

บทที่ 5

วิธีการทดลอง และผลการทดลอง

ในการศึกษาคุณสมบัติของโลหะผสมกึ่งตัวนำ $Ag Ga_{0.8} In_{0.2} Te_{2(1-z)} Se_{2z}$ เราจะศึกษาคุณสมบัติพื้นฐานที่สำคัญสองประการของสารกึ่งตัวนำ คือ ค่าคงที่ของโครงผลึก และความกว้างของช่องว่างแถบพลังงาน การศึกษาจะเริ่มจากการเตรียมโลหะผสมกึ่งตัวนำกลุ่มดังกล่าวขึ้นมา โดยนำธาตุต่างๆ ที่เป็นส่วนผสมมาหลอมรวมกันเข้าตามส่วนผสมที่ต้องการ จากนั้นนำสารที่เตรียมได้ไปทำการศึกษาค่าคงที่ของโครงผลึกโดยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ หลังจากผ่านการศึกษาค่าคงที่ของโครงผลึกแล้วจึงนำสารดังกล่าวมาศึกษาช่องว่างแถบพลังงานโดยวิธีการดูดกลืนแสงต่อไป ขั้นตอนต่างๆ ของการศึกษาพบว่ามีปัญหาพอสมควร โดยเฉพาะขั้นตอนในการเตรียมโลหะผสมกึ่งตัวนำขึ้นมา นั้นค่อนข้างยากมีหลายประการ

การเตรียมโดยใช้เทคนิคการหลอมโดยตรงและแอนนิล (the direct melt and anneal technique) ซึ่งเป็นวิธีที่นิยมใช้เตรียมโลหะผสมกึ่งตัวนำกลุ่มนี้ พบว่าเงื่อนไขการลดอุณหภูมิของการหลอมจะทำให้โลหะผสมกึ่งตัวนำกลุ่มนี้ต้องใช้เวลาหลายเดือนในการแอนนิลเพื่อให้เนื้อสารอยู่ในสภาวะสมดุล (equilibrium condition) บางเงื่อนไขของการลดอุณหภูมิจะไม่ทำให้เนื้อสารเข้าสู่สภาวะสมดุลได้เลย ไม่ว่าจะแอนนิลนานเท่าใดก็ตาม นอกจากนี้ยังพบว่าสารที่เตรียมได้ซึ่งเนื้อสารอยู่ในสภาวะสมดุลแล้วจะมีลักษณะเปราะหักง่าย สารที่มีลักษณะเช่นนี้จะทำให้การศึกษาช่องว่างแถบพลังงานทำได้ลำบาก ดังนั้นในการศึกษาวิจัยครั้งนี้นอกจากจะศึกษาทำการวัดค่าคงที่ของโครงผลึกและความกว้างของช่องว่างแถบพลังงานแล้ว ในเบื้องต้นจะได้ศึกษาหาเทคนิคที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมสารเพื่อให้ได้สารกึ่งตัวนำที่มีลักษณะที่ดี ไม่เปราะแตกง่าย และใช้เวลาในการเตรียมไม่มากนัก

ในบทนี้จะได้กล่าวถึงเทคนิคการเตรียมโลหะผสมกึ่งตัวนำ โดยวิธีการหลอมแบบควีนซิง (quenching-freezing) และแอนนิล และนำผลที่ได้จากการเตรียมโดยวิธีนี้ไปเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากการเตรียมโดยการหลอมแบบธรรมดา เพื่อสรุปหาวิธีการที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมสารเพื่อการศึกษาคุณสมบัติอื่นๆ ต่อไป ในการศึกษาคุณสมบัติทางโครงสร้างและคุณสมบัติทางแสงของโลหะผสมกึ่งตัวนำที่เตรียมขึ้นครั้งนี้ จะได้กล่าวถึงวิธีการและเครื่องมือที่ใช้วัดค่าคงที่ของโครง

ผลึกและความกว้างของช่องว่างแถบพลังงาน พร้อมทั้งแสดงผลที่ทำการวัดได้จากสารที่เตรียมขึ้น

5.1 การเข้าสู่สถานะของแข็งของสารหลอมละลายโลหะผสมกึ่งตัวนำ

โลหะผสมกึ่งตัวนำได้จากการนำธาตุต่างๆ ที่เป็นส่วนผสมมาหลอมรวมเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน การที่ธาตุต่างๆ จะหลอมละลายรวมกันแบบชนิดที่อะตอมต่างๆ ยึดจับเป็นสารประกอบเนื้อเดียวกันสม่ำเสมอขึ้นอยู่กับการหลอมเป็นหลัก ตามปกติเนื่องจากโลหะผสมกึ่งตัวนำประกอบด้วยธาตุต่างๆ ชนิด ดังนั้นขณะที่ลดอุณหภูมิลงเพื่อให้สารหลอมละลายแข็งตัว จึงมีโอกาที่อะตอมของธาตุต่างๆ จะแยกจับตัวเป็นสารประกอบได้หลายชนิดที่มีจุดหลอมเหลวต่างๆ กัน เกิดเป็นโลหะผสมที่ไม่เป็นเนื้อสารเดียวกันแต่ประกอบด้วยสารประกอบหลายชนิด การหลอมด้วยเทคนิคของบริจแมน [24] คือ ค่อยๆ ลดอุณหภูมิลงอย่างช้าๆ โดยการเลื่อนหลอดบรรจุสารหลอมละลายอย่างช้าๆ ออกจากจุดอุณหภูมิหลอมเหลวไปยังจุดอุณหภูมิแอนนูล (อัตราการเลื่อนต้องช้าพอเหมาะที่จะไม่ทำให้หลอดแตกเสียก่อน) จะทำให้ได้แท่งสารที่ประกอบด้วยสารประกอบหรือโลหะผสมอัตราส่วนต่างๆ มากมาย แบ่งเป็นส่วนๆ ตามความยาวของหลอด โดยที่สารประกอบหรือโลหะผสมอัตราส่วนที่มีจุดหลอมเหลวสูงสุดจะแข็งตัวก่อนเป็นบริเวณแรก และตัวที่มีจุดหลอมเหลวดำกว่าจะแข็งตัวเรียงถัดไปตามลำดับ แม้แต่การหลอมแบบค่อยๆ ลดอุณหภูมิลงอย่างช้าๆ ตามปกติก็มีโอกาสที่สารประกอบต่างๆ จะแยกแข็งตัวเป็นส่วนๆ ตามแนวรัศมีของหลอดได้เช่นกัน

จากเหตุผลดังกล่าวข้างต้น การที่จะให้โลหะผสมกึ่งตัวนำหลอมรวมเป็นเนื้อสารอัตราส่วนเดียวกันตลอดทั้งแท่ง จะต้องทำให้สารหลอมละลายเย็นลงทันทีพร้อมกันทั้งก้อนเพื่อไม่เปิดโอกาสให้บางอัตราส่วนที่มีจุดหลอมเหลวสูงกว่าแยกตัวไปก่อน วิธีง่ายๆ ที่จะทำให้สารหลอมละลายเย็นลงแข็งตัวพร้อมกันก็คือ เอาหลอดที่บรรจุสารกำลังหลอมละลายอยู่นั้นจุ่มลงน้ำเย็นทันที สารที่กำลังหลอมละลายอยู่จะแข็งตัวพร้อมๆ กัน

5.2 การเตรียมสารตัวอย่างสำหรับการหลอม

โลหะผสมกึ่งตัวนำที่เลือกมาศึกษานี้มีสูตรเคมี $Ag Ga_{0.8} In_{0.2} Te_{2(1-z)} Se_{2z}$ เพื่อที่จะศึกษาการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ของโครงสร้างผลึกและขนาดของช่องว่างแถบพลังงานที่แปรตามอัตราส่วนผสม จึงกำหนดให้สัดส่วนอะตอม (atomic fraction, z) มีค่าเป็น 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1.0 ดังนั้นโลหะผสมกึ่งตัวนำที่จะต้องเตรียมขึ้นมาจึงมี 6 ตัว ด้วยกันคือ $Ag Ga_{0.8} In_{0.2} Te_2$, $Ag Ga_{0.8} In_{0.2} Te_{1.6} Se_{0.4}$, $Ag Ga_{0.8} In_{0.2} Te_{1.2} Se_{0.8}$

Ag Ga_{0.8} In_{0.2} Te_{0.8} Se_{1.2}, Ag Ga_{0.8} In_{0.2} Te_{0.4} Se_{1.6} และ Ag Ga_{0.8} In_{0.2} Se₂ ตามลำดับ

เมื่อทราบสูตรเคมีของโลหะผสมกึ่งตัวนำกลุ่มนี้แล้วจึงนำธาตุต่างๆ ที่เป็นส่วนประกอบของโลหะผสมกึ่งตัวนำที่ต้องการจะเตรียมมาชั่งเพื่อหาน้ำหนัก น้ำหนักของธาตุจะคำนวณจากน้ำหนักอะตอมของธาตุนั้น และน้ำหนักของโลหะผสมที่ต้องการจะเตรียมในการวิจัยครั้งนี้เราศึกษาเฉพาะโครงสร้างของผลึกและคุณสมบัติทางแสงเท่านั้น ดังนั้นความบริสุทธิ์ของธาตุเพียง 99.99 % ก็เพียงพอสำหรับการศึกษาค้นคว้าครั้งนี้เราจะเตรียมสารผสมทุกตัวให้มีน้ำหนักเท่ากับ 2 gm ตัวอย่างโลหะผสมกึ่งตัวนำ Ag Ga_{0.8} In_{0.2} Te_{0.8} Se_{1.2} น้ำหนัก 2 gm จะประกอบด้วยธาตุต่างๆ ด้วยน้ำหนักที่แสดงอยู่ในตารางที่ 5-1

ธาตุ	ความบริสุทธิ์ (%)	น้ำหนักอะตอม	น้ำหนักธาตุ (gm)	จุดหลอมเหลว (°C)	จุดเดือด (°C)
Ag	99.99	107.87	0.5626	961	2177
Ga	99.99	69.72	0.2909	29.8	223.7
In	99.99	114.82	0.1198	156.4	2050
Te	99.99	127.60	0.5324	452	1087
Se	99.99	78.96	0.4942	217	688

ตารางที่ 5-1 แสดงน้ำหนักของธาตุต่างๆ ของโลหะผสมกึ่งตัวนำ $z = 0.6$, Ag Ga_{0.8} In_{0.2} Te_{0.8} Se_{1.2} น้ำหนัก 2 gm

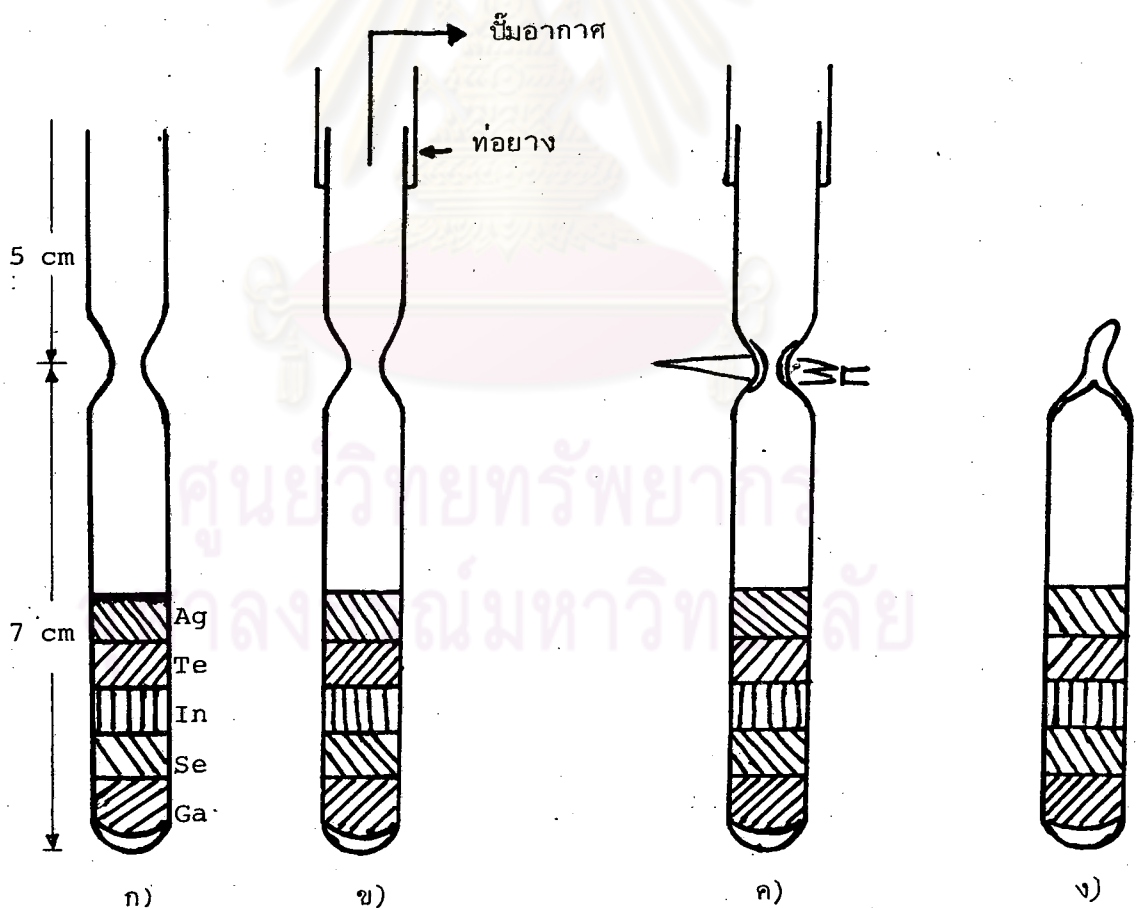
5.2.1 วิธีการชั่ง และบรรจุสาร

เมื่อได้น้ำหนักของธาตุแต่ละชนิดแล้วจึงทำการชั่งน้ำหนักธาตุต่างๆ ด้วยเครื่องชั่งไฟฟ้าที่อ่านละเอียดได้ทศนิยม 4 ตำแหน่งของกรัม ซึ่งให้ความแม่นยำของส่วนผสมของโลหะผสมสูงมาก ก่อนที่จะชั่งน้ำหนักธาตุต่างๆ ต้องจัดหาหลอดแก้วควอทซ์ปลายปิดข้างหนึ่งยาวประมาณ 12-15 cm หลอดแก้วนี้สามารถทนความร้อนได้มากกว่า 1300°C เมื่อชั่งน้ำหนักธาตุได้ตามต้องการแล้วจะทำการบรรจุใส่ลงไปในหลอดแก้วควอทซ์ โดยจะทำการชั่งและบรรจุธาตุ Ga ก่อน จากนั้นจะเป็นธาตุ

Se, In, Te และ Ag ตามลำดับ เนื่องจากว่า Ga และ Se มีจุดเดือดต่ำกว่าธาตุอื่น โดยเฉพาะอย่างยิ่ง Se เมื่อเป็นไอจะเป็นพิษและเป็นอันตรายถึงชีวิตได้จึงบรรจุไว้ก่อนข้างล่างหลอดแก้ว เพื่อให้อยู่ห่างจากความร้อนขณะเมื่อทำการปิดหลอดแก้วควอทซ์ ข้อควรระวังในการชั่งธาตุ Ga ต้องทำในห้องที่มีอุณหภูมิต่ำๆ เนื่องจากจุดหลอมเหลวของ Ga นั้นเพียง 29.8°C เท่านั้น

5.2.2 การปิดหลอดแก้วควอทซ์

ก่อนที่จะนำสารที่ชั่งและบรรจุเรียบร้อยแล้วนี้ไปทำการหลอม เราต้องทำการดูดอากาศภายในหลอดออกและทำการปิดหลอดเสียก่อน เพื่อป้องกันไม่ให้ธาตุต่างๆ ที่อยู่ภายในหลอดแก้วทำปฏิกิริยากับอากาศในขณะที่หลอมเหลว เราเริ่มต้นด้วยการนำหลอดแก้วที่บรรจุธาตุแล้วไปลงไฟ (จากเครื่องเชื่อมแก๊สออกซิเจน-อะเซทิลีน ซึ่งให้อุณหภูมิสูงกว่า 1300°C) ให้มีลักษณะเป็นคอคอดเพื่อให้ง่ายต่อการหลอมปิดหลอดดังรูปที่ 5.1 ก.



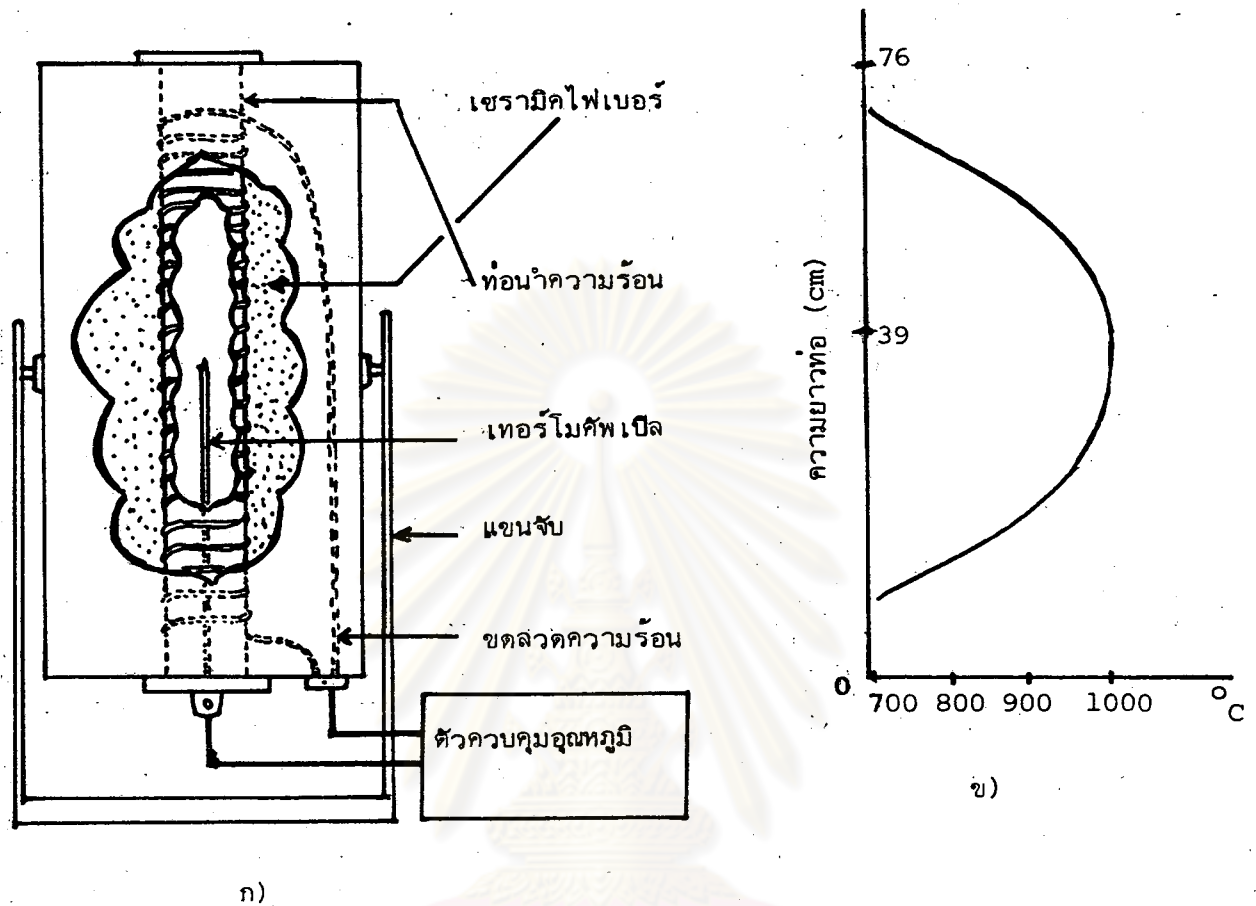
รูปที่ 5.1 แสดงขั้นตอนการปิดหลอดแก้วบรรจุสาร

หลังจากนั้นนำหลอดแก้วดังกล่าวมาเสียบเข้ากับท่อของเครื่องโรตารี-ดีฟิวชันนี้ เพื่อดูอากาศภายในหลอดออกให้มากที่สุดดังรูปที่ 5.1 ข. ทั้งระยะเวลาจนกระทั่งเสกเครื่องวัดความดันอากาศของโรตารี-ดีฟิวชันนี้ อ่านค่าความดันอากาศภายในหลอดแก้วเหลือเพียง 2×10^{-5} Torr จึงทำการหลอมปิดหลอดด้วยเครื่องเชื่อมแก๊สออกซิเจน-อะเซทิลีน โดยให้ไฟลนแก้วตรงคอขวดจนกระทั่งแก้วหลอมละลายติดกันดังรูปที่ 5.1 ค. ถ้าการปิดหลอดรั่วความดันจะเพิ่มขึ้นและจะสังเกตเห็นรูรั่วอย่างชัดเจน หลอดแก้วบรรจุธาตุต่างๆ ที่หลอมปิดหลอดแล้วจะมีลักษณะดังรูปที่ 5.1 ง. หลังจากนั้นจึงนำหลอดดังกล่าวไปทำการหลอมในเตาหลอมต่อไป

หมายเหตุ $1 \text{ Torr} = 133.322 \text{ N/m}^2$

5.3 การหลอมสาร

เตาที่ใช้ในการหลอมสารเป็นเตาหลอมโซนเดี่ยว (single zone furnace) ซึ่งประกอบสร้างขึ้นเองที่ภาควิชาฟิสิกส์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ประกอบด้วยส่วนสำคัญดังนี้คือ ท่อนำความร้อนเรียกว่ามูนไลท์คอร์ (moonlite core) มีความยาวประมาณ 76 cm ทำขึ้นจาก Al_2O_3 40 % และ SiO_2 60 % ภายนอกรอบท่อถูกพันด้วยลวดทำความร้อนที่เรียกว่าลวดแคนทาล (Kantalwire) มีความต้านทาน $0.015 \Omega/\text{cm}$ โดยใช้แผ่นทนความร้อนโบกทับเส้นลวดเพื่อป้องกันไม่ให้เส้นลวดขยายตัวและกัน ซึ่งจะทำให้เกิดการลัดของวงจร ความต้านทานของลวดที่ใช้ทั้งหมดประมาณ 27 Ω ความร้อนที่ลวดให้กับท่อประมาณ 0.004 Watt-cm จุดของท่อนำความร้อนจะอยู่ในกล่องของฉนวนกันความร้อนเซรามิกไฟเบอร์ (ceramic fiber) ดังนั้นความร้อนส่วนมากจะแผ่เข้าไปภายในท่อนำความร้อน อุณหภูมิภายในท่อจะคงที่อยู่ตลอดเวลาเนื่องจากเราต่อหน่วยควบคุมอุณหภูมิเข้ากับเตาหลอม ตัวควบคุมอุณหภูมิจะควบคุมการจ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับลวดทำความร้อน และจะหยุดจ่ายกระแสเมื่ออุณหภูมิภายในเตาสูงขึ้นถึงจุดที่ตั้งไว้ เมื่ออุณหภูมิภายในเตาลดลงจากค่าที่ตั้งไว้ ตัวควบคุมอุณหภูมิจะจ่ายกระแสให้กับเส้นลวดเพื่อรักษาอุณหภูมิภายในเตาให้คงที่ตามที่ตั้งไว้ตลอดเวลา การอ่านค่าอุณหภูมิจะอ่านผ่านทางเทอร์โมคัพเปิล (thermocouple) ที่ต่ออยู่กับตัวควบคุมอุณหภูมิ แผนผังแบบของเตาหลอม และกราฟแสดงการกระจายของอุณหภูมิภายในเตาได้แสดงอยู่ในรูปที่ 5.2



รูปที่ 5.2 ก) เตาหลอมโซนเตียวตั้งอยู่ในแนวตั้งบนฐานที่มีแชนจับ ซึ่งทำให้ตัวเตาหมุนกลับหัวได้

ข) ลักษณะการกระจายของอุณหภูมิภายในเตา เมื่อตั้งอุณหภูมิตรงกลางเตาที่ปลายเทอร์โมคัพเปิลมีค่า 1000°C

การเพิ่มอุณหภูมิของเตาทำได้โดยการค่อยๆ เปลี่ยนเสถียรอุณหภูมิของตัวควบคุมอย่างช้าๆ จนกระทั่งถึงอุณหภูมิที่ต้องการ หลอดแก้วบรรจุสารที่จะหลอมซึ่งได้จัดเตรียมไว้แล้วจะถูกนำบรรจุลงในตะแกรงลวดที่ผูกโยงจากภายนอกด้วยลวดทนความร้อน หลังจากนั้นจึงหย่อนตะแกรงลวดลงไปในท่อภายในเตา หลอดแก้วจะวางตัวอยู่ในแนวตั้งเหมือนลักษณะของเตา เราจัดให้ตะแกรงลวดอยู่ในตำแหน่งซึ่งปลายบนของหลอดแก้วอยู่ ณ จุดที่มีอุณหภูมิสูงกว่าปลายล่าง ทั้งนี้เพื่อป้องกันไม่ให้ไอของสารที่กำลังหลอมละลายอยู่แยกไปเกาะแข็งตัวที่ปลายบนของหลอด เมื่อจัดเตรียมทุกอย่างพร้อมแล้วก็เริ่มให้อุณหภูมิกับเตาหลอมต่อไป เทคนิคที่ใช้ในการหลอมโลหะผสมกึ่งตัวนำกลุ่มนี้มีอยู่ 2 แบบด้วยกันคือ

5.3.1 การหลอมแบบธรรมดา

เมื่อเตาหลอมอยู่ในสภาพพร้อมแล้ว เพิ่มอุณหภูมิของเตาขึ้นเป็น 1000°C อย่างช้าๆ สม่่าเสมอ (ประมาณ 3-6 ชั่วโมง) ธาตุทุกตัวจะหลอมละลาย จากนั้นทิ้งไว้ให้หลอมละลายอยู่ เช่นนั้น 24-48 ชั่วโมง ในระหว่างนี้จะเขย่าหลอดพอคัวร์หรืออาจจะหมุนเตากลับหัวกลับไปมา เพื่อให้ธาตุต่างๆผสมกันดีขึ้น เมื่อครบเวลาที่ต้องการแล้วจากนั้นก็ลดอุณหภูมิของเตาลงตามปกติ จนถึงอุณหภูมิห้อง สารประกอบที่ได้จะมีลักษณะเป็นแท่งของแข็งรูปร่างตามขนาดของหลอดแก้ว ลักษณะโดยทั่วไปจะมีรูพรุนเล็กบ้างใหญ่บ้างตามผิวของแท่งสาร โดยส่วนมากเมื่อสารเย็นลงแข็งตัวหลอดแก้วมักจะแตกร้าว ต้องนำไปบรรจุในหลอดแก้วอันใหม่ที่ใหญ่กว่าเดิมแล้วทำการดูดอากาศออกและปิดหลอด จากนั้นจึงนำไปทำการแอนนิลเพื่อให้เนื้อสารอยู่ในสภาวะสมดุลต่อไป

5.3.2 การหลอมแบบเครีนซ์

เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของเตาขึ้นเป็น 1000°C อย่างช้าๆ (เช่นเดียวกับการหลอมแบบธรรมดา) ทิ้งไว้ให้หลอมละลายอยู่เป็นเวลา 24-48 ชั่วโมง (อาจจะเขย่าหลอดพอคัวร์) เมื่อครบเวลาที่ ต้องการแล้วจึงเปิดฝาจากของเตาออกยกตะแกรงลาวที่ใส่หลอดแก้วซึ่งมีสารที่กำลังหลอมละลายอยู่ ออกมาแล้วนำไปจุ่มลงในถังน้ำเย็นทันทีอย่างรวดเร็ว ในขณะที่สารในหลอดแก้วยังหลอมละลายอยู่ วิธีการเช่นนี้เป็นการทำให้สารที่กำลังหลอมละลายอยู่แข็งตัวอย่างรวดเร็วทันทีทันใด สารประกอบ ที่ได้จะมีลักษณะเป็นแท่งของแข็งรูปร่างตามขนาดของหลอดแก้ว ลักษณะพิเศษของแท่งสารที่ได้นั้นจะ สังเกตได้ว่าผิวของแท่งสารจะเรียบเป็นมันไม่มีรูพรุน (อาจจะมียูบ้างแต่ก็น้อยมาก) และหลอดแก้ว ที่บรรจุสารจะไม่แตกอีกด้วย เนื้อสารที่สังเกตจากภายนอกจะมีลักษณะคล้ายกับว่าอัดเป็นเนื้อเดียวกันเหนียวแน่นมาก (และจะเป็นเช่นนั้นจริง) จากนั้นจึงนำหลอดแก้วบรรจุแท่งสารที่ได้จากการหลอม ไปทำการแอนนิลเพื่อให้เนื้อสารอยู่ในสภาวะสมดุลต่อไป

5.4 การแอนนิลสาร

สารที่ได้จากการหลอมนั้น อะตอมของธาตุต่างๆ ยังเรียงตัวกระจุกกระจายไม่อยู่ใน ตำแหน่งที่ถูกต้องของมัน การแอนนิลจะทำให้อะตอมต่างๆ แพร่กระจายจัดตัวอยู่ในตำแหน่งที่ถูกต้อง ของโครงผลึก สภาวะเช่นนี้เรียกว่าเป็นสภาวะสมดุลของโครงผลึกหลอดแก้วควอทซ์ซึ่งบรรจุโลหะ ผสมที่ได้จากการหลอมจะต้องนำไปแอนนิลในเตาที่อุณหภูมิค่าหนึ่งซึ่ง เรียกว่าอุณหภูมิแอนนิล เคยมี ผู้ทดลองพบว่าอุณหภูมินี้ควรต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของโลหะผสมนั้นประมาณ 50°C จึงจะทำให้อะตอม ต่างๆ จัดตัวเข้าสู่สภาวะสมดุลได้เร็วที่สุด

ถ้าเราทราบอุณหภูมิจุดหลอมเหลวของโลหะผสมนั้นๆ จะทำให้เราเลือกอุณหภูมิที่ใช้แอนนیلได้ง่ายขึ้น แต่ถ้าไม่ทราบจุดหลอมเหลวของโลหะผสมนั้นๆ ก็ลองเลือกอุณหภูมิค่าหนึ่งซึ่งประมาณเอาจากจุดหลอมเหลวของธาตุต่างๆ ที่อยู่ในส่วนผสม จากนั้นจึงแอนนิลที่อุณหภูมิกำหนดเป็นระยะเวลาหนึ่ง หลังจากนั้นนำออกจากเตาแอนนิล ทบหลอดแบ่งเอาสารไปคดเป็นผงเพื่อถ่ายภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ เพื่อตรวจสอบสภาวะสมดุลของเนื้อสาร จากการวิเคราะห์ภาพถ่ายด้วยวิธีการซึ่งจะกล่าวภายหลัง ถ้าพบว่าสภาวะของเนื้อสารไม่ดีขึ้นต้องนำกลับไปแอนนิลอีกที่อุณหภูมิสูงขึ้นในหลอดแก้วควอทซ์อย่างเดิม การแอนนิลต้องทำไปจนกว่าเนื้อสารของโลหะผสมจะเข้าสู่สภาวะสมดุล ซึ่งสามารถตรวจสอบได้จากภาพถ่ายการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ และจะได้กล่าวถึงรายละเอียดในหัวข้อการวัดค่าคงที่ของโครมผลึก

หลอดแก้วบรรจุสารที่ได้จากการหลอมซึ่งจะนำไปแอนนิล ถ้าพบว่าหลอดแก้วมีการแตกหรือร้าว จะต้องทบทวนนำสารออกมาบรรจุในหลอดแก้วอันใหม่ แล้วทำการดูดอากาศออกและปิดหลอดเสียก่อนจึงจะนำไปแอนนิล ทั้งนี้ก็เพื่อป้องกันไม่ให้อากาศเข้าไปทำปฏิกิริยากับสารขณะแอนนิล ข้อสังเกตที่ได้จากการทดลองพบว่า หลอดแก้วบรรจุสารที่ได้จากการหลอมแบบเควินซ์นั้น ถึงแม้ว่าหลังจากหลอมหลอดแก้วจะไม่แตก แต่ในการแอนนิลพบว่าขณะที่เพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น (อย่างช้าๆ สมำเสมอ) หลอดจะแตกเสียก่อนที่อุณหภูมิจะถึงจุดที่ต้องการ ดังนั้นจึงควรนำหลอดแก้วที่ได้จากการหลอมแบบเควินซ์ไปบรรจุในหลอดแก้วที่ใหญ่กว่าแล้วจึงดูดอากาศและปิดหลอดอีกชั้นหนึ่ง เพื่อที่ว่าถึงแม้หลอดจะแตกขณะแอนนิลก็ยังคงอยู่ในหลอดใหญ่และทำการแอนนิลต่อไปได้



5.5 เปรียบเทียบผลการหลอมและการแอนนิลสาร

ผลที่ได้จากการหลอมและแอนนิลทั้ง 2 วิธีนั้น ได้สรุปแสดงไว้ในตารางที่ 5-2 และตารางที่ 5-3 ดังนี้

สัดส่วน อะตอม (z)	สาร $\text{AgGa}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Te}_{2(1-z)}\text{Se}_{2z}$	วิธีการ หลอม	อุณหภูมิ ที่ใช้ ในการ หลอม ($^{\circ}\text{C}$)	เวลาที่ ใช้ใน การ หลอม (ชม.)	อุณหภูมิ ที่ใช้ ในการ แอนนิล ($^{\circ}\text{C}$)	เวลาที่ ใช้ใน การ แอนนิล (เดือน)	สภาวะเนื้อ สารหลัง จากแอนนิล	จุด หลอมเหลว ค่าประมาณ ($^{\circ}\text{C}$)
0.0	$\text{AgGa}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Te}_2$	ธรรมดา	1000	9	580	2½	สมบูรณ์	580-590
0.2	$\text{AgGa}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Te}_{1.6}\text{Se}_{0.4}$	ธรรมดาตัวที่1	1000	24	580	2½	สมบูรณ์	590-600
		ธรรมดาตัวที่2	1000	72	580	1	สมบูรณ์	
		เควินซ์	1000	48	550	½	เกือบสมบูรณ์	
0.4	$\text{AgGa}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Te}_{1.2}\text{Se}_{0.8}$	ธรรมดา	1000	24	580 และ 600	4	สมบูรณ์	-
0.6	$\text{AgGa}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Te}_{0.8}\text{Se}_{1.2}$	ธรรมดาตัวที่1	1000	48	600	4	ไม่สมบูรณ์	620-630
		ธรรมดาตัวที่2	1000	24	580	1½	สมบูรณ์	
		เควินซ์	1000	24	580	1½	สมบูรณ์	
0.8	$\text{AgGa}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Te}_{0.4}\text{Se}_{1.6}$	ธรรมดา	1000	72	650	6	ไม่สมบูรณ์	-
		เควินซ์	1000	24	610	1½	สมบูรณ์	
1.0	$\text{AgGa}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Se}_2$	ธรรมดา	1000	72	580 และ 600	2½	สมบูรณ์	650

ตารางที่ 5-2 เปรียบเทียบระยะเวลาที่ใช้แอนนิลสารที่ได้จากการหลอมแบบธรรมดาและแบบเควินซ์

สัดส่วน อะตอม (z)	สาร $\text{AgGa}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Te}_{2(1-z)}\text{Se}_{2z}$	วิธีการ หลอม	อุณหภูมิ แอนนیل (°C)	เวลาที่ ใช้ แอนนیل (เดือน)	สภาวะเนื้อ สารหลัง แอนนیل	ลักษณะเนื้อ สารหลัง การหลอม	ลักษณะเนื้อ สารหลัง การแอนนิล
0.0	$\text{AgGa}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Te}_2$	ธรรมดา	580	2½	สมบูรณ์	จับกันแน่น ผิวมัน ขรุขระ	เปราะ ผิวมัน ขรุขระ
0.2	$\text{AgGa}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Te}_{1.6}\text{Se}_{0.4}$	ธรรมดาตัวที่1	580	2½	สมบูรณ์	จับกันแน่น ผิวมัน ขรุขระ	เปราะ ผิวค้ำ ขรุขระ
		ธรรมดาตัวที่2	580	1	สมบูรณ์	จับกันแน่น ผิวมัน ขรุขระ	เปราะ ผิวค้ำ ขรุขระ
		เควินซ์	550	½	เกือบสมบูรณ์	จับกันแน่น ผิวมัน เรียบ	จับกันแน่น ผิวมัน เรียบ
0.4	$\text{AgGa}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Te}_{1.2}\text{Se}_{0.8}$	ธรรมดา	580 และ 600	4	สมบูรณ์	จับกันแน่น ผิวมัน ขรุขระ	เปราะ ผิวค้ำ ขรุขระ
0.6	$\text{AgGa}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Te}_{0.8}\text{Se}_{1.2}$	ธรรมดาตัวที่2	580	1½	สมบูรณ์	จับกันแน่น ผิวมัน ขรุขระ	เปราะ ผิวค้ำ ขรุขระ
		เควินซ์	580	1½	สมบูรณ์	จับกันแน่น ผิวมัน เรียบ	จับกันแน่น ผิวมัน เรียบ
0.8	$\text{AgGa}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Te}_{0.4}\text{Se}_{1.6}$	เควินซ์	610	1½	สมบูรณ์	จับกันแน่น ผิวมัน เรียบ	จับกันแน่น ผิวมัน เรียบ
1.0	$\text{AgGa}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Se}_2$	ธรรมดา	580 และ 600	2½	สมบูรณ์	จับกันแน่น ผิวมัน ขรุขระ	จับกันแน่น ผิวค้ำ ขรุขระ

ตารางที่ 5-3 เปรียบเทียบลักษณะเนื้อสารหลังจากแอนนิลที่ได้จากการหลอมแบบธรรมดาและแบบเควินซ์

จากตารางที่ 5-2 และตารางที่ 5-3 จะเห็นว่าบางอัตราส่วนของโลหะผสมนั้น ใช้วิธีหลอมธรรมดาแล้วแอนนัล เนื้อสารก็จะเข้าสู่สภาวะสมดุล แต่เวลาที่ใช้อันนัลค่อนข้างนาน บางอัตราส่วนไม่ว่าจะแอนนัลนานเท่าใดก็ตามจะไม่ทำให้เนื้อสารเข้าสู่สภาวะสมดุลได้ ส่วนในการหลอมแบบ เควินซ์แล้วแอนนัลนั้นอาจบอกได้ว่าสำหรับทุกๆ อัตราส่วนของโลหะผสม เนื้อสารจะเข้าสู่สภาวะสมดุลในเวลาไม่นานนัก (เฉลี่ยแล้วประมาณ 1½-2 เดือน) นอกจากนี้ลักษณะของเนื้อสารภายหลังการแอนนัลของการหลอมแบบ เควินซ์แล้วแอนนัลยังมีลักษณะที่ตึกลงคือ เนื้อสารยังเกาะยึดกันเหนียวแน่นและผิวเรียบดีเหมือนสภาพของสารขณะที่ยังไม่แอนนัลเกือบทุกประการ ในการทดลองชุดเดียวกันนี้ ได้นำโลหะผสมตัวที่มีค่า $z = 0.6$, $\text{Ag Ga}_{0.8} \text{In}_{0.2} \text{Te}_{0.8} \text{Se}_{1.2}$ ที่ได้จากการหลอมแบบธรรมดา (เป็นเวลา 24 ชั่วโมง) และหลอมแบบ เควินซ์ (24 ชั่วโมง) ไปแอนนัลพร้อมกันที่อุณหภูมิ 580°C เป็นเวลา 1½ เดือน ปรากฏว่าทั้งคู่ได้สมดุลสำหรับตัวที่มีสัดส่วนอะตอม $z = 0.8$, $\text{Ag Ga}_{0.8} \text{In}_{0.2} \text{Te}_{0.4} \text{Se}_{1.6}$ ทดลองเช่นเดียวกันแต่แอนนัลที่อุณหภูมิ 610°C เป็นเวลา 1½ เดือน ปรากฏว่าตัวที่หลอมแบบ เควินซ์ได้สมดุล ส่วนตัวที่หลอมแบบธรรมดาไม่ได้สมดุล ผลที่ได้เช่นนี้ทำให้สรุปได้ว่า วิธีการหลอมแบบ เควินซ์และแอนนัลนั้นเหมาะสมสำหรับการเตรียมโลหะผสมกึ่งตัวนำเพื่อการศึกษาช่องว่างแถบพลังงานและค่าคงที่ของโครงสร้างผลึก

สิ่งที่น่าสนใจสำหรับการหลอมแบบ เควินซ์และแอนนัลก็คือ แท่งสารที่ได้จากการหลอมละลายแบบ เควินซ์มักพบว่ามีลักษณะดังต่อไปนี้

- 1) หลอดแก้วบรรจุสารจะไม่แตก
- 2) ผิวเนื้อสารดูจากภายนอกจะเป็นมันคล้ายโลหะ และเรียบไม่มีรูพรุน
- 3) รอบๆ ผิวที่ติดกับหลอดแก้วจะมีคราบสีน้ำตาลปนดำเกาะติดอยู่
- 4) ก้อนเนื้อสารเกาะติดกับหลอดแก้วแน่นมาก (หลังจากแอนนัลจะหลวมหลุดออกได้เอง ถ้าหลอดแก้วไม่แตกเสียก่อนขณะที่แอนนัล)
- 5) ก้อนเนื้อสารมีลักษณะอัคยุบตัวลง สังเกตได้จากผิวบนนุ่มลงโค้ง เป็นแอ่งและมีรูตรงกลางแอ่ง ซึ่งคาดหมายว่าเกิดจากขณะที่เอาหลอดแก้วจุ่มน้ำที่นั่น เนื้อสารที่กำลังเหลวอยู่เกิดหดแข็งตัวอย่างเร็ว ส่วนที่อยู่ภายนอกจะคายความร้อนเร็วกว่าและหดแข็งตัวบีบให้ส่วนที่อยู่ภายในซึ่งยังเหลวอยู่ให้ปะทุออกมาเกาะอยู่ภายนอก จึงทำให้เกิดเป็นรูที่ตรงกลางแอ่ง และจากการตรวจหลอดแก้วพบว่าที่ปลายบนจะมีเม็ดเล็กๆ ของสารเกาะอยู่

5.6 การหาค่าคงที่ของโครงผลึก

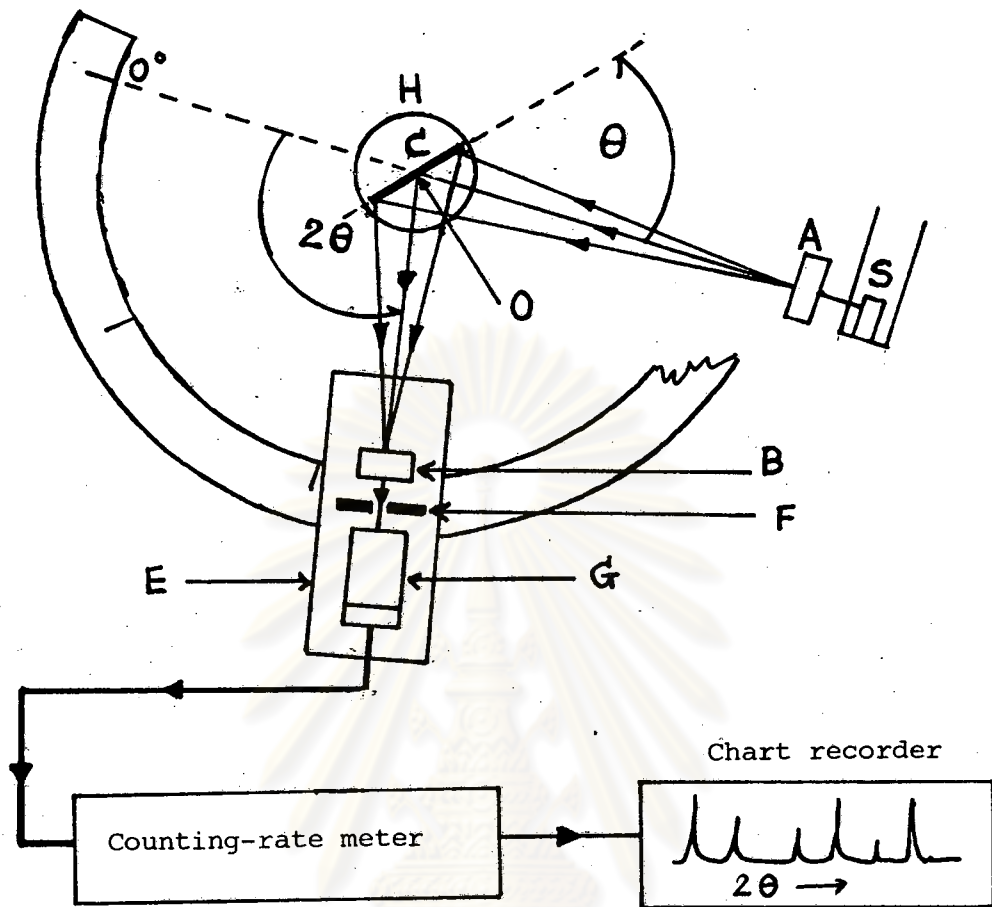
ในบทที่ 3 ได้กล่าวไว้ว่า เมื่อฉายรังสีเอ็กซ์เข้าไปในผลึก รังสีเอ็กซ์จะถูกอะตอมที่จัดตัวอย่างเป็นระเบียบในผลึกทำให้เลี้ยวเบนออกมา รังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนออกมานี้จะเป็นกฎแฉสำคัญที่ทำให้เราทราบข้อมูลต่างๆ ของผลึก สำหรับกรณีที่ระบบผลึกเป็นแบบเทตระโกนอลเช่นเดียวกับผลึกของโลหะผสมทั้งตัวนำที่เราทำสังศึกษาอยู่ จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (λ), มุมของแบรกก์ (θ), ระนาบ (h k l) ต่างๆ ของผลึก และค่าคงที่ของโครงผลึก (a , c) ดังสมการ (3.7)

$$(\text{เทตระโกนอล}) \quad \left(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)_{h k l} = \frac{1}{4} \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad (3.7)$$

ในทางปฏิบัติเราสามารถตรวจวัดความเข้มรังสีเอ็กซ์เลี้ยวเบนนี้ได้จากการถ่ายภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผลึก และก็ได้หลายวิธีด้วยกัน ที่นิยมใช้อยู่ทั่วไป คือ ใช้ กล้องกีเนียร์เฮกชนิดปรับโฟกัส (Guinier-Hägg focusing camera, XDC-700) ซึ่งจะให้ภาพถ่ายปรากฏบนฟิล์มแสดงเส้นการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่มุมของแบรกก์ค่าต่างๆ และใช้เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray Diffractometer) ซึ่งให้ภาพถ่ายปรากฏเป็นแพทเทิร์นของพีค (peak) ของรังสีเอ็กซ์เลี้ยวเบนของระนาบที่มุมของแบรกก์ค่าต่างๆ บนกระดาษกราฟ ในการถ่ายภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์เพื่อหาค่าคงที่ของโครงผลึกที่เราทำสังศึกษาอยู่นี้ เราเลือกใช้เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ เพราะว่ามีความสะดวกและคล่องตัวกว่า นอกจากนี้จากแพทเทิร์นของพีคของระนาบต่างๆ จะทำให้เราทราบว่าเนื้อสารเข้าสู่สภาวะสมดุลได้อย่างถูกต้อง วิธีการวิเคราะห์จะได้กล่าวต่อไปภายหลัง

5.6.1 หลักการของเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์

ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ เป็นเครื่องมือที่ใช้สำหรับศึกษาคุณสมบัติทางโครงสร้างของสารต่างๆ โดยเครื่องจะวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (ทราบความยาวคลื่นอยู่ก่อนแล้ว) ที่เลี้ยวเบนจากสารตัวอย่างที่ทำสังศึกษา หลักการและแผนผังส่วนประกอบที่สำคัญแสดงอยู่ในรูปที่ 5.3



รูปที่ 5.3 แผนผังแสดงส่วนสำคัญของเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์

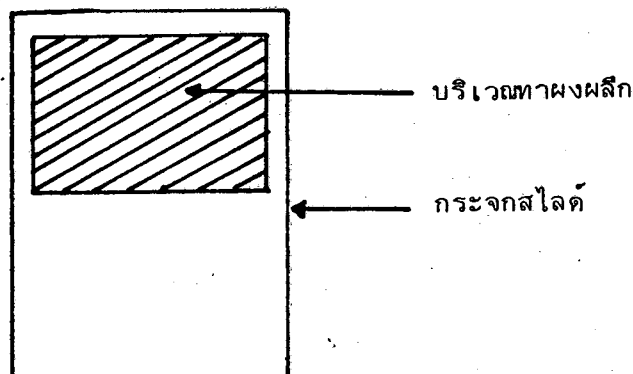
สารตัวอย่างที่เป็นแผ่นสไลด์ของผงผลึก C จะถูกยึดอยู่บนฐาน H ซึ่งสามารถหมุนรอบแกน O รังสีเอ็กซ์ความถี่เดี่ยว ซึ่งทราบความยาวคลื่นที่แน่นอนออกจากต้นกำเนิด S ผ่านสลิต A มายังสารตัวอย่างที่ C รังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบสารตัวอย่าง C จะเลี้ยวเบนมายังสลิตพิเศษ B และผ่านสลิต F เข้าสู่เครื่องนับสัญญาณ G สลิต B และ F พร้อมทั้งเครื่องนับสัญญาณ G ตั้งอยู่บนแท่นฐาน E ซึ่งสามารถหมุนได้รอบแกน O ไปตามแนวเส้นรอบวงที่มีเสกบอกตำแหน่งมุม 2θ แท่นฐาน E และแท่นฐาน H จะถูกเชื่อมโยงและสัมพันธ์กันอยู่ด้วยชุดเฟืองในลักษณะที่ฐานยึดจับสารตัวอย่าง H หมุนรอบแกน O ไปเป็นมุม θ จะทำให้ฐาน E ของชุดเครื่องนับสัญญาณหมุนรอบแกน O ไปเป็นมุม 2θ ทั้งนี้เพื่อให้ทั้งระบบสอดคล้องตามกฎการเลี้ยวเบนของแบรกก์ ในการเลือกตำแหน่งจุดเริ่มต้นของมุม 2θ ของเครื่องนับสัญญาณ เราจะใช้มือหมุนเลื่อนปรับฐาน E เพื่อเลือกมุม 2θ ที่ต้องการ แต่ในขณะที่เปิดให้เครื่องทำการวัดตามอิสระ แท่นฐาน E จะเคลื่อนที่ (ด้วยกำลังไฟฟ้า) รอบแกน O ด้วยความเร็วเชิงมุมที่สม่ำเสมอ รังสีเอ็กซ์เลี้ยวเบนที่มาจากระนาบ (h k l) ต่างๆ ของผลึก

สารตัวอย่างจะเกิดการแทรกสอดให้ความเข้มของรังสีที่ตรวจวัดได้โดยเครื่องนับสัญญาณที่ตำแหน่งมุม 2 θ ต่างๆ

ความเข้มของรังสีเอ็กซ์เลี้ยวเบนที่ตรวจวัดได้โดยเครื่องนับสัญญาณนั้น จะเป็นสัญญาณพัลส์ (pulse) ซึ่งนับได้เป็นหน่วยของจำนวนพัลส์ต่อวินาที สัญญาณพัลส์จะถูกเปลี่ยนให้เป็นกระแสไฟฟ้า (steady currents) และอ่านค่าโดยเคาน์ติง-เรตมิเตอร์ (counting-rate meter) สัญญาณไฟฟ้าจะถูกส่งต่อไปยังหน่วยบันทึกผล (chart recorder) เพื่อบันทึกผลออกมาเป็นพิก (ซึ่งมีหน่วยจำนวนพัลส์ต่อวินาที) ที่ตำแหน่งมุม 2 θ ของแบรกก์ค่าต่างๆ กระดาษกราฟของเครื่องบันทึกผลจะเคลื่อนที่ด้วยอัตราสม่ำเสมอคล่องจ่องไปพร้อมกับการหมุนเปลี่ยนมุมของแผ่นสไลด์สารตัวอย่างและเครื่องนับสัญญาณโดยที่ระยะเสกบนกระดาษกราฟจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับมุม 2 θ ของแบรกก์

5.6.2 การเตรียมแผ่นผลึกผงสารตัวอย่าง

สารในหลอดแก้วหลังจากปล่อยแอนนิลเป็นระยะเวลาที่ต้องการแล้ว นำหลอดมาทุบเอาก้อนสารออกมา (พยายามไม่ให้ก้อนสารกระทบกระเทือนแตกหัก) แบ่งมาเล็กน้อยเพื่อนำไปศึกษาโครงสร้างผลึก เนื่องจากผลึกที่เตรียมได้นี้ไม่ใช่เป็นผลึกเอกพันธ์ (single crystal) หากแต่เป็นผลึกพหุพันธ์ (poly crystalline) ดังนั้นก่อนที่จะนำเข้าเครื่องถ่ายภาพต้องนำผลึกที่ได้มาบดเป็นผงเล็กๆ เราจะผสมผงซิลิกอน (Si) ลงไปด้วยประมาณหนึ่งในสามเพื่อให้เป็นตัวมาตรฐานเทียบ เพื่อให้ผงสารตัวอย่างและผงซิลิกอนผสมเข้าด้วยกันอย่างสม่ำเสมอ เราจะหยดอะซิโตน (acetone) ลงไปด้วยแล้วคนกวนให้เข้ากัน เมื่ออะซิโตนระเหยแห้งไปจึงหยดน้ำกลั่นลงไปแล้วคลุกเคล้าผสมอีกครั้ง จากนั้นนำไปทาบนกระจกสไลด์ที่เตรียมไว้ โดยทาให้ผงกระจายอย่างสม่ำเสมอทั่วทั้งป้อยิ่งไว้ให้แห้งหรือจะอบจนแห้งก็ได้แผ่นผลึกผงตัวอย่างดังรูปที่ 5.4



รูปที่ 5.4 แผ่นสไลด์ผงผลึกสารตัวอย่างผสมซิลิกอน

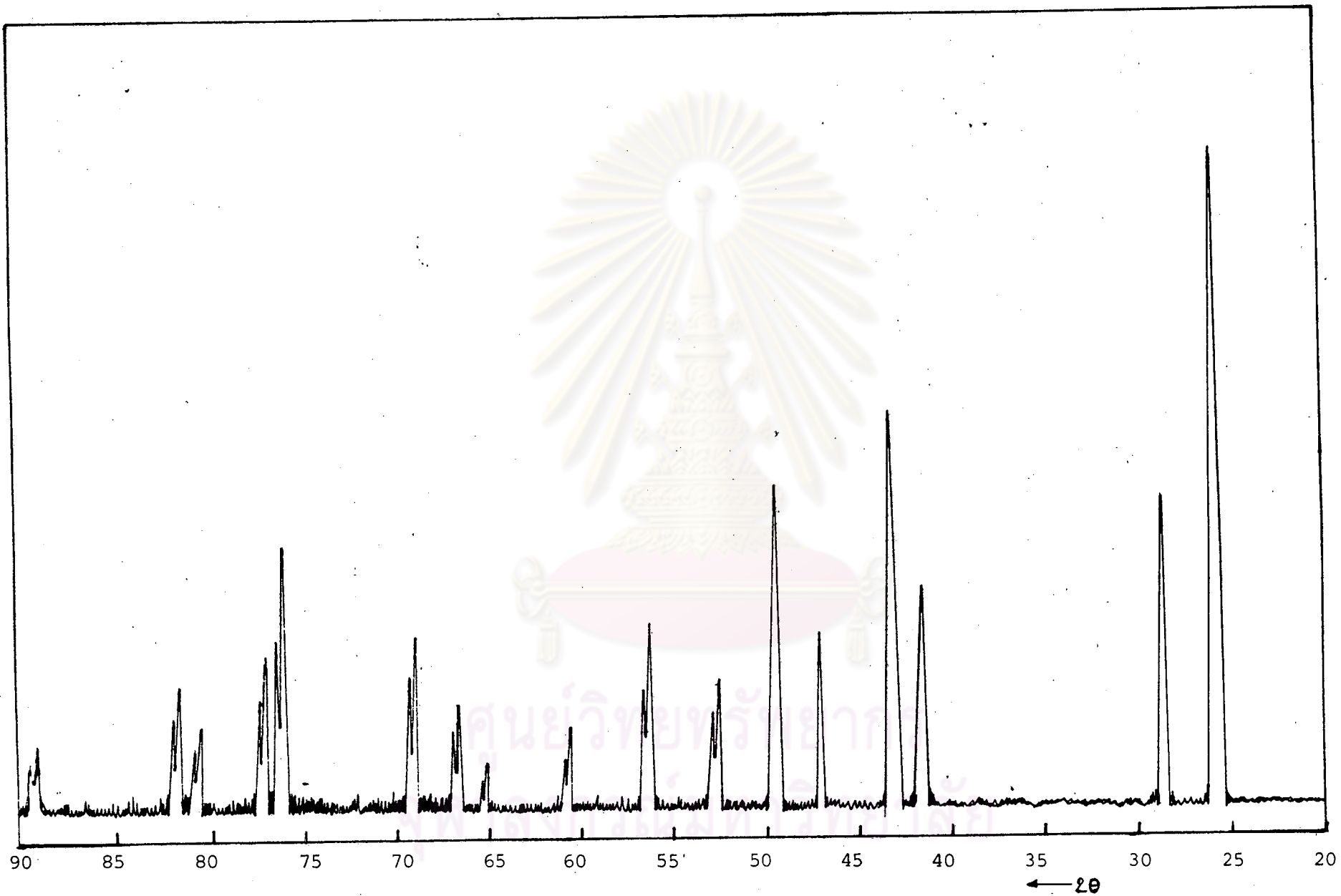
หลังจากนั้นจึงนำแผ่นสไลด์ผงผลึกไปติดตั้งกับที่ยึดจับสารตัวอย่างในเครื่องดิฟแฟรคโตมิเตอร์ แล้วดำเนินการถ่ายภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ต่อไป

5.6.3 แพทเทิร์นของพีคของรังสีเอ็กซ์เลี้ยวเบนและการวิเคราะห์

ภาพถ่ายการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ได้จากเครื่องดิฟแฟรคโตมิเตอร์ จะมีลักษณะเป็นแพทเทิร์นของพีค ที่มุมของแบรกก์ค่าต่างๆ ส่วนบันทึกผลของเครื่องจะเขียนรูปพีคลงบนกระดาษกราฟดังรูปที่ 5.5

สำหรับการวิเคราะห์แพทเทิร์นของพีคของระนาบนั้น ในการที่เราจะดูว่าเนื้อสารของโลหะผสมกิ่งตัวนำที่ได้หลังจากแอนนัลเข้าสู่ภาวะสมดุลแล้วหรือยัง เราจะพิจารณาจากลักษณะของพีค ก่อนอื่นเราต้องทราบเสียก่อนว่าพีคของซิลิกอนที่เราผสมใส่เพื่อเป็นตัวเทียบมาตรฐานนั้น เป็นพีคที่เกิดจากเนื้อสารที่ได้สมดุลแล้วซึ่งรูปร่างของพีคจะมีฐานที่แคบ ยอดพีคเรียวแหลมและส่วนต่างๆ ของพีคเรียบมาก พีคที่ตำแหน่งมุมของแบรกก์ค่ามาก ($2\theta = 56^\circ$ ขึ้นไป) จะแยกเป็นสองพีคชัดเจน (เกิดจากการที่รังสีเอ็กซ์แผ่ความยาวคลื่น 2 ค่า คือ $\text{CuK}\alpha_1$ ในที่นี้จะเรียกแทนว่า λ_1 และ $\text{CuK}\alpha_2$ เรียกแทนว่า λ_2) และพีคของซิลิกอนจะเป็นเช่นนี้เสมอ เมื่อเราพิจารณาพีคของสารตัวอย่างเปรียบเทียบกับของซิลิกอนที่อยู่ในแพทเทิร์นเดียวกัน ถ้าปรากฏว่าลักษณะพีคของสารตัวอย่างคล้ายกับพีคของซิลิกอน คือ ฐานแคบยอดเรียวแหลม และที่มุมของแบรกก์ค่ามาก พีคแยกเป็นสองพีคเช่นเดียวกับของซิลิกอนแล้ว เราจะบอกได้ทันทีว่าเนื้อสารของสารตัวอย่างนั้นได้สมดุลแล้ว สำหรับเนื้อสารที่ยังไม่ได้สมดุลพีคจะกว้างและไม่มีการแยกของพีค กรณีนี้จะต้องนำกลับไปแอนนัลต่อจนกว่าเนื้อสารจะได้สมดุลจึงนำข้อมูลแพทเทิร์นของพีคของระนาบไปศึกษาหาค่าคงที่โครงสร้างผลึกต่อไป

แพทเทิร์นของพีคของระนาบที่ได้สมดุลจะถูกนำไปวิเคราะห์หาค่าคงที่ของโครงสร้างผลึกจากบทที่ 3 เราทราบว่า ระบบผลึกเทตระโกนอลที่มีโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์ แพทเทิร์นของพีคจะเป็นการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์จากชุดระนาบ (h k l) ต่างๆ ตามลำดับดังนี้ คือ (112), (220), (204), (312), (116), (400), (008), (332), (316), (424), (228), (512), (336), (1110), (440), (408), (532), (516), (3110), (620), (604) และ (2012) เป็นต้น แต่จากแพทเทิร์นของพีคที่ได้จากภาพถ่ายการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ เราไม่อาจชี้ชัดได้ทันทีว่า พีคที่ปรากฏที่มุมของแบรกก์ค่าหนึ่งนั้นจะเป็นพีคของระนาบที่เรียงตามลำดับเหมือนที่คาดคะเนจากการคำนวณหรือไม่ ดังนั้นหัวข้อต่อไป เราจะได้กล่าวถึงการหาดัชนีมิลเลอร์ของระนาบต่างๆ ของพีค



รูปที่ 5.5 แพทเทิร์นการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของโลหะผสมกึ่งตัวนำ $z = 0.6$, $\text{Ag Ga}_{0.8} \text{In}_{0.2} \text{Te}_{0.8} \text{Se}_{1.2}$ ที่หลอมแบบควีนซ์

5.6.4 การหาดัชนีแลอว์ของระนาบต่างๆ ของฟิสิก

จากความไม่แน่ใจว่า แพทเทิร์นของฟิสิกของระนาบที่ได้จากภาพถ่ายจริงนั้นจะเรียงตามลำดับเหมือนที่คาดคำนวณไว้ จึงทำให้ไม่อาจจะระบุได้ว่าฟิสิกที่ปรากฏที่มุมของแบรกก์ค่าหนึ่งนั้นเป็นฟิสิกของระนาบในอันดับใดของแพทเทิร์น หรือเป็นฟิสิกของสารตัวอย่างจริงหรือเปล่า การตรวจสอบเพื่อความแน่ใจทำได้โดยอาศัยสมการ (3.7):

$$\left(\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right)_{h k l} = \frac{1}{4} \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}\right) \quad (3.7)$$

เราแยกฟิสิกของซิลิกอนออกไปก่อน ฟิสิกของซิลิกอนจะอยู่ที่ตำแหน่งแน่นอนตายตัวที่มุมของแบรกก์ (2θ) ต่างๆ ดังนี้ (111, 28.52°), (220, 47.34°), (311, 56.14°), (400, 69.18°), (331, 76.42°), (422, 88.08°), (511, 95.01°), (440, 106.74°), (531, 114.11°) เป็นต้น

อ่านค่ามุม 2θ ของฟิสิกสารตัวอย่างทุกฟิสิกแล้วคำนวณค่า $(\sin^2\theta/\lambda^2)$ ในที่นี้ขอเรียกว่า $(\sin^2\theta/\lambda^2)_{\text{observed}}$ เขียนเรียงไว้ตามลำดับ ในกรณีที่ฟิสิกแยกเป็นสองฟิสิกจะใช้ค่าเฉลี่ยของ $(\sin^2\theta_1/\lambda_1^2)$ และ $(\sin^2\theta_2/\lambda_2^2)$

จากนั้นลองเดาว่าฟิสิกในอันดับที่สองของสารตัวอย่างเป็นของระนาบ (220) อ่านค่ามุม 2θ จากแพทเทิร์นแล้วแทนค่าลงในสมการ (3.7) ซึ่งทราบค่า λ ของรังสีเอ็กซ์ ทำให้เราหาค่า a ได้ ในที่นี้จะเรียกว่า a_{220} และลองเดาว่าฟิสิกในอันดับที่เจ็ดของสารตัวอย่างเป็นของระนาบ (008) อ่านค่ามุม 2θ แทนค่าลงในสมการ (3.7) ทำให้เราทราบค่า c และเรียกว่า c_{008}

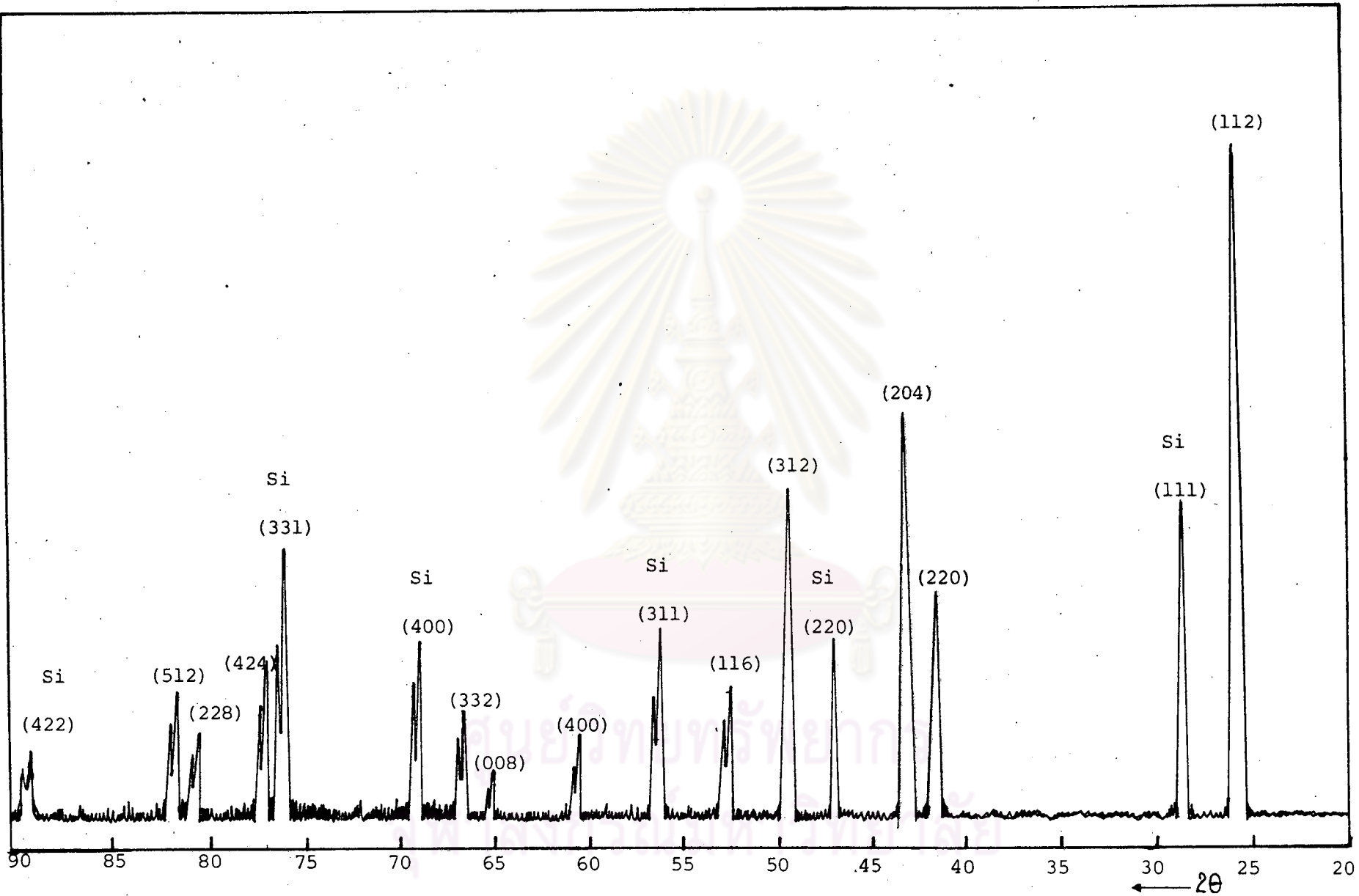
แทนค่า a_{220} และ c_{008} ลงในสมการ (3.7) จากนั้นนำค่า (h k l) ทุกค่าของแพทเทิร์นมาแทนค่าลงในเทอมข้างขวาของสมการ (3.7) เพื่อหาค่า $(\sin^2\theta/\lambda^2)_{h k l}$ ในที่นี้เรียกว่า $(\sin^2\theta/\lambda^2)_{\text{calculated}}$ และเขียนไว้ตามลำดับ

จากนั้นเปรียบเทียบค่า $(\sin^2\theta/\lambda^2)_{\text{ob.}}$ และ $(\sin^2\theta/\lambda^2)_{\text{cal.}}$ ถ้าปรากฏว่ามีค่าใกล้เคียงกัน (ถึงทศนิยมตำแหน่งที่ 4) ทุกค่าของมุม θ และ (h k l) ก็แสดงว่าเราเดาตำแหน่งของระนาบ (220) และ (008) ได้ถูกต้อง และเราก็จะทราบตำแหน่งของระนาบอื่นๆ อีกจากการเทียบค่า $(\sin^2\theta/\lambda^2)_{\text{ob.}}$ กับ $(\sin^2\theta/\lambda^2)_{\text{cal.}}$

ถ้าเปรียบเทียบแล้วค่าไม่ใกล้เคียงกันก็ต้องเดาดัชนีมีลเลอร์ของระนาบ (008) ใหม่ (ระนาบ (220) จะอยู่อันดับสองเสมอและสังเกตง่าย เพราะพีคค่อนข้างสูง) แล้วทำซ้ำแบบเดิม สำหรับโลหะผสมกิ่งตัวนำทุกอัตราส่วนที่เตรียมขึ้น โดยใช้วิธีดังกล่าวปรากฏว่าแพทเทิร์นของพีคของระนาบจะเรียงตามลำดับเหมือนที่คาดคำนวณไว้ คือ (112), (220), (204), (312), (116), (400), (008), (332), (316), (424), (228), (512), (336), (1110), (440), (408), (532), (516), (3110), (620), (604), และ (2012) ดังรูปที่ 5.6



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 5.6 แสดงแพทเทิร์นของฟิวดของระนาบต่างๆ ของโลหะผสมกึ่งตัวนำ $z = 0.6, \text{AgGa}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Te}_{0.8}\text{Se}_{1.2}$ ที่หลอมแบบเควินซ์

5.6.5 การคำนวณค่าคงที่ของโครงผลึก

5.6.5.1 พารามิเตอร์ต่างๆ ที่อ่านและคำนวณค่าได้จากแพทเทิร์นของพีค

จากแพทเทิร์นของพีคของสารที่ได้สมมูลแล้ว เราจะต้องอ่านและคำนวณค่าของพารามิเตอร์ต่างๆ ดังได้แสดงในตารางที่ 5-4 และตารางที่ 5-5

h k l	2θ observe			$(\sin^2\theta/\lambda^2)_{ob}$			ค่าเฉลี่ยของ $\frac{(\sin^2\theta)}{\lambda^2}$	ค่าที่หักแก้แล้ว ของ $\frac{(\sin^2\theta)}{\lambda^2}$
	Cu α	Cu α_1	Cu α_2	Cu α	Cu α_1	Cu α_2		
112	25.75	-	-	0.02088	-	-	0.02088	0.02093
220	41.55	-	-	0.05292	-	-	0.05292	0.05297
204	43.18	-	-	0.05695	-	-	0.05695	0.05700
312	-	49.57	-	-	0.07405	-	0.07405	0.07410
116	-	52.40	-	-	0.08213	-	0.08213	0.08218
400	-	60.24	60.45	-	0.10610	0.10625	0.10618	0.10623
008	-	65.21	65.51	-	0.12234	0.12274	0.12254	0.12259
332	-	66.55	66.79	-	0.12684	0.12702	0.12693	0.12698
316	-	-	-	-	-	-	-	-
424	-	76.94	77.08	-	0.16307	0.16277	0.16292	0.16297
228	-	80.40	80.55	-	0.17555	0.17522	0.17538	0.17543
512	-	81.60	81.84	-	0.17991	0.17989	0.17990	0.17995

ตารางที่ 5-4 ข้อมูลของโลหะผสมกึ่งตัวนำ $z = 0.6, Ag Ga_{0.8} In_{0.2} Te_{0.8} Se_{1.2}$ ที่ได้จากการหลอมแบบเคิร์นซ์ ประสิทธิภาพเครื่องวัดลดลง จึงอ่านพีคได้ชัดเจนเพียงแค่นั้น (512) เท่านั้น

หมายเหตุ $\lambda_{k\alpha} = 1.54178 \text{ \AA}$, $\lambda_{k\alpha_1} = 1.54051 \text{ \AA}$ และ $\lambda_{k\alpha_2} = 1.54433 \text{ \AA}$

h k l	2θ standard		2θ observe		$(\sin^2\theta/\lambda^2)$ stand.		$(\sin^2\theta/\lambda^2)$ ob.		$\Delta\left(\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right)$	ค่าเฉลี่ย $\Delta(\sin^2\theta/\lambda^2)$
	Cuka	Cuka ₁	Cuka	Cuka ₁	Cuka	Cuka ₁	Cuka	Cuka ₁		
111	28.52	-	28.48	-	0.02552	-	0.02545	-	0.00007	0.00005
220	-	47.34	-	47.31	-	0.06791	-	0.06783	0.00008	
311	-	56.14	-	56.15	-	0.09330	-	0.09333	-0.00003	
400	-	69.18	-	-	-	0.13580	-	-	-	
331	-	76.42	-	76.40	-	0.16121	-	0.16114	0.00007	
422	-	88.08	-	-	-	0.20362	-	-	-	
511	-	95.01	-	-	-	0.22908	-	-	-	
440	-	106.74	-	-	-	0.27137	-	-	-	
531	-	114.11	-	-	-	0.29675	-	-	-	

ตารางที่ 5-5 ตำแหน่งพีคของซิลิกอนที่อ่านจากแพทเทิร์นของสารตัวอย่าง $z = 0.6, \text{Ag Ga}_{0.8} \text{In}_{0.2} \text{Te}_{0.8} \text{Se}_{1.2}$ ที่หลอมแบบเคิร์นซ์เปรียบเทียบกับค่ามาตรฐานเพื่อดูค่าผิดพลาดที่เกิดขึ้น

5.6.5.2 การหักแก้ค่า $(\sin^2\theta/\lambda^2)$ ob. ของสารตัวอย่างที่ผิดไปจากค่าจริง

มุม 2θ ของแบรกก์ที่อ่านได้จากแพทเทิร์นของพีคอาจจะผิดไปจากความเป็นจริงได้ ทั้งนี้ อาจเกิดจากการตั้งต้นเดินเครื่องถ่ายไม่ตรงกับสเกลเริ่มต้นของกระดาษกราฟ การหักแก้ทำได้โดย พิจารณาความแตกต่างของค่า $(\sin^2\theta/\lambda^2)$ ของซิลิกอนระหว่างค่ามาตรฐานกับค่าที่อ่านได้จากแพทเทิร์น ซึ่งในที่นี้ก็คือ $\Delta(\sin^2\theta/\lambda^2)$ ในตารางที่ 5-5, ค่าที่ถูกต้องที่จะนำไปหักแก้จะเป็นค่าเฉลี่ยของ $\Delta(\sin^2\theta/\lambda^2)$ ในกรณีโลหะผสม $z = 0.6, \text{Ag Ga}_{0.8} \text{In}_{0.2} \text{Te}_{0.8} \text{Se}_{1.2}$ ค่าเฉลี่ยของ $\Delta(\sin^2\theta/\lambda^2) = 0.00005$ ดังนั้นการหักแก้ค่าผิดพลาดของ $(\sin^2\theta/\lambda^2)$ ob. ต้องเอา 0.00005 ไปบวกเข้าเพื่อให้เป็นค่าที่ถูกต้องจริง ค่า $(\sin^2\theta/\lambda^2)$ ob. ในคอลัมที่ 8 ของตารางที่ 5-4 หลังจากหักแก้แล้วจะกลายเป็นค่าในคอลัมที่ 9 ของตารางที่ 5-4

5.6.5.3 วิธีคำนวณค่าคงที่ของโครงผลึก

จากสมการ (3.7)

$$\left(\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right)_{h k \ell} = \frac{1}{4} \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{\ell^2}{c^2}\right) \quad (3.7)$$

จัดรูปใหม่ได้เป็น

$$\left(\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right)_{h k \ell} = A(h^2 + k^2) + C \ell^2 \quad (5.1)$$

โดยที่

$$\frac{1}{4a^2} = A \quad (5.2)$$

$$\frac{1}{4c^2} = C \quad (5.3)$$

ที่จริงจากสมการ (5.1) ถ้าเราเลือก $(h k \ell)$ พร้อมทั้ง $\left(\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right)_{h k \ell}$ คู่ใดคู่หนึ่งมาก็สามารถคำนวณค่า A และ C ได้แล้ว แต่จะไม่ได้ค่าที่ถูกต้อง เพราะว่าค่า $\left(\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right)_{h k \ell}$ ที่อ่านได้นั้นไม่ใช่ค่าที่ถูกต้องจริงสำหรับทุก $(h k \ell)$ ที่เลือกมาบางค่าอาจมากกว่าค่าจริง บางค่าอาจน้อยกว่าค่าจริง ดังนั้นสมการ (5.1) จะใช้คำนวณค่า A และ C โดยตรงไม่ได้ เพื่อเฉลี่ยค่า $\left(\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right)_{h k \ell}$ ของทุก $(h k \ell)$ ดังนั้นสมการ (5.1) จะกลายเป็น

$$\sum_{h k \ell} \left(\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right)_{h k \ell} = A \sum_{h k \ell} (h^2 + k^2) + C \sum_{h k \ell} \ell^2 \quad (5.4)$$

ใช้สมการ (5.4) สมการเดียวไม่สามารถหาค่า A และ C ได้ เพราะมีตัวแปรถึงสองตัวคือ A และ C ในสมการเดียวกัน จึงต้องสร้างสมการช่วยขึ้นมา ทำได้โดยเอา $(h^2 + k^2)$ คูณสมการ (5.1) แล้วทำเช่นเดียวกับสมการ (5.4) จะได้

$$\sum_{h k \ell} \left\{ \left(\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right)_{h k \ell} (h^2 + k^2) \right\} = A \sum_{h k \ell} (h^2 + k^2)^2 + C \sum_{h k \ell} \left\{ \ell^2 (h^2 + k^2) \right\} \quad (5.5)$$

จากสมการ (5.4) และ (5.5) ทำให้ได้ค่า A และ C ดังนี้

$$A = \frac{S.V - X.U}{T.V - W.U} \quad (5.6)$$

$$C = \frac{S.W - X.T}{U.W - V.T} \quad (5.7)$$

โดยที่

$$S = \sum_{h k \ell} \left(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)_{h k \ell} \quad (5.8)$$

$$T = \sum_{h k \ell} (h^2 + k^2) \quad (5.9)$$

$$U = \sum_{h k \ell} \ell^2 \quad (5.10)$$

$$V = \sum_{h k \ell} \left[\ell^2 (h^2 + k^2) \right] \quad (5.11)$$

$$W = \sum_{h k \ell} (h^2 + k^2)^2 \quad (5.12)$$

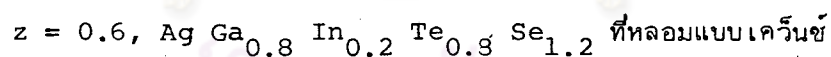
$$X = \sum_{h k \ell} \left\{ (h^2 + k^2) \left(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)_{h k \ell} \right\} \quad (5.13)$$

ในการคำนวณค่า a และ c จึงต้องสร้างตารางค่าพารามิเตอร์อีกชุดดังตารางที่ 5-6

ศูนย์วิทยพัชกร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

h k l	$\left[\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right]_{ob.}$	$(h^2 + k^2)$	l^2	$(h^2 + k^2)l^2$	$(h^2 + k^2)^2$	$\left[\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right]_{ob.} \cdot (h^2+k^2)$
112	0.02093	2	4	8	4	0.04187
220	0.05297	8	0	0	64	0.42381
204	0.05700	4	16	64	16	0.22803
312	0.07410	10	4	40	100	0.74103
116	0.08218	2	36	72	4	0.16437
400	0.10623	16	0	0	256	1.69969
008	0.12259	0	64	0	0	0
332	0.12698	18	4	72	324	2.28573
316	-	-	-	-	-	-
424	0.16297	20	16	320	400	3.25951
228	0.17543	8	64	512	64	1.40351
512	0.17995	26	4	104	676	4.67871
	S = 1.16138	T = 114	U = 212	V = 1192	W = 1908	X = 14.92629

ตารางที่ 5-6 แสดงพารามิเตอร์ที่ใช้คำนวณค่า a และ c ของโลหะผสมกึ่งตัวนำ



นำพารามิเตอร์ในตารางที่ 5-6 แทนค่าลงในสมการ (5.6) และ (5.7) ได้

$$A = 0.0066 \quad \text{และ} \quad C = 0.0019$$

แทนค่า A และ C ในสมการ (5.2) และ (5.3) จะได้

$$a = 6.1421 \text{ \AA} \quad \text{และ} \quad c = 11.4263 \text{ \AA}$$

ค่าคงที่ของโครงผลึกของโลหะผสมกึ่งตัวนำ $z = 0.6, \text{Ag Ga}_{0.8} \text{In}_{0.2} \text{Te}_{0.8} \text{Se}_{1.2}$ ที่คำนวณได้มีค่า

$$a = 6.1421 \text{ \AA} \quad \text{และ} \quad c = 11.4263 \text{ \AA}$$

โดยใช้วิธีการคำนวณดังที่กล่าวข้างต้น ค่าคงที่ของโครงสร้างผลึกของโลหะผสมกึ่งตัวนำอื่น

ได้เขียนไว้ในตารางที่ 5-7

สัดส่วน อะตอม (z)	สาร	วิธีการหลอม	a (Å)	c (Å)	c/a
0.0	Ag Ga _{0.8} In _{0.2} Te ₂	ธรรมดา	6.3409	12.1065	1.909
0.2	Ag Ga _{0.8} In _{0.2} Te _{1.6} Se _{0.4}	ธรรมดาตัวที่2	6.2761	11.8896	1.894
0.4	Ag Ga _{0.8} In _{0.2} Te _{1.2} Se _{0.8}	ธรรมดา	6.1995	11.6448	1.878
0.6	Ag Ga _{0.8} In _{0.2} Te _{0.8} Se _{1.2}	ธรรมดาตัวที่2 เควินซ์	6.1095 6.1421	11.4038 11.4263	1.866 1.860
0.8	Ag Ga _{0.8} In _{0.2} Te _{0.4} Se _{1.6}	เควินซ์	6.0671	11.1887	1.844
1.0	Ag Ga _{0.8} In _{0.2} Se ₂	ธรรมดา	6.0117	11.0433	1.837

ตารางที่ 5-7 แสดงค่าคงที่ของโครงสร้างผลึกของโลหะผสมกึ่งตัวนำกลุ่ม Ag Ga_{0.8}In_{0.2}Te_{2(1-z)}Se_{2z}

5.7. การหาค่าความกว้างของช่องว่างแถบพลังงาน

การวัดค่าความกว้างของช่องว่างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ ทำได้โดยการศึกษาของการดูดกลืนแบบพื้นฐาน (fundamental absorption edge) ซึ่งจะคล้อยจองกับการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนจากจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ไปยังจุดต่ำสุดของแถบนำ ผลต่างของพลังงานระหว่างจุดทั้งสองจะเท่ากับขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน วิธีการทางตรงที่จะหาขอบการดูดกลืนพื้นฐานก็คือ ศึกษาคุณสมบัติในการดูดกลืนแสง โดยการวัดความเข้มแสงส่วนที่ทะลุผ่านเนื้อสารที่ศึกษา

ในบทที่ 2 เราทราบว่าโครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำมีสองแบบด้วยกัน คือ แบบตรง และแบบเฉียง และในบทที่ 4 เราก็ตราบายว่าการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบนำจะเป็นทั้งตรงและแบบเฉียงขึ้นกับลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานนั้นๆ โดยที่สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงมีความสัมพันธ์กับช่องว่างแถบพลังงานดังสมการ (4.14) และ (4.16)

$$\text{สำหรับแบบตรง } hv - E_g \propto \{hv(\alpha - \alpha_0)\}^2 \quad (4.14)$$

$$\text{สำหรับแบบเฉียง } hv - E_g \propto \{hv(\alpha - \alpha_0)\}^{3/2} \quad (4.16)$$

นั่นคือถ้าเราทราบค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของโลหะผสมกึ่งตัวนำที่มีต่อแสงความถี่ต่างๆ เราสามารถหาขนาดของช่องว่างแถบพลังงานได้จากสมการ (4.14) หรือ (4.16)

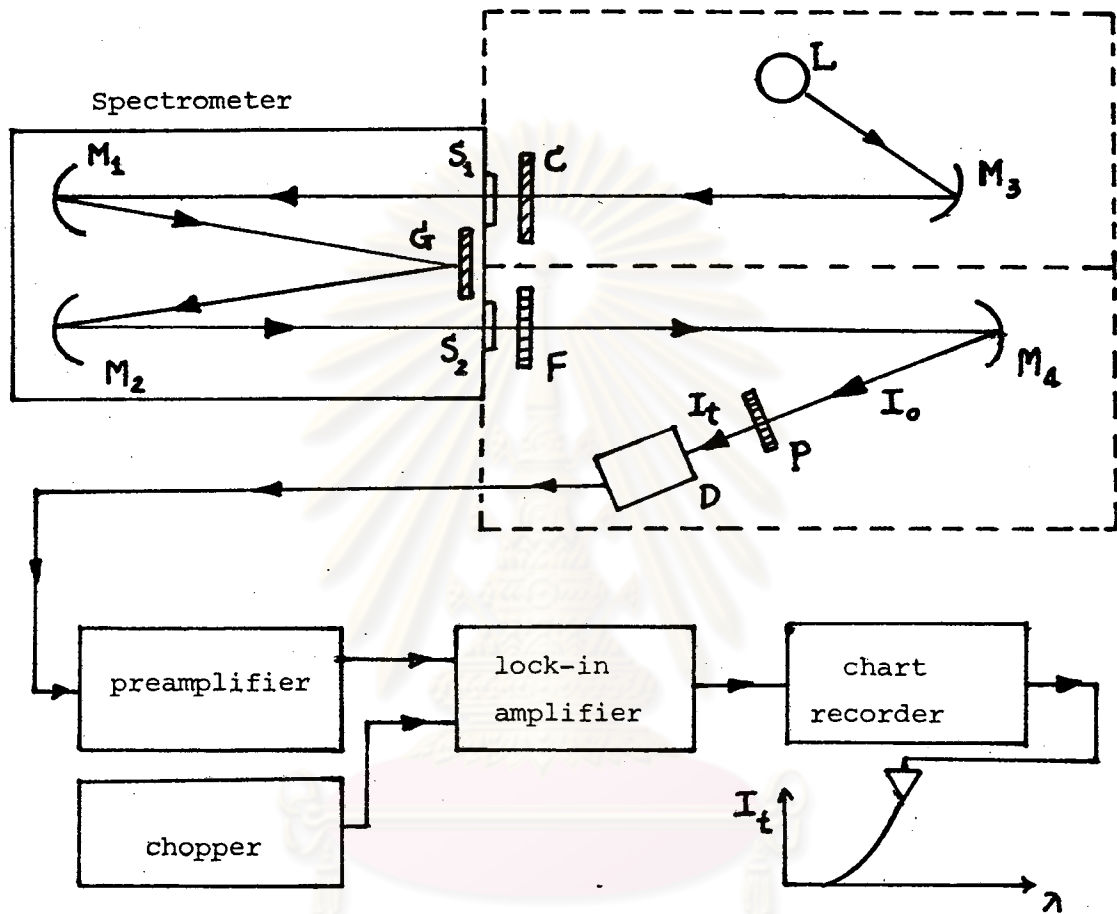
การวัดค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของโลหะผสมกึ่งตัวนำที่มีต่อแสงความถี่ต่างๆ จะใช้เครื่องวัดการดูดกลืนแสง โดยทำการวัดความเข้มแสงตกกระทบ (I_0) และแสงส่วนที่ทะลุผ่าน (I_t) เนื้อสารความหนา d เมื่อใช้ความสัมพันธ์ของสมการ (4.6)

$$I_t = I_0 e^{-\alpha d} \quad (4.6)$$

ทำให้เราสามารถหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงที่ความถี่ต่างๆ ได้ แผนผังส่วนประกอบของเครื่องวัดการดูดกลืนแสง แสดงอยู่ในรูปที่ 5.7

แสงที่มาจากต้นกำเนิดแสง L จะสะท้อนที่กระจกเว้า M_3 ไปยังตัวตัดแสง C (chopper) เพื่อทำให้แสงมีลักษณะเป็นสัญญาณพัลส์ (pulse) จากนั้นผ่านสลิต S_1 ของสเปกโตรมิเตอร์ (spectrometer) และสะท้อนที่กระจกเว้า M_1 ไปยังเกรตติง G (grating) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวคัดเลือกแสงเอกรงค์ (monochromatic light) ความถี่ต่างๆ ออกมา แสงเอกรงค์จะสะท้อนที่กระจกเว้า M_2 ผ่านสลิต S_2 ออกมาและถูกกรองด้วยตัวกรองแสง F (filter) เพื่อกรองแสงที่มองเห็นอันดับที่สอง (second order visible light) ออก จากนั้นจะสะท้อนที่กระจกเว้า M_4 เพื่อรวมแสงให้มาที่แผ่นบางของสารตัวอย่าง P แสงส่วนหนึ่งทะลุผ่านเนื้อสารตัวอย่างเข้าสู่ดีเทคเตอร์ D (detector) และเปลี่ยนแสงให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าเข้าสู่ปรีแอมพลิไฟเออร์ (pre-amplifier) เพื่อขยายสัญญาณให้โตขึ้น แล้วส่งให้ล็อกอินแอมพลิไฟเออร์ (lock-in amplifier) ล็อกอินแอมพลิไฟเออร์จะขยายสัญญาณเฉพาะที่มีความถี่เดียวกันกับความถี่ของตัวตัดแสงเท่านั้น เพื่อ

กำจัดสัญญาณรบกวน และยังวัดความเข้มแสงด้วย สัญญาณที่ออกมาจะถูกบันทึกด้วยเครื่องบันทึกกราฟ (chart recorder) ซึ่งจะเขียนกราฟระหว่างความเข้ม I_t กับความยาวคลื่นแสง (λ) ค่าต่างๆ



รูปที่ 5.7 แผนผังแสดงเครื่องมือต่างๆ ที่ใช้ศึกษาการดูดกลืนแสง

5.7.1 การเตรียมสารสำหรับการศึกษาการดูดกลืนแสง

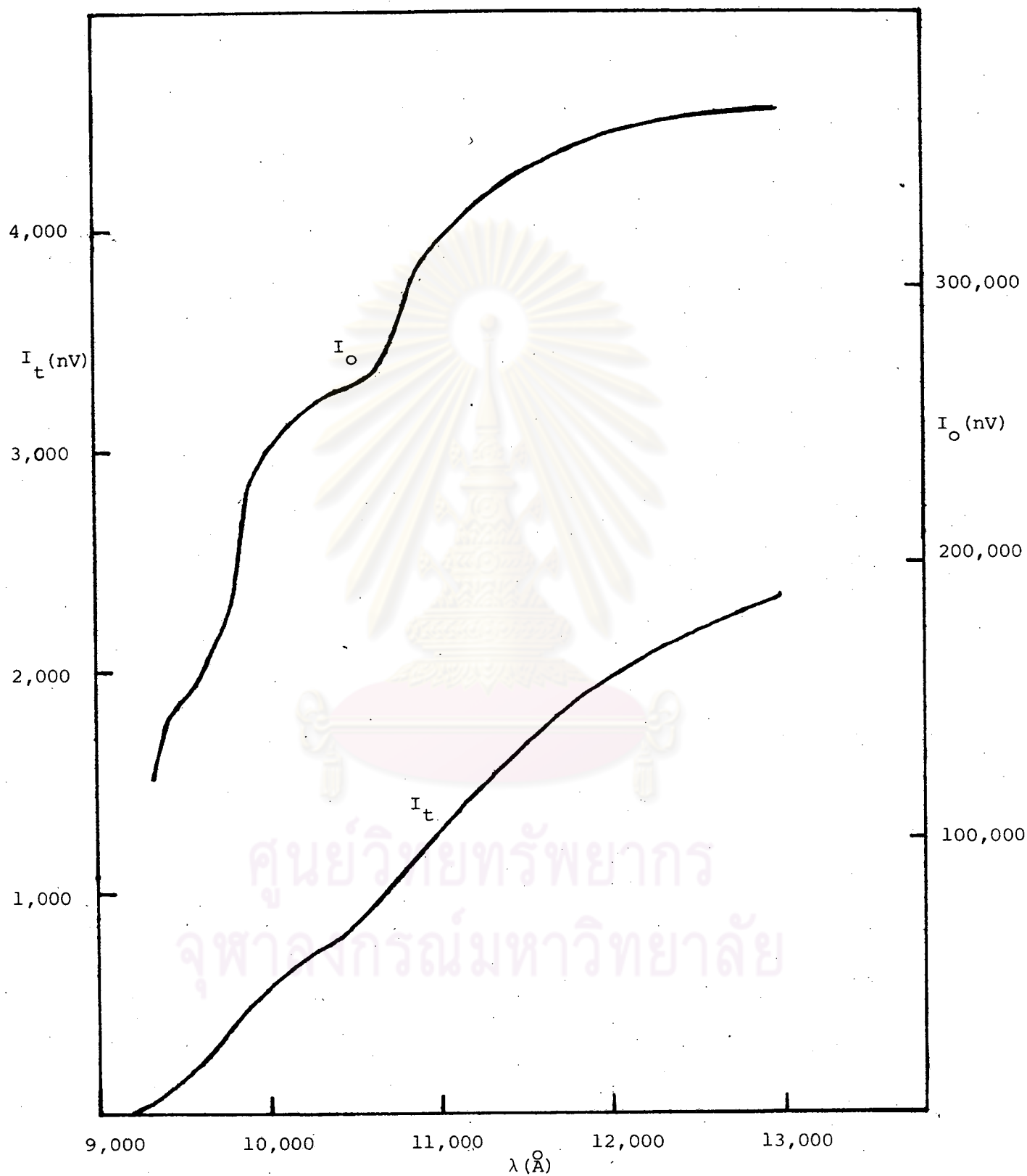
ในการเตรียมสารตัวอย่าง เพื่อศึกษาการดูดกลืนแสง โลหะผสมกึ่งตัวนำที่ได้รับการศึกษา ค่าคงที่ของโครงผลึกแล้วจะถูกนำไปตัดด้วยเครื่องตัดระบบอัตโนมัติให้เป็นแว่นๆ ความหนาเกือบ 1 mm. (บางกว่านี้มากเกินไป เนื้อสารส่วนที่ต้องการจะแตกหักเสียหายก่อนที่จะตัดให้ขาด) โดยนำแท่งโลหะผสมไปติดบนแผ่นไม้ที่เตรียมไว้แล้วทาด้วยครั่งหรือเทียนไข ทั้งนี้เนื้อครั่งหรือเทียนไขควรจะปกคลุมสองในสามของพื้นผิวรอบก้อนโลหะผสมที่ยึดติดอยู่กับแผ่นไม้ นำแผ่นไม้ติดแท่งโลหะไปติดตั้งกับที่ยึดจับของเครื่องตัด แล้วดำเนินการตัดก็จะได้แว่นเนื้อสารซึ่งยังยึดติดอยู่กับแผ่นไม้ นำไปล้างครั่งหรือเทียนไข

ออกด้วยน้ำมัน เบนซินหรือน้ำมันกาซ จากนั้นจึงนำไปขัดบางด้วยเครื่องขัดโดยใช้ผงอลูมินา (alumina) ขนาด 1 μ เป็นตัวกัดและขัดให้ผิวมันวาวทั้งสองด้าน ความหนาของแผ่นแว่นโลหะผสมกลุ่มที่ศึกษา นี้จะอยู่ในช่วง 0.051-0.3 mm จึงจะสามารถตรวจวัดสัญญาณแสงที่ทะลุผ่านเนื้อสารได้ หลังจาก นั้นจึงนำแว่นสารตัวอย่างนี้ไปทำการวัดการดูดกลืนแสงต่อไป

5.7.2 การวัดและข้อมูลที่วัดได้จากเครื่อง

ขั้นตอนการวัดมีอยู่ 2 ขั้นตอน คือ ทำการวัดความเข้มแสงที่ทะลุผ่านเนื้อสาร (I_t) และ ทำการวัดความเข้มแสงตกกระทบ (I_0) ในการวัด I_t นั้นหลังจากนำแผ่นแว่นสารไปติดตั้งและ จัดเตรียมเครื่องมือทุกอย่างพร้อมแล้ว จะลองเปลี่ยนความยาวคลื่นแสงของสเปกโตรมิเตอร์ เพื่อ หาว่าแสงเริ่มทะลุผ่านเนื้อสารที่ความยาวคลื่นเท่าใด และพร้อมกันนั้นก็เพื่อตั้งสเกลความเข้มแสง ของล็อกอินแอมป์ลิไฟเออร์ให้เหมาะสมสำหรับความเข้มแสง ความยาวคลื่นต่างๆ ที่ทะลุผ่านเนื้อสาร เมื่อทราบค่าความยาวคลื่นแสงจุดเริ่มทะลุผ่าน (threshold wavelength) จากนั้นเลือกตัวกรอง แสงและชนิดของดีเทคเตอร์ที่เหมาะสมกับช่วงคลื่นแสงที่จะวัด ในการวัดนั้นค่าตั้งต้นของความยาว คลื่นแสงควรเริ่มที่ค่าก่อนจุดเริ่มทะลุผ่านพอประมาณ เพื่อให้สังเกตจุดเริ่มทะลุผ่านได้ชัดเจน ส่วน การวัด I_0 นั้นก็ทำในทำนองเดียวกันเพียงแต่เอาสารตัวอย่างออกเท่านั้น และวัดในช่วงของความ ยาวคลื่นแสงช่วงเดียวกับ I_t และภายใต้สภาวะของเครื่องวัดเหมือนขณะวัด I_t ทุกประการ ตั้ง นั้นค่าของ I_t และ I_0 ที่ได้นี้สามารถนำไปเปรียบเทียบกันได้โดยตรงทันที ข้อมูลที่วัดได้จะเขียน เป็นกราฟของความเข้มแสงในแกนตั้งและความยาวคลื่นแสงในแกนนอน ดังรูปที่ 5.8

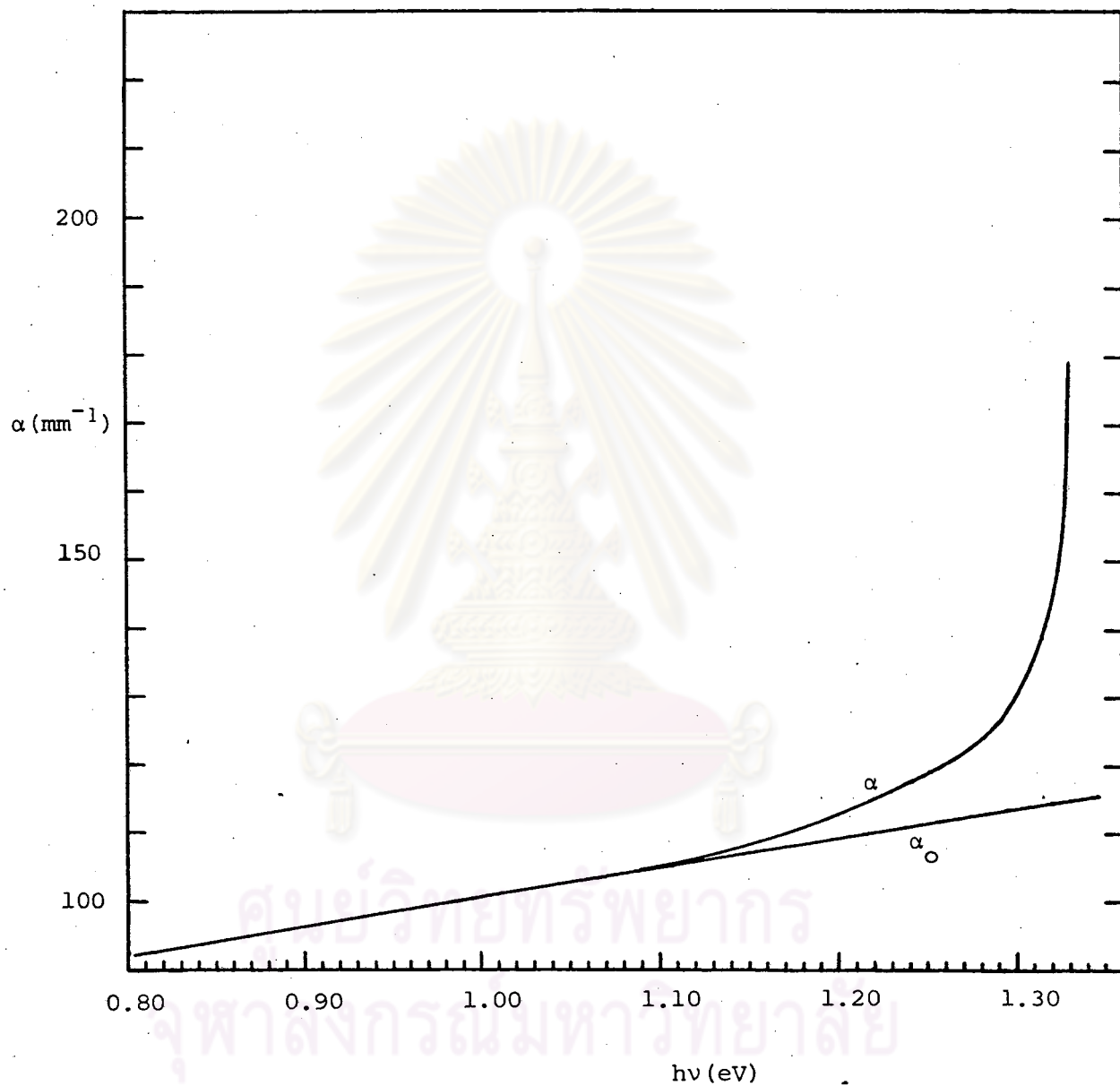
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 5.8 ความเข้มแสง I_t และ I_o ของโลหะผสมกึ่งตัวนำ $z = 0.6$,
 $\text{Ag Ga}_{0.8} \text{In}_{0.2} \text{Te}_{0.8} \text{Se}_{1.2}$ ที่หลอมแบบเคิร์นซ์
 ความหนา 0.051 mm

λ (Å)	h ν (eV)	I _t (nV)	I _o (nV)	α (mm ⁻¹)	α_o (mm ⁻¹)
9200	-	0	-	-	-
9320	1.330	13	121800	179.317	114.900
9330	1.329	18	123400	173.192	114.840
9340	1.328	25	124400	166.909	114.800
9360	1.325	40	127000	158.099	114.650
9380	1.322	55	130000	152.313	114.520
9400	1.319	73	135000	147.501	114.400
9420	1.316	90	140000	144.110	114.250
9440	1.313	110	143200	140.618	114.130
9460	1.311	128	144200	137.783	114.030
9480	1.308	145	144200	135.338	113.910
9500	1.305	162	146600	133.488	113.800
9520	1.302	180	149600	131.819	113.650
9540	1.300	197	153000	130.490	113.580
9580	1.294	231	158200	128.024	113.310
9620	1.289	270	167800	126.120	113.100
9680	1.281	320	177600	123.901	112.750
9760	1.270	395	185000	120.573	112.280
9860	1.258	484	221500	120.120	111.750
9960	1.245	563	240000	118.728	111.200
10100	1.228	655	248500	116.442	110.450
10240	1.211	735	257000	114.842	109.710
10380	1.195	818	262500	113.160	109.010
10600	1.170	930	266500	110.940	107.950
10800	1.148	1120	297000	109.420	107.000
11200	1.107	1470	332500	106.302	105.230
11600	1.069	1720	342500	103.803	103.803
12000	1.033	2000	357500	101.686	101.686
12800	0.969	2300	362500	99.218	99.218
13200	0.939	3325	440000	95.790	95.790

ตารางที่ 5-8 แสดงค่า I_t, I_o, α และ α_o ของโลหะผสม z = 0.6, Ag Ga_{0.8} In_{0.2} Te_{0.8} Se_{1.2} ที่ได้จากการหลอมแบบเควินซ์ สารตัวอย่างหนา (d) = 0.051 mm

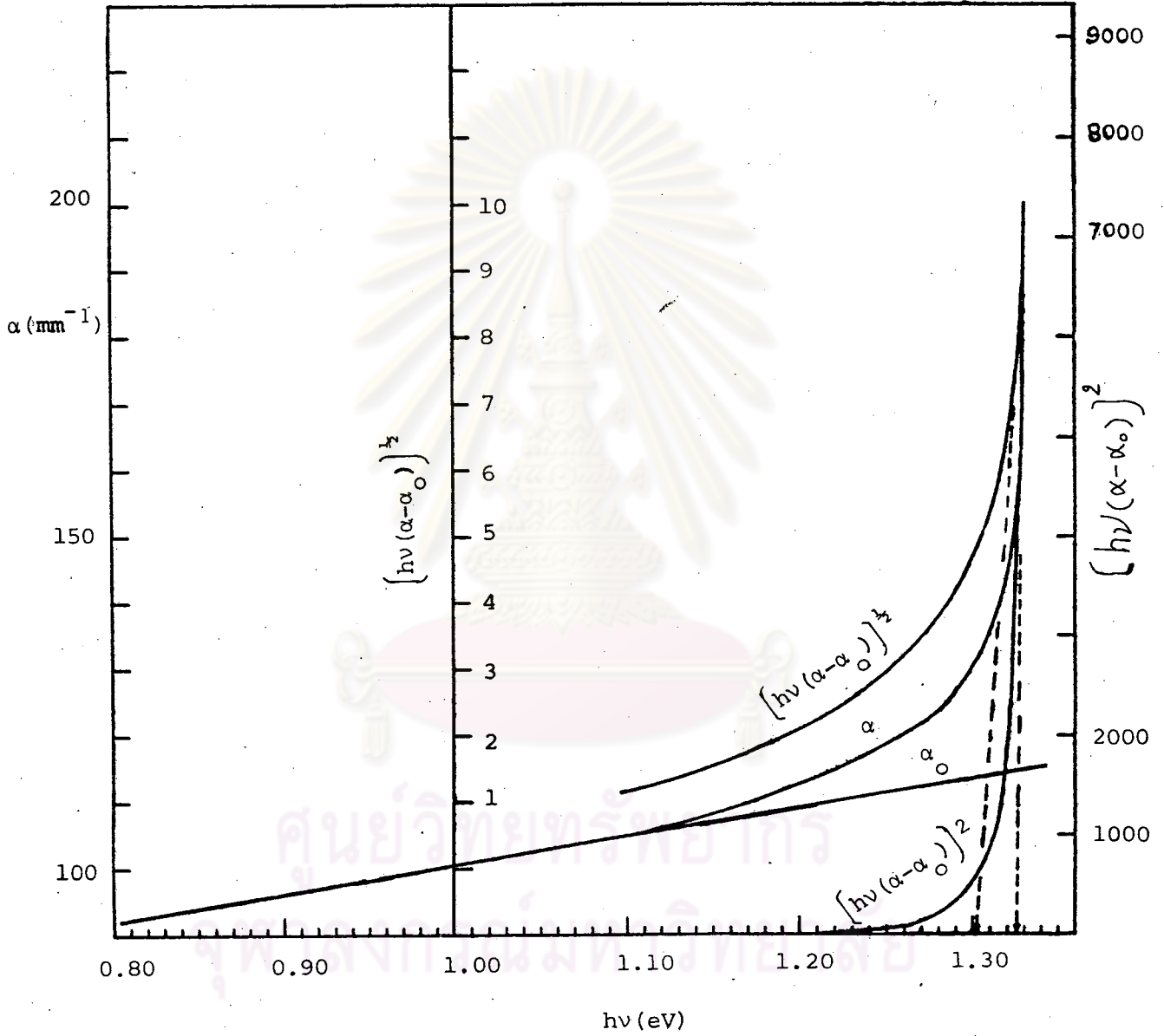


รูปที่ 5.9 กราฟที่เขียนระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (α) และพลังงานแสง ($h\nu$) ของโลหะผสมกึ่งตัวนำ $z = 0.6$, $\text{Ag Ga}_{0.8} \text{In}_{0.2} \text{Te}_{0.8} \text{Se}_{1.2}$ ที่หลอมแบบเควินซ์ ความหนา 0.051 mm

hv (eV)	$(\alpha - \alpha_0) (\text{mm}^{-1})$	$\{hv(\alpha - \alpha_0)\}^2$	$\{hv(\alpha - \alpha_0)\}^{1/2}$
1.330	64.417	7340.139	9.256
1.329	58.352	6013.973	8.806
1.328	52.109	4788.744	8.319
1.325	43.449	3314.296	7.587
1.322	37.793	2496.236	7.068
1.319	33.101	1906.215	6.608
1.316	29.860	1544.157	6.269
1.313	26.488	1209.561	5.897
1.311	23.753	969.711	5.580
1.308	21.428	785.559	5.294
1.305	19.688	660.122	5.069
1.302	18.169	559.608	4.864
1.300	16.910	483.252	4.689
1.294	14.714	362.518	4.363
1.289	13.020	281.662	4.097
1.281	11.151	204.045	3.779
1.270	8.293	110.925	3.245
1.258	8.370	110.870	3.245
1.245	7.528	87.841	3.061
1.228	5.992	54.143	2.713
1.211	5.132	38.624	2.493
1.195	4.150	24.594	2.227
1.170	2.990	12.238	1.870
1.148	2.420	7.718	1.667
1.107	1.072	1.408	1.089
1.069	0	0	0
1.033	0	0	0
0.969	0	0	0
0.939	0	0	0

ตารางที่ 5-9 แสดงค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับการหาค่า E_g ของโลหะผสม $z = 0.6$,

$\text{Ag Ga}_{0.8} \text{In}_{0.2} \text{Te}_{0.8} \text{Se}_{1.2}$ ที่ได้จากการหลอมแบบเควินซ์



รูปที่ 5.10 กราฟของข้อมูลพารามิเตอร์ต่างๆ ที่ใช้คำนวณค่า E_g ของโลหะผสมกึ่งตัวนำ $z = 0.6, \text{Ag Ga}_{0.8} \text{In}_{0.2} \text{Te}_{0.3} \text{Se}_{1.2}$ ที่หลอมแบบควีนซ์

5.7.3 การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของสารตัวอย่าง

ความเข้มแสงตกกระทบ (I_0) และความเข้มแสงทะลุผ่าน (I_t) ที่วัดได้จากกราฟรูปที่ 5.8 เมื่อใช้ความสัมพันธ์ของสมการ (4.6)

$$I_t = I_0 e^{-\alpha d} \quad (4.6)$$

เราสามารถคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงที่มีต่อความถี่แสงค่าต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 5-8

แต่สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (α) ที่คำนวณได้นี้ได้รวมผลของสัมประสิทธิ์การดูดกลืนพื้นหลัง (α_0) เข้าไว้ด้วย ซึ่งจะต้องหาค่าออกมาเพื่อไปหักแก้ให้เหลือเป็นค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของสารที่เกิดจากการดูดกลืนพลังงานของอิเล็กตรอนอย่างเดียว

ในการหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนพื้นหลัง (α_0) นั้น เมื่อเรานำค่าของ α และ $h\nu$ ในตารางที่ 5-8 มาเขียนกราฟจะได้ดังรูปที่ 5.9 ค่าของ α_0 ได้จากการโยงเส้นตรงต่อในช่วงของกราฟที่มีลักษณะเส้นตรง ค่าของ α_0 ที่อ่านได้ของสารตัวอย่างจะอยู่ในคอลัมที่ 6 ของตารางที่ 5-8

5.7.4 วิธีหาค่าความกว้างของช่องว่างแถบพลังงาน

ดังที่กล่าวแล้วว่าในการหาค่าความกว้างของช่องว่างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ เราต้องอาศัยความสัมพันธ์ของสมการ (4.14) และ (4.16)

$$\text{แบบตรง} \quad h\nu - E_g \propto \{h\nu(\alpha - \alpha_0)\}^2 \quad (4.14)$$

$$\text{แบบเฉียง} \quad h\nu - E_g \propto \{h\nu(\alpha - \alpha_0)\}^{\frac{1}{2}} \quad (4.16)$$

จากข้อมูลของพารามิเตอร์ต่างๆ ในตารางที่ 5-9 เมื่อนำไปเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $h\nu$ & α , $h\nu$ & $\{h\nu(\alpha - \alpha_0)\}^2$ และ $h\nu$ & $\{h\nu(\alpha - \alpha_0)\}^{\frac{1}{2}}$ จะได้กราฟดังรูปที่ 5.10 เส้นตรงที่ลากต่อจากเส้นกราฟทั้งสองมาตัดแกน $h\nu$ จะบอกหาค่าของพลังงานที่จุดตัดนี้ก็คือ ความกว้างของช่องว่างแถบพลังงาน (E_g)

จากรูปกราฟ ถ้าโครงสร้างแถบพลังงานของโลหะผสมกึ่งตัวนำตัวนี้เป็นแบบเฉียง ความกว้างของช่องว่างแถบพลังงานจะมีค่าเท่ากับ $E_g = 1.302 \text{ eV}$ แต่ถ้าเป็นแบบตรง $E_g = 1.325 \text{ eV}$ การที่จะรู้ว่าโครงสร้างแถบพลังงานเป็นแบบใด และ E_g มีค่าเท่าใด พิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของสารตัวนี้ กล่าวคือ ที่พลังงานของแสงมีค่าเท่ากับความกว้างของช่องว่างแถบพลังงานพอดี จะเริ่มทำให้อิเล็กตรอนกระโดดจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบนำ ดังนั้นสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงจะเริ่มมีค่ามากขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อพิจารณาจะเห็นว่าที่พลังงานแสงเท่ากับ 1.302 eV นั้น ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงจะน้อยกว่าที่พลังงานแสงเท่ากับ 1.325 eV มาก จากเหตุผลดังกล่าวจึงสรุปได้ว่าโลหะผสมกึ่งตัวนำ $z = 0.6$, $\text{Ag Ga}_{0.8} \text{In}_{0.2} \text{Te}_{0.8} \text{Se}_{1.2}$ ที่ได้จากการหลอมแบบเควินซ์มีโครงสร้างแถบพลังงานเป็นแบบตรงจริง และความกว้างของช่องว่างแถบพลังงานมีค่าเท่ากับ 1.325 eV

เมื่อใช้วิธีการเดียวกันนี้กับโลหะผสมกึ่งตัวนำอัตราส่วนอื่นๆ จะได้ผลว่าทุกอัตราส่วนมีโครงสร้างแถบพลังงานเป็นแบบตรง และมีขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน ดังที่แสดงในตารางที่ 5-10

สัดส่วนอะตอม (z)	สาร $\text{Ag Ga}_{0.8} \text{In}_{0.2} \text{Te}_{2(1-z)} \text{Se}_{2z}$	วิธีการหลอม	$E_g \text{ (eV)}$
0.0	$\text{Ag Ga}_{0.8} \text{In}_{0.2} \text{Te}_2$	ธรรมดา	1.165
0.2	$\text{Ag Ga}_{0.8} \text{In}_{0.2} \text{Te}_{1.6} \text{Se}_{0.4}$	ธรรมดาตัวที่2	1.181
0.4	$\text{Ag Ga}_{0.8} \text{In}_{0.2} \text{Te}_{1.2} \text{Se}_{0.8}$	ธรรมดา	1.229
0.6	$\text{Ag Ga}_{0.8} \text{In}_{0.2} \text{Te}_{0.8} \text{Se}_{1.2}$	ธรรมดาตัวที่2 เควินซ์	1.321 1.325
0.8	$\text{Ag Ga}_{0.8} \text{In}_{0.2} \text{Te}_{0.4} \text{Se}_{1.6}$	เควินซ์	1.438
1.0	$\text{Ag Ga}_{0.8} \text{In}_{0.2} \text{Se}_2$	ธรรมดา	1.605

ตารางที่ 5-10 แสดงขนาดของช่องว่างแถบพลังงานของโลหะผสมกึ่งตัวนำกลุ่ม

