

## บทที่ 2

### ทฤษฎีพื้นฐานเกี่ยวกับสารกึ่งตัวนำ

สารกึ่งตัวนำเป็นวัสดุชนิดหนึ่งที่มีค่าสภาพความต้านทานอยู่ระหว่างค่าของโลหะและฉนวน หรือ ประมาณ  $10^6 - 10^{12} \Omega\text{-cm}$  ณ อุณหภูมิห้อง โดยที่โลหะและฉนวนมีค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าอยู่ประมาณ  $10^6 \Omega\text{-cm}$  และ  $10^{12} \Omega\text{-cm}$  ตามลำดับ คุณสมบัติเด่นของสารกึ่งตัวนำประกอบด้วย

1. มีค่าสัมประสิทธิ์อุณหภูมิของความต้านทานเป็นลบ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ความต้านทานของสารกึ่งตัวนำจะลดลง
2. มีปรากฏการณ์ยอมให้กระแสไฟฟ้าผ่านได้สะดวกในทิศทางเดียว (rectifying effects)
3. มีปรากฏการณ์ที่แสงตกกระทบ แล้วจะให้แรงเคลื่อนไฟฟ้าและค่าความต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนแปลง
4. ให้ค่ากำลังไฟฟ้าจากความร้อนมีค่าสูง (high thermoelectric power)
5. สามารถที่จะโด๊ป (dope) สารกึ่งตัวนำด้วยอะตอมสิ่งเจือปน ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าและระดับพลังงานเฟอร์มิ (Fermi level)

#### 2.1 ผลึกและสมมาตร [15, 16, 17]

ผลึกประกอบด้วยโครงสร้างที่เรียงรายและซ้ำกันอย่างเป็นระเบียบ โดยมีเบซิส (basis) เป็นอะตอมหรือกลุ่มของอะตอมก็ได้ โดยมีแลตทิซ (lattice) ใช้แทนจุดในสเปซซึ่งก่อเป็นโครงสร้างที่ซ้ำๆ กัน โดยที่ทุกจุดจะเห็นสิ่งแวดล้อมรอบๆ เหมือนๆ กัน เมื่อเบซิสรวมกับแลตทิซจะได้โครงผลึก

$$\text{แลตทิซ} + \text{เบซิส} = \text{โครงผลึก} \quad \text{_____}(2.1)$$

$\bar{a}$ ,  $\bar{b}$  และ  $\bar{c}$  เป็นเวกเตอร์ที่ใช้ในการบรรยายเซลล์หนึ่งหน่วยในแลตทิซสามมิติ สำหรับที่จุดแลตทิซใดๆ  $\bar{R}'$  มีความสัมพันธ์กับจุดแลตทิซ  $\bar{R}$  โดยการเลื่อนตำแหน่ง ตามความสัมพันธ์

$$\bar{R}' = \bar{R} + m_1\bar{a} + m_2\bar{b} + m_3\bar{c} \quad \text{_____}(2.2)$$

โดยที่  $m_1$ ,  $m_2$  และ  $m_3$  เป็นจำนวนเต็ม ถ้าปริมาตรของเซลล์ที่สร้างจากเวกเตอร์ทั้งสามนี้มีขนาดเล็กที่สุดเท่าที่เป็นไปได้ ก็จะใช้เรียกเวกเตอร์  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  และ  $\vec{c}$  ว่าเป็นเวกเตอร์อย่างง่าย (primitive vector) และเรียกเซลล์นี้ว่าเซลล์หนึ่งหน่วยแบบง่าย (primitive unit cell) แนวทางที่ใช้ในการเลือกเวกเตอร์อย่างง่าย คือ

$\vec{a}$  เป็นช่วงของแลตทิซที่สั้นที่สุด

$\vec{b}$  เป็นช่วงที่สั้นที่สุดและไม่ขนานกับ  $\vec{a}$

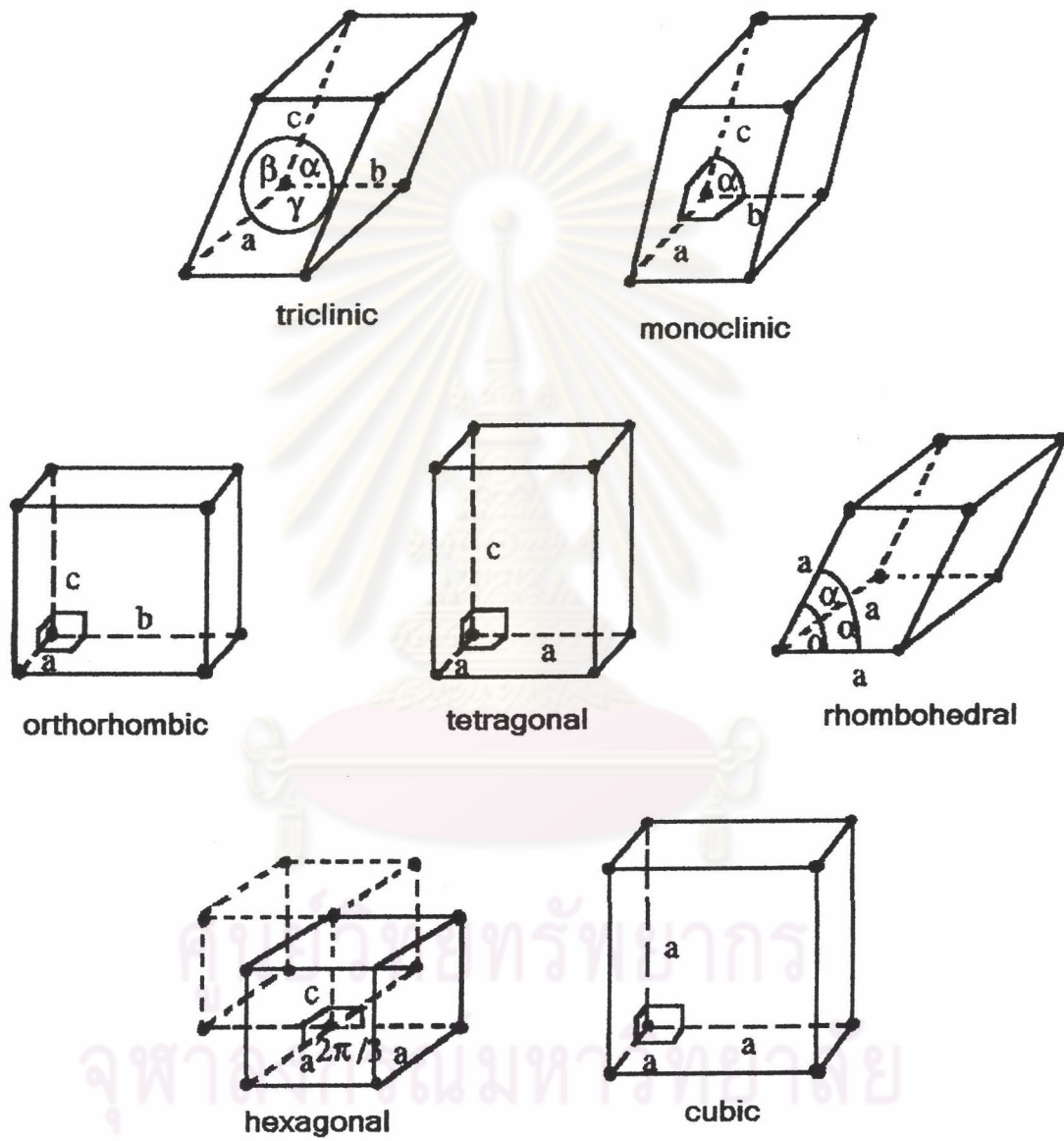
$\vec{c}$  เป็นช่วงที่สั้นที่สุดและไม่อยู่ในระนาบที่  $\vec{a}$  และ  $\vec{b}$  อยู่

เนื่องจากการซ้ำกันอย่างสม่ำเสมอของแลตทิซ จึงมีการนิยามสมมาตรของแลตทิซโดยใช้การดำเนินการของกลุ่มจุด (point group operation) ประกอบด้วย การหมุน (rotation) การสะท้อน (reflection) และการกลับข้าง (inversion) มีการหมุนแบบปกติ (proper rotation) อยู่ 5 แบบ คือ 1, 2, 3, 4 และ 6 และมีการหมุนแบบไม่ปกติ (improper rotation) อยู่ 5 แบบ คือ  $\bar{1}$ ,  $\bar{2}(=m)$ ,  $\bar{3}$ ,  $\bar{4}$  และ  $\bar{6}$  เมื่อรวมการหมุนทั้งหมดที่เป็นไปได้ จะทำให้เกิดกลุ่มจุดที่เป็นไปได้ทั้งหมด 32 แบบ

ในระบบแลตทิซสามมิติ สามารถจำแนกแลตทิซได้หลายแบบ คือ จำแนกเป็นแลตทิซ 7 ระบบดังรูปที่ 2.1 จำแนกแลตทิซแบบบราวเวียส (Bravais lattice) ได้ 14 แบบ และจำแนกตามกลุ่มจุดได้ 32 แบบ การจำแนกทั้งหมดนี้สรุปได้ดังตารางที่ 2.1 นอกจากนี้ชนิดของเซลล์ยังถูกจำแนกและแทนด้วยตัวอักษรใหญ่ดังนี้

1.  $A$ ,  $B$  หรือ  $C$  แทนเซลล์แบบศูนย์กลางข้าง (side center)
2.  $F$  แทนเซลล์แบบศูนย์กลางหน้า (face center)
3.  $I$  แทนเซลล์แบบศูนย์กลางเซลล์ (body center)
4.  $P$  แทนเซลล์แบบง่าย (primitive)
5.  $R$  แทนเซลล์แบบรอมโบอีดรอล (rhombohedral)

สำหรับในระบบสามมิติ เมื่อรวมกลุ่มจุดทั้ง 32 แบบ แลตทิซของบราวเวียสทั้ง 14 แบบ และ สมมาตรจากการเลื่อนตำแหน่ง คือ ระนาบไกลด์ (glide plane) ซึ่งประกอบด้วย  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  และ  $n$  และแกนหมุนแบบสกรู (screw axis) ซึ่งประกอบด้วย 2,  $2_1$ , 3,  $3_1$ ,  $3_2$ , 4,  $4_1$ ,  $4_2$ ,  $4_3$ , 6,  $6_1$ ,  $6_2$ ,  $6_3$ ,  $6_4$  และ  $6_5$  จะทำให้เกิดสเปซกรุป (space group) ในสามมิติได้ทั้งหมดเพียง 230 แบบ



รูปที่ 2.1 แลตทิซ 7 ระบบ [18]

ตาราง 2.1 แลตทิซของบราวเวียสทั้ง 14 ชนิด เซลล์หนึ่งหน่วยที่นิยม (conventional unit cell) และกลุ่มจุดทั้ง 32 แบบ [15]

ระบบ	สัญลักษณ์ของแลตทิซ	ลักษณะของเซลล์หนึ่งหน่วยและมุม	กลุ่มจุด (สัญลักษณ์อย่างสั้น)
ไตรคลีนิก (Triclinic)	$P$	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	1 $\bar{1}$
โมโนคลีนิก (Monoclinic)	แบบที่ 1 $P$ $B$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	2 $m$
	แบบที่ 2 $P$ $C$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$2/m$
ออร์โธโรมบิก (Orthorhombic)	$P$ $C$ $I$ $F$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	222 $mm2$ $mmm$
เตตระโกนอล (Tetragonal)	$P$ $I$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4, $\bar{4}$ , $4/m$ , 422, $4mm$ , $\bar{4}2m$ , $4/mmm$
คิวบิก (Cubic)	$P$ $I$ $F$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	23, $m\bar{3}$ , 432, $\bar{4}3m$ , $m\bar{3}m$
รอมโบฮีดรอล (Rhombohedral)	$R$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$ $\neq 90^\circ$	3, $\bar{3}$ , 32, $3m$ , $\bar{3}m$
เฮกซะโกนอล (Hexagonal)	$P$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	6, $\bar{6}$ , $6/m$ , 622, $6mm$ , $\bar{6}m2$ , $6/mmm$

สำหรับตัวอย่างของสมมาตรของผลึก ได้แก่

1. โครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ ซึ่งเป็นโครงสร้างของผลึกของสารประกอบ  $\text{CuInSe}_2$  มีแลตทิซของบราวเวียสเป็นเทตระโกนอลแบบศูนย์กลางเซลล์ และมีสเปกตรัมเป็น  $I\bar{4}2d$
2. โครงสร้างแบบสแตนไนท์ (stannite) มีแลตทิซของบราวเวียสเป็นเทตระโกนอลแบบศูนย์กลางเซลล์ และมีสเปกตรัมเป็น  $I\bar{4}2m$
3. โครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ชนิดที่ (P-chalcopyrite) มีแลตทิซของบราวเวียสเป็นเทตระโกนอลอย่างง่าย และมีสเปกตรัมเป็น  $P\bar{4}2c$
4. โครงสร้างของผลึก Si มีแลตทิซของบราวเวียสเป็นคิวบิกแบบศูนย์กลางหน้า และมีสเปกตรัมเป็น  $Fd\bar{3}m$
5. โครงสร้างของผลึก ZnS มีแลตทิซของบราวเวียสเป็นคิวบิกแบบศูนย์กลางหน้า และมีสเปกตรัมเป็น  $F\bar{4}3m$

ตำแหน่งที่อะตอมหรือโมเลกุลในโครงสร้างใดๆ จะแตกต่างกันตามสเปกตรัมของโครงสร้างนั้นๆ ตัวอย่างเช่น ในโครงสร้างที่มีสเปกตรัมเป็น  $I\bar{4}2d$  มีตำแหน่งที่เป็นไปได้ทั้งหมด 40 ตำแหน่งใน 5 โซน [15] ดังนี้

1. โซน  $4a$  ประกอบด้วย 4 ตำแหน่ง คือ  $(0,0,0)$ ,  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ ,  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  และ  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4})$  สมมาตรที่จุดในโซน  $4a$  นี้เป็น  $\bar{4}$
2. โซน  $4b$  ประกอบด้วย 4 ตำแหน่ง คือ  $(0,0, \frac{1}{2})$ ,  $(0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4})$ ,  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  และ  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4})$  สมมาตรที่จุดในโซน  $4b$  นี้เป็น  $\bar{4}$
3. โซน  $8c$  ประกอบด้วย 8 ตำแหน่ง คือ  $(0,0,z)$ ,  $(0,0,\bar{z})$ ,  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4} + z)$ ,  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4} - z)$ ,  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z)$ ,  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z)$ ,  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4} + z)$  และ  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4} - z)$  สมมาตรที่จุดในโซน  $8c$  นี้เป็น 2
4. โซน  $8d$  ประกอบด้วย 8 ตำแหน่ง คือ  $(x, \frac{1}{4}, \frac{1}{8})$ ,  $(\bar{x}, \frac{3}{4}, \frac{1}{8})$ ,  $(\frac{3}{4}, x, \frac{7}{8})$ ,  $(\frac{1}{4}, \bar{x}, \frac{7}{8})$ ,  $(\frac{1}{2} + x, \frac{3}{4}, \frac{5}{8})$ ,  $(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{4}, \frac{5}{8})$ ,  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{2} + x, \frac{3}{8})$  และ  $(\frac{3}{4}, \frac{1}{2} - x, \frac{3}{8})$  สมมาตรที่จุดในโซน  $8d$  นี้เป็น 2

5. ไชท์ 16e ประกอบด้วย 16 ตำแหน่ง คือ  $(x, y, z)$ ,  $(\bar{x}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{4} - z)$ ,  $(\bar{y}, \bar{y}, z)$ ,  $(x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{4} - z)$ ,  $(\bar{y}, x, \bar{z})$ ,  $(y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4} + z)$ ,  $(y, \bar{x}, z)$ ,  $(\bar{y}, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{4} + z)$ ,  $(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z)$ ,  $(\frac{1}{2} - x, y, \frac{3}{4} - z)$ ,  $(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z)$ ,  $(\frac{1}{2} + x, \bar{y}, \frac{3}{4} - z)$ ,  $(\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - z)$ ,  $(\frac{1}{2} + y, x, \frac{3}{4} + z)$ ,  $(\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - z)$  และ  $(\frac{1}{2} - y, \bar{x}, \frac{3}{4} + z)$  สมมาตรที่จุดในไชท์ 16e นี้คือ 1

โดยที่ สัญลักษณ์  $x$ ,  $y$  และ  $z$  แทนจำนวนค่าบวกใดๆ ที่มีค่าน้อยกว่า 1

สำหรับสารประกอบซัลไฟด์โคไฟไรท์  $\text{CuInSe}_2$  ซึ่งมีสเปกตรัมเป็น  $I\bar{4}2d$  จะมีอะตอมอยู่ใน 3 ไชท์ อันได้แก่ อะตอม Cu จะอยู่ในไชท์  $4a$  อย่างเต็มที่ อะตอม In จะอยู่ในไชท์  $4b$  อย่างเต็มที่ และอะตอม Se อยู่ในไชท์  $8d$  อย่างเต็มที่ ดังนั้นจะมีเพียงจำนวนอะตอมทั้งหมด 16 อะตอม อยู่ใน 16 ตำแหน่ง ใน 3 ไชท์ ในเซลล์หนึ่งหน่วยของของ  $\text{CuInSe}_2$ .

สำหรับสารประกอบในระบบ Cu-In-Se ชนิดอื่น เช่น  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$  และ  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  ซึ่งแลตทิซเป็นแบบเตตระโกนอล ซึ่งสเปกตรัมอาจจะเป็น  $I\bar{4}2d$ ,  $I\bar{4}2m$  หรือ  $P\bar{4}2c$  ก็ได้ สำหรับสารประกอบเหล่านี้ อะตอมจะไม่อยู่ในไชท์ต่างๆ เต็ม แต่จะปล่อยให้ช่องว่างขึ้น

## 2.2 ช่องว่างในแลตทิซ [17]

ช่องว่างเป็นความไม่สมบูรณ์ที่เกิดขึ้นได้เสมอในผลึก ช่องว่างนี้อาจเป็นอะตอมหรือไอออนที่หายไปก็ได้ ในสมดุลทางความร้อนจะมีปริมาณช่องว่างเกิดขึ้นเสมอ ไม่ว่าผลึกนั้นจะเป็นผลึกที่สมบูรณ์ก็ตาม

ความน่าจะเป็นที่ตำแหน่งต่างๆ จะกลายเป็นช่องว่างขึ้นอยู่กับค่าโบลท์มานน์แฟกเตอร์ (Boltzmann factor) สำหรับสมดุลทางความร้อน  $P = \exp(-\frac{E_V}{k_B T})$  โดยที่  $E_V$  เป็นพลังงานสำหรับให้อะตอมที่ตำแหน่งแลตทิซในผลึกย้ายไปอยู่ในตำแหน่งแลตทิซที่ผิว ถ้ามีจำนวนอะตอมเป็น  $N$  ค่าจำนวนช่องว่าง  $n$  ที่สมดุล จะเป็นไปตามโบลท์มานน์แฟกเตอร์ตามความสัมพันธ์

$$\frac{n}{N - n} = \exp(-\frac{E_V}{k_B T}) \quad \text{_____}(2.3)$$

ค่าความหนาแน่นที่สมดุลของช่องว่างจะลดลงเมื่ออุณหภูมิลด ปริมาณความหนาแน่นของช่องว่างที่มีอยู่จริงอาจจะมีมากกว่าค่าจากสมดุลความร้อน ถ้าหากผลึกถูกปลูกที่อุณหภูมิที่สูง และถูกทำให้เย็นตัวอย่างทันทีทันใด ซึ่งทำให้เกิดช่องว่างในผลึกขึ้นมากมาย

ในสารประกอบซาลโคไฟไรท์  $\text{CuInSe}_2$  ก็มีช่องว่างในผลึกเช่นเดียวกัน ซึ่งปกติจะเป็นช่องว่างที่ตำแหน่งของ Cu แทนด้วยสัญลักษณ์  $V_{\text{Cu}}$  และช่องว่างที่ตำแหน่ง In แทนด้วยสัญลักษณ์  $V_{\text{In}}$  สำหรับสารประกอบในระบบ Cu-In-Se ชนิดอื่นๆ เช่น  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$  และ  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  ช่องว่างที่เกิดขึ้นในสารประกอบเหล่านี้มีค่ามากกว่าค่าช่องว่างที่ควรจะมีตามสมดุลความร้อน ซึ่งช่องว่างเหล่านี้จะเป็นส่วนประกอบหลักของโครงสร้าง [5, 7] และถ้าช่องว่างเหล่านี้มีแนวโน้มที่จะเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ ก็จะถูกเรียกว่าสารประกอบที่มีช่องว่างที่เป็นระเบียบ (ordered vacancy compounds หรือ OVC)

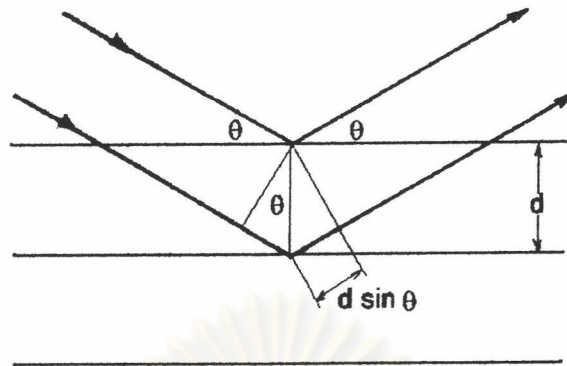
### 2.3 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึก [13, 17]

พิจารณาระนาบแลตทิซที่ขนานกันดังรูปที่ 2.2 มีระยะห่างระหว่างระนาบเป็น  $d_{hkl}$  โดยที่รังสีเอกซ์ที่เข้ามาจะอยู่ในระนาบเดียวกับระนาบของกระดาษ ความแตกต่างของระยะทางของรังสีสะท้อนจากระนาบที่ใกล้ติดกันเป็น  $2d \sin \theta$  โดยที่  $\theta$  เป็นมุมที่รังสีกระทำกับระนาบ การแทรกสอดแบบเสริมกันของรังสีจากระนาบที่ต่อเนื่องกัน จะเกิดเมื่อความแตกต่างของระยะทางเป็นจำนวนเต็ม  $n$  เท่าของค่าความยาวคลื่น  $\lambda$  ของรังสีดังนั้น

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{_____}(2.4)$$

โดยที่  $n = 1, 2, 3, \dots$

เรียกความสัมพันธ์นี้ว่ากฎของแบรกก์ (Bragg law) การสะท้อนของแบรกก์สามารถเกิดขึ้นได้เมื่อค่าความยาวคลื่นค่าความยาวคลื่น  $\lambda \leq 2d$



รูปที่ 2.2: การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึก

ผลึกประกอบด้วยจำนวนระนาบมากมาย แทนด้วยดัชนีมิลเลอร์ (Miller indices) 3 ตัว ก็คือ  $(hkl)$  ระยะระหว่างระนาบชุดเดียวกัน  $d_{hkl}$  ขึ้นอยู่กับดัชนีมิลเลอร์ และพารามิเตอร์โครงผลึก (lattice parameter)  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$

สำหรับโครงสร้างแบบซิงค์เบลน (zinc blend) ซึ่งจัดอยู่ในระบบคิวบิก

( $a = b = c$  และ  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) จะได้ความสัมพันธ์เป็น

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad \text{_____ (2.5)}$$

แทนสมการที่ (2.4) โดยใช้  $n = 1$  ลงในสมการที่ (2.5) จะได้ความสัมพันธ์

$$\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad \text{_____ (2.6)}$$

สำหรับโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์ซึ่งอยู่ในระบบเทตระโกนอล ( $a = b \neq c$  และ  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) จะได้ความสัมพันธ์

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{_____ (2.7)}$$

จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างมุม  $\theta$  กับระนาบ  $(hkl)$  เป็น

$$\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{_____ (2.8)}$$



จากสมการ (2.8) มุม  $\theta$  ของยอด (peak) อันเนื่องจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ จะขึ้นอยู่กับระนาบของผลึก ( $hkl$ ) ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์  $\lambda$  และพารามิเตอร์โครงผลึก  $a$  และ  $c$

ความเข้มของยอด  $I_{hkl}$  ที่สะท้อนจากระนาบ ( $hkl$ ) คำนวณได้จาก

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 M_{hkl} L \quad \text{_____ (2.9)}$$

โดยมี  $M_{hkl}$  เป็นแฟกเตอร์พหุคูณ (multiplicity factor) หมายถึงจำนวนระนาบที่สะท้อนที่ค่ามุมแบรกก์  $\theta$  อันเดียวกัน แฟกเตอร์พหุคูณนี้ขึ้นอยู่กับสมมาตรของผลึกและดัชนีมิลเลอร์ของระนาบการสะท้อน ส่วน  $L$  เป็นแฟกเตอร์ลอเรนซ์โปลาไรเซชัน (Lorentz-polarization factor) มีค่าขึ้นอยู่กับค่ามุมแบรกก์ตามความสัมพันธ์

$$L = \frac{1 + 2\theta \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad \text{_____ (2.10)}$$

$F_{hkl}$  คือ แฟกเตอร์โครงสร้าง (structure factor) หมายถึง ปริมาณคลื่นทั้งหมดที่สะท้อนหรือกระเจิงจากอะตอมทั้งหมดในเซลล์หนึ่งหน่วยของผลึก จากระนาบ ( $hkl$ ) แฟกเตอร์โครงสร้างนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของผลึกและตำแหน่งทั้งหมดของอะตอมในหนึ่งหน่วยเซลล์ นอกเหนือจากนี้ ยังขึ้นอยู่กับค่า  $f_n$  หรือ แฟกเตอร์การกระเจิงของอะตอม (atomic scattering factor) ตามความสัมพันธ์

$$F_{hkl} = \sum_n^N f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} \quad \text{_____ (2.11)}$$

โดยที่

$f_n$  คือ แฟกเตอร์การกระเจิงคลื่นโดยอะตอมสำหรับรังสีเอกซ์ของอะตอม  $n$  ซึ่งจะขึ้นอยู่กับชนิดของธาตุ และจะมีค่าลดลงเมื่อค่ามุมที่คลื่นสะท้อน  $\theta$  มีค่าเพิ่มขึ้น

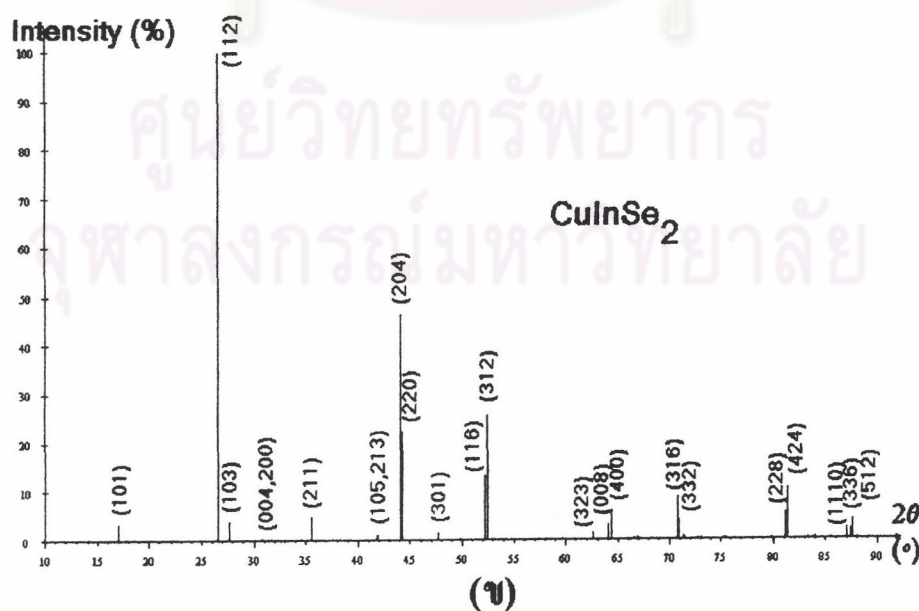
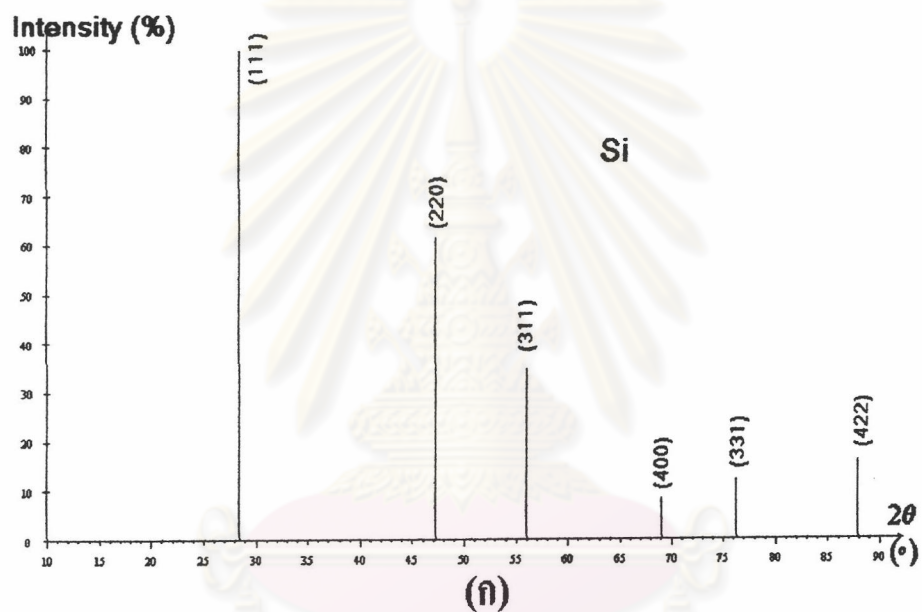
$x_n, y_n$  และ  $z_n$  คือตำแหน่งของอะตอม  $n$

$N$  เป็นจำนวนอะตอมทั้งหมดในเซลล์หนึ่งหน่วย

สำหรับสเปกตรัมชนิดหนึ่ง จะประกอบด้วยตำแหน่งเฉพาะตัวที่สามารถบรรจุอะตอมหรือกลุ่มของอะตอมลงไปได้ จะมีเพียงบางระนาบ ( $hkl$ ) เท่านั้นที่จะสอดคล้องกับเงื่อนไขที่จะเกิดการสะท้อนของคลื่นได้ นั่นก็คือแฟกเตอร์โครงสร้าง  $F_{hkl}$  ไม่เท่ากับศูนย์ สำหรับระนาบ

( $hkl$ ) ที่ไม่สอดคล้องกับเงื่อนไขการสะท้อนของคลื่นเกิดได้เนื่องคลื่นรวมจากอะตอมต่างๆ หักล้างกันหมด หรือแฟกเตอร์โครงสร้าง  $F_{hkl}$  เป็นศูนย์ ในผลึกของสารที่มีสเปซกรุ๊ปและชนิดของอะตอมต่างกัน ก็จะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่แตกต่างกัน

สำหรับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึกซิลิกอนซึ่งมีโครงสร้างแบบเพชร ซึ่งมีสเปซกรุ๊ปเป็น  $Fd\bar{3}m$  และรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึกของสารประกอบ  $\text{CuInSe}_2$  ซึ่งมีโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ ซึ่งมีสเปซกรุ๊ปเป็น  $I\bar{4}2d$  จากการคำนวณโดยใช้โปรแกรมคาร์ลิน (CaRIne 3.0) ได้ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้จากการคำนวณ

(ก) ในกรณีของผลึกของซิลิกอน (ข) ในกรณีผลึกของ  $\text{CuInSe}_2$

จากรูปที่ 2.3 ตัวเลขที่กำกับที่ยอดต่างๆ คือระนาบ ( $hkl$ ) ที่ส่งผลให้เกิดการสะท้อนที่มุม  $2\theta$  ต่างๆ ส่วนความสูงของยอดก็คือความเข้มของยอดโดยเทียบให้ยอดที่มีความเข้มสูงสุดมีความสูงเป็น 100% สำหรับในกรณีของผลึกซิลิกอนและผลึก  $\text{CuInSe}_2$  มียอดที่เกิดจากระนาบที่ต่างกัน รวมทั้งมีจำนวนยอดแตกต่างกันอย่างชัดเจน

## 2.4 สมบัติทางไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ

### 2.4.1 สารกึ่งตัวนำแบบอินทรินสิก (intrinsic semiconductor) [13, 14]

สารกึ่งตัวนำชนิดนี้จะเริ่มนำกระแสไฟฟ้าได้เมื่ออิเล็กตรอนถูกกระตุ้นด้วยพลังงานความร้อนและกระโดดขึ้นไปอยู่ในแถบนำ และทิ้งที่ว่างในตำแหน่งเดิมให้เป็นโฮล สำหรับที่ระดับพลังงานสูงกว่าพลังงานความร้อนมากๆ  $\frac{E - E_{F_i}}{kT} \gg 1$  ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในแถบนำจะเป็น

$$n_i = N_c \exp\left[-\frac{E_c - E_{F_i}}{kT}\right] \quad \text{_____ (2.12)}$$

และความหนาแน่นของโฮลในแถบวาเลนซ์จะเป็น

$$p_i = N_v \exp\left[-\frac{E_{F_i} - E_v}{kT}\right] \quad \text{_____ (2.13)}$$

โดยที่

$$N_c = 2 \left[ \frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right]^{3/2}$$

$$N_v = 2 \left[ \frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right]^{3/2}$$

$E_{F_i}$  คือ ค่าระดับพลังงานเฟอร์มิ

$E_c$  คือ สถานะพลังงานที่ขอบล่างสุดของแถบนำ

$E_v$  คือ สถานะพลังงานที่ขอบบนสุดของแถบวาเลนซ์

$m_e^*$  คือ มวลยังผลของอิเล็กตรอนในแถบนำ

$m_h^*$  คือ มวลยังผลของโฮลในแถบวาเลนซ์

เนื่องจากสารกึ่งตัวนำอินทรีนสิกจะมีจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับจำนวนของโฮล จะ  
ได้ความสัมพันธ์ว่า

$$n_i^2 = n_i p_i = N_c N_v \exp\left[-\frac{E_g}{kT}\right] \quad \text{_____}(2.14)$$

โดยที่  $E_g$  คือ ขนาดของค่าช่องว่างแถบพลังงาน ( $E_c - E_v$ )

#### 2.4.2 สารกึ่งตัวนำแบบเอกซ์ทรีนสิก (extrinsic semiconductor) [13, 14]

เมื่อมีการเติมสิ่งเจือปนลงไปในผลึกสมบูรณ์ของสารกึ่งตัวนำ อะตอมของสิ่งเจือ  
ปนเหล่านี้จะก่อให้เกิดระดับพลังงานของสิ่งเจือปนขึ้นในช่องว่างแถบพลังงาน และจะทำให้เกิด  
สารกึ่งตัวนำได้สองชนิด ถ้าสิ่งเจือปนเป็นผู้รับ จะได้สารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type semiconductor) แต่  
ถ้าหากสิ่งเจือปนเป็นผู้ให้ จะได้สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor)

ถ้าสารกึ่งตัวนำมีทั้งผู้รับและผู้ให้เป็นสิ่งเจือปน ชนิดของสารกึ่งตัวนำจะขึ้นอยู่กับ  
พาหะส่วนใหญ่ สารเจือปนที่เติมไปจะทำให้ค่าระดับพลังงานเฟอร์มิปรับเข้าสู่สถานะสมดุลเชิง  
ความร้อน ภายใต้สภาวะแบบนอนดีเจเนอเรท (nondegenerate) สามารถที่จะคำนวณความ  
หนาแน่นของอิเล็กตรอนและโฮลได้ในรูปแบบเดียวกับสารกึ่งตัวนำแบบอินทรีนสิก ความหนาแน่น  
ของอิเล็กตรอนในแถบนำ คือ

$$n = N_c \exp\left[-\frac{E_c - E_F}{kT}\right] \quad \text{_____}(2.15)$$

ความหนาแน่นของโฮลในแถบวาเลนซ์ คือ

$$p = N_v \exp\left[-\frac{E_F - E_v}{kT}\right] \quad \text{_____}(2.16)$$

ดังนั้น ภายใต้สภาวะแบบนอนดีเจเนอเรท จะได้ความสัมพันธ์

$$n_i^2 = np = N_c N_v \exp\left[-\frac{E_g}{kT}\right] \quad \text{_____}(2.17)$$

ผลคูณของค่าความหนาแน่นของพาหะอิสระทั้งสองจะมีค่าคงที่ที่อุณหภูมิใด  
อุณหภูมิหนึ่ง โดยไม่ขึ้นกับระดับพลังงานเฟอร์มิ

เมื่อพิจารณาเงื่อนไขความเป็นกลางทางไฟฟ้าของระบบ ประจุลบทั้งหมดที่เกิดจากอิเล็กตรอนและผู้รับที่ถูกละอองไนซ์ (ionized acceptors) จะต้องเท่ากับประจุบวกทั้งหมดที่เกิดจากโฮลและผู้ให้ที่ถูกละอองไนซ์ (ionized donors) ตามความสัมพันธ์

$$\begin{aligned}n + N_A^- &= p + N_D^+ \\n + (N_A - n_a) &= p + (N_D - n_d) \\n + N_A + n_d &= p + N_D + n_a\end{aligned}\quad \text{_____ (2.18)}$$

โดยที่

$N_D$  คือ ค่าความหนาแน่นของผู้ให้

$N_D^+$  คือ ค่าความหนาแน่นของผู้ให้ที่ถูกละอองไนซ์

$n_d$  คือ ค่าความหนาแน่นของผู้ให้ที่ไม่ถูกละอองไนซ์

$N_A$  คือ ค่าความหนาแน่นของผู้รับ

$N_A^-$  คือ ค่าความหนาแน่นของผู้รับที่ถูกละอองไนซ์

$n_a$  คือ ค่าความหนาแน่นของผู้รับที่ไม่ถูกละอองไนซ์

สามารถแยกการแปรผันตามอุณหภูมิของพาหะออกได้เป็น 2 กรณี

#### 2.4.2.1 กรณีความหนาแน่นของสิ่งเจือปนมีน้อยหรืออุณหภูมิสูง

ในช่วงอุณหภูมิสูงมากจนกระทั่งความหนาแน่นพาหะส่วนใหญ่จะมาจากอินทรินสิกมากกว่ามาจากอะตอมสิ่งเจือปน ( $|N_D - N_A| \ll n_i$ ) การเพิ่มขึ้นของพาหะอิสระแปรตามการเพิ่มของอุณหภูมิอย่างรวดเร็วแบบเอ็กซ์โปเนนเชียล เรียกช่วงนี้ว่าช่วงอินทรินสิก (intrinsic region) สำหรับสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น ค่าความหนาแน่นของพาหะส่วนใหญ่ คือ

$$n_n \approx n_i + \frac{1}{2}(N_D - N_A)\quad \text{_____ (2.19)}$$

สำหรับสารกึ่งตัวนำชนิดพี ค่าความหนาแน่นของพาหะส่วนใหญ่ คือ

$$p_p \approx n_i + \frac{1}{2}(N_A - N_D)\quad \text{_____ (2.20)}$$

ในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่าช่วงอินทรินสิกพาหะที่มาจากอินทรินสิกจะมีน้อยกว่าพาหะที่มาจากอะตอมสิ่งเจือปน ( $N_D - N_A \gg n_i$ ) พาหะข้างมากในช่วงนี้จะมีค่าคงที่ เรียกช่วง

นี้ว่าช่วงเอกซ์ทรินสิค (extrinsic region) หรือช่วงอิ่มตัว (saturation region) สำหรับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ค่าความหนาแน่นของพาหะส่วนใหญ่ คือ

$$n_n \approx N_D - N_A \quad \text{_____ (2.21)}$$

และสำหรับสารกึ่งตัวนำชนิดพี ค่าความหนาแน่นของพาหะส่วนใหญ่ คือ

$$p_p \approx N_A - N_D \quad \text{_____ (2.22)}$$

#### 2.4.2.2 กรณีความหนาแน่นของสิ่งเจือปนมีมากหรืออุณหภูมิต่ำ

พลังงานความร้อนไม่สามารถไอออนอะตอมสิ่งเจือปนทั้งหมดได้ ค่าความหนาแน่นของพาหะอิสระจะขึ้นอยู่กับค่าความหนาแน่นของสิ่งเจือปนที่ถูกไอออนไนซ์ ช่วงนี้ถูกเรียกว่า ช่วงฟรีซเอาท์ (freeze-out region)

เมื่อกำหนดให้

$E_D$  เป็น ค่าระดับพลังงานของผู้ให้

$E_A$  เป็น ค่าระดับพลังงานของผู้รับ

$$N'_C = \frac{1}{2} N_C \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right)$$

$$N'_V = \frac{1}{2} N_V \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

$$E_d = E_C - E_D$$

$$E_a = E_A - E_V$$

สำหรับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ( $N_D > N_A$ ) เมื่อ  $N_A \gg N'_C$  จะได้ค่าความหนาแน่นของพาหะส่วนใหญ่ คือ

$$n = \frac{N_D - N_A}{2N_A} N_C \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \quad \text{_____ (2.23)}$$

และถ้า  $N_D \gg N'_C \gg N_A$  จะได้ค่าความหนาแน่นของพาหะส่วนใหญ่ คือ

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} (N_D N_C)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_d}{2kT}\right) \quad \text{_____ (2.24)}$$

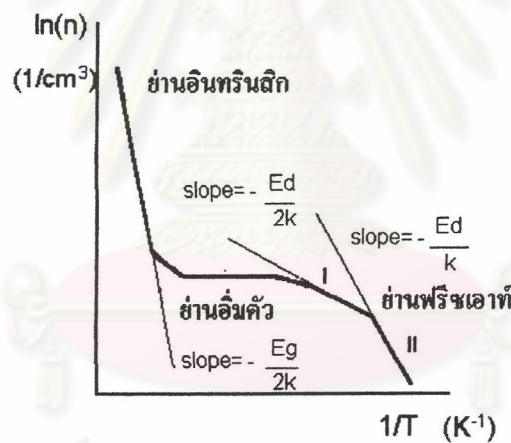
สำหรับสารกึ่งตัวนำชนิดพี ( $N_A > N_D$ ) เมื่อ  $N_D \gg N'_V$  จะได้ค่าความหนาแน่นของพาหะส่วนใหญ่ คือ

$$p = \frac{N_A - N_D}{2N_D} N_V \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \text{_____}(2.25)$$

และถ้า  $N_A \gg N'_V \gg N_D$  ค่าความหนาแน่นของพาหะส่วนใหญ่ คือ

$$p = \frac{1}{\sqrt{2}} (N_A N_V)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_a}{2kT}\right) \quad \text{_____}(2.26)$$

จากทุกกรณีทีกล่าวข้างต้น ก็สามารถสรุปความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของพาหะอิสระกับอุณหภูมิได้ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของพาหะอิสระซึ่งแปรตามส่วนกลับของอุณหภูมิ

### 2.4.3 สภาพเคลื่อนที่ได้ [13, 14]

โดยทั่วไปแล้วโครงสร้างผลึกจะมีความไม่สมบูรณ์ของโครงผลึกรูปแบบต่างๆ เช่น การไม่เป็นระเบียบของสนามพลังงานศักย์ในของแข็งซึ่งเกิดจากการสั่นของโครงผลึก ซึ่งเรียกว่าโฟนอน และสิ่งเจือปนที่แตกตัวเป็นไอออน การชนเข้ากับสิ่งเหล่านี้ย่อมทำให้ความเร็วของการเคลื่อนที่ของพาหะถูกจำกัด ดังนั้นที่สภาวะคงตัว ค่าความเร็วเฉลี่ยของพาหะ คือ

$$\langle v \rangle = qe \frac{\langle \tau \rangle}{m^*} \quad \text{_____}(2.27)$$

โดยที่

$\langle \tau \rangle$  คือ เวลาอิสระเฉลี่ยที่ไม่มีการชน (relaxation time)

$m^*$  คือ มวลยังผลของพาหะ

$\varepsilon$  คือ สนามไฟฟ้า

$q$  คือ ประจุของพาหะ

$\langle v \rangle$  คือ ความเร็วเฉลี่ย

ส่วนค่าความหนาแน่นกระแส  $J$  จะเป็น

$$J = \frac{nq^2 \langle \tau \rangle}{m^*} \varepsilon \quad \text{_____ (2.28)}$$

และค่าสภาพความต้านทาน  $\rho$  คือ

$$\rho = \frac{m^*}{nq^2 \langle \tau \rangle} \quad \text{_____ (2.29)}$$

ค่าความเร็วเฉลี่ยจะแปรผันตรงกับค่าสนามไฟฟ้า ตามความสัมพันธ์

$$\langle v \rangle = \mu \varepsilon \quad \text{_____ (2.30)}$$

โดยที่  $\mu$  คือ ค่าสภาพเคลื่อนที่ได้

$$\mu = \frac{q \langle \tau \rangle}{m^*} \quad \text{_____ (2.31)}$$

หรือ

$$\mu = \frac{1}{nq\rho} \quad \text{_____ (2.32)}$$

สามารถที่จะเขียนความนำไฟฟ้าของวัตถุที่มีอิเล็กตรอนและโฮลได้ในลักษณะ

$$\sigma = nq\mu_e + pq\mu_h \quad \text{_____ (2.33)}$$

โดยที่

$n$  คือ ค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอน



$\rho$  คือ ค่าความหนาแน่นของโฮล

$\mu_e$  คือ ค่าสภาพเคลื่อนที่ได้ของอิเล็กตรอน

$\mu_h$  คือ ค่าสภาพเคลื่อนที่ได้ของโฮล

เวลาเฉลี่ยที่ไม่มีการชนถูกกำหนดจากการกระเจิงของพาหะด้วยศูนย์กลางการกระเจิงชนิดต่างๆ ความน่าจะเป็นของการกระเจิงจะแปรผกผันกับเวลาเฉลี่ยปลอดกั้นชน และความน่าจะเป็นของการเกิดการกระเจิงทั้งหมดจะเท่ากับผลรวมของความน่าจะเป็นของการเกิดการกระเจิงของแต่ละชนิด ดังนั้น

$$\frac{1}{\langle \tau \rangle} = \frac{1}{\langle \tau_L \rangle} + \frac{1}{\langle \tau_I \rangle} \quad \text{_____ (2.34)}$$

โดยที่

$\langle \tau_L \rangle$  คือ เวลาเฉลี่ยปลอดการชนของการกระเจิงของโฟนอน

$\langle \tau_I \rangle$  คือ เวลาเฉลี่ยปลอดการชนของการกระเจิงของของสิ่งเจือปนที่แตกตัวเป็นไอออน

เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น จะทำให้โครงผลึกสั่นมากขึ้น ดังนั้นการชนของพาหะกับโครงผลึกก็จะมากขึ้นด้วย ทำให้  $\langle \tau_L \rangle$  มีค่าลดลง ซึ่งจะได้  $\langle \tau_L \rangle$  แปรผันโดยตรงกับ  $T^{-\frac{3}{2}}$  ส่วนทางด้านอิเล็กตรอนถ้าพลังงานอันเนื่องมาจากความร้อนสูงขึ้นจะทำให้ความน่าจะเป็นของการกระเจิงอันเนื่องมาจากแรงคูลอมบ์มีค่าน้อยลง ดังนั้น  $\langle \tau_I \rangle$  จึงมากขึ้น จะได้  $\langle \tau_I \rangle$  แปรผันโดยตรงกับ  $T^{\frac{3}{2}}$

#### 2.4.4 ปรากฏการณ์ฮอลล์ [13, 14]

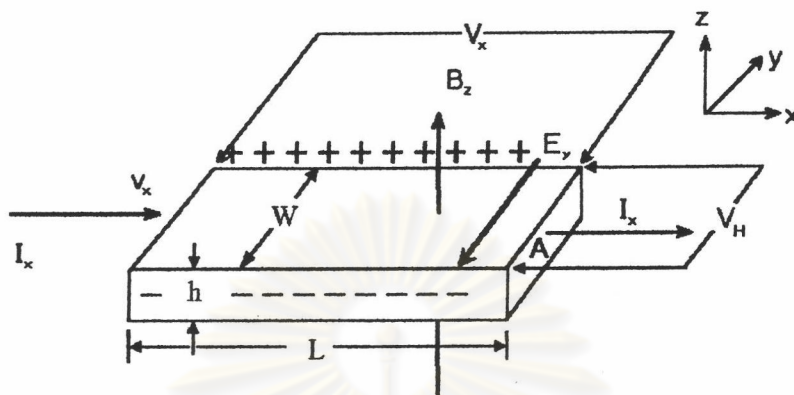
สภาพความต้านทานไฟฟ้าสามารถเขียนให้อยู่ในรูป

$$\rho = \frac{1}{ne\mu_e} \quad \text{_____ (2.35)}$$

ถ้ามีพาหะอยู่สองชนิด (อิเล็กตรอนกับโฮล) ค่าสภาพความต้านทานจะเป็น

$$\rho = \frac{1}{e(n_e\mu_e + n_p\mu_p)} \quad \text{_____ (2.36)}$$

พิจารณาแผนภาพแสดงปรากฏการณ์ฮอลล์ของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 ปรากฏการณ์ฮอลล์สำหรับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น

จากรูปที่ 2.5 สารตัวอย่างมีความกว้าง  $W$  ตามแกน  $y$  มีความหนา  $h$  ตามแกน  $z$  และมีความยาว  $L$  ตามแกน  $x$  กระแสไฟฟ้าไหลจากซ้ายมือไปสู่ทางขวามือตามแนวแกน  $x$  หรือโฮลเคลื่อนที่ด้วยความเร็ว  $v_x$  ไปในทิศทาง  $x$  จะสามารถเขียนกระแสไฟฟ้าให้อยู่ในรูป

$$I = nev_x Wh \quad \text{_____}(2.37)$$

โดยที่พื้นที่หน้าตัด  $A$  มีค่าเท่ากับ  $Wh$

ค่าความต่างศักย์ระหว่างปลายทั้งสองเป็น  $V_x$  สามารถคำนวณค่าความต้านทานตามกฎของโอห์ม

$$R = \frac{\rho L}{A} = \frac{V_x}{I} \quad \text{_____}(2.38)$$

$$\rho = \frac{V_x}{I} \frac{Wh}{L} \quad \text{_____}(2.39)$$

สามารถที่จะเกิดปรากฏการณ์ฮอลล์เมื่อมีสนามแม่เหล็กสมำเสมอกระทำกับชิ้นสารตัวอย่างในแนวตั้งเป็น  $\vec{B}_z$  จะทำให้เกิดกระแสฮอลล์ที่เปลี่ยนแปลงไปตามแรงลอเรนซ์

$$\vec{F} = e(\vec{v}_x \times \vec{B}_z) \quad \text{_____}(2.40)$$

แรงนี้จะทำให้เกิดการเพิ่มของโฮลที่ด้านในของสารตัวอย่างในรูปจนกระทั่งระบบเข้าสู่สมดุลซึ่งจะเกิดแรงไฟฟ้าจากกลุ่มของโฮลส์เท่ากับแรงจากสนามแม่เหล็ก

$$F_E = F_B \quad \text{_____ (2.41)}$$

$$e\vec{E}_y = e(\vec{v}_x \times \vec{B}_z) \quad \text{_____ (2.42)}$$

$$E_y = v_x B_z = \frac{1}{ne} \frac{I}{Wh} B_z = J_x \cdot \frac{1}{ne} B_z \quad \text{_____ (2.43)}$$

สามารถที่จะสรุปได้ว่า

$$E_y = R_H J_x B_z \quad \text{_____ (2.44)}$$

โดยที่

$$R_H = \frac{E_y}{J_x B_z} = \frac{1}{ne} \quad \text{_____ (2.45)}$$

โดยมีความหนาแน่นกระแสเป็น

$$J_x = \frac{I}{Wh} \quad \text{_____ (2.46)}$$

$R_H$  คือ สัมประสิทธิ์ฮอลล์

สามารถที่จะจัดรูปสัมประสิทธิ์ฮอลล์จะเป็น

$$R_H = \frac{V_H}{I} \frac{h}{B_z} \quad \text{_____ (2.47)}$$

โดย  $V_H = WE_y$  เป็นค่าความต่างศักย์ระหว่างด้านสองด้านตามแนว  $y$  ของชิ้นสารตัวอย่าง

ส่วนค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจะเป็น

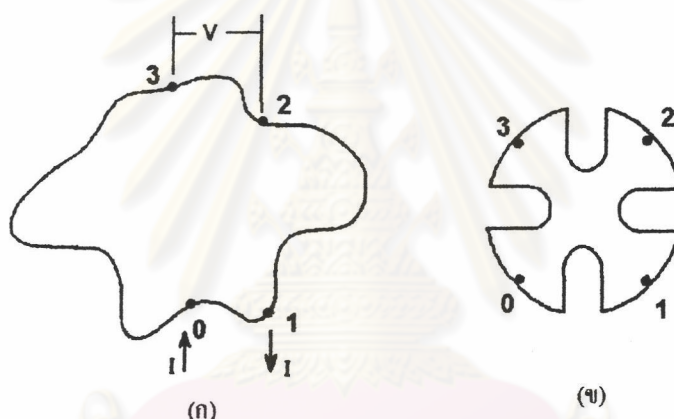
$$n = \frac{1}{eR_H} \quad \text{_____ (2.48)}$$

### 2.4.5 การวัดสภาพต้านทานโดยวิธีของแวนเดอเพอร์ [13, 14]

ผลจากการวัดโดยวิธีของแวนเดอเพอร์จะเชื่อถือได้ เมื่อสอดคล้องกับเงื่อนไขต่อไปนี้

1. จุดสัมผัสจะต้องอยู่ที่มุมของแผ่นสารตัวอย่าง
2. ขนาดของจุดสัมผัสจะต้องมีขนาดเล็กมากเมื่อเทียบกับเส้นรอบรูปของแผ่นสารตัวอย่าง
3. ค่าความหนาของแผ่นสารตัวอย่างจะต้องสม่ำเสมอ
4. แผ่นสารตัวอย่างจะต้องมีเนื้อเดียว ไม่มีช่องว่างหรือรอยแตกใดๆ

เมื่อเพิ่มความยาวของเส้นรอบรูป ดังรูปที่ 2.6 ค่าความผิดพลาดจากการวัดจะลดลง



รูปที่ 2.6 ก) ตำแหน่งของจุดสัมผัสบนแผ่นสารตัวอย่าง

ข) แผ่นสารตัวอย่างที่ถูกทำให้เส้นรอบรูปยาวขึ้น

โดยการตกแต่งที่ขอบของสารตัวอย่าง

เมื่อฉีดกระแส  $I_{01}$  เข้าไปที่จุด 0 ออกสู่จุด 1 แล้วทำการวัดความต่างศักย์  $V_{23}$  ระหว่างจุด 2 และ 3 จึงกำหนดให้

$$R_{0123} = \frac{V_{23}}{I_{01}} \quad \text{_____ (2.49)}$$

ในลักษณะเดียวกันนี้ เมื่อฉีดกระแส  $I_{12}$  เข้าสู่จุด 1 ออกสู่จุด 2 แล้วทำการวัดความต่างศักย์  $V_{30}$  ระหว่างจุด 3 และ 0 จึงกำหนดให้

$$R_{1230} = \frac{V_{30}}{I_{12}} \quad \text{_____ (2.50)}$$

ค่าสภาพต้านทาน  $\rho$  จะอยู่ในลักษณะความสัมพันธ์เป็นฟังก์ชัน

$$\exp\left[-\frac{\pi R_{0123}d}{\rho}\right] + \exp\left[-\frac{\pi R_{1230}d}{\rho}\right] = 1 \quad \text{---(2.51)}$$

โดยที่  $d$  คือค่าความหนาของสารตัวอย่าง

สามารถที่จะลดรูปสมการที่ (2.51) ให้กลายเป็น

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left[ \frac{R_{0123} + R_{1230}}{2} \right] f \left( \frac{R_{0123}}{R_{1230}} \right) \quad \text{---(2.52)}$$

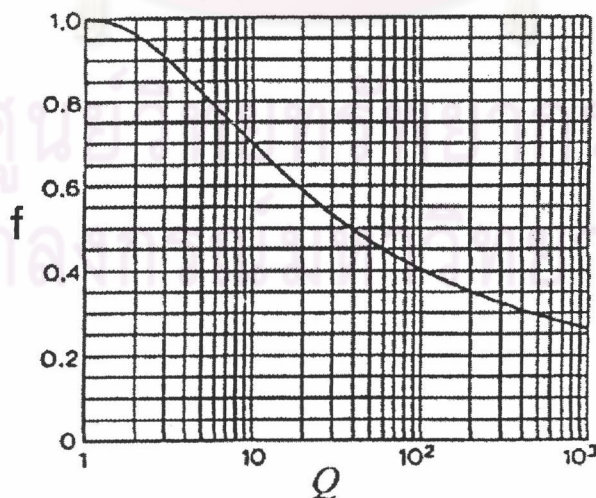
$f$  คือแฟกเตอร์ค่าแก้ ซึ่งขึ้นอยู่กับค่าอัตราส่วน  $Q = \frac{R_{0123}}{R_{1230}}$  ตามความสัมพันธ์

$$\frac{Q-1}{Q+1} = \frac{f}{\ln 2} \cosh^{-1} \left[ \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\ln 2}{f}\right) \right] \quad \text{---(2.53)}$$

หรือ

$$\cosh \left[ \left( \frac{Q-1}{Q+1} \right) \frac{\ln 2}{f} \right] = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\ln 2}{f}\right) \quad \text{---(2.54)}$$

สำหรับ  $Q \geq 1$  และ  $\cosh(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$



รูปที่ 2.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างแฟกเตอร์ค่าแก้  $f$  กับค่า  $Q$  [13]

สำหรับสารตัวอย่างที่มีรูปร่างเป็นสี่เหลี่ยมจัตุรัส และมีค่าสนามแม่เหล็ก  $B$  ตั้งฉากกับระนาบของแผ่นสาร กระแสถูกฉีดในแนวทแยงมุมจากจุด 0 ไปสู่จุด 2 และความต่างศักย์ถูกวัดในแนวทแยงมุมจากจุด 1 ไปจุด 3 จะได้

$$R_{0213} = \frac{V_{13}}{I_{02}} \quad \text{_____ (2.55)}$$

สัมประสิทธิ์ฮอลล์จากวิธีการของแวนเดอร์เพาจะเป็น

$$R_H = \frac{d}{B} \cdot \Delta R_{0213} \quad \text{_____ (2.56)}$$

โดยที่  $\Delta R_{0213}$  เป็นค่าความแตกต่างระหว่าง  $R_{0213}$  ระหว่างเมื่อมีและไม่มีค่าสนามแม่เหล็ก หรือ

$$R_H = \frac{d}{(B^+ + B^-)} \cdot \Delta R_{0213} \quad \text{_____ (2.57)}$$

โดยที่  $\Delta R_{0213}$  คือค่าความแตกต่างของ  $R_{0213}$  ระหว่างที่มีสนามแม่เหล็กพุ่งเข้า  $B^+$  และสนามแม่เหล็กพุ่งออก  $B^-$

ค่าสภาพเคลื่อนที่ได้คำนวณได้จากสมการ

$$\mu = \frac{R_H}{\rho} \quad \text{_____ (2.58)}$$

หรือ

$$\mu = \frac{d}{\rho B} \cdot \Delta R_{0213} \quad \text{_____ (2.59)}$$

หรือ

$$\mu = \frac{d}{\rho(B^+ + B^-)} \cdot \Delta R_{0213} \quad \text{_____ (2.60)}$$

## 2.5 สมบัติการดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำ [19]

สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง  $\alpha$  นิยามจากการลดลงของความเข้มสัมพัทธ์  $\frac{I_t}{I_0}$

ของแสงต่อหน่วยระยะทาง  $x$  ที่แสงเดินทาง ได้ว่า

$$I_t = I_0 \exp(-\alpha x) \quad \text{_____ (2.61)}$$

โดยที่

$I_t$  เป็น ความเข้มของแสง

$I_0$  เป็น ความเข้มของแสงในสุญญากาศ

และ

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad \text{_____ (2.62)}$$

โดยที่

$c$  เป็น อัตราเร็วของแสงในสุญญากาศ

$\lambda$  เป็น ความยาวคลื่นในสุญญากาศ

$\omega$  เป็น ความถี่เชิงมุมของคลื่น

$k$  เป็น เวกเตอร์คลื่น

เมื่อโฟตอนมีอันตรกิริยากับอิเล็กตรอน สามารถทำให้เกิดการย้ายสถานะของอิเล็กตรอนระหว่างแถบพลังงานขึ้นได้ สำหรับสารประกอบ  $\text{CuInSe}_2$  และสารประกอบที่เกี่ยวข้อง เช่น  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$  จะมีการย้ายสถานะแบบตรง ก็คือ การที่อิเล็กตรอนที่แถบวาเลนซ์ย้ายไปสู่แถบนำโดยไม่เปลี่ยนค่าของเวกเตอร์คลื่น  $k$  ซึ่งจะพบในสารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างแถบพลังงานแบบตรงจากแบบจำลองพาราโบลิกอย่างง่าย (simple parabolic band) สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงจะมีความสัมพันธ์เป็น

$$\alpha h\nu = \begin{cases} A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} & \text{เมื่อ } h\nu > E_g \\ 0 & \text{เมื่อ } h\nu < E_g \end{cases} \quad \text{_____ (2.63)}$$

สำหรับการย้ายสถานะพลังงานแบบยอมรับได้ (allow transitions) และ

$$\alpha_{hv} = \begin{cases} B(hv - E_g)^2 & \text{เมื่อ } hv > E_g \\ 0 & \text{เมื่อ } hv < E_g \end{cases} \quad \text{---(2.64)}$$

สำหรับการย้ายสถานะพลังงานแบบต้องห้าม (forbidden transitions)

โดยที่

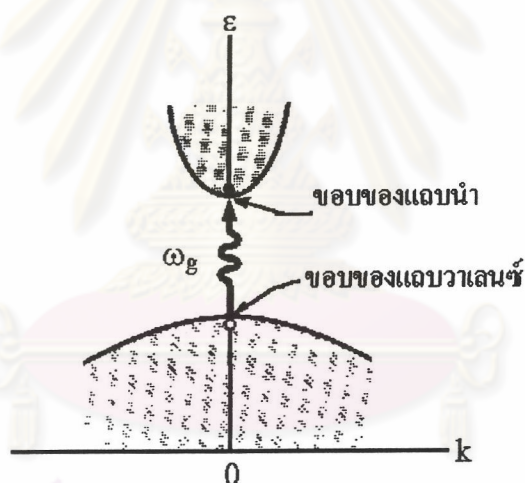
$h$  คือ ค่าคงที่ของพลังค์

$\nu$  คือ ค่าความถี่ของแสง

$A$  และ  $B$  คือ ค่าคงที่ใดๆ

$E_g$  คือค่าช่องว่างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ

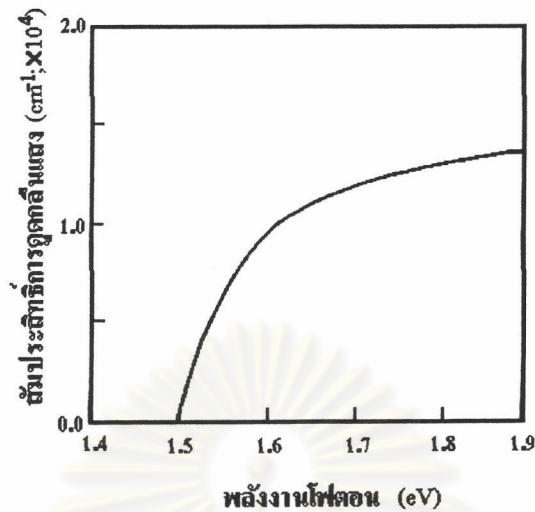
สามารถใช้ความสัมพันธ์เหล่านี้กับขอบการดูดกลืน (absorption edge) ขึ้นมูลฐานได้



รูปที่ 2.8 การย้ายสถานะแบบตรงของอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ไปสู่แถบนำ [17]

สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงจะมีความสัมพันธ์กับค่าพลังงานแสง ดังตัวอย่างในกรณีของ GaAs ซึ่งมีช่องว่างแถบพลังงานแบบตรง แสดงได้ดังรูปที่ 2.9 ซึ่งจะเห็นว่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงเริ่มมีค่ามากกว่าศูนย์เมื่อพลังงานโฟตอนมีค่ามากกว่าค่าช่องว่างแถบพลังงานของ GaAs

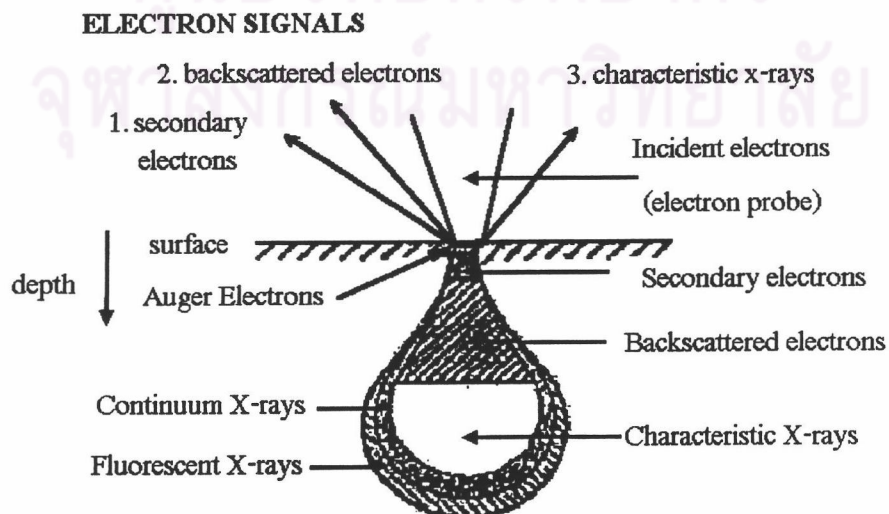




รูปที่ 2.9 สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของ GaAs ที่ค่าพลังงานโฟตอนต่างๆ กัน [18]

2.6 หลักการวิเคราะห์สัดส่วนธาตุองค์ประกอบของสารด้วยวิธีอีดีเอส (Energy dispersive spectrometer หรือ EDS) [13]

เมื่อลำอิเล็กตรอน (electron probe) พลังงานสูงจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน ปฐมภูมิตกกระทบผิวของชิ้นสารตัวอย่าง อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะทำอันตรกิริยากับอะตอมธาตุองค์ประกอบของชิ้นสารตัวอย่าง ผลจากการถ่ายโอนพลังงานที่ชั้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่างๆ จะทำให้เกิดการปลดปล่อยอนุภาครวมทั้งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าตามสมบัติทางกายภาพเฉพาะธาตุองค์ประกอบนั้นๆ อนุภาครวมทั้งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปลดปล่อยออกมาจากผลของอันตรกิริยานี้เรียกรวมว่า สัญญาณอิเล็กตรอน แสดงได้ดังรูปที่ 2.10

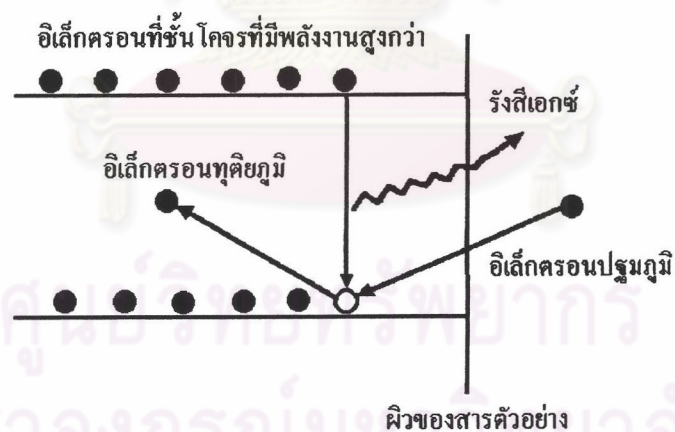


รูปที่ 2.10 แผนภาพแสดงสัญญาณอิเล็กตรอนที่เกิดอันตรกิริยาบนผิวชิ้นสารตัวอย่าง [13]

อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electrons) เป็นกลุ่มของอิเล็กตรอนที่เกิดจากผลการถ่ายโอนพลังงานจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิและหลุดจากแรงยึดเหนี่ยวของอะตอม มีพลังงานต่ำเพียง 3-5 อิเล็กตรอนโวลท์ อันตรกิริยานี้จะเกิดได้ดีกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนที่ผิวต่ำ

อิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (backscattered electrons) เป็นกลุ่มอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชั้นสารตัวอย่างไปเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออกมาจึงมีพลังงานสูงใกล้เคียงกับพลังงานอิเล็กตรอนปฐมภูมิ เกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง

เมื่อคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นเฉพาะอะตอมของธาตุที่ถูกกระตุ้น (excited atom) เกิดจากการที่อิเล็กตรอนในชั้นโคจร K L หรือ M ของอะตอมได้รับการถ่ายโอนพลังงานจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิ และอิเล็กตรอนของชั้นโคจรหลุดออกมา อะตอมนั้นจะรักษาสถิตของโครงสร้างด้วยการบรรจุอิเล็กตรอนจากชั้นโคจรถัดออกไปเข้ามาแทนที่ ดังรูปที่ 2.11 แต่เนื่องจากอิเล็กตรอนในชั้นโคจรถัดออกไปมีพลังงานสูงกว่าชั้นโคจรที่ถูกกระตุ้นให้อิเล็กตรอนหลุดออกไป ดังนั้นก่อนที่อิเล็กตรอนชั้นถัดไปจะเข้ามาแทนที่ จะต้องลดระดับพลังงานด้วยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินในออกมาในรูปแบบของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือรังสีเอกซ์นั่นเอง คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะระดับพลังงานของอะตอมธาตุนั้นๆ



รูปที่ 2.11 แผนภาพแสดงการเกิดรังสีเอกซ์เรืองแสง [13]

ในการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบของสาร ทำได้โดยเปรียบเทียบพื้นที่ของเส้นลักษณะเฉพาะ (characteristic line) K L M หรือ N ของสารตัวอย่าง กับพื้นที่ของเส้นลักษณะเฉพาะของสารมาตรฐาน สำหรับในงานวิจัยนี้จะใช้สารประกอบ  $\text{CuInSe}_2$  มาตรฐานซึ่งมีสัดส่วนเปอร์เซ็นต์อะตอมเป็น  $\text{Cu}:\text{In}:\text{Se}$  เท่ากับ 24.4:23.7:51.9