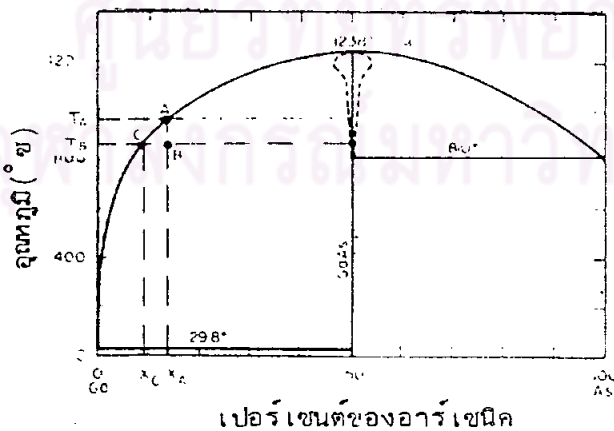




เอพิแทกซีเฟสของเหลว

เอพิแทกซีเฟสของเหลว (15, 16, 17) เป็นกรณีเฉพาะกรณีหนึ่งของการปลูกผลึกจากสารละลายโดยมีผลึกล่อ (seed) กรณีนี้ผลึกล่อจะมีลักษณะเป็นแผ่นระนาบแบนซึ่งก็คือ ซึบ-สเตอร์ท Nelson (18) เป็นบุคคลแรกซึ่งได้สังเกตเห็นประโยชน์อย่างแท้จริงของเทคนิคนี้ และทำให้เป็นที่แพร่หลายต่อมาในการปลูกผลึกเดี่ยวของสารกึ่งตัวนำ อันได้แก่ GaAs, $Ga_xAl_{1-x}As$, GaP, Si ฯลฯ รวมทั้งสารแม่เหล็กพวกที่มีโครงสร้างแบบโกเมน (garnets) เพื่อการประยุกต์ใช้งานในหลายแขนง สิ่งประดิษฐ์ทางออปโตอิเล็กทรอนิกส์ไมโครเวฟ และฟองแม่เหล็ก (bubble garnet) จำนวนมากมายเป็นผลิตผลมาจากโครงสร้างซึ่งเตรียมขึ้นได้

เราสามารถทำการปลูกชั้นผลึกของสารประกอบแกเลเลียมอาร์เซไนต์ชั้นใหม่เป็นชั้นเอพิแทกซี (epitaxial layer) บนผิวหน้าซึบสเตอร์ทซึ่งเป็นผลึกเดี่ยวแกเลเลียมอาร์เซไนต์ได้ โดยใช้แกเลเลียมเป็นตัวทำละลาย (solvent) และอาร์เซไนต์เป็นตัวถูกละลาย (solute) ทั้งนี้ก็เนื่องจากแผนภูมิเฟส (phase diagram) ของระบบ Ga-As มีลักษณะเป็นดังรูปที่ 3.1 (19)



รูปที่ 3.1 แผนภูมิเฟสของระบบ Ga-As

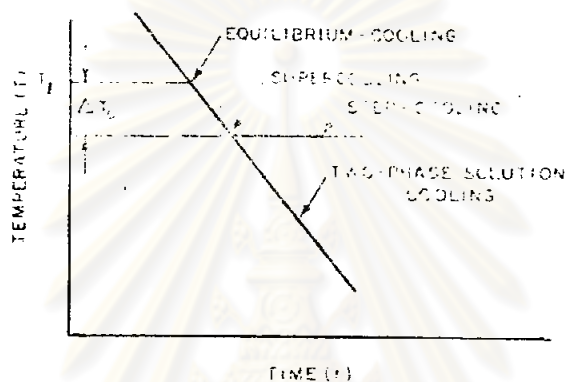
ซึ่งแสดงถึงเส้นลิวิดัส (liquidus) (เส้นโค้งทึบ) และเส้นโซลิดัส (solidus) (เส้นโค้งประ) ทางซีกซ้ายนั้นบอกเราได้ว่าแกเลียมอาร์เซไนด์ในเฟสของแข็ง สามารถมีอยู่ได้ในสถานะสมดุลในย่านของค่าส่วนผสมของของเหลว (liquidus composition) ซึ่งมากไป ด้วยแกเลียม (Ga-rich) และสารละลายก็จะมีส่วนผสมของอาร์เซไนด์ลดลงเมื่ออุณหภูมิลดลง

วิธีการปลูกผลึกในทางปฏิบัติทั่ว ๆ ไป มีอยู่ 2 แบบหลัก คือ การปลูกแบบสเตตัสเทต (steady-state growth) (20) และการปลูกแบบทรานเซียน (transient growth) ในที่นี้จะกล่าวถึงรายละเอียดเฉพาะการปลูกผลึกในแบบหลังซึ่งเหมาะสำหรับการปลูกชั้นผลึกซึ่งไม่ต้องการความหนามาก เหมาะกับการใช้งานสร้างสิ่งประดิษฐ์ต่าง ๆ ได้อย่างกว้างขวางและเป็นวิธีที่งานวิจัยนี้ใช้

3.1 การปลูกผลึกแบบทรานเซียน

พิจารณาจากรูปที่ 3.1 ประกอบจะเห็นได้ว่า ถ้าเริ่มต้นเราทำให้สารละลายอิ่มตัวไปด้วยอาร์เซไนด์ เกิดระบบในสมดุลที่อุณหภูมิ T_A และส่วนผสม x_A โดยใช้แหล่ง (source) ซึ่งสามารถให้อาร์เซไนด์ ซึ่งก็ได้แก่ polycrystalline GaAs จากนั้นนำแหล่งให้อาร์เซไนด์ออกไปพ้นสารละลาย แล้วทำให้เกิดสถานะอิ่มตัวยิ่งยวด ซึ่งจะมีผลทำให้มีจำนวนอาร์เซไนด์เกินกว่าที่ควรจะเป็นด้วยการลดอุณหภูมิลง ในระหว่างนี้ถ้าเรานำชั้นสเตรตส์สัมผัสกับเนื้อสารละลาย อาร์เซไนด์ส่วนเกินนั้นก็จะถูกกำจัดออกจากเนื้อสารละลายพร้อมกับแกเลียมส่วนหนึ่งรวมกัน เปลี่ยนไปอยู่ในรูปของผลึกแกเลียมอาร์เซไนด์เกาะบนชั้นสเตรตส์ วิธีนี้ถ้าการลดอุณหภูมิเป็นไปด้วยอัตราสม่ำเสมอและผลึกชั้นสเตรตส์เริ่มสัมผัสกับเนื้อสารละลายขณะที่อุณหภูมิมีค่าเป็น T_A ซึ่งสารละลายอิ่มตัวยู่พอดี เราก็เรียกว่าเป็นวิธี equilibrium cooling แต่ถ้าผิวหน้าชั้นสเตรตส์เริ่มสัมผัสกับเนื้อสารละลายเมื่ออุณหภูมิของสารละลายต่ำกว่า T_A เป็นจำนวน ΔT ค่าใด ๆ ซึ่งไม่มากนัก เกิดการตกผลึกเล็ก ๆ ขึ้นเอง (spontaneous precipitation) ไปทั่วสารละลายแล้วก็เรียกกันว่าเป็นวิธี supercooling และถ้าทำให้เกิดสารละลายอิ่มตัวพอดีแล้วทำการควบคุมให้อุณหภูมิลดลงไปอยู่ที่ระดับคงที่อีกค่าหนึ่งซึ่งต่ำกว่าเดิม ΔT จากนั้นจึงค่อยให้ชั้นสเตรตส์สัมผัสเนื้อสารละลายในเงื่อนไขอุณหภูมิกงที่นั้นก็เรียกว่าเป็นวิธี step-cooling สำหรับแกเลียมอาร์เซไนด์ ในกรณีที่สารละลายสะอาด ΔT อาจมีค่าได้มากถึง 20 °C (21) ซึ่งจะเริ่มมีการเกิดผลึกเองแบบโฮโมจีเนียส (homogeneous nucleation) แต่ถ้ามีสิ่งแปลกปลอม เช่นฝุ่นละออง ก็สามารถกระตุ้นให้มีการเกิดผลึกเองได้ง่ายขึ้น กลายเป็นแบบเฮเทอโรจีเนียส (hetero-

geneous nucleation) ทำให้ ΔT ค่าจำกัดนั้นน้อยลง ในกรณีซึ่งกระทำการปลูกผลึกด้วยวิธี supercooling โดยที่ ΔT มีค่ามากเกินไปค่าจำกัด มักเรียกกันว่าเป็นการปลูกด้วยวิธี two-phase solution cooling ตัวอย่างการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิกับเวลา และเวลาเริ่มต้นของการปลูกผลึกด้วยวิธีต่าง ๆ ที่ได้กล่าวแสดงรวมไว้ในรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 ขบวนการทำให้สารละลายเย็นลงสำหรับการปลูกผลึกใน 4 วิธีที่แตกต่างกัน ลูกศรบ่งถึงเวลาซึ่งข้อผิดพลาดเริ่มสัมผัสกับเนื้อสารละลาย

การปลูกผลึกในแบบทรานเซียนทั้ง 4 วิธีนั้น ก่อนการสัมผัสข้อผิดพลาดกับสารละลายถูกจัดให้มีอุณหภูมิเดียวกัน และแม้ว่าจะไม่เกิดสมดุลความร้อนและส่วนผสมตลอดทั้งระบบ แต่ถ้าปฏิกิริยาและการจัดเรียงตัวของอะตอมที่ผิวผลึกเป็นไปอย่างรวดเร็ว ก็ยังสามารถมีสภาพสมดุลขึ้นได้ตรงรอยต่อระหว่างของแข็ง และของเหลว ตลอดเวลาของการลดอุณหภูมิ และเมื่อพิจารณาในลักษณะนี้ก็จะยังมีการปลูกผลึกแบบทรานเซียนอีกวิธีหนึ่งซึ่งเรียกกันว่า transient-mode liquid epitaxy (TMLE) (22) วิธีนี้เป็น การนำข้อผิดพลาดที่เย็นสัมผัสกับเนื้อสารละลายอิมพัค หรืออิมพัคที่ยังยวดยิ่งซึ่งมีอุณหภูมิสูงกว่าโดยไม่มีความจำเป็นต้องปรับตัวอุณหภูมิของระบบซึ่งตั้งเอาไว้เดิมแต่อย่างใด เพราะเมื่อข้อผิดพลาดเริ่มสัมผัสกับสารละลาย เนื้อสารละลายบริเวณใกล้เคียงผิวสัมผัสจะเย็นลงอย่างรวดเร็วและเกิดสภาวะอิมพัคที่ยวดยิ่งขึ้น เอฟเฟกต์นี้จะเริ่มเกิดขึ้นและจะยุติในเวลาอันสั้นเมื่อทั้งข้อผิดพลาดและสารละลายมีอุณหภูมิเดียวกัน เราอาจควบคุมความหนาที่ต้องการได้ด้วย

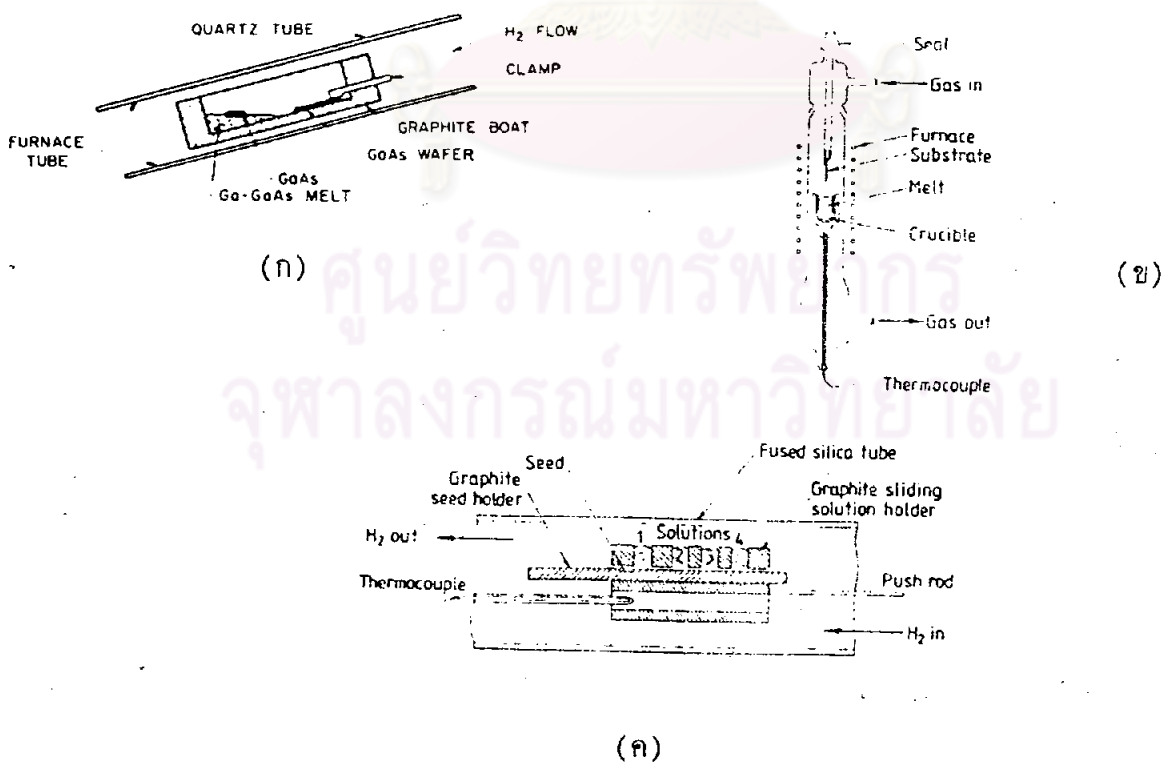
การนำชั้นสเตรตออกพ่นสารละลายก่อนที่ช่วงเวลาข้างต้นจะสิ้นสุด

ชุดอุปกรณ์ที่ใช้กันมี 3 แบบหลัก ซึ่งขึ้นกับการวางตัวและวิธีการนำชั้นสเตรตสัมผัสสารละลาย ได้แก่

1. ชุดอุปกรณ์แนวเอียง (tilt apparatus) หรือที่เรียกว่าเป็นการปลูกผลึกด้วยเทคนิคการกระดก (tipping technique) ริเริ่มขึ้นโดย Nelson (18) มีลักษณะดังรูปที่ 3.3 (ก)

2. ชุดอุปกรณ์แนวตั้ง (vertical apparatus) หรือที่เรียกว่าเป็นการปลูกด้วยเทคนิคการจุ่ม (dipping technique) ริเริ่มโดย Rupprecht (23) มีลักษณะดังรูปที่ 3.3 (ข)

3. ชุดอุปกรณ์แนวระดับ (horizontal apparatus) หรือที่เรียกว่าเป็นการปลูกผลึกด้วยเทคนิคการไถล (sliding technique) ซึ่งนับได้ว่าริเริ่มโดย Panish (24) และมีพัฒนาการจนกลายเป็นระบบที่ทันสมัยที่สุดดังรูปที่ 3.3 (ค) สามารถใช้ในการปลูกผลึกหลาย ๆ ชั้นได้ต่อเนื่องในการดำเนินงาน (operate) แต่ละครั้ง



รูปที่ 3.3 (ก) ชุดอุปกรณ์แนวเอียง (ข) ชุดอุปกรณ์แนวตั้ง และ (ค) ชุดอุปกรณ์แนวระดับ

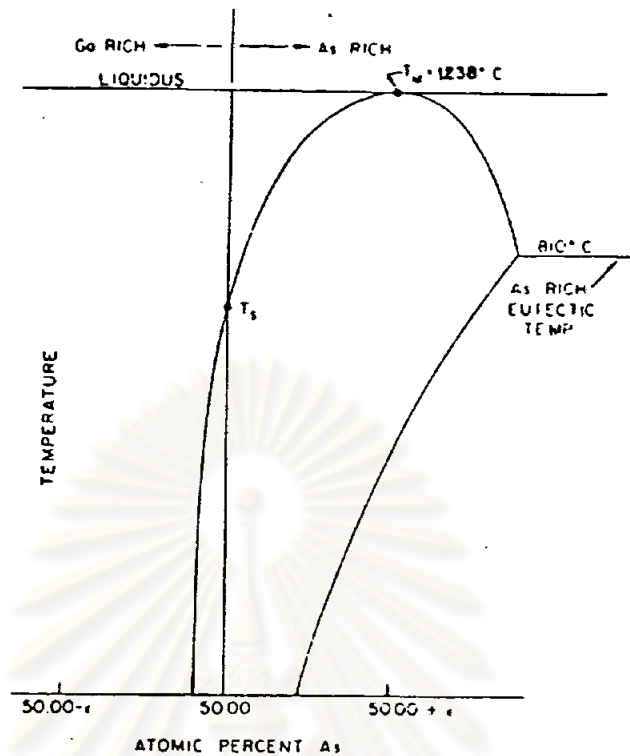
เทคนิคการกระดกเป็นเทคนิคซึ่งใช้ในยุคแรก ๆ ซับสเตอร์และสารละลายจะถูกจัดวางไว้ในภาชนะเดียวกัน แต่ยังไม่สัมผัสกัน เนื่องจากภาชนะนั้นวางราบอยู่ในท่อเตาซึ่งเอียง หลังจากที่ทำให้สารละลายอึดตัวแล้วการกระดกแกนเตาจะทำให้เกล็ดเล็มหลวไหลไปทั่วผิวของซับสเตอร์ซึ่งเคยอยู่ในระดับสูงกว่า การกระดกแกนเตากลับ จะทำให้เกล็ดเล็มหลวไหลกลับไปสู่ตำแหน่งเดิมเป็นการยุติการปลูกผลึก

สำหรับชุดอุปกรณ์แนวตั้งเป็นระบบซึ่งใหม่กว่า ท่อเตาให้ความร้อนจะถูกจัดวางในแนวตั้ง ภายในมีถ้วยใส่สารละลายและซับสเตอร์จะถูกจุ่มลงไปเพื่อเริ่มต้นการปลูกผลึกและถูกดึงขึ้นจากสารละลายเป็นการยุติการปลูกผลึก

ชุดอุปกรณ์แนวเอียงและแนวตั้ง มีลักษณะเรียบง่ายและสะดวกในการใช้งาน สามารถให้ชั้นผลึกเดี่ยวที่มีคุณภาพสูงได้ แต่อย่างไรก็ตามการปลูกชั้นผลึกหลาย ๆ ชั้น จำเป็นต้องตัดแปลงให้ระบบมีความซับซ้อนมาก นอกจากนี้สำหรับชุดอุปกรณ์แนวเอียงก็มักมีปัญหาในการที่อาจมีเกล็ดเล็มหลวส่วนหนึ่งที่ไม่ยอมไหลคืนกลับ และเกาะติดอยู่บนผิวชั้นเอพิแทกซ์ที่ผลึกเย็นลงสู่อุณหภูมิห้อง อันอาจทำให้เกิดมี polycrystalline GaAs พอกผิวชั้นผลึกเดี่ยวเอาไว้ ปัญหาแม้จะหลีกเลี่ยงได้โดยการใช้ชุดอุปกรณ์แนวตั้งที่จัดวางซับสเตอร์ไว้ตามแนวตั้ง ใช้ประโยชน์ในเรื่องแรงดึงดูดผิวของของเหลว แต่ก็กลับมีข้อเสีย คือมีแนวโน้มที่ชั้นเอพิแทกซ์ซึ่งปลูกขึ้นจะมีลักษณะเอียงเป็นลิ้ม (wedge shape) (25)

เทคนิคการไหล เป็นวิธีซึ่งสามารถควบคุมความหนา ความเรียบและความสม่ำเสมอของพื้นผิวได้ดีที่สุด ซับสเตอร์จะถูกวางไว้ในถาดแกรไฟต์ซึ่งสามารถทำให้เลื่อนไปได้เข้าต่าง ๆ จำนวนมาก (multiple bins) ซึ่งใส่สารละลายในส่วนผสมต่าง ๆ ตามต้องการ ระหว่างการเดินทางจากเข้าหนึ่งไปยังอีกเข้าหนึ่ง ขอบของเข้าแกรไฟต์จะทำหน้าที่กวาด (wipe) เกล็ดเล็มหลวออกจากผิวหน้าชั้นเอพิแทกซ์ซึ่งปลูกขึ้น

การปลูกผลึกเกล็ดเล็มหลวอาร์เซไนด์แบบเอพิแทกซ์เฟสของเหลว มักกระทำกันในบรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจนบริสุทธิ์เพื่อกำจัดปัญหาการเกิดออกไซด์ ช่วงอุณหภูมิที่ทำมักเลือกอยู่ในย่านใกล้เคียง 800°C ทั้งนี้เพราะเมื่อพิจารณาแผนภูมิเฟสของเกล็ดเล็มหลวอาร์เซไนด์ในรายละเอียด ซึ่งแสดงไว้ในรูปที่ 3.4 (26) จะเห็นได้ว่าสำหรับการปลูกผลึกที่อุณหภูมิจุดหลอมเหลว (T_M) ของ GaAs ตามวิธี Bridgman หรือ Czochraski นั้นจะได้ผลึกที่มี



รูปที่ 3.4 บริเวณโซลิดัสในอุณหภูมิต่ำของ GaAs binary phase diagram
 T_S เป็นอุณหภูมิเดียวซึ่งของแข็งในสมดุลกับของเหลวที่มี As มาก
 หรือ Ga มาก จะมีองค์ประกอบที่สมบูรณ์

อะตอมของ Ga ไม่ครบตามจำนวนที่เรียกว่าเกิดมี Ga-vacancy การลดจำนวนของ Ga-vacancy (δ) กระทำได้โดยการปลูกผลึกจากสารละลายของ As ใน Ga ที่อุณหภูมิต่ำกว่า T_M และถ้าเป็นอุณหภูมิ T_S ซึ่งประมาณไว้ว่ามีค่าอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 700–850° ซ (26) เราจะได้ $\delta = 0$ ที่อุณหภูมิต่ำกว่า T_S จะมี As-vacancy เกิดขึ้นแทน

3.2 ความหนาของชั้นเอพิแทกซี

จากพารามิเตอร์ต่าง ๆ ซึ่งเราสามารถควบคุมได้โดยตรงอันได้แก่ อุณหภูมิ อัตราการลดอุณหภูมิ ช่วงเวลาของการปลูกผลึก พื้นที่ของซับสเตรตซึ่งสัมพันธ์กับสารละลายและปริมาณของสารละลาย เหล่านี้จะส่งผลไปควบคุมความหนาของชั้นเอพิแทกซีตามต้องการได้อย่างไรก็ขึ้น

อยู่กับรายละเอียดของขบวนการการเกิดผลึกที่แท้จริง เนื่องจากการปลูกผลึกแบบเอพิแทกซ์เฟสของเหลวเป็นขบวนการซึ่งไม่อยู่ในสภาวะสมดุล (non equilibrium process) ดังนั้นการคำนวณความหนาของชั้นเอพิแทกซ์โดยพิจารณาทางเทอร์โมไดนามิกส์จากแผนภูมิเฟส จึงยอมได้ค่าซึ่งมากกว่าความเป็นจริงในทางปฏิบัติเสมอ ปัจจัยซึ่งเป็นตัวกำหนดอัตราการเกิดผลึกคือ ขบวนการจลน์ (kinetic processes) นั้นแบ่งออกเป็น 2 ขบวนการหลักคือ ขบวนการจลน์ของการเคลื่อนย้าย (transport kinetic processes) และขบวนการจลน์ของผิวต่อ (surface kinetic processes) ขบวนการแรกนั้นเกี่ยวข้องกับการเคลื่อนย้ายของมวล (mass transport) ด้วยวิธีการแพร่ (diffusion) การพา (convection) หรือการไหลที่ถูกบังคับ (forced flow) ตลอดจนการถ่ายเทความร้อน (heat transport) โดยการนำ (conduction) การพา และการแผ่รังสี (radiation) ส่วนขบวนการหลังเกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ ปฏิกิริยาเคมี และการจัดเรียงตัวของโมเลกุลบนผิวต่อในช่วงตอนเสริมสร้างเนื้อผลึก

3.2.1 การพิจารณาทางเทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamic Consideration)

ถ้า x_c เป็นค่าเศษส่วนโมลาร์ (molar fraction) ของอาร์เซนิคที่อุณหภูมิ T_B ในแผนภูมิเฟสรูปที่ 3.1 n_{As}^A กับ n_{Ga}^A และ n_{As}^B กับ n_{Ga}^B เป็นจำนวนโมลของอาร์เซนิคและแกเลียมที่อุณหภูมิ T_A และ T_B ตามลำดับ จำนวนโมลของแกเลียมอาร์เซนิคส่วนเกินที่คล่องจองกับการลดอุณหภูมิของสารละลายลง $\Delta T = T_A - T_B$ ซึ่งควรตกผลึกไปบนผิวขั้ว-สเตอทั้งหมด คือ

$$n_{GaAs} = x_A (n_{As}^A + n_{Ga}^A) - x_B (n_{As}^B + n_{Ga}^B)$$

ซึ่งสำหรับสารละลายที่เจือจาง $n_{Ga} \gg n_{As}$ ดังนั้น

$$\begin{aligned} n_{GaAs} &\approx x_A n_{Ga} - x_B n_{Ga} \\ &\approx n_{Ga} \Delta x \end{aligned}$$

และความหนาเมื่อพิจารณาจากเทอร์โมไดนามิกส์ ซึ่งเป็นค่าความหนามากที่สุดในทางทฤษฎีก็

$$\text{คือ } d_o = \frac{n_{Ga} M_{GaAs}}{\rho_{GaAs} S} \dots \dots \dots (1)$$

เมื่อ M_{GaAs} และ P_{GaAs} คือน้ำหนักโมเลกุล และความหนาแน่นของแกเลียมอาร์เซไนด์ ตามลำดับ s เป็นพื้นที่ของชั้นสเตรต

3.2.2 บทบาทของขบวนการแพร่

ในขบวนการเคลื่อนย้ายการแพร่ของสารซึ่งเป็นองค์ประกอบไปยังผิวต่อ ถือได้ว่าเป็นขั้นตอนที่สำคัญ แม้จะมีการพาหรือการกวนเกิดขึ้นในสารละลายร่วมอยู่ด้วย ทั้งนี้เนื่องจากมักจะยังคงมีชั้นขอบเขต (boundary layer) อยู่เสมอซึ่งเป็นบริเวณที่เรายังคงสามารถพิจารณาการถ่ายเทความร้อนและมวลสารให้เป็นไปด้วยขบวนการแพร่เพียงอย่างเดียว สมการพื้นฐานที่อธิบายถึงขบวนการแพร่ของตัวถูกละลาย และความร้อน ทั้งในเฟสของแข็งและของเหลวใน 1 มิติ โดยที่จุดกำเนิด (origin, $x = 0$) ซึ่งเป็นตำแหน่งของผิวต่อกำลังเคลื่อนที่ด้วยอัตราเร็ว $v(t)$ คือ (27)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + v \frac{\partial C}{\partial x} \dots\dots\dots (2)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + v \frac{\partial T}{\partial x} \dots\dots\dots (3)$$

เมื่อ $C = C(x, t)$ และ $D = D(T)$ คือความเข้มข้น และสัมประสิทธิ์การแพร่ของตัวถูกละลาย (ซึ่งในที่นี้ก็คือ อาร์เซนิค) $T = T(x, t)$ คืออุณหภูมิ และ $\kappa = (C)$ คือสภาพการแพร่ความร้อน (thermal diffusivity) ในเฟสที่สนใจ

เงื่อนไขความต่อเนื่องของฟลักซ์ (flux) ของตัวถูกละลายและฟลักซ์ของความร้อนที่ผิวต่อ คือ

$$v = \frac{D_L \left. \frac{\partial C_L}{\partial x} \right|_{x=0} - D_S \left. \frac{\partial C_S}{\partial x} \right|_{x=0}}{C_S(0, t) - C_L(0, t)} \dots\dots\dots (4)$$

$$v = \frac{K_S \left. \frac{\partial T_S}{\partial x} \right|_{x=0} - K_L \left. \frac{\partial T_L}{\partial x} \right|_{x=0}}{L_p} \dots\dots\dots (5)$$

โดยอักษร s และ L ที่กำกับบ่งถึงเฟสของแข็งและเฟสของเหลวตามลำดับ $\kappa = \frac{K}{\rho C_p}$ คือสภาพนำความร้อน (heat conductivity) ของเฟสหนึ่ง ๆ L_p คือผลคูณของค่าความ

ร้อนแฝงต่อหน่วยมวล กับ ค่าความหนาแน่นของของแข็ง (แกลเลียมอาร์เซไนด์) ส่วน c_p คือ ค่าความร้อนจำเพาะที่ความดันคงที่

ถ้าขบวนการจลน์ของผิวต่อค่าเงินไปอย่างไม่รวดเร็วพอก็จะมี การสะสมของตัวถูกละลายซึ่งเคลื่อนมาถึง ทำให้ความเข้มข้นที่แท้จริงของตัวถูกละลาย ณ ตำแหน่งผิวต่อ $c_L(0, t)$ มีค่ามากกว่าค่าความเข้มข้นซึ่งสอดคล้องกับอุณหภูมิผิวต่อ $T_L(0, t)$ ที่อ่านได้จากแผนภูมิเฟส ซึ่งก็คือความเข้มข้นที่สมดุล $c^E(T) = c^E(0, t)$ กล่าวคือ

$$c_L(0, t) = c^E(0, t) + \Delta c_L(0, t) \dots \dots \dots (6)$$

ค่าของ $\Delta c_L(0, t)$ จะขึ้นอยู่กับกลไกของขบวนการจลน์ของผิวต่อว่าเป็นไปในลักษณะใด โดยปราศจากการพิจารณาในรายละเอียดเกี่ยวกับกลไกการยึดเกาะ การจัดเรียงตัว ฯลฯ ที่พื้นผิวหน้าผลึก เราอาจจะคำนึงถึงมันโดยการแทน $v(t)$ ในสมการที่ 4 ด้วยสมการหนึ่งสมการใดของมันซึ่งขึ้นกับสภาวะอิมพัลส์ด้วย $(\delta = \Delta c_L(0, t))$ ตัวอย่างเช่น (28)

$$v(\delta, T) = A' \delta^n T^P \exp(-B/T) \exp(-\frac{m'B'}{T\delta}) \dots \dots \dots (7)$$

โดยที่ A', B, B' เป็นค่าคงที่ และค่า $m' = 0$ หรือ 1 $P = 0, \frac{2}{3}, 1$ หรือ 2 $n = 0, \frac{2}{3}, 1$ หรือ $1 + \frac{1}{3}n^*$ เมื่อ n^* เป็นเลขจำนวนเต็มบวก

สมการที่เหลือน้อยก็คือ การระบุเกี่ยวกับความเข้มข้นและอุณหภูมิในเงื่อนไขเริ่มต้น (initial condition) และเงื่อนไขขอบเขต (boundary condition) ที่ระยะไกลออกไปจากผิวต่อให้เหมาะสมกับวิธีการและระบบชุดอุปกรณ์ที่ใช้ การแก้สมการทั้งหมดอย่างสมบูรณ์นั้น เป็นไปได้ยาก แต่อย่างไรก็ตามสำหรับการปลูกผลึกแกลเลียมอาร์เซไนด์แบบเอพิแทกซีเฟสของเหลว เราสามารถใช้การประมาณที่เหมาะสมหลายประการเข้าช่วย เช่นในกรณีนอกเหนือไปจากการปลูกผลึกด้วยวิธีสเตทิสเตท และวิธี ทรานเซียนโทมคลิควิตเอพิแทกซี เนื่องจาก $K = 0.5 \text{ ซม}^2/\text{วินาที} \gg D = 4 \times 10^{-5} \text{ ซม}^2/\text{วินาที}$ เราอาจพิจารณาได้ว่าอุณหภูมิที่ตำแหน่งต่าง ๆ ในระบบเปลี่ยนแปลงทันตามสภาวะการควบคุมจากภายนอกอย่างทันที (29) และสนใจเฉพาะสมการของความเข้มข้น การประมาณประการที่สองก็คือ ตามปกติการแพร่ในของแข็งเป็นไปได้ช้ามาก เมื่อเทียบกับการแพร่ในของเหลว $D_S \ll D_L, K_S \ll K_L$ ดังนั้น เราจึงสามารถพิจารณาเฉพาะสมการสำหรับเฟสของเหลวเท่านั้น ประการที่สามเนื่องจาก

เป็นการปลูกผลึกจากสารละลายเจือจาง ความหนาของชั้นเอพิแทกซ์มีค่าน้อย ทั้งที่ใช้ช่วงระยะเวลาเวลานานจึงมีการประมาณว่า $v \frac{\partial C}{\partial x} \ll D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ และ $v \frac{\partial T}{\partial x} \ll D \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$ และตัดเทอมที่น้อยกว่าทิ้งไปจากสมการ

เมื่อประกอบกับสมมติฐานที่ว่าขบวนการจลน์ของผิวต่อเป็นไปอย่างรวดเร็วมาก เมื่อเทียบกับขบวนการจลน์ของการเคลื่อนย้าย ก็ทำให้เรามีชุดของสมการซึ่งต้องพิจารณาจริง ๆ คือ

$$D \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} (x, t) = v \frac{\partial C_L}{\partial t} (x, t) \dots\dots\dots (8)$$

$$v(t) = \frac{D_L}{C_S(0, t) - C_L(0, t)} \frac{\partial C_L(0, t)}{\partial x} \dots\dots\dots (9)$$

$$C_L(0, t) = C^E(T(0, t)) \dots\dots\dots (10)$$

เมื่อความเข้มข้นที่สมดุลของอาร์เซนิกที่อุณหภูมิ T ซึ่งสามารถบ่งลักษณะของเส้นลิววิสต์ได้เหมาะสมที่สุดเป็นไปตามสูตร (30)

$$C^E(T) = K' \exp(-\delta H/RT) \dots\dots\dots (11)$$

โดยที่ $K' = 2.19 \times 10^{26} \text{ ซม.}^{-3}$ และ $\delta H/R = 1.32 \times 10^4$ เคลวิน

ในกรณีที่สารละลายและซับสเตรตมีอุณหภูมิเดียวกัน (isothermal) (29) และมี การลดอุณหภูมิของสารละลายลงอย่างสม่ำเสมอด้วยอัตรา α

$$T = T_0 - \alpha t \dots\dots\dots (12)$$

เมื่อ T_0 เป็นอุณหภูมิซึ่งสารละลายเริ่มสัมผัสซับสเตรตที่เวลา $t = 0$ แทนสมการที่ (12) ลงในสมการที่ (11) ได้ว่า

$$C^E(T) = C^E(t) = K' \exp\left[(-\delta H/RT_0)\left(1 - \frac{\alpha t}{T_0}\right)^{-1}\right] \dots\dots\dots (13)$$

ถ้า t มีค่าน้อย ๆ และทำให้ $(\alpha t/T_0)^2$ มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ 1 สมการที่ (13) จะลดรูปเป็น $C^E(t) = C^E(0) \exp(-At) \dots\dots\dots (14)$

เมื่อ $A = (\delta H/RT_0^2)$ และ $C^E(0)$ เป็นความเข้มข้นที่อุณหภูมิ T_0

ถ้าสมมติว่า $At \ll 1$ เราย่อมประมาณสมการที่ (14) ได้เป็น

$$C^E(t) = C^E(0) (1 - At) \dots\dots\dots (15)$$

ซึ่งอีกนัยหนึ่งก็คือการคิดว่าความชันของเส้นลิกวิคส์มีค่าคงที่

$$m = \frac{dT}{dC} = \frac{T_0 - T}{C^E(0) - C^E(t)} \dots\dots\dots (16)$$

ดังนั้นสำหรับการปลูกผลึกด้วยวิธีคิวลิเบรียมकुल्लीง เงื่อนไขขอบเขตตรงผิวต่อ และ เงื่อนไขเริ่มต้น คือ

$$C_L(0, t) = C^E(0) - \frac{\alpha t}{m} \dots\dots\dots (17)$$

$$C_L(x, 0) = C^E(0) \dots\dots\dots (18)$$

สำหรับการปลูกผลึกด้วยวิธีสเต็ปकुल्लीง เงื่อนไขขอบเขตตรงผิวต่อ และเงื่อนไข

เริ่มต้น คือ $C_L(0, t) = C_1 \dots\dots\dots (19)$

$$C_L(x, 0) = C^E(0) \dots\dots\dots (20)$$

เมื่อ C_1 เป็นความเข้มข้นของอาร์เซนิกในสารละลายที่อุณหภูมิ ซึ่งซับซ้อนเริ่มสัมผัสกับสารละลาย $T_1 = T_0 - \Delta T$ และสำหรับการปลูกผลึกด้วยวิธีซูเปอร์कुल्लीง เงื่อนไขที่ใช้คือ

$$C_L(0, t) = C_1 - \frac{\alpha t}{m} \dots\dots\dots (21)$$

$$C_L(x, 0) = C^E(0) \dots\dots\dots (22)$$

ในกรณีซึ่งไม่มีการกวาดใด ๆ เกิดขึ้นในสารละลาย ถ้าความหนาของเนื้อสารละลาย เบื้องหน้าซับซ้อนมีค่ามากกว่า \sqrt{Dt} เราอาจพิจารณาให้สารละลายมีความหนาที่กึ่งอนันต์ (semi-infinite) และใช้เงื่อนไขขอบเขตที่ระยะไกลว่า

$$C_L(\infty, t) = C^E(0) \dots\dots\dots (23)$$

Hsieh (31) ได้พิจารณาสมการที่ (8), (9), (10), (15), (16), (17), (18), (19), (20), (21), (22), (23) ประกอบด้วยสมมติฐานที่ว่า D มีค่าคงที่ตลอด ช่วงอุณหภูมิของการปลูกผลึก สามารถหาความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของชั้นเอพิแทกซ์กับเวลา ในแต่ละวิธีการปลูกผลึกคือ

สำหรับการปลูกผลึกด้วยวิธีคิวลิเบรียมकुल्लीง ความหนาของชั้นเอพิแทกซ์ คือ

$$d = (2/C_S m) (D/\pi)^{1/2} (2/3) \alpha t^{3/2} \dots\dots\dots (24)$$

สำหรับการปลูกผลึกด้วยวิธีสตีปูลิ่ง

$$d = (2/C_S m) (D/\pi)^{1/2} (\Delta T)t^{1/2} \dots\dots\dots (25)$$

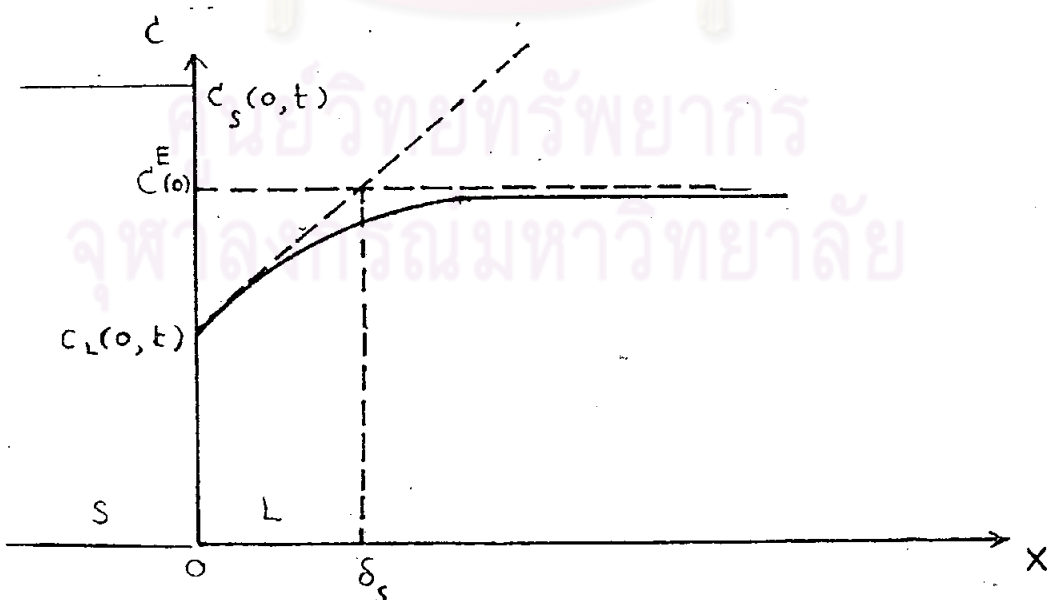
สำหรับการปลูกผลึกด้วยวิธีซูเปอร์คูลิ่ง

$$d = (2/C_S m) (D/\pi)^{1/2} [(\Delta T)t^{1/2} + \frac{2}{3} \alpha t^{3/2}] \dots (26)$$

ในที่นี้ C_S และ m มีหน่วยเป็นจำนวนอะตอมของอาร์เซนิกต่อหน่วยปริมาตรของผลึกแกลเลียมอาร์เซไนต์ ($C_S = 2.2 \times 10^{22} \text{ ซม}^{-3}$) และองศาต่อจำนวนอะตอมของอาร์เซนิกต่อหน่วยปริมาตรของสารละลายตามลำดับ การหาสมการที่สมนัยกันสำหรับ C_S ที่มีหน่วยเป็นเศษส่วนของจำนวนอะตอมอาร์เซนิกในของแข็ง ($C_S = \frac{1}{2}$) และ m มีหน่วยตามแผนภูมิเฟส คือเป็นองศาต่อเศษส่วนของจำนวนอะตอมของอาร์เซนิกในสารละลาย กระทำได้โดยการคูณทางขวามือของสมการที่ (24), (25) และ (26) ด้วยตัวเลข 1.15

รูปที่ 3.5 แสดงลักษณะโปรไฟล์ของความเข้มข้นของอาร์เซนิกที่ตำแหน่งต่าง ๆ

ในเฟสของแข็งและของเหลวที่ขณะเวลาหนึ่ง ตามทฤษฎีชั้นขอบเขต (boundary layer theory) ระยะจากตำแหน่งผิวคือ $x = 0$ ไปจนถึงตำแหน่ง $x = \delta_S$ ซึ่งเกิดจากการตัดกันระหว่างเส้นต่อของความเข้มข้นที่ระยะไกลกับเส้นตรงซึ่งแสดงถึงโปรไฟล์ซึ่งมีเกรเดียนต์ของความเข้มข้นคงที่เท่ากับค่าเกรเดียนต์ ตำแหน่งผิวต่อมักถูกพิจารณาให้แทนความหนาของชั้นขอบเขต



รูปที่ 3.5 ลักษณะโปรไฟล์ความเข้มข้นของอาร์เซนิกที่ตำแหน่งต่าง ๆ ในเฟสของแข็งและของเหลว

เมื่อมีการเกิดผลึกเองในสารละลายระหว่างการปลูกผลึกอันเนื่องมาจากการที่อุณหภูมิของสารละลายลดลงเกินค่าจำกัดของ ΔT ความหนาแท้จริงของสารละลายเบื้องหน้าชั้นสเตตจะลดลง ทั้งยังมีการแพร่ของอาร์เซนิกไปสู่ผิวหน้าผลึกเล็ก ๆ เหล่านั้นด้วย ทำให้ความหนาของชั้นเอพิแทกซ์มีค่าไม่มากเท่าที่ควร และอาจมีความปรวนแปรไปได้มากเพราะลักษณะในรายละเอียดของการตกผลึกเอง เช่นจำนวน ขนาด รูปร่าง ตลอดจนตำแหน่งมีความไม่แน่นอน ในการทดลองปลูกชั้นเอพิแทกซ์แต่ละครั้ง อย่างไรก็ตามสำหรับการปลูกผลึกด้วยวิธีอิวลิเบรียมอุณหภูมิลิ่ง เราสามารถใช้สมการสำหรับการปลูกผลึกด้วยวิธีอิวลิเบรียมอุณหภูมิลิ่ง เป็นสิ่งกำหนดค่าเกณฑ์บนของความหนา โดยใช้เงื่อนไขเริ่มต้นของความเข้มข้นของอาร์เซนิกเป็นค่าความเข้มข้นที่สมมูลที่อุณหภูมิของการสัมผัสระหว่างชั้นสเตตและสารละลาย

ในกรณีของการปลูกผลึกแบบทรานเซียนโทมคลิคควิดเอพิแทกซ์ เงื่อนไขที่แตกต่างไปจากวิธีอื่นก็คือ มีทรานเซียนเกรเดียนของอุณหภูมิ (Transient thermal gradient) ระหว่างชั้นสเตตและสารละลาย โดยตั้งสมมติฐานว่าอุณหภูมิชั้นสเตตเพิ่มขึ้นไปสู่อุณหภูมิสารละลายแบบเอกซ์โปเนนเชียล Potard (32) สามารถหาค่าขอบของสมการการแพร่ได้ แต่ปัญหาแท้จริงมีความซับซ้อนกว่าที่คิดมากเนื่องจากปรากฏการณ์การพาแบบทรานเซียน (Transient convection)

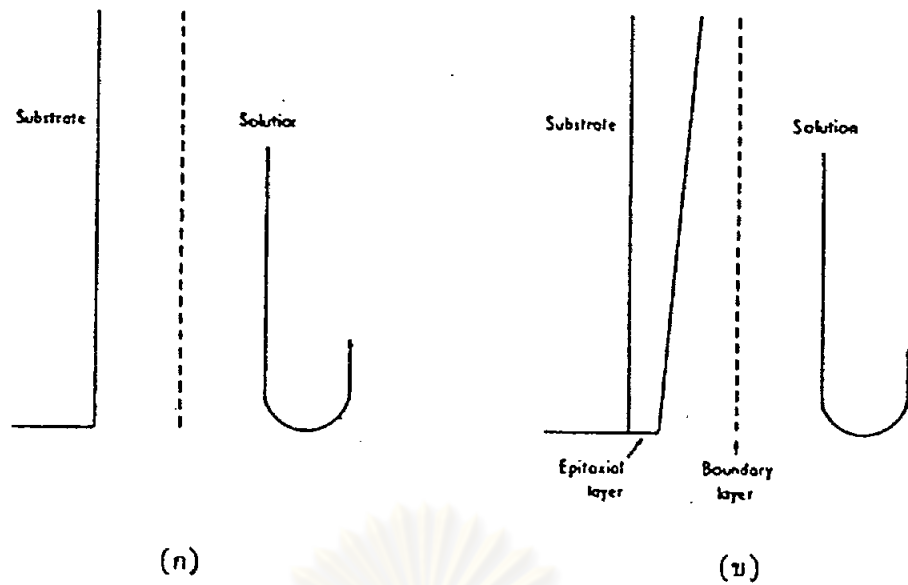
3.2.3 โพลูลคอนเวกชัน

เช่นเดียวกับปัญหาของการปลูกผลึกจากสารละลายอื่น ๆ ทั่วไป ในปัจจุบันยังมีข้อมูลน้อยมากเกี่ยวกับสมบัติพื้นฐานทางไฮโดรไดนามิกส์ของสารละลายเกลือ การควบคุมขบวนการเกิดผลึกจึงกระทำได้ในขอบเขตของความรู้ที่จำกัด ผลประการสำคัญซึ่งนักปลูกผลึกตระหนักกันดีเสมอมาก็คือความแตกต่างระหว่างอัตราการเกิดผลึกในสารละลายซึ่งนิ่งและสารละลายที่มีการกวนเกิดขึ้น ซึ่งในกรณีหลังจะมีค่ามากกว่านั้น คาดกันว่าเนื่องมาจากการแพร่ซึ่งมักเป็นตัวกำหนดอัตราการเกิดผลึกเริ่มจากขอบในของเนื้อสารละลายที่ได้รับอิทธิพลของการกวนอย่างสมบูรณ์จนมีความเข้มข้นสม่ำเสมอ ผ่านชั้นขอบเขตเฉื่อย ๆ ซึ่งเกรเดียนของความเข้มข้นของตัวถูกละลายมีค่าสูงไปสู่ผิวต่อ ความกว้างของชั้นขอบเขตดังกล่าวจะน้อยกว่าในกรณีของสารละลายซึ่งนิ่งมาก โดยขึ้นกับระดับและธรรมชาติของการกวน

การขาดข้อมูลที่จำเป็นก็ย่อมไม่สามารถกำหนดค่าที่แท้จริงของมันในสถานการณ์ต่าง ๆ ได้

สาเหตุที่ทำให้มีการกวนเกิดขึ้นในสารละลายก็ได้แก่การพาที่ถูกบังคับ (force convection) จากการกวนโดยเจตนาของผู้ทดลอง หรือการพาธรรมชาติ (natural convection) อันเป็นผลของการมีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิทำให้เกิดการขยายตัวและความหนาแน่นที่บริเวณต่าง ๆ มีค่าไม่เท่ากัน หรือการที่มีเกรเดียนต์ของความเข้มข้นโดยที่ความหนาแน่นของของเหลวมีค่าขึ้นอยู่กับจำนวนของตัวถูกละลาย ซึ่งในกรณีแรกก็เป็นพาความร้อน (Thermal convection) ส่วนในกรณีหลังนี้เองที่เรียกกันว่า โซลูทัล กอนเวกชัน (Solutal convection)

การปลูกผลึกชั้นบนชั้นสเตรตซึ่งวางตัวในแนวตั้งจำเป็นอยู่เองที่จะคล้ายกับเกรเดียนต์ของความเข้มข้นตามแกนระดับในสารละลาย และพร้อมกันนี้ความหวังที่จะให้วัสดุมีเสถียรภาพคือสภาวะคอนสติกวชันซูเปอร์คูลลิ่ง (constitution supercooling) ซึ่งจะใกล้กว่าในหัวข้อถัดไปนั้น อาจจำเป็นที่จะต้องให้เกรเดียนต์ของอุณหภูมิขนานไปกับเกรเดียนต์ของความเข้มข้น อีกประการหนึ่ง ในสถานการณ์เช่นนั้นเอง เพื่อจากกรณีบังเอิญที่เกรเดียนต์ทั้งสองทำให้เกิดเกรเดียนต์ของความหนาแน่นตามแกนระดับมีค่าเป็นศูนย์แล้ว การพาอย่อมจะเกิดขึ้นเสมอไม่ว่าเกรเดียนต์ผลลัพท์นั้นจะมีค่าน้อยเพียงใด ในกรณีของการปลูกผลึกเกล็ดเทียมอาร์เซไนต์จากสารละลายของแคลเซียมซึ่งมีอุณหภูมิเดียวกันตลอดทั้งเนื้อ การเสริมสร้างเนื้อผลึกของอาร์เซไนต์ทำให้ความเข้มข้นของมันในบริเวณใกล้เคียงผิวผลึกมีค่าน้อยกว่าบริเวณที่ไกลออกไป ซึ่งก็รวมถึงตอนกลางของชั้นสเตรตลงไปด้วย ความหนาแน่นนั้นมากกว่าทำให้สารละลายส่วนนั้นจมลงจึงมีการไหลวนเกิดขึ้นและเมื่อถึงมีชั้นขอบเขตอยู่ ผลของมันก็จะทำให้เกรเดียนต์ของความเข้มข้นของอาร์เซไนต์คร่อมชั้นขอบเขตมีค่าแตกต่างกันไป ตอนส่วนบนจะมีค่ามากกว่าตอนกลาง อัตราการเกิดผลึกทางตอนบนจึงสูงกว่าทางตอนกลางของตัวอยาง ทำให้ได้ชั้นเอพิแทกซีซึ่งลาดเอียงลักษณะเป็นลิ้ม และถ้ายิ่งปล่อยให้เหตุการณเกิดอยู่นานจนชั้นผลึกหนาขึ้นมาก ชั้นขอบเขตก็จะมีโอกาสลาดเอียงในทางตรงกันข้ามได้มากเท่ากับทำให้้อัตรการเกิดผลึกทั้งสองบริเวณแก่กลางกันมาจนถึงที่สุด ความเย็นไปของเหตุการณที่ใกล้กว่าแสดงไว้ในรูปที่ 3.6



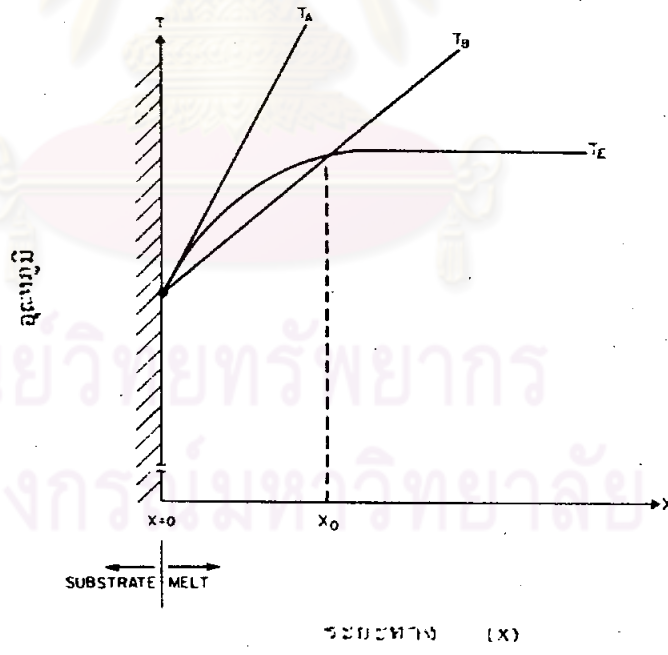
รูปที่ 3.6 Solutal convection ในระยะเริ่มต้น (ก) และในภายหลังผลที่ตามมา ทำให้
ได้ชั้นเอพิแทกซีที่เอียงลาดลง (ข)

3.3 เสถียรภาพของระนาบผิวต่อ (Planar Interface Stability)

จากในหัวข้อที่ผ่านมาซึ่งได้พิจารณาถึงการเกิดขึ้นเอพิแทกซีโดยขบวนการแพร่ใน 1 มิติ อาจทำให้คิดไปว่า ถ้าไม่มีขอบกพร่องใด ๆ ทางสภาพพื้นผิวเกิดขึ้นในช่วงเวลา ระหว่างการเตรียมชั้นสเตรตไปจนถึงขณะก่อนสัมผัสสารละลายแล้ว การเริ่มต้นด้วยชั้นสเตรต ที่มีผิวเป็นระนาบเรียบก็ควรจะได้ชั้นเอพิแทกซีซึ่งมีพื้นผิวเป็นระนาบเรียบด้วยเช่นกัน แต่ในความเป็นจริงอาจไม่เป็นเช่นนั้น สภาพแวดล้อมในระหว่างการปลูกผลึกซึ่งไม่อาจควบคุมได้อย่างสมบูรณ์ตามอุดมคติ อาทิเช่น การแกว่งของอุณหภูมิและการรบกวนความเข้มข้นที่ตำแหน่งต่าง ๆ โดยการไหลในสารละลายที่ไม่แน่นอนอาจเอื้ออำนวยให้มีการเกิดลักษณะโทกานูนหรือร่องขึ้นบนผิวต่อในช่วงเวลาใดเวลาหนึ่ง จุดสำคัญก็คือมันจะเด่นชัดขึ้นเรื่อย ๆ หรือสลายตัวไปในเวลาต่อมา ถ้าเป็นประการแรกเราก็เรียกลักษณะดังกล่าวมีเสถียรภาพในสภาวะแวดล้อมนั้น พื้นผิวของชั้นเอพิแทกซีที่ได้ก็จะขรุขระ เงื่อนไขขบวนการเกิดผลึกทั้งทางส่วนผสม ความร้อน โมเมนต์ และธรรมชาติของผิวต่อมีอิทธิพลต่อการกำหนดรูปร่างเหล่านั้นได้มากน้อยเพียงใดนับว่าสำคัญ การทำความเข้าใจในเรื่องนี้จึงเป็นสิ่งจำเป็นต่อการให้คำอธิบายลักษณะต่าง ๆ ที่ปรากฏบนพื้นผิวชั้นเอพิแทกซีของแกเลียมอาร์เซไนด์ และเป็นหนทางไปสู่จุดหมายของการควบคุมความเรียบของมัน

3.3.1 กลนสติวทัน ซุปเปอร์คูลลิ่ง (constitution supercooling)

พิจารณาจากผิวระนาบเรียบของผลึกแกดเลียมอาร์เซไนต์ที่สัมผัสกับสารละลาย
 แกดเลียมที่อิ่มตัวไปด้วยอาร์เซนิค เมื่อระบบถูกทำให้เย็นลงผลึกแกดเลียมอาร์เซไนต์
 เริ่มต้นเกิดขึ้นบนผิวข้อเสียด โดยดึงเอาอะตอมอาร์เซนิคและอะตอมของแกดเลียมจำนวน
 เท่า ๆ กันไปจากของเหลวที่อุณหภูมิ 800 °C เก็บส่วนจำนวนอะตอมของอาร์เซนิคใน
 สารละลายมีค่าประมาณ 0.025 ขณะที่ในของแข็งนั้นมีค่า 0.50 อัตราส่วนระหว่าง
 ปริมาณหลังต่อปริมาณแรกคือสัมประสิทธิ์การแยกแยะ (distribution coefficient) ของ
 อาร์เซนิคจึงมีค่าประมาณ 20 และมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิลดลง ขณะที่การเกิดผลึกดำเนิน
 ไปเมื่อจำนวนอาร์เซนิคเบื้องหน้าผิวต่อธาตุแกดเลียมในบริเวณที่ไหลออกไป ดังลักษณะที่ได้
 แสดงไว้ในโปรไฟล์รูปที่ 3.5 แล้วนั้น เนื่องจากความสัมพันธ์ตามแผนภูมิเฟสที่ว่าความเข้ม
 ข้นของอาร์เซนิคที่น้อยลงหมายถึงอุณหภูมิที่ต่ำกว่าลงด้วย ดังนั้นอุณหภูมิสมดุล T_E ที่
 สอดคล้องกับความเข้มข้นของอาร์เซนิคจึงมีลักษณะขึ้นกับระยะทางจากผิวต่อเช่นกัน ดังรูป
 ที่ 3.7



รูปที่ 3.7 การแยกแยะของอุณหภูมิแสดงให้เห็นถึงการเกิดกลนสติวทัน ซุปเปอร์คูลลิ่ง

ถ้าอุณหภูมินี้แท้จริงที่ตำแหน่งใด ๆ ก็ตามในของเหลวมีค่าต่ำกว่าค่าอุณหภูมิสมดุลที่ตำแหน่งนั้น ๆ ย่อมเกิดมีสารละลายที่อิ่มตัวยิ่งยวดขึ้น ปรากฏการณ์นี้เรียกกันว่าคอนสตีคิวชันซูเปอร์คูลิ่ง (33) เกรเดียนของอุณหภูมิ T_A ในรูปเป็นเกรเดียนน้อยที่สุดที่จะหลีกเลี่ยงปรากฏการณ์นี้ สำหรับเกรเดียนของอุณหภูมิ T_B ซึ่งมีความชันน้อยกว่านั้นบริเวณทั้งหมดจากผิวตอลักลงไปในเนื้อของเหลวเป็นระยะ x_0 ตกอยู่ในสภาวะเย็นอย่างยิ่งยวด ถ้าผิวตอลักมีปมปมอยู่มันก็มีโอกาสยื่นเข้าไปในบริเวณที่มีสภาวะเย็นยิ่งยวดมากกว่า และเติบโตด้วยอัตราที่สูงขึ้นเรื่อย ๆ และในบางกรณีการตกผลึกเองอาจเกิดขึ้นในบริเวณคอนสตีคิวชันซูเปอร์คูลิ่ง และผลึกเล็ก ๆ เหล่านี้ อาจถูกกลืนอยู่ในชั้นเอพิแทกซ์ที่ได้ปรากฏเป็นบริเวณ polycrystalline และมีส่วนในการที่ทำให้พื้นผิวชั้นเอพิแทกซ์ขรุขระมากขึ้นไปอีก

Minden (34) ได้คำนวณเงื่อนไขเกรเดียนของอุณหภูมิซึ่งสามารถหลีกเลี่ยงการเกิดคอนสตีคิวชันซูเปอร์คูลิ่งสำหรับการปลูกผลึกแคลเซียมอาร์เซไนต์แบบทรานเซียน และพบว่าค่าความหนาของสารละลายเบื้องหน้าชั้นสเตรตมิก้าน้อย เกรเดียนของอุณหภูมิที่ต้องการก็มีค่าน้อยด้วย การลดอุณหภูมิในอัตราที่สูงมีส่วนทำให้เกรเดียนดังกล่าวมีค่าสูง

3.3.2 ทฤษฎีพลศาสตร์ของเสถียรภาพของสัณฐานผิวต่อ (Dynamic theory of interface morphological stability)

หลักการของคอนสตีคิวชันซูเปอร์คูลิ่งวางอยู่ในกรอบของการพิจารณาทางเทอร์โมไดนามิกส์ของของเหลวเบื้องหน้าผิวตอลักว่าเฟสที่เหมาะสมกับเงื่อนไขอุณหภูมิและส่วนผสมจะเป็นของแข็งหรือของเหลวในขณะที่สถานการณ์แท้จริง ขบวนการจลน์มีบทบาทอย่างมาก ดังที่ปรากฏการณ์ซากเสถียรภาพของระนาบผิวตอลักจึงควรได้รับการวิเคราะห์ทางจลน์ (35)

การทำนายรูปร่างของผลึกที่เวลาต่าง ๆ ด้วยการแก้ปัญหาในทางทั่ว ๆ ไป ยังไม่สามารถกระทำกันได้เนื่องจากมีปัญหามีความไม่สมบูรณ์อยู่ในตัว ด้วยสมการที่เรามีเราไม่มีทางทราบความเร็วของการเกิดผลึก $v(t)$ พร้อมกับลักษณะรูปร่างของพื้นผิว $Z(t)$ ได้เลย การจะระบุปัญหาได้อย่างสมบูรณ์นั้นจึงจำเป็นต้องมีเงื่อนไขบางอย่างเพิ่มเติม

Mullin และ Sekerka (36) ได้แสดงให้เห็นว่าเงื่อนไขที่ตองการดังกล่าวนั้นสามารถหาได้จาก การพิจารณาการตอบสนองของผลึกที่กำลังถูกงออยู่ต่อการรบกวนทางรูปร่าง (shape perturbation) ทำให้ได้สมการ $v = f(z)$ ลักษณะของคลื่นจึงมักพบบนผิวชั้นเอพิแทกซ์ของแกลเลียมอาร์เซไนด์ เป็นตัวอย่างอันหนึ่งที่สามารถอธิบายได้เป็นอย่างดีด้วยทฤษฎีข้างต้น (37)

3.3.3 บทบาทของพลังงานอิสระของพื้นผิว

ในกรณีที่การเกิดผลึกถูกกำหนดโดยขอบเขตการจลนของผิวต่อนั้น สภาวะการเปลี่ยนแปลงใด ๆ ที่เกิดขึ้นในขอบเขตการจลนของการเคลื่อนย้ายจะมีอิทธิพลต่อเสถียรภาพของผิวต่อน้อยลง พื้นผิวของผลึกที่ได้จึงอาจถูกบังคับให้มีรูปร่างซึ่งให้พลังงานอิสระของพื้นผิวต่ำที่สุดเมื่ออยู่ในของเหลว และโดยทั่วไประนาบต่าง ๆ ของผลึกหนึ่ง ๆ จะมีความพลังงานอิสระไม่เท่ากัน สำหรับระนาบที่การก่อตัวของผลึกแรกเกิดบนพื้นผิวเป็นไปได้ยากที่สุด จำต้องให้มีการเย็นยิ่งยวดในระดับสูงก็ยอมมีพลังงานอิสระของพื้นผิวที่น้อยที่สุด และเนื่องจากภายหลังการก่อตัวของผลึกแรกเกิดสำเร็จแล้วการแปรกลรูปพื้นผิวจะเป็นไปโดยง่ายกว่าการก่อตัวใหม่บนผลึกแรกเกิดนั้นมาก ผลการปลูกผลึกบนระนาบดังกล่าวจึงมักได้หน้าผลึกที่มีผิวเรียบแผ่เป็นบริเวณกว้างซึ่งเรียกว่า facets และเราเรียกระนาบผลึกที่มีสมบัตินี้ว่าเป็นหน้าเรียบ หรือหน้าซิงกูลาร์ (singular face) สำหรับระนาบของผลึกที่มีค่าพลังงานอิสระสูงซึ่งก็จัดเป็นหน้าขรุขระ (rough face) นั้นก็อาจประกอบไปด้วยชั้นเล็ก ๆ มากมายในระดับของอะตอม (microsteps) ซึ่งระนาบที่ประกอบกันขึ้นมาเหล่านั้นล้วนมีพลังงานอิสระต่ำ ๆ การก่อตัวของผลึกแรกเกิดไปบนผลึกที่เกิดขึ้นก่อนหน้าจึงเป็นไปได้โดยง่าย ผลการปลูกผลึกไปบนระนาบดังกล่าวจึงมีโอกาสได้ผลึกที่มีผิวหยาบขรุขระ

ปัจจุบันยังมีการปรับปรุงแบบจำลองต่าง ๆ อยู่เพื่อที่จะบอกให้ทราบถึงว่าหน้าใดเป็นหน้าเรียบหรือหน้าขรุขระของผลึกจากสมบัติพื้นฐานของมัน แนวความคิดง่าย ๆ หนึ่ง (38) ก็คือการพิจารณาอะตอมเดี่ยวหรือกลุ่มของอะตอมที่ก่อตัวอยู่บนผิวระนาบที่สนใจว่ามีเสถียรภาพหรือไม่โดยการนับจำนวนพันธะเคมี ถ้ามากกว่าครึ่งหนึ่งของ

พันธะเคมีของอะตอมซึ่งเกาะอยู่บนพื้นผิวมันเกี่ยวข้องกับอะตอมข้างเคียงในกลุ่มหรืออะตอมที่ผิวระนาบ ระนาบนั้นก็ควรจะเป็นระนาบซึ่งถูกเอา อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณา ระนาบ (100) ของแคลเซียมอาร์เซไนต์แล้ว แนวความคิดนี้ก็ไม่ใช่เป็นการเพียงพอ เนื่องจากระนาบดังกล่าวประกอบไปด้วยชั้นของอะตอมแคลเซียมและอาร์เซไนต์เรียงสลับกัน และอะตอมเดี่ยวจะเหลือพันธะทางเคมีที่ว่างเปล่าจำนวนครึ่งหนึ่งไว้ที่ผิวอิสระ ดังนั้น การเกิดผลึกก็ควรที่จะเกิดโดยง่ายด้วยการเริ่มเกาะของอะตอมเพียงอะตอมเดี่ยว อย่างไรก็ตาม การที่การสังสร (associate) ภายในสารละลายอาจเป็นตัวกีดกันการก่อตัวของผลึก ซึ่งต้องการเพียงอะตอมเดี่ยวนั้นและทำให้ระนาบ (100) เป็นหน้าซึ่งถูกเอาไป ลักษณะชั้น บนใดซึ่งปรากฏบนผิวชั้นเอพิแทกซีซึ่งใช้ชั้นสเตอริกที่เบี่ยงเบนจากระนาบ (100) ไปเล็กน้อยก็เชื่อกันว่ามีได้เกิดจากผลของคอนสติติวชัน ซุปเปอร์คูลิ่ง แต่เป็นด้วยสาเหตุทาง สภาพพื้นผิวหน้าผลึกนั่นเอง (39)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย