T_s ดังรูปที่ 24 ความชันของสมการเส้นตรงคือค่า $-\phi_B/k$ จากความชันของสมการเส้นตรงดังกล่าวนี้สามารถคำนวณได้ว่าความสูงของกำแพงศักย์ของรอยต่อระหว่างโลหะอินเดียมกับสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ชนิดพี (สารหมายเลข S3) มีค่าเท่ากับ 0.28 eV

จากกราฟในรูปที่ 22 ถ้าพิจารณาเฉพาะเส้นตรงในส่วนที่ความต่างศักย์ยังไม่แยกออกจากกัน ความชันของเส้นตรงนี้คือค่าส่วนกลับของความต้านทาน ($1/R$) ของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 นั้นเอง ซึ่งจะเห็นว่าค่า ($1/R$) นี้เปลี่ยนไปตามอุณหภูมิ สภาพนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำชนิดพีที่เปลี่ยนไปตามอุณหภูมิจะเป็นไปตามสมการ

$$\sigma = pe\mu_n \quad (9)$$

ถ้าสภาพเคลื่อนที่ได้ของโฮลในสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ชนิดพี มีค่าเปลี่ยนไปตามอุณหภูมิไม่มากนักในช่วงอุณหภูมิที่ใช้ทดลอง ดังนั้นสมการที่ (9) จะกลายเป็น

$$\ln\left(\frac{1}{R}\right) = \ln C - \frac{E_a}{2k}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (10)$$

โดยที่ C คือค่าคงที่

ดังนั้นถ้านำเอาค่าส่วนกลับของความต้านทาน ($1/R$) ของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ชนิดพีไปเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ($1/R$) กับ ($1/T$) ดังรูปที่ 25 ความชันของสมการเส้นตรงคือ $-E_a/2k$ จากค่าความชันนี้เราสามารถที่จะคำนวณได้ว่าพลังงานไอออนไนซ์ของระดับพลังงานสิ่งเจือปนชนิดผู้รับ (E_a) ในสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ชนิดพี (จากสารตัวอย่าง S3) มีค่าเท่ากับ 414 meV และ 100 meV ดังรูปที่ 25

ในทำนองเดียวกันความสูงของกำแพงศักย์ที่รอยต่อระหว่างโลหะ In กับสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ชนิดเอ็น (สารหมายเลข S8) มีค่าเท่ากับ 0.3 eV ดังรูปที่ 28 รอยตอดังกล่าวนี้จะเป็นแบบโอห์มมิกในช่วงกระแสและอุณหภูมิที่มีค่าอยู่ในบริเวณใต้เส้นประของรูปที่ 27 สำหรับที่อุณหภูมิห้องรอยต่อจะเป็นชนิดไดโอดโอห์มมิกเมื่อความหนาแน่นของกระแสไม่เกิน 0.2 A/cm^2 และพลังงานไอออนไนซ์ของระดับพลังงานสิ่งเจือปนของ CuInSe_2 ชนิดเอ็น (จากสารตัวอย่าง S8) ที่คำนวณได้มีค่าเท่ากับ 410 meV และ 52 meV ดังรูปที่ 29

รอยตอแบบโอห์มมิกของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ทั้งชนิดพีและชนิดเอ็นโดยใช้โลหะ In ยังให้ผลไม่เป็นที่น่าพอใจกล่าวคือใช้ได้ในช่วงความหนาแน่นของกระแสและช่วงของอุณหภูมิไม่สูงนัก เพื่อที่จะให้ได้รอยตอแบบโอห์มมิกที่ใช้งานได้ดีทั้งที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิต่ำตลอดจนที่ความหนาแน่นของกระแสค่าสูง ๆ เราจะ

เลือกใช้โลหะผสมของอินเดียม โดยเริ่มจาก In-Pb (อัตราส่วน 60:40), In-Sn (50:50) และ In-Sn-Cd (44:42:14) ตามลำดับ โดยใช้เงื่อนไขในการทำรอยต่อเหมือนเดิม

สำหรับรอยต่อระหว่างโลหะผสม In-Pb กับ CuInSe_2 ทั้งชนิดพีและชนิดเอ็นไม่เป็นรอยที่ดีเนื่องจาก In-Pb มักหลุดจากผิว CuInSe_2 ได้ง่ายอีกทั้งโลหะผสมชนิดนี้แข็งมากยากต่อการเชื่อมต่อระหว่างจุดเข้าด้วยกันโดยใช้ลวดทองและเป็นรอยต่อแบบโอห์มมิกที่กระแสต่ำมากคือความหนาแน่นของกระแสที่อุณหภูมิห้องไม่เกิน 0.07 A/cm^2 ส่วนรอยต่อระหว่าง In-Sn กับสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ทั้งชนิดพีและชนิดเอ็น ผลการทดลองที่ได้มีค่าไม่แน่นอนและทำซ้ำเดิมไม่ได้ In-Sn ที่ใช้ทำรอยต่อค่อนข้างอ่อน เมื่ออยู่ง่ายขณะเชื่อมต่อระหว่างจุดด้วยลวดทองจึงเป็นโลหะผสมที่ไม่เหมาะสมในการทดลอง

สำหรับโลหะผสม In-Sn-Cd เหมาะสมที่จะใช้ทำเป็นรอยต่อเนื่องจาก In-Sn-Cd ยึดติดแน่นกับสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ทำให้เชื่อมต่อระหว่างจุดด้วยลวดทองได้ง่าย จากการวัดกระแส-ความต่างศักย์ (I-V) โดยใช้กระแสที่เป็นพัลส์ (pulsed current) เพื่อหลีกเลี่ยงความร้อนที่จะเกิดขึ้นกับชิ้นสารที่ใช้ทดลองในขณะที่มีกระแสมีค่ามาก ๆ ไหลผ่าน ดังผลการทดลองในกราฟในรูปที่ 30 และ 31 จะเห็นได้ว่าไม่มีการแยกของความต่างศักย์เกิดขึ้นถึงแม้กระแสจะสูงถึง 250 mA ที่ทุก ๆ อุณหภูมิตั้งแต่อุณหภูมิห้องและต่ำลงจนถึงอุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว แสดงว่าความสูงของกำแพงศักย์มีค่าน้อยมากจนไม่สามารถวัดได้ ดังนั้นโลหะผสม In-Sn-Cd จะใช้ทำรอยต่อแบบโอห์มมิกที่ดีได้กับสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ทั้งชนิดพีและชนิดเอ็น รอยต่อแบบโอห์มมิกของ CuInSe_2 ดังกล่าวนี้ใช้ได้กับความหนาแน่นของกระแสสูงถึง 50 A/cm^2 . ที่อุณหภูมิห้องและต่ำลงไปจนถึงอุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว (77 K) จากการวัดค่าส่วนกลับของความต้านทานของ CuInSe_2 พบว่าพลังงานไอออไนซ์ของระดับผู้รับ (E_a) ของ CuInSe_2 ชนิดพี (จากสารตัวอย่าง S3 และ S7) มีค่าเท่ากับ 20 meV (ดังรูปที่ 31) ส่วนพลังงานไอออไนซ์ของระดับผู้ให้ (E_d) ของ CuInSe_2 ชนิดเอ็น (จากสารตัวอย่าง S8) ควรมีค่าต่ำกว่าพลังงานความร้อน (thermal energy, kT) ที่อุณหภูมิ 77 K ดังนั้นระดับพลังงานไอออไนซ์นี้ควรมีค่าประมาณ 6 meV (ดังรูปที่ 33)

จากสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมขึ้น ถ้าเป็นชนิดพีพบว่าพลังงานไอออไนซ์ของระดับพลังงานสิ่งเจือปนที่คำนวณได้จะมีค่าเท่ากับ 414 meV, 100 meV และ 20 meV ตามลำดับ ส่วนในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นมีค่าเท่ากับ 410 meV, 52 meV และ 6 meV พลังงานไอออไนซ์ค่าเหล่านี้สอดคล้องกับค่าที่มีผู้อื่นรายงานไว้ซึ่งพบว่าพลังงานไอออไนซ์ที่มีค่าเท่ากับ 414 meV และ 410 meV ของสารกึ่งตัวนำชนิดพีและชนิดเอ็นตามลำดับนั้นคือระดับพลังงานไอออไนซ์ของระดับผู้รับ (E_a) อันเดียวกัน ดังนั้นจะเห็นได้ว่าสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้ทั้งระดับพลังงานผู้ให้และระดับพลังงานผู้รับ ระดับพลังงานผู้ให้และผู้รับนี้เป็นผลมาจากข้อบกพร่องที่เกิดขึ้นเองภายในผลึก (intrinsic defects) ดังนั้น CuInSe_2 จึงเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดคอมเพนเสต (compensated semiconductor)

ถ้าสำหรับความสูงของกำแพงศักย์ที่รอยต่อระหว่าง In-Sn-Cd กับ CuInSe_2 ทั้งชนิดเอ็นและชนิดพีมีค่าน้อยมาก อาจเป็นเพราะว่าเกิดสารประกอบชนิดใหม่ที่ เหมาะสมขึ้นที่ระหว่างรอยต่อ (interface) ซึ่งจะเป็นผลให้ความสูงของกำแพง- ศักย์ค่าต่ำการเกิดสารประกอบชนิดใหม่ขึ้นที่ระหว่างรอยต่อนี้ อาจเนื่องมาจากการแพร่ (diffusion) ของโลหะผสมของอินเดียมกับส่วนประกอบ (component) บางอย่าง ของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่แพร่ออกมาและทำปฏิกิริยากันในสภาวะอุณหภูมิสูงขณะ แอนนัลที่อุณหภูมิ 500°C ผลการทดลองสามารถสรุปได้ดังปรากฏอยู่ในตารางที่ 3 และ 4



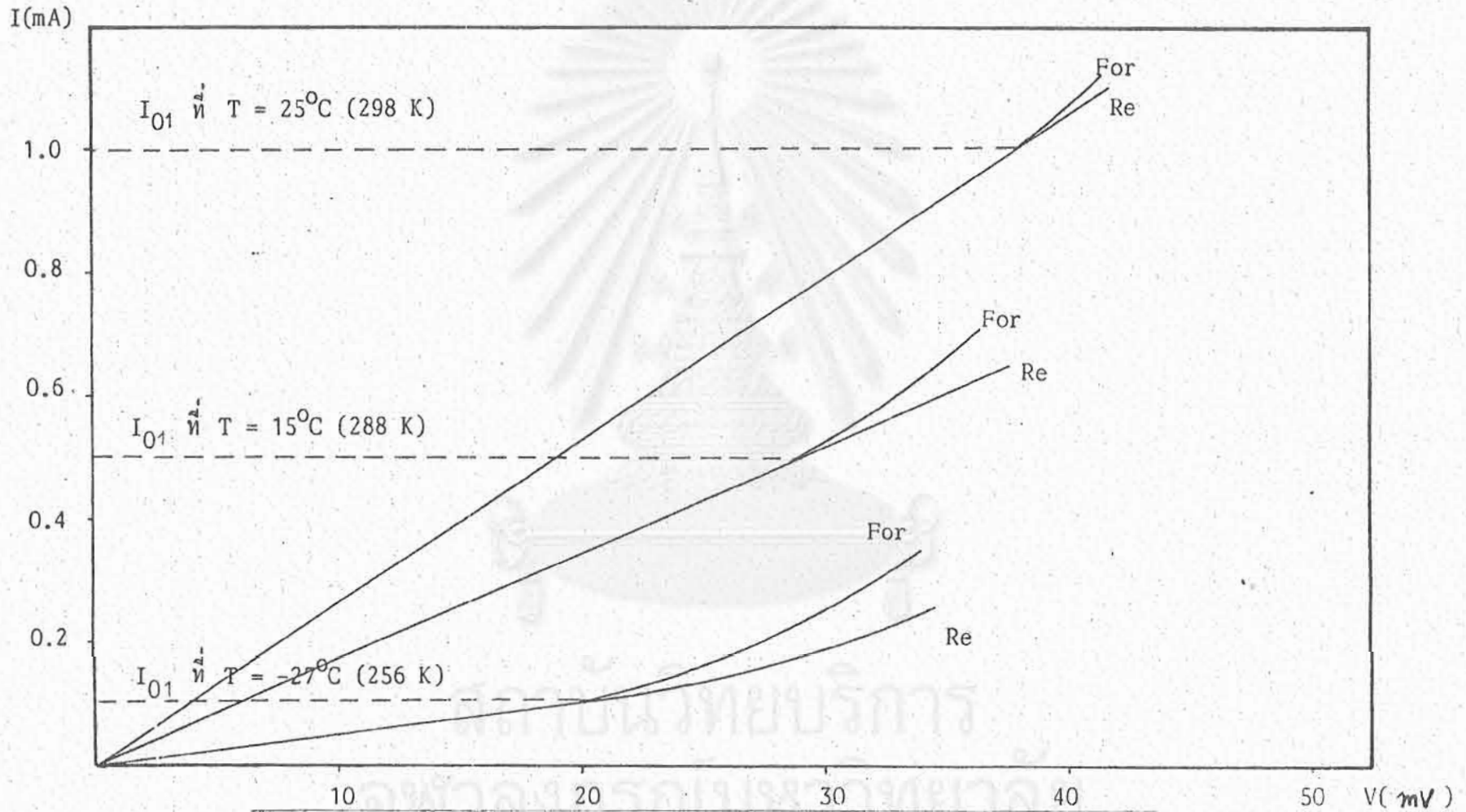
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

โลหะที่ใช้ ทำรอยต่อ	ชนิดของ CuInSe ₂	สมบัติของรอยต่อแบบโฮมมิก		ลักษณะของโลหะที่ใช้ทำรอยต่อ (หลังจากแอนนีลที่อุณหภูมิ 500 °C)
		ความหนาแน่นของกระแส และอุณหภูมิที่โชนิก	ความสูงของกำแพงศักย์ ที่โชนิก	
In	p	ค่าต่ำกว่า 0.2 A/cm ² ที่ อุณหภูมิห้อง ที่อุณหภูมิอื่น ๆ คูณ จากกราฟรูปที่ 9.23 และ 9.27	0.28 eV	เป็นรูปครึ่งทรงกลมผิวเป็นมันวาวมีรูพรุนเล็กน้อย ยึดติดแน่น กับผิวของสารกึ่งตัวนำ
	n		0.3 eV	
In-Pb (60:40)	p	มีค่าต่ำมากหรือต่ำกว่า 0.07 A/cm ² ที่อุณหภูมิห้อง	-	ค่อนข้างแข็งและหลุดออกจากผิวของสารกึ่งตัวนำได้ง่าย
	n		-	
In-Sn (50:50)	p	เป็นรอยต่อที่ไวเค	-	ค่อนข้างอ่อนมาก เปื่อยยุ่ยได้ง่ายขณะเชื่อมต่อระหว่าง จุดควยลวดทอง
	n		-	
In-Sn-Cd (44:42:14)	p	ค่าสูงถึง 50 A/cm ² ที่ทุก ๆ อุณหภูมิ ตั้งแต่อุณหภูมิ ของไนโตรเจนเหลวขึ้นไป	ค่าน้อยมาก	เป็นรูปครึ่งทรงกลม ผิวเป็นมันวาวมีรูพรุนเล็กน้อย ยึดติดแน่นกับผิวของสารกึ่งตัวนำได้ดีและเชื่อมต่อระหว่าง จุดควยลวดทองได้ง่าย
n				

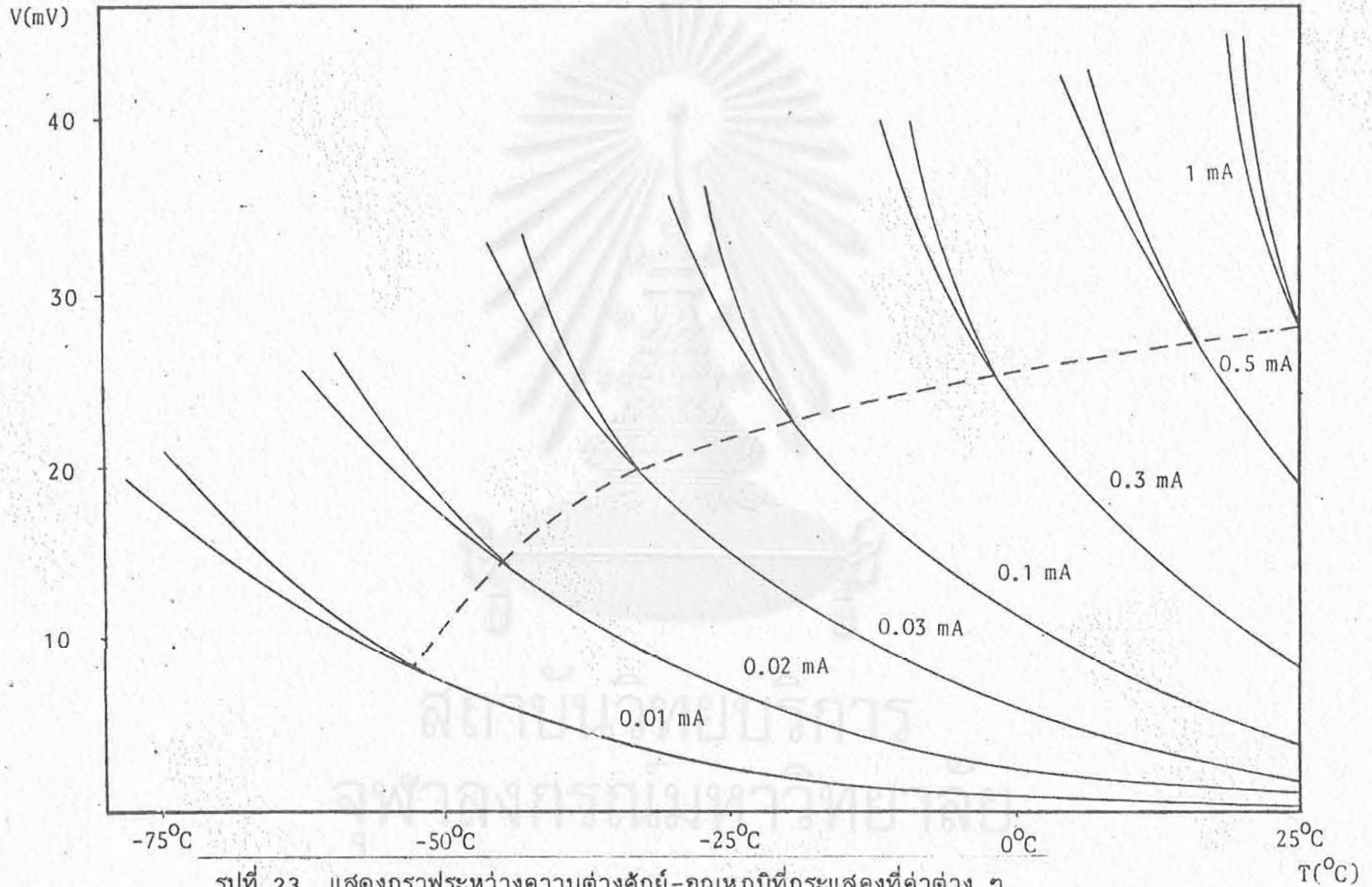
ชนิดของ CuInSe_2	พลังงานไอออไนซ์ของระดับสิ่งเจือปน				
	ชนิดผู้ให้ (E_d)			ชนิดผู้รับ (E_a)	
	E_{a1}	E_{a2}	E_{a3}	E_{d1}	E_{d2}
p	20	100	414	-	-
n	-	-	410	52	6

ตารางที่ 4 แสดงค่าพลังงานไอออไนซ์ของระดับสิ่งเจือปนที่เกิดขึ้นเองเนื่องจากความบกพร่องของผลึกของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 (พลังงานมีหน่วยเป็น meV)

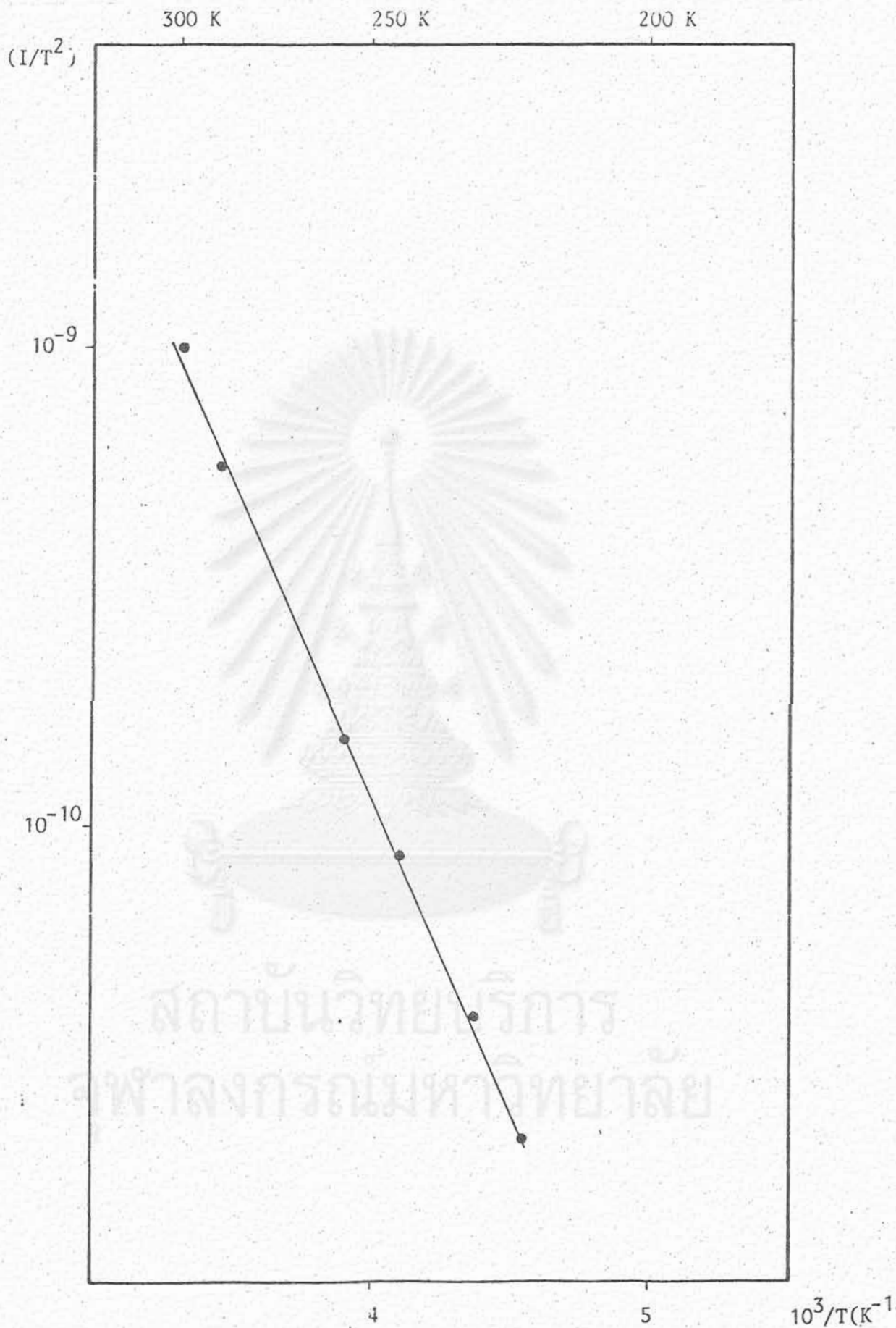
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 22 แสดงค่ากระแสรีชาร์ดสัน (I_{01}) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ จากกราฟระหว่างค่ากระแส-ความต่างศักย์ของรอยต่อระหว่าง In กับ $p\text{-CuInSe}_2$ (For คือไบอัสตรงและ Re คือไบอัสกลับทาง)



รูปที่ 23 แสดงกราฟระหว่างความต่างศักย์-อุณหภูมิที่กระแสคงที่ค่าต่าง ๆ
ของรอยต่อระหว่าง In กับ p-CuInSe₂



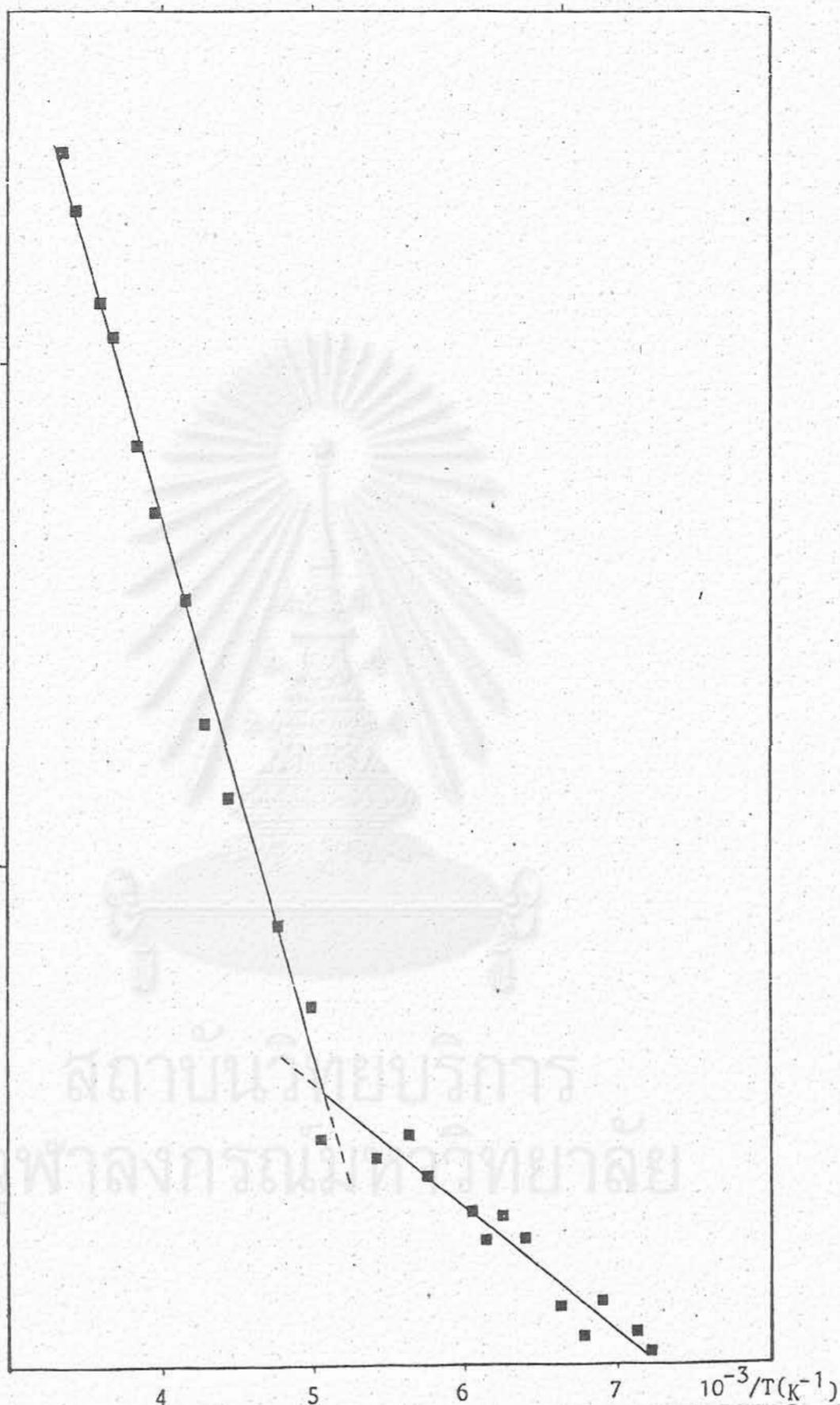
รูปที่ 24 แสดงการหาค่าความสูงของกำแพงศักย์จากกระแสชาร์ดลัน กับส่วนกลับของอุณหภูมิของรอยต่อระหว่าง In กับ p-CuInSe₂

$\frac{I}{R} \left(\frac{\text{mA}}{\text{mV}} \right)$

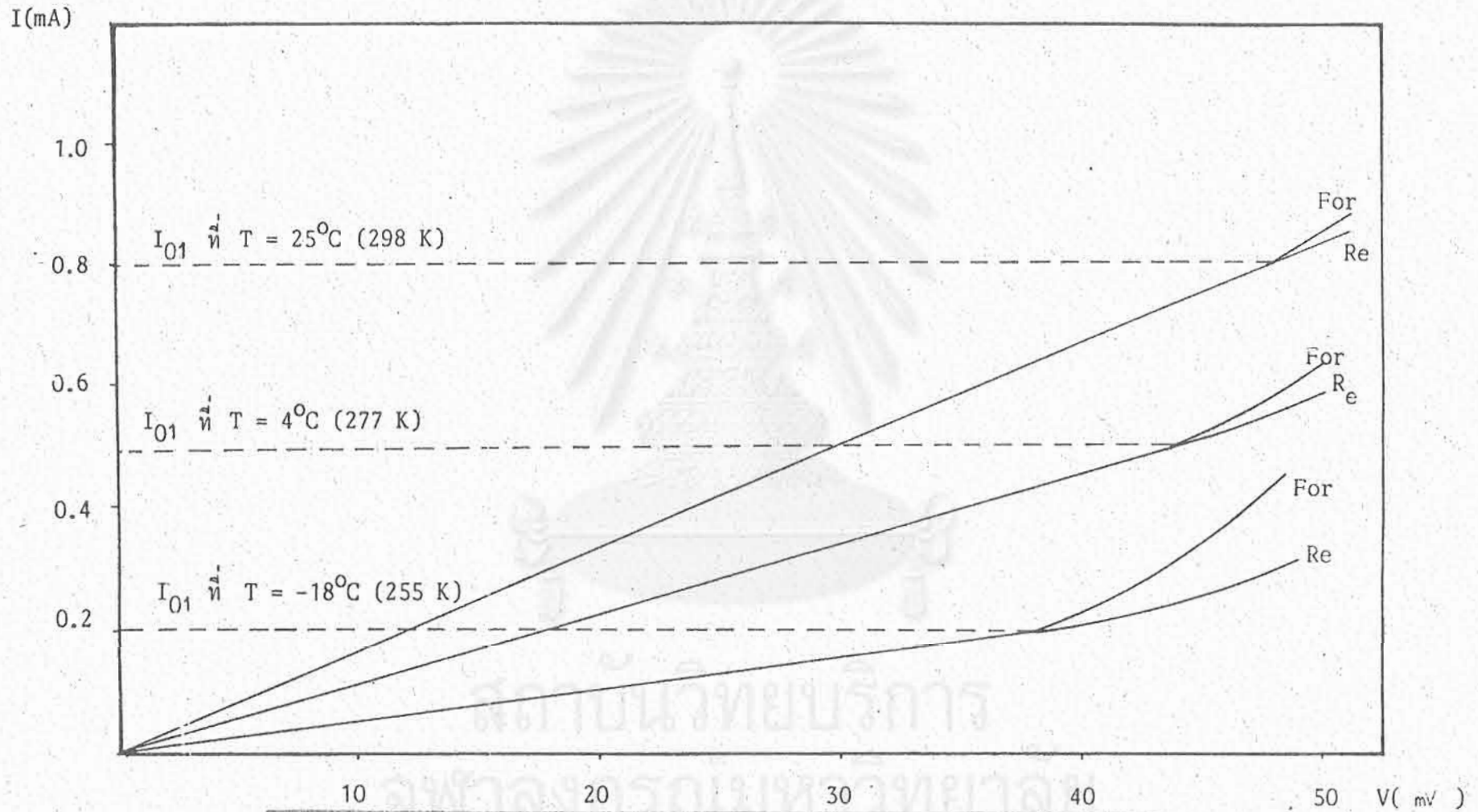
250 K

200 K

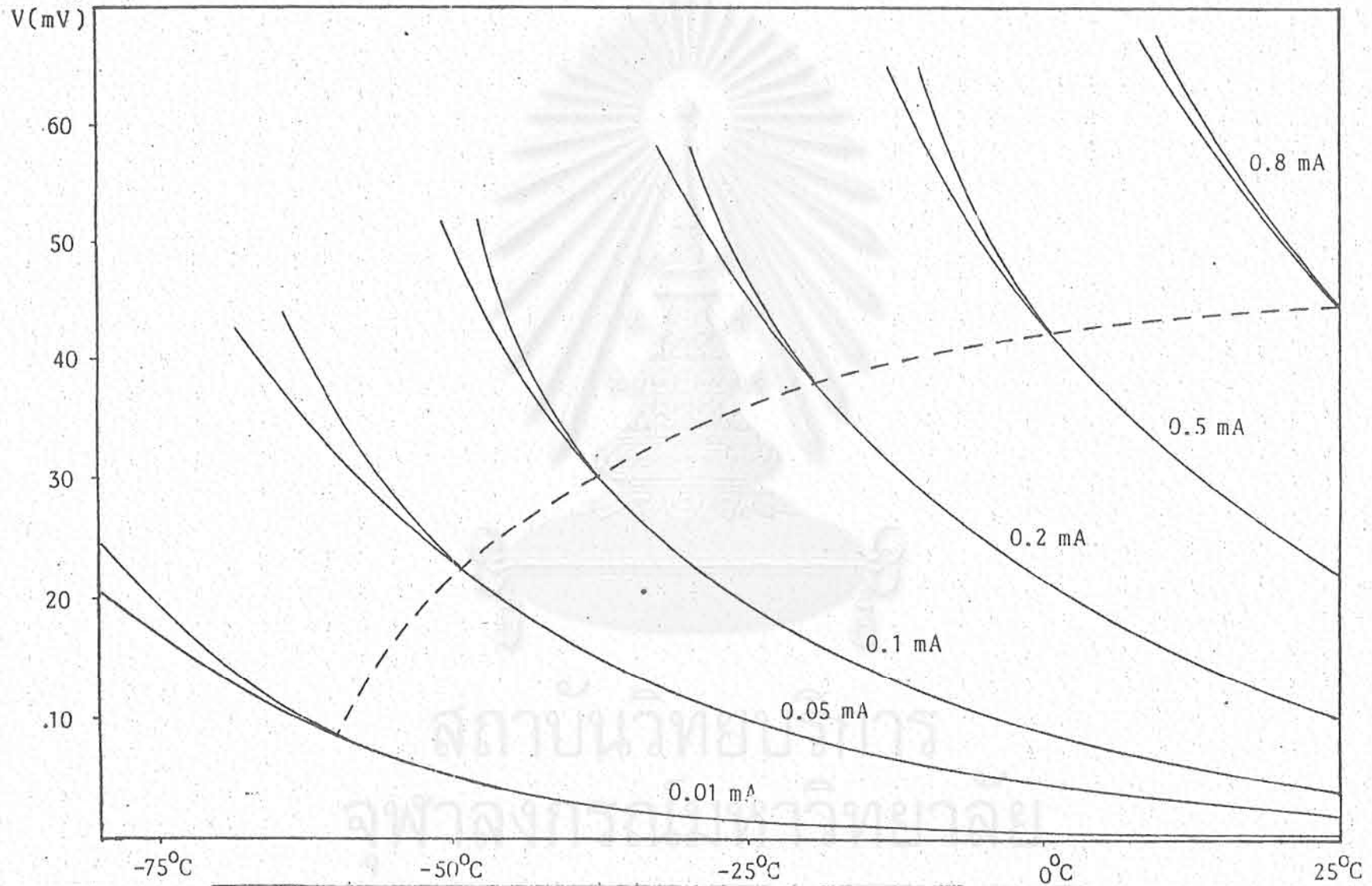
150 K

 10^{-2} 10^{-3} 

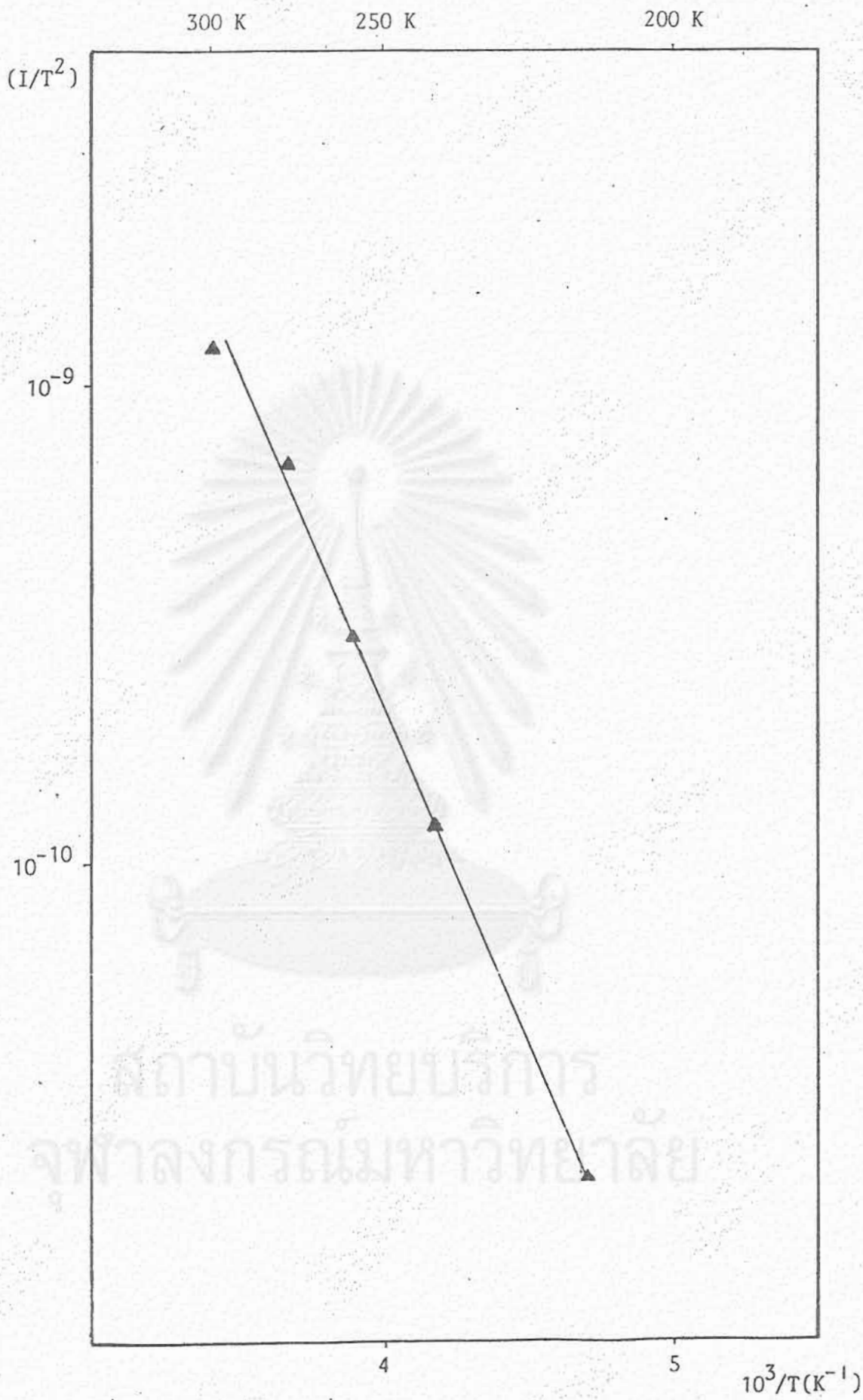
รูปที่ 25 แสดงการหาค่าพลังงานไอออไนซ์ของระดับพลังงานสิ่งเจือปน $p\text{-CuInSe}_2$ จากกราฟระหว่างส่วนกลับของความต้านทานของชิ้นสารกับส่วนกลับของอุณหภูมิ



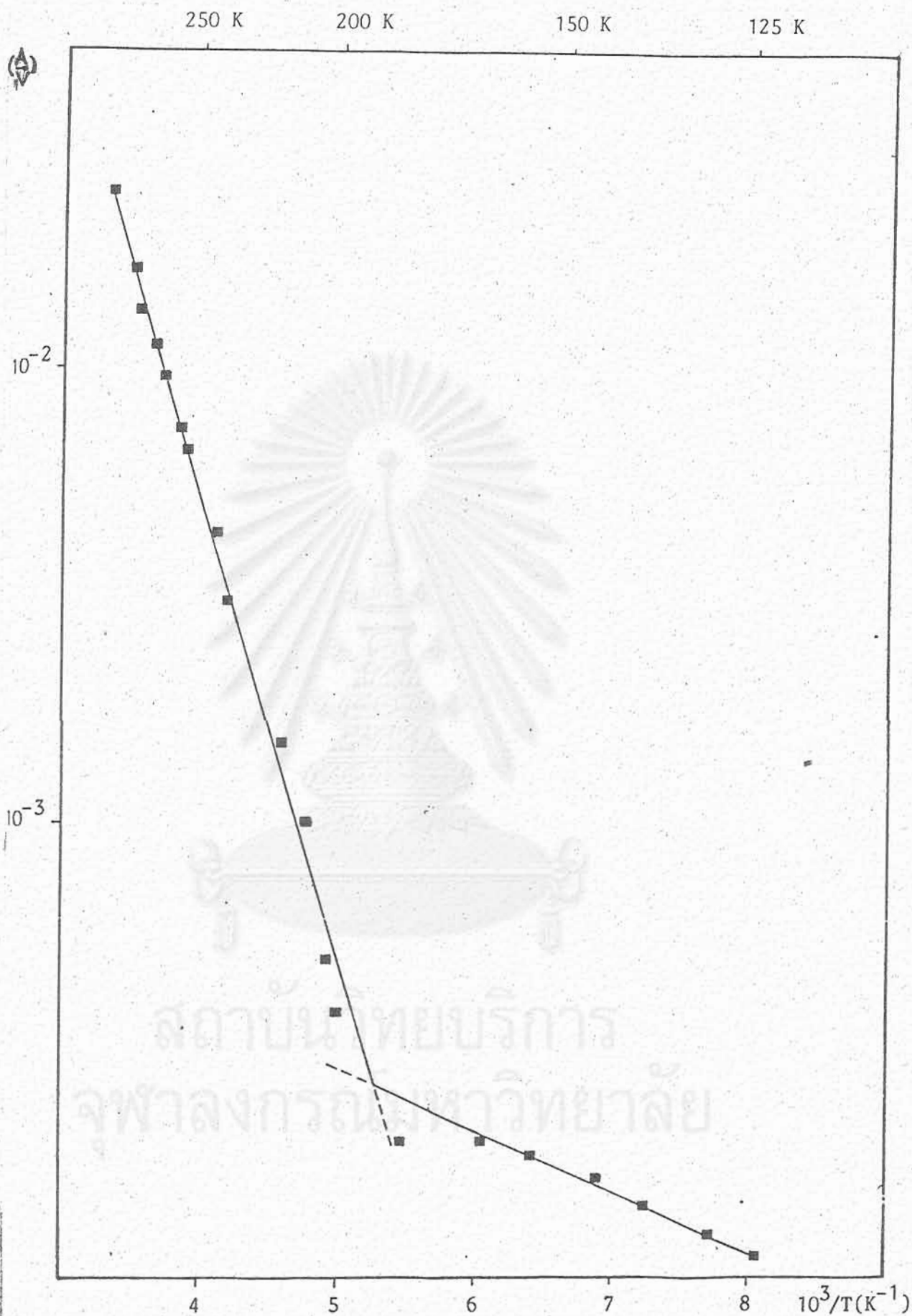
รูปที่ 26 แสดงค่ากระแสรีชาร์ดสัน (I_{01}) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ จากกราฟระหว่างค่ากระแส-ความต่างศักย์ของรอยต่อระหว่าง In กับ $n\text{-CuInSe}_2$ (For คือไบอัสตรงและ Re คือไบอัสกลับทาง)



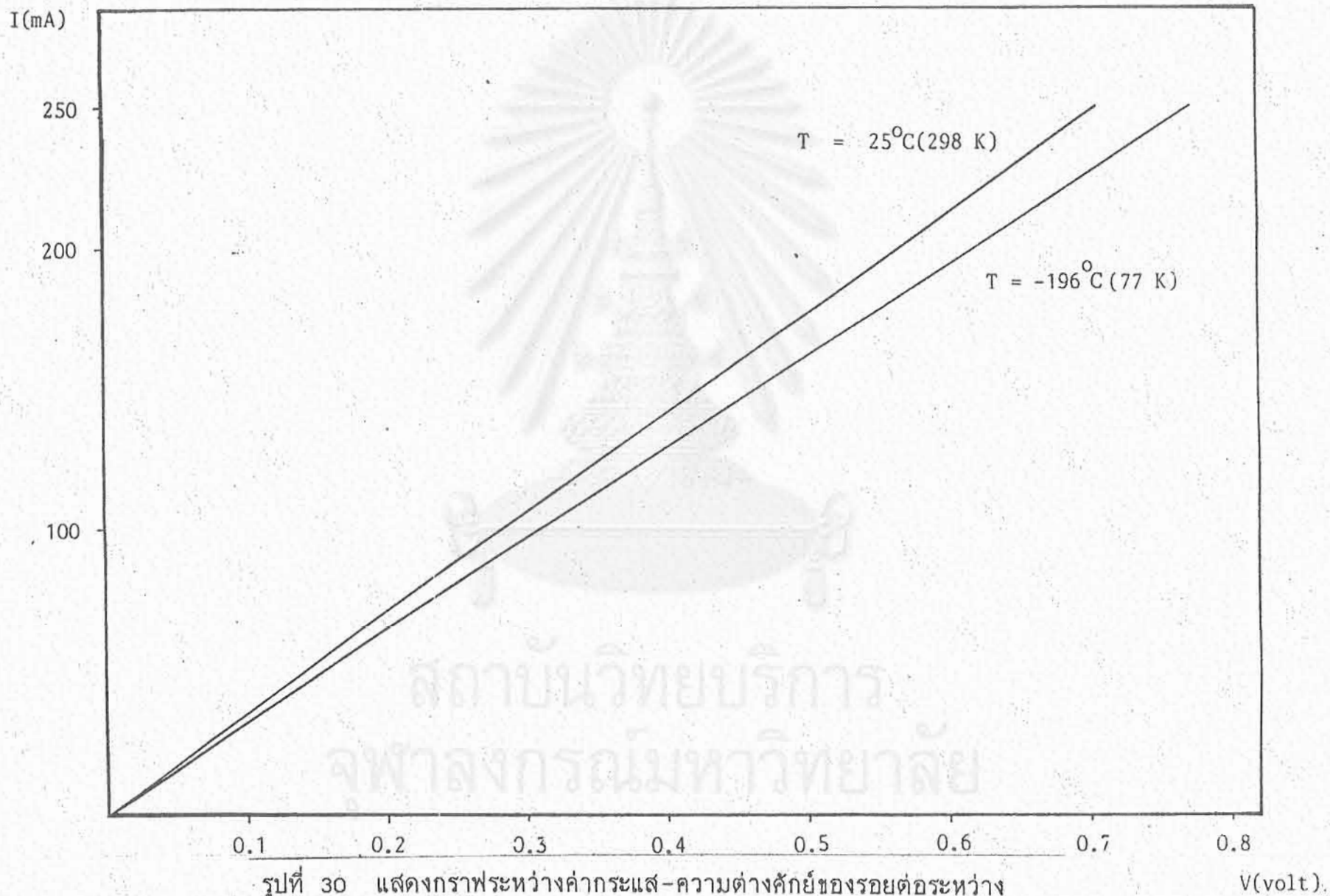
รูปที่ 27 แสดงกราฟระหว่างความต่างศักย์-อุณหภูมิที่กระแสคงที่ค่าต่าง ๆ ของรอยต่อระหว่าง In กับ $n\text{-CuInSe}_2$



รูปที่ 28 แสดงการหาค่าความสูงของกำแพงศักย์จากกระแสชาร์ดสัน กับส่วนกลับของอุณหภูมิของรอยต่อ ระหว่าง In กับ n-CuInSe₂



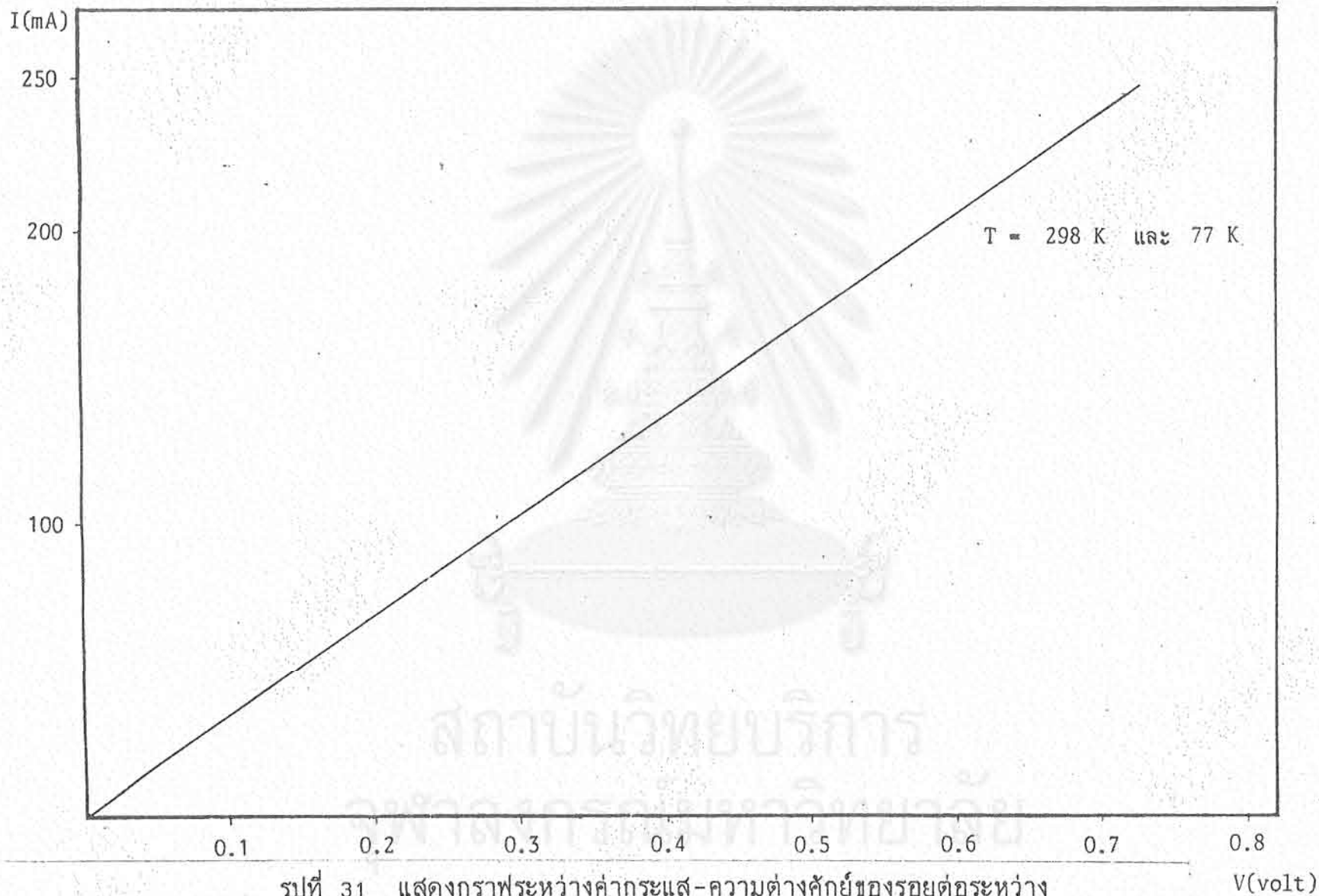
รูปที่ 29 แสดงการหาค่าพลังงานไอออนไนซ์ของระดับพลังงานสิ่งเจือปนของ n-CuInSe₂ จากกราฟระหว่างส่วนกลับของความต้านทานของชั้นสารกับส่วนกลับของอุณหภูมิ



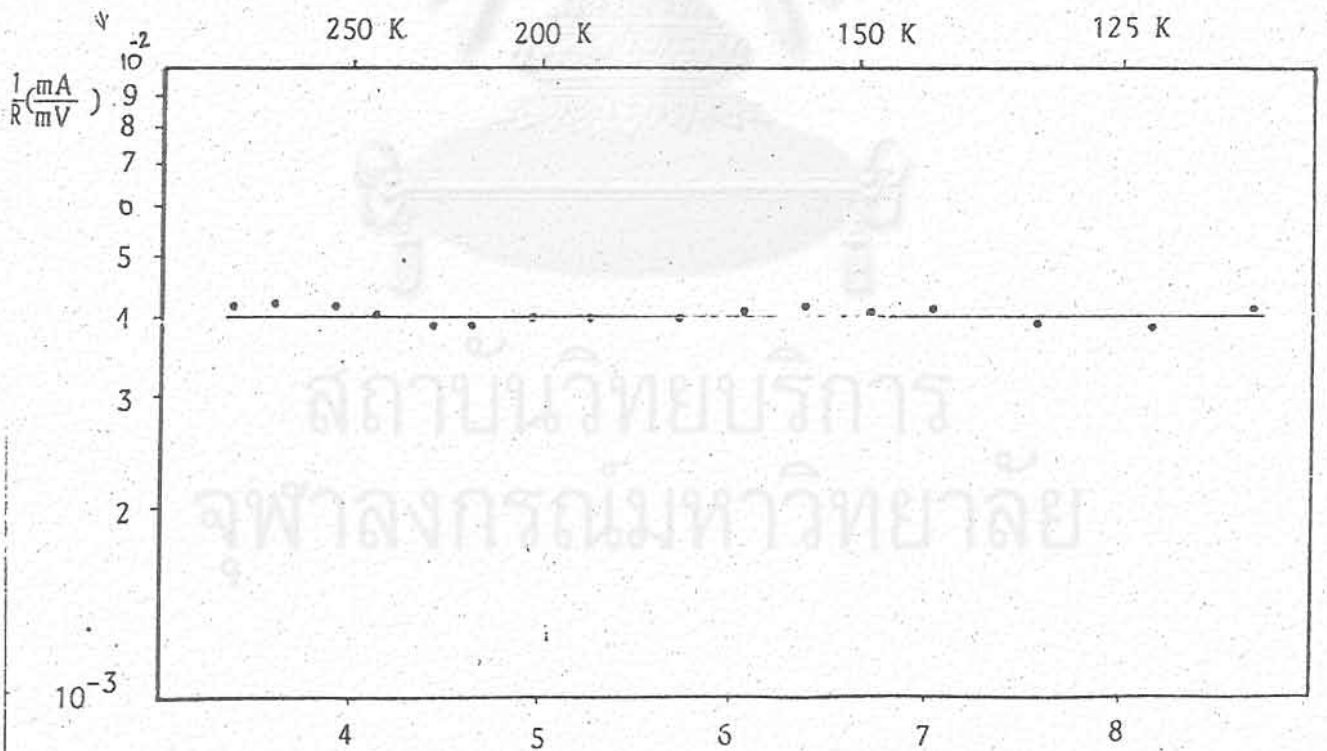
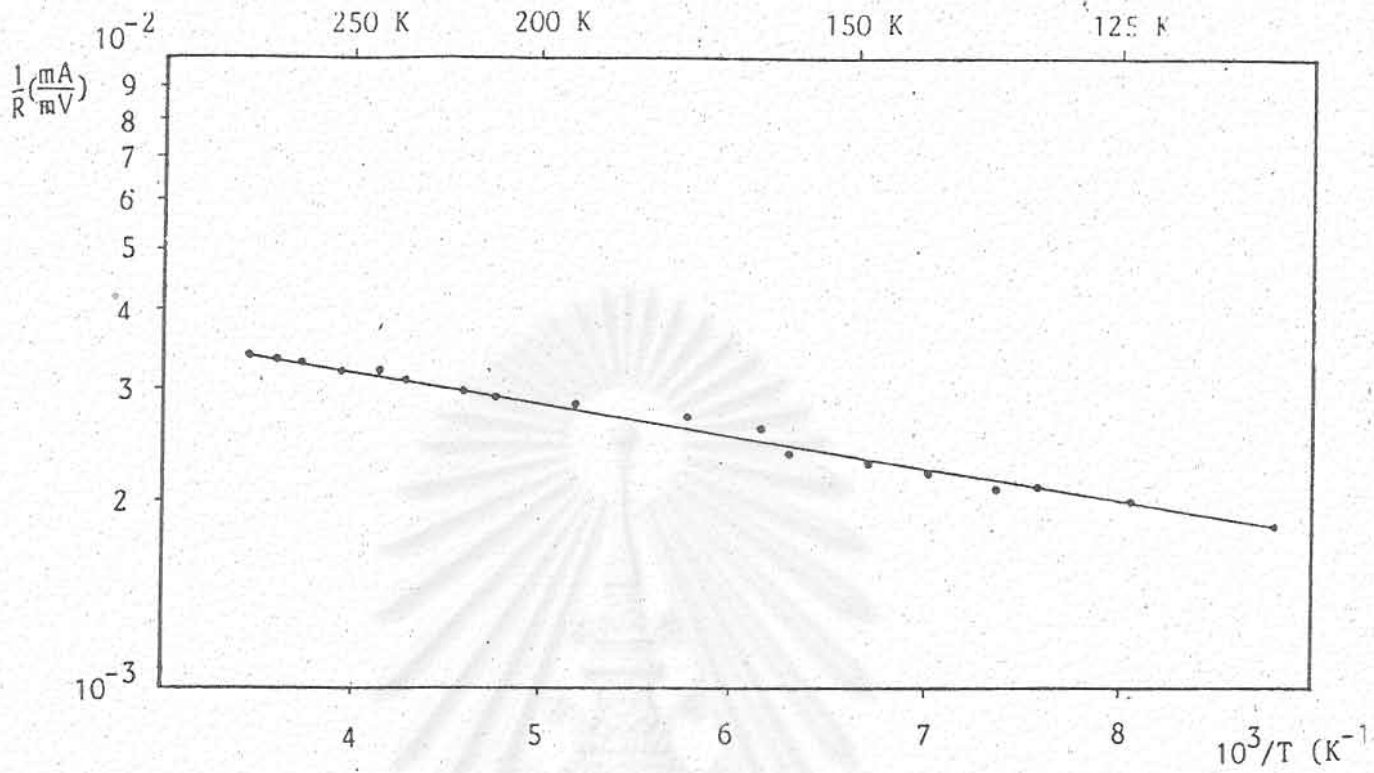
รูปที่ 30 แสดงกราฟระหว่างค่ากระแส-ความต่างศักย์ของรอยต่อระหว่าง In กับ p-CuInSe₂ ที่อุณหภูมิ 298 K และ 77 K

V(volt).

50



รูปที่ 31 แสดงกราฟระหว่างค่ากระแส-ความต่างศักย์ของรอยต่อระหว่าง In-Sn-Cd กับ n-CuInSe₂ ที่อุณหภูมิ 298 K และ 77 K (ทับเป็นเส้นเดียวกัน)



รูปที่ 32 แสดงการหาค่าพลังงานไอออนของระดับพลังงานสิ่งเจือปน $10^3/T$ (K⁻¹)
 p-CuInSe₂ (บน) และ n-CuInSe₂ (ล่าง) จากกราฟ
 ระหว่างส่วนกลับของความต้านทานของชั้นสารกับส่วนกลับ
 ของอุณหภูมิ

สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

ในการวิจัยครั้งนี้แบ่งออกเป็น 5 ขั้นตอนคือ การเตรียมผลึกกึ่งตัวนำให้มีขนาดใหญ่พอที่จะนำไปศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของสารกึ่งตัวนำ ผลึกกึ่งตัวนำที่เตรียมได้จะนำไปหาค่าคงที่ของโครงผลึก หลังจากนั้นจะนำไปศึกษาเพื่อหาขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน ขั้นตอนถัดไปคือนำผลึกกึ่งตัวนำที่เตรียมได้ไปตรวจสอบชนิดการนำไฟฟ้าและวัดสภาพต้านทานไฟฟ้า สำหรับขั้นตอนสุดท้ายจะเป็นการศึกษาสมบัติของรอยต่อแบบโอห์มมีกระหว่างผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 กับโลหะผสมของอินเดียม เพื่อให้ใช้ได้กับความหนาแน่นของกระแสที่มีค่าสูง ๆ และในช่วงของอุณหภูมิต่ำโดยที่รอยต่อไม่แสดงผลในการขัดขวางการไหลของกระแส

การเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 จากสถานะหลอมเหลวมักจะมีรอยแยกเกิดขึ้นเสมอ เนื่องจากการขยายตัวของสารขณะเริ่มเกิดเป็นผลึกในช่วงการลดอุณหภูมิของเตา (1, 6) จากการเตรียมผลึกในแนวตั้งจึงมักจะมีรอยแยกในเนื้อสารเกิดขึ้นมาก ชิ้นสารที่นำมาตัดเพื่อใช้ในการทดลองจึงมักมีขนาดเล็กเกินไป การลดปัญหาการเกิดรอยแยกที่เกิดขึ้นนี้ทำได้โดยการเพิ่มพื้นที่ของผิวหน้าเปิด (free surface) ให้มากขึ้นเพื่อให้เนื้อสารมีการขยายตัวได้มากขึ้นโดยไม่ถูกผนังหลอดแก้ว ครอบหุ้มขัดขวาง การเตรียมผลึกในแนวอนจิงน่าจะเป็นวิธีที่ดีที่สุด แต่ขณะเดียวกันขนาดของชิ้นสารที่ได้จากการตัดแท่งสารตามขวางจะมีขนาดเล็กเกินไปเนื่องจาก แท่งสารที่เตรียมได้มีขนาดค่อนข้างบาง แต่จุดประสงค์ คือต้องการให้ได้ชิ้นสารที่มีขนาดใหญ่ ดังนั้นเราเลือกเตรียมสารโดยตั้งให้หลอดเอียง 45 องศาไปตามแนว เนิยงของเตาซึ่งขณะเดียวกันจะเป็นการเพิ่มผิวหน้าเปิดด้านบนของสารให้มากขึ้น เมื่อเทียบกับสารที่เตรียมจากแนวตั้ง รวมทั้งมีรอยแยกเกิดขึ้นในเนื้อสารมาก ดังนั้นการเตรียมสารในแนวอนจิงจะเป็นการเพิ่มผิวหน้าเปิดได้มากกว่า คุณภาพสารจึงดีกว่า ถึงแม้ว่าสารที่เตรียมได้จะเป็นแท่งบางก็ตามแต่สามารถที่จะเลือกตัดเพื่อให้ได้ชิ้นใหญ่ (โดยตัดขนานกับผิวหน้าเปิด) สำหรับการลดอุณหภูมิเพื่อให้สารจากสถานะหลอมเหลวแข็งตัวเป็นผลึกโดยวิธีเลื่อนเตาหรือลดอุณหภูมิเตาโดยใช้วงจรไฟฟ้ากึ่งกลศาสตร์ไม่ทำให้เนื้อสารที่เตรียมได้มีความแตกต่างกัน ในแง่สมบัติทางฟิสิกส์ต่าง ๆ

จากการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าเนื้อสารอยู่ในสภาวะสมดุลจึงสามารถที่จะคำนวณค่าคงที่ของโครงผลึกได้ ค่าคงที่ของโครงผลึก a และ c มีค่าเท่ากับ 5.79_4 \AA และ 11.58_8 \AA ตามลำดับ c/a จึงมีค่าเท่ากับ 2.00 ซึ่งสอดคล้องกับที่มีผู้รายงานไว้ (5) ขนาดของช่องว่างแถบพลังงานที่ทำได้จากค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงโดยการวัดความเข้มแสงที่ทะลุผ่านสารชิ้นบาง ๆ พบว่า มีขนาดเท่ากับ 1.03 eV ที่อุณหภูมิห้องและลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานเป็นแบบตรง ผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับของผู้อื่นที่ได้รายงานไว้ว่าขนาดของช่องว่างแถบพลังงานมีค่าระหว่าง 0.95-1.04 eV (3, 4) และลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานเป็นแบบตรง

จากการตรวจสอบชนิดการนำไฟฟ้าโดยวิธีชี้วัดความร้อนพบว่าตลอดทั้งแท่งสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้จะเป็นชนิดพีหรือชนิดเอ็นอย่างใดอย่างหนึ่งโดย

ไม่ขึ้นอยู่กับวิธีการเตรียม สภาพต้านทานไฟฟ้าที่วัดได้โดยใช้วิธีแวนเดอเพอร์ พบว่าสารที่เตรียมได้มีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าค่อนข้างต่ำคืออยู่ในช่วง $0.1-10 \Omega\text{-cm}$. ที่อุณหภูมิห้องซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของผู้อื่น

โดยทั่วไปปัญหาการรอยต่อแบบโอห์มมิกของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ยังให้ความสำคัญกันน้อย มักจะกระทำรอยต่อแบบโอห์มมิกกันอย่างง่าย ๆ ไม่ซับซ้อนและไม่เน้นที่จะศึกษาถึงรายละเอียดมากนักทั้ง ๆ ที่รอยต่อแบบโอห์มมิกเป็นปัจจัยสำคัญที่จะทำให้ผลการทดลองเชิงไฟฟ้าที่วัดได้มีค่าน่าเชื่อถือได้มากน้อยแค่ไหน จากการศึกษาการรอยต่อแบบโอห์มมิกระหว่าง CuInSe_2 กับโลหะผสมของอินเดียมตามวิธีที่ใช้ในการวิจัยครั้งนี้สามารถหาค่าความสูงของกำแพงศักย์ที่รอยต่อช่วงของความหนาแน่นของกระแสที่ใช้ได้และช่วงของอุณหภูมิที่รอยต่อนี้ยังเป็นแบบโอห์มมิก ซึ่งปริมาณดังกล่าวนี้ น่าจะเป็นปริมาณที่บ่งบอกถึงความเป็นรอยต่อแบบโอห์มมิกได้ดีกว่าค่าความต้านทานจำเพาะของรอยต่อ (specific contact resistance, R_c)

ความสูงของกำแพงศักย์ที่รอยต่อระหว่างโลหะ In กับสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ชนิดพีและชนิดเอ็นมีค่าเท่ากับ 0.28 eV และ 0.3 eV ตามลำดับที่อุณหภูมิห้อง ค่าความหนาแน่นของกระแสที่ใช้ได้ต้องไม่เกิน 0.2 A/cm^2 . ค่าความหนาแน่นของกระแสที่ใช้ได้นี้จะมีค่าต่ำลงที่อุณหภูมิต่ำลง (ดังกราฟในรูปที่ 23 และ 27) สำหรับรอยต่อระหว่าง In-Sn-Cd (44:42:14) กับสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ทั้งชนิดพีและชนิดเอ็นเป็นรอยต่อแบบโอห์มมิกที่ดีมากเนื่องจากสามารถใช้ได้กับช่วงความหนาแน่นของกระแสมีค่าสูงถึง 50 A/cm^2 . และอุณหภูมิตั้งแต่ไนโตรเจนเหลวขึ้นไป ความสูงของกำแพงศักย์มีค่าน้อยมาก

จากการศึกษาพลังงานไอออไนซ์ของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 โดยการวัดค่าส่วนกลับของความต้านทาน ($1/R$) ของสารที่อุณหภูมิต่าง ๆ ทำให้ทราบได้ว่า CuInSe_2 มีระดับพลังงานสิ่งเจือปนที่เกิดขึ้นเนื่องจากข้อบกพร่องของผลึกทั้งระดับพลังงานผู้รับ (E_a) และผู้ให้ (E_d) พลังงานไอออไนซ์ดังกล่าวของสารกึ่งตัวนำชนิดพีมีค่าเท่ากับ 20 meV , 100 meV และ 414 meV สำหรับของชนิดเอ็นมีค่าเท่ากับ 6 meV , 52 meV และ 410 meV ตามลำดับ ระดับพลังงานที่คำนวณได้เหล่านี้สอดคล้องกับผลการทดลองตามที่มีผู้รายงานไว้ (2) ซึ่งทำให้ทราบว่าพลังงานไอออไนซ์ที่หาได้เป็น 414 meV และ 410 meV นั้นคือค่าเดียวกันและเป็นระดับพลังงานผู้รับที่มีค่าประมาณ 400 meV (3)

ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

การเตรียมสารเป็นขั้นตอนพื้นฐานที่สำคัญในการวิจัยทางด้านฟิสิกส์สารกึ่งตัวนำ จากการศึกษาวิธีการเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ทำให้ทราบถึงเทคนิคในการเตรียมเพื่อให้ได้สารที่มีขนาดใหญ่พอที่จะนำไปใช้ในการทดลองได้ตลอดจนทราบถึงแนวทางในการหาค่าคงที่ของโครงสร้างผลึก ขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน ชนิดและสภาพต้านทานไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำที่เตรียมได้ การทำรอยต่อแบบโอห์มมิกของ CuInSe_2 ทั้งชนิดพีและชนิดเอ็นที่ใช้งานได้ดีที่ทุก ๆ อุณหภูมิตั้งแต่อุณหภูมิของไน-

โตรเจนเหลวขึ้นไป อันเป็นพื้นฐานที่สำคัญในการวัดสมบัติเชิงไฟฟ้า รวมทั้งทำให้ทราบว่า CuInSe_2 ที่เตรียมได้นี้มีสิ่งเจือปนหรือความไม่สมบูรณ์ของผลึก อยู่ซึ่งจะเป็นประโยชน์ในการเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ในขั้นต่อไปในแง่ของการประยุกต์ นั้นเป็นไปได้ที่จะนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้ไปใช้เป็นฐานรองเพื่อระเหย CdS เข้ามาเคลือบกลายเป็นสิ่งประดิษฐ์แบบเฮเทอโรโรจังค์ชัน เพื่อใช้ทำเป็นโฟโตโวลตาอิก-ดีเทกเตอร์ หรือเซลล์แสงอาทิตย์ในโอกาสต่อไป การวิจัยนี้จึงเป็นส่วนหนึ่งของการพัฒนาสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ทั้งทางวิชาการและการประยุกต์ต่อไปในอนาคต

ข้อเสนอแนะ

การเตรียมสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 จากสถานะหลอมเหลวโดยวิธีโคเรกชันนัล ฟริชชิงเท่าที่ผ่านมายังไม่สามารถควบคุมกลไกการเกิดผลึกเอกพันธ์ที่มีขนาดใหญ่มากได้ สำหรับในการศึกษาขั้นต่อไปเพื่อให้บรรลุวัตถุประสงค์ในการเตรียมสาร เราอาจจะเลือกใช้เตาที่สามารถปรับค่าเกรเดียนท์ของอุณหภูมิและอัตราการเกิดผลึกให้เหมาะสมได้ เช่น เตาสองโซน และควบคุมการลดของอุณหภูมิด้วยวงจร์ไฟฟ้า รวมทั้งการเลือกใช้หลอดแก้วควอทซ์ขนาดต่าง ๆ เพื่อให้ได้แท่งผลึกขนาดตามต้องการ

เราอาจจะควบคุมชนิดการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยการแปรเปลี่ยนอัตราส่วนของ Cu , In และ Se ให้ต่างไปจากสตอยคิโอเมตริเล็กน้อย หรือใช้วิธีโคปด้วยธาตุบางอย่างที่เหมาะสม เช่นธาตุในกลุ่ม IV หรือกลุ่ม V ลงไป อีกทั้งควรจะมีการวัดปรากฏการณ์ของฮอลล์ (Hall effect) เพื่อหาค่าความหนาแน่นของพาหะอิสระ สภาพเคลื่อนที่ได้และสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของสารกึ่งตัวนำที่เตรียมได้เพื่อเป็นแนวทางในการปรับปรุงวิธีการเตรียมผลึกให้เป็นไปตามความต้องการ ตลอดจนการวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (photoluminescence) เพื่อหาระดับพลังงานสิ่งเจือปนที่เกิดขึ้น

เอกสารอ้างอิง

1. Haupt, H; and Hess, K. "Growth of large CuInSe_2 single Crystals" Ternary Compound pp. 5-12, The Institute of Physics Conference Series; No. 35, Bristol, 1977.
2. Wasim, S.M. "Transport properties of CuInSe_2 " Solar Cells, 16(1986) : 289-316.
3. Rinçon, C.; Bellabarba, C. ; González, J. ; and Sánchezpérez, G. "Optical properties and characterization of CuInSe_2 " Solar Cells 16(1986) : 335-349.
4. Endo, S.; Irie, T.; and Nakanishi, H. "Preparation and some properties of CuInSe_2 single crystals" Solar Cells. 16(1986): 1-15.
5. Wagner, S.; Shay, J.L.; Kasper, H.M. "The $\text{CuInSe}_2/\text{n-Cds}$ 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.
6. Hannay, N.B. SEMICONDUCTORS, Reinhold Publishing Corporation New York, (1959) pp. 87-140.