



บทที่ 3

การเตรียมผลึกกึ่งตัวนำจากสภาวะหลอมเหลว

สิ่งที่เป็นพื้นฐานสำคัญของการวิจัยสารกึ่งตัวนำคือ วิธีการเตรียมผลึก เพื่อให้ได้ผลึกเอกพันธ์ที่มีขนาดใหญ่พอสำหรับการวิจัย และมีความบริสุทธิ์สูง นอกจากนี้ข้อบกพร่องของผลึก (crystal defects) ต้องมีน้อยที่สุด เช่น ข้อบกพร่องของธาตุคอปเปอร์ ธาตุอินเดียม และธาตุซีลีเนียม ชนิด การเลื่อน (dislocations) การหายโปรงอะตอมของธาตุที่อยู่ในโครงสร้างผลึก (lattice vacancies) สัดส่วนผสมที่ต่างไปจากค่าสโตยคิโอเมตริ (non-stoichiometry) ความไม่มีระเบียบของแคตไอออน (cation disorder) เป็นต้น ข้อบกพร่องเหล่านี้เป็นสิ่งที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติซึ่งจะทำให้เกิดระดับพลังงานของพาหะอิสระขึ้นในช่องว่างแถบพลังงาน นอกจากนี้ยังเป็นตัวกำหนดสภาพเคลื่อนได้ และช่วงชีวิตของพาหะอิสระ อันจะส่งผลโดยตรงต่อสมบัติต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้อง จึงเป็นสิ่งที่เราไม่ต้องการ ดังนั้น การควบคุมชนิดและปริมาณของความไม่สมบูรณ์ของผลึก จึงเป็นปัจจัยสำคัญ ที่ต้องคำนึงถึง โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ต้องสามารถทำการทดลองซ้ำเพื่อให้ได้ผลเช่นเดิม (reproducible)

ผลึกของสารกึ่งตัวนำ สามารถเตรียมได้จากสภาวะหลอมเหลว [16,17] และจากสภาวะแก๊ส[2] การเตรียมผลึกสารกึ่งตัวนำแต่ละชนิดจะเหมาะสมกับเทคนิคบางอย่างเท่านั้น การเตรียมผลึกจากสภาวะหลอมเหลวมีหลายวิธี ทั้งในระบบเปิด (open system) และระบบปิด (closed system) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความดันไอของธาตุหลอมเหลว สำหรับกรณีความดันไอสูงมักใช้ระบบปิด เพื่อป้องกันการสูญเสียธาตุที่มีความดันไอสูงอันจะทำให้สารตัวอย่างที่เตรียมได้มีสมบัติต่างไปจากสโตยคิโอเมตริตามที่เรากำลังต้องการ

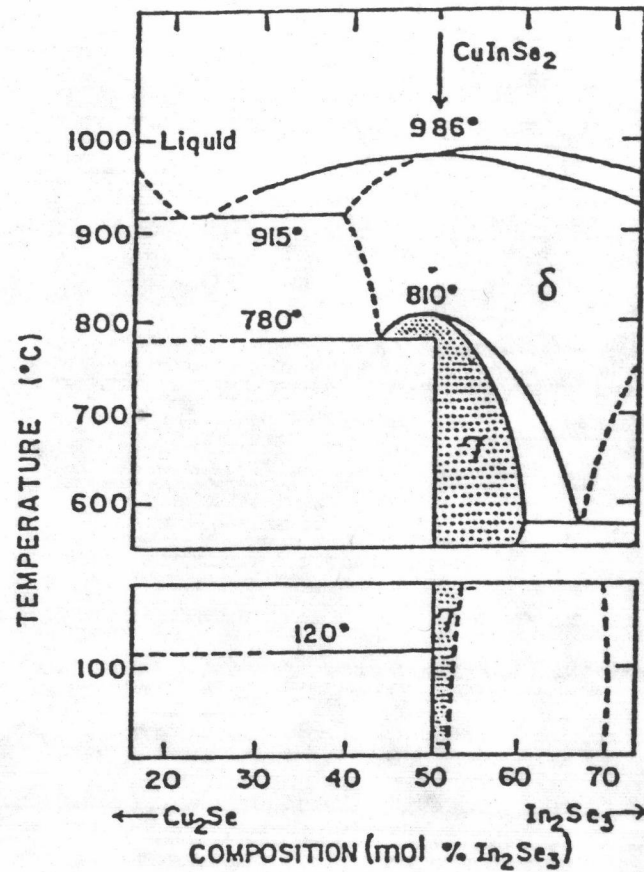
ในบทนี้จะพิจารณาเฉพาะการเตรียมผลึกในระบบปิด แบบไดเรกชันนัล ฟรีซิง [16] โดยวิธีลดอุณหภูมิ (temperature gradient freezing method) และจะรวบรวมผลงานที่ได้มีผู้วิจัยไว้แล้วสำหรับผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 เฉพาะเรื่องราวที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยครั้งนี้จนถึงปัจจุบัน

3.1 เฟสไดอะแกรม (phase diagram)

สารประกอบ CuInSe_2 ส่วนใหญ่ได้จากการสังเคราะห์ขึ้นโดยตรง (direct synthesis) ระหว่างธาตุ Cu, In และ Se ด้วยสัดส่วนอะตอม 1 : 1 : 2 การศึกษาสารประกอบระหว่างธาตุทั้งสาม ในสัดส่วนต่าง ๆ พบว่าที่สัดส่วนดังกล่าวหรือที่เรียกว่า สโตยคิโอเมตริ และสัดส่วนใกล้เคียงกับสโตยคิโอเมตริ (near stoichiometry)

จะอยู่ในเฟสเดียวกัน

เฟสไดอะแกรมของสารประกอบ Cu-In-Se ได้รับการศึกษามาแล้วค่อนข้างละเอียด โดยอาศัยเฟสไดอะแกรมเชิงคู่เทียม (pseudo-binary phase diagram) ระหว่าง Cu_2Se กับ In_2Se_3 [11,18] ดังรูปที่ 3.1



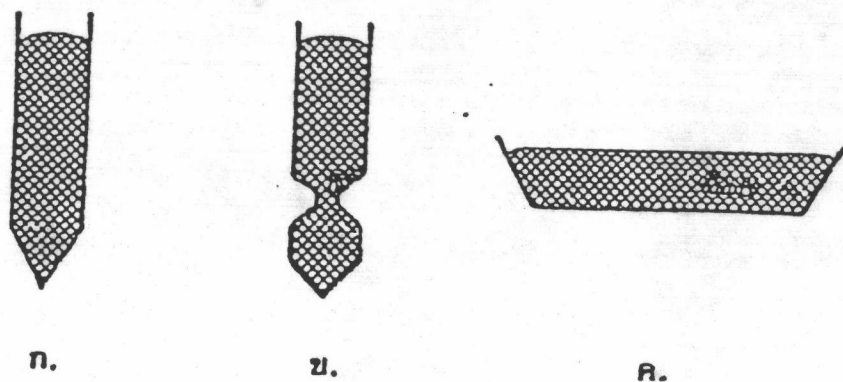
รูปที่ 3.1 แสดงเฟสไดอะแกรมของสารประกอบ Cu-In-Se

ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 986 °C CuInSe_2 จะเปลี่ยนจากสภาพหลอมเหลวเป็นของแข็งที่มีโครงสร้างเป็นแบบซิงค์เบลนด์ (δ -phase) หรือที่เรียกว่า โครงสร้างแบบคิวบิกเทียม (pseudocubic phase) Binsma [15,19,20] พบว่าที่อุณหภูมิสูงกว่า 810 °C

สารประกอบ CuInSe_2 จะเปลี่ยนเฟสจากสภาพของแข็งที่มีโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์ (γ -phase) ไปเป็นของแข็งที่มีโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ (δ -phase) แคตไอออน (cation) ประกอบด้วย Cu กับ In จะเรียงตัวไม่เป็นระเบียบในตำแหน่ง ชั้นแลตทิซของแคตไอออน (cation sublattice) และจะอยู่ในลักษณะกระจายแบบสุ่ม (random) ซึ่งคาดว่าเป็นสาเหตุทำให้เกิด การเลื่อนแบบเทระโกนอล (tetragonal distortion) ซึ่งได้มีการอธิบายอยู่ในเทอมของ ผลต่างของค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของขนาดแรงดึงพันธะระหว่าง Cu กับ Se และ In กับ Se ที่อุณหภูมิ 810°C โครงสร้างจะเปลี่ยนจากซิงค์เบลนด์ไปเป็นซาลโคไฟไรท์ (γ -phase) ในช่วงสัดส่วนผสมที่แคบมาก ดังรูปที่ 3.1 สารตัวอย่างที่เตรียมได้อาจเป็นชนิดเอ็นหรือพี ซึ่ง ลักษณะโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์ในช่วงสัดส่วนผสมแคบ ๆ นี้ จะอยู่ในสภาวะเสถียร Becker & Wagner [21,22] ได้ศึกษาสารประกอบ CuInSe_2 โดยใช้วิธี DTA (Differential Thermal Analysis) พบว่าจะมีการเปลี่ยนเฟสที่อุณหภูมิ 810°C และ 665°C แต่โครงสร้างที่แท้จริง ของสารประกอบในช่วงอุณหภูมิ $665^\circ\text{C} - 810^\circ\text{C}$ ยังไม่เป็นที่ยืนยัน แต่อย่างไรก็ตาม พบว่าสำหรับช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่า 665°C จะเปลี่ยนเป็นโครงสร้างแบบ ซาลโคไฟไรท์แน่นอน

3.2 การเตรียมผลึกในระบบปิดแบบไดเรกชันัล ฟริชชิง [16]

วิธีนี้เป็นวิธีที่แพร่หลาย ในการเตรียมเอกพันธ์จากสภาวะหลอมเหลว โดยให้ส่วนที่ หลอมเหลวและส่วนที่กำลังแข็งเป็นผลึก อยู่ในภาชนะเดียวกัน ลักษณะรูปร่างของภาชนะ แสดงดังรูปที่ 3.2

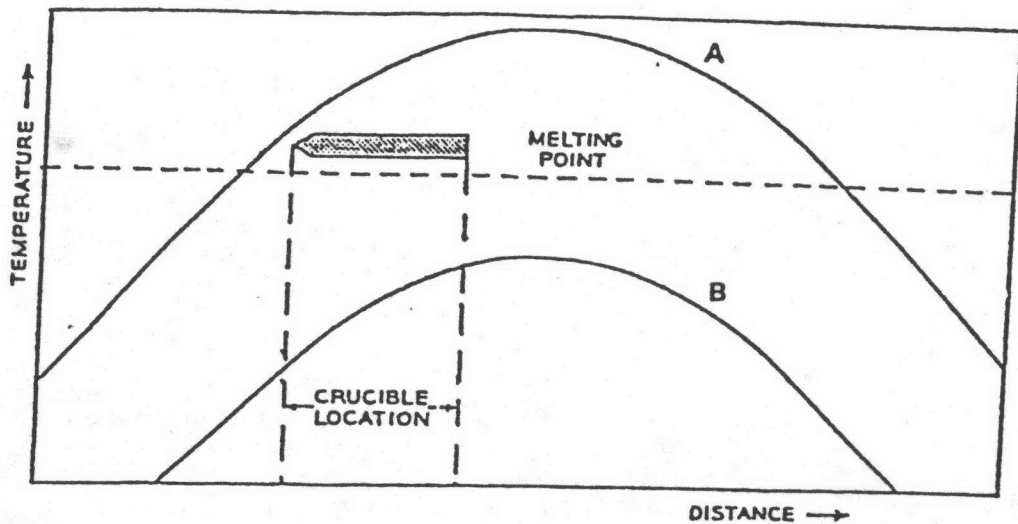


รูปที่ 3.2 แสดงลักษณะของภาชนะที่ใช้ในการเตรียมผลึกจากสภาวะหลอมเหลว

ในการเตรียมสารให้นำภาชนะเข้าไปวางภายในเตา ตามตำแหน่งที่ต้องการ เติมอุณหภูมิของเตาให้สูงขึ้นจนสารภายในภาชนะหลอมเหลว ปล่อยให้สารหลอมระยะเวลาหนึ่ง หรือ ๗ กันนี้ คนหลอมภาชนะเพื่อให้สารหลอมเป็นเนื้อเดียวกันดีขึ้น จึงเริ่มลดอุณหภูมิลงช้า ๆ ด้วยอัตราการลดอุณหภูมิที่เหมาะสม สารจะเริ่มเย็นจากปลายด้านที่แหลมของภาชนะ ไปยัง อีกด้านหนึ่ง จนแข็งเป็นแท่งตามรูปร่างของภาชนะ สาเหตุที่ให้ส่วนปลายแหลมแข็งตัวก่อน เพราะคาดว่า บริเวณนี้มีปริมาตรของสารน้อยกว่าส่วนอื่น ซึ่งจะก่อให้เกิดนิวคลีเอชัน (nucleation) ของผลึกเอกพันธ์ขึ้นก่อน แล้วส่วนอื่นจะเกิดตามมาเป็นผลึกเอกพันธ์ ตลอดทั้งแท่ง ถ้าเลือกภาชนะที่ไม่เหมาะสม สารที่กำลังหลอมเหลวอาจทำปฏิกิริยากับผนัง ของภาชนะ ทำให้ผลึกที่เตรียมได้ มีสิ่งเจือปนหลุดออกมาจากภาชนะกลายเป็นสารอสุทธิขึ้น ในเนื้อผลึกอีกทั้งยังก่อให้เกิดนิวคลีเอชันชนิดเทียม (spurious nucleation) [16,23] ทำให้ผลึกเอกพันธ์เกิดขึ้นพร้อมกันหลายแห่งอันเป็นต้นเหตุทำให้ได้แท่งสารกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วย ผลึกเอกพันธ์หลายเกรน (single grains) ที่เราไม่ต้องการนอกจากนี้การเกิดนิวคลีเอชันเทียมนี้ ยังมีแนวโน้มที่จะทำให้ผลึกติดแน่นกับผนังของภาชนะ ในขณะที่ลดอุณหภูมิของเตาให้ต่ำลง แท่งผลึก ที่เตรียมได้จะมีรอยแตกกว้าง (bulk cracks) เนื่องมาจากแรงเค้น (stress) ที่เกิดขึ้นจาก สาเหตุที่สัมพันธ์กับการขยายตัวเนื่องจากความร้อน (thermal expansion coefficient) ของผลึกและภาชนะมีค่าต่างกันการเตรียมผลึกในระบบปิดแบบไดเรกชันนัล ฟรีซิงนี้มี 2 วิธี คือ วิธีบริดจ์แมน-สโตคบาร์เกอร์ (Bridgman-Stockbarger method) [16,17,24,25] กับวิธีลดอุณหภูมิ (temperature gradient freezing method) [16,26,27,28] แต่ในบทนี้ จะกล่าวถึงวิธีที่สองเท่านั้น เนื่องจากเป็นวิธีที่เราเลือกใช้ในการเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 เพื่อศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของรอยต่อแบบ MIS สำหรับงานวิจัยนี้

หลักการโดยทั่วไปของการเตรียมผลึกของสารประกอบกึ่งตัวนำ ด้วยวิธีลดอุณหภูมิ เป็นวิธีที่นิยมกันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากไม่ต้องคำนึงถึงอัตราการเลือกภาชนะ หรือเลือกเตา ดังวิธีของบริดจ์แมน-สโตคบาร์เกอร์ แต่สิ่งสำคัญก็คือ การเลือกใช้เตาโซนเดี่ยวที่มีเกรเดียนต์ ของอุณหภูมิให้เหมาะสมกับชนิดของสารกึ่งตัวนำที่ต้องการเตรียม อีกทั้งเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ ควรมีค่าคงที่แม้ว่าอุณหภูมิของเตาจะเปลี่ยนจากโปรไฟล์ A ไปเป็นโปรไฟล์ B แล้วก็ตาม (ดังรูปที่ 3.3)

สำหรับเตาโซนเดี่ยว (single zone furnace) [16] จะมีลักษณะของเกรเดียนต์ ของอุณหภูมิ ดังแสดงในรูป 3.3

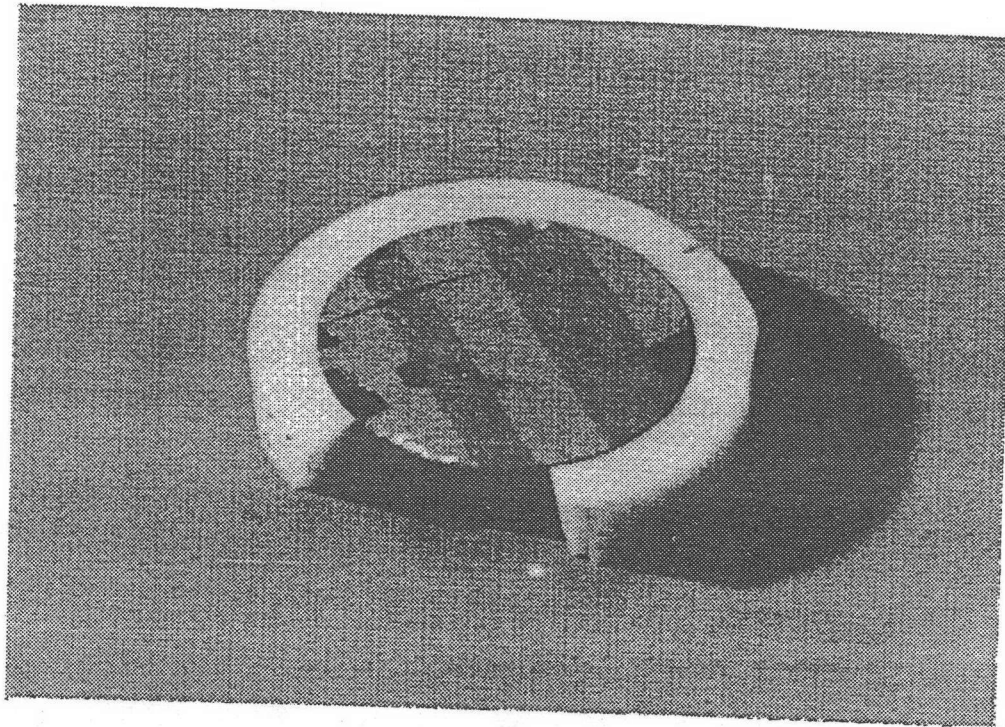


รูปที่ 3.3 แสดงโปรไฟล์ของอุณหภูมิภายในเตาโซนเดี่ยว

บริเวณตรงกลางเตาจะเป็นส่วนที่มีอุณหภูมิสูงที่สุด และจะค่อย ๆ ต่ำลงไปตามความยาว
 สู่ปลายเตาทั้งสองข้าง เส้นโค้ง A และ B แสดงโปรไฟล์ของอุณหภูมิ (temperature profile)
 โดยที่อุณหภูมิตรงกลางเตาตามโปรไฟล์ B จะต่ำกว่าโปรไฟล์ A ถ้ากำหนดให้เส้นประในรูปที่ 3.3
 แสดงอุณหภูมิของจุดหลอมเหลวของสารที่จะใช้เตรียมผลึก และให้โปรไฟล์ของอุณหภูมิในขณะ
 ทำการทดลองเป็นตามเส้นโค้งของโปรไฟล์ A ส่วนภาชนะบรรจุสารอยู่ ณ ตำแหน่งบริเวณกลางเตา
 สารในภาชนะจะหลอมเหลวหมด หลังจากใช้เวลาในการหลอมสารระยะหนึ่ง จึงเลื่อนภาชนะ
 ไปทางด้านซ้ายมือ ณ ตำแหน่ง ดังรูป 3.3 จึงเริ่มลดอุณหภูมิลงอย่างช้า ๆ ด้วยอัตราที่เหมาะสม

เมื่อลดอุณหภูมิลงไปถึงโปรไฟล์ B สารจะแข็งตัวเป็นแท่ง เนื่องจากอุณหภูมิต่ำกว่า
 จุดหลอมเหลว ดังนั้นขณะที่ลดอุณหภูมิจากโปรไฟล์ A ไปยังโปรไฟล์ B อย่างช้า ๆ สมมติเสมอ
 สารในภาชนะ จะเย็นตัวลงจากด้านปลายแหลมสู่ปลายอีกด้านหนึ่ง จนกระทั่งแข็งตัวหมดจึง
 เป็นอันเสร็จสิ้นการเตรียมผลึก

ถ้าลักษณะของสารประกอบกึ่งตัวนำที่เตรียมได้ไม่มีทวิน (twin) ก็แสดงว่าสารนั้น
 อาจเป็นผลึกเอกพันธ์ (single crystal) ตามที่เราต้องการ ซึ่งตัวอย่างของสารบางตัวที่
 แสดงให้เห็นทวินได้แสดงอยู่ในรูป 3.4



รูปที่ 3.4 แสดงความไม่สมบูรณ์ของผลึกที่มีรอยแตก (cracks) มีช่องว่าง (voids) และทวิน (twins) ของผลึก CuInSe_2 ที่เตรียมโดยวิธีลดอุณหภูมิ[23]

3.3 ข้อควรระมัดระวังในการเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ

ปัญหาใหญ่ที่นักวิจัยประสบอยู่คือ ยากที่จะเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 แบบเกรนผลึกเดี่ยว (single grain) ให้มีขนาดใหญ่พอสำหรับใช้ในงานวิจัยทั่วไปได้ และยังยากที่จะเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่ปราศจากข้อบกพร่องผลึก (defect) อันเป็นสิ่งที่ไม่ต้องการ สำหรับการประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ต่าง ๆ จึงได้มีการพัฒนาวิธีเพื่อเตรียมผลึกชนิดนี้อย่างจริงจัง โดยทั่วไปนิยมเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ด้วยวิธีไคเรกซ์แนล ฟริชชิง ปัญหาที่สำคัญที่นักวิจัยต้องคำนึงถึงอย่างมากในการเตรียมผลึกด้วยวิธีนี้สามารถสรุปได้ดังต่อไปนี้ [26, 29]

1. การออกแบบเตาที่เหมาะสม สามารถให้อุณหภูมิได้สูงพอ และมีอายุการใช้งานได้ยาวนาน รวมทั้งสามารถควบคุมอัตราการเพิ่ม หรือลดอุณหภูมิได้คงที่โดยอัตโนมัติ
2. ค่าอุณหภูมิ ที่ใช้ในการหลอมสาร ต้องมีค่าไม่มากเกินไปกว่าค่าอุณหภูมิที่หลอมแก้วควอทซ์จะทนได้คือ ต้องมีค่าน้อยกว่า 1583°C ซึ่งเป็นค่าอุณหภูมิที่เนื้อหลอมแก้วเริ่มหลอมเหลว ถ้าอุณหภูมิสูงกว่านี้จะทำให้หลอมแก้วแตก และถ้าหลอมแก้วไม่แตกเสียก่อน ขณะหลอมแก้วเย็นตัวลง ลักษณะรูปทรงของหลอมแก้วจะบิดเบี้ยวไป

3. การเลือกใช้ภาชนะที่ใช้หลอมสาร ควรหลีกเลี่ยงวัสดุที่ใช้ทำภาชนะที่สามารถหลุดเข้าไปในเนื้อสารขณะกำลังหลอมเหลว ซึ่งจะกลายเป็นสารอสุกติ เกิดขึ้นในเนื้อผลึก
4. ต้องดูเอาอากาศออกจากหลอดภาชนะให้มากที่สุดแล้วจึงปิดหลอด (sealed) ให้สนิทก่อนนำไปหลอม เพื่อมิให้ธาตุแต่ละตัวหรือสารประกอบ สามารถทำปฏิกิริยากับอากาศภายนอก
5. ความดันไอ (vapour pressure) ที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วของ Se ที่ค่าอุณหภูมิสูงกว่า 217°C [30] และปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic reaction) ระหว่าง In ที่หลอมเหลวกับ Se ในสภาวะแก๊ส ซึ่งจะก่อให้เกิด ความดันภายในหลอดแก้วควอทซ์ ที่ใช้เตรียมสารเพิ่มสูงขึ้นอย่างมากในช่วงอุณหภูมิ $220^{\circ}\text{C} - 320^{\circ}\text{C}$ ซึ่งจะเป็นเหตุให้หลอดแตกในกรณีที่หลอมปิดหลอด (sealed) ไม้ดีพอหรือในกรณีบริเวณที่หลอมปิดนั้น เนื้อแก้วควอทซ์บางเกินไป นอกจากนี้ก็ยังเป็นการทำลายท่อเตาด้วย เนื่องจากสารที่หลุดออกจากหลอดแก้วควอทซ์อาจหลอมรวมเข้ากับผิวท่อเตาในขณะที่อุณหภูมิสูงขึ้นหรือทำให้ท่อเตาแตกร้าวได้
6. นิยามว่าในช่วงลดอุณหภูมิ มีการเปลี่ยนเฟสหรือไม่ สำหรับสารที่มีการเปลี่ยนเฟสในช่วงลดอุณหภูมิ ก็ควรทราบค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (phase transition temperature) เพื่อใช้ในการเลือกช่วงอัตราการลดอุณหภูมิของสารให้เหมาะสม เพื่อให้ได้ผลึกขนาดใหญ่ มีลักษณะโครงสร้างสมบูรณ์ตามต้องการ
7. หลังจากนั้นอาจนำไปแอนนัลที่อุณหภูมิหนึ่งในช่วงเวลาที่เหมาะสมเพื่อให้อะตอมต่าง ๆ เกิดการจัดเรียงตัวจนกระทั่งอยู่ในสภาวะสมดุล
8. สารประกอบที่เตรียมได้ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (inhomogeneities) ทั้งด้านองค์ประกอบ (composition) และชนิดการนำไฟฟ้า ซึ่งในบางครั้งพบว่า แท่งผลึกที่เตรียมได้บางส่วนเป็นชนิดพี แต่บางส่วนเป็นชนิดเอ็น [30]
9. รอยแยกขนาดเล็ก (microcracks) และขนาดใหญ่ (bulk cracks) รวมทั้งทวิน (twins) มักจะเกิดขึ้นเสมอเมื่อลดอุณหภูมิของเตาลงด้วยอัตราที่เร็วเกินไป [26] รอยแยกขนาดเล็ก มักเกิดจากแรงอัดภายในเนื้อสาร เนื่องจากความแตกต่างระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนจากสภาวะของเหลวกลายมาเป็นสภาวะของแข็ง (thermal expansion coefficient of the melt on solidification) ที่วัดตามแนวแกน a และแกน c ขณะที่สารเย็นตัวลงด้วยอัตราการลดอุณหภูมิเร็วเกินไป นอกจากนี้ รอยแยกทั้งสองชนิดยังสามารถเกิดขึ้นเนื่องจากแรงตึงผิวของสารขณะเย็นตัวลงกับผิวหลอดแก้วควอทซ์ด้วย ซึ่งรอยแยกขนาดใหญ่จะทำให้เกิดกำแพงศักย์อื่นเนื่องมาจากขอบเขตสิ้นสุดของอะตอมของผลึกแต่ละรอย และรอยแยกขนาดเล็กจะทำให้ค่าสภาพเคลื่อนได้ และช่วงชีวิตของพาหะลดลงด้วย
10. ช่องว่าง (voids) มักจะเกิดขึ้นในเนื้อสารและบริเวณที่สัมผัสกับผิวด้านในของหลอดแก้วควอทซ์ ที่เกิดจากสารตัวอย่างติดแน่นกับผิวหลอดแก้วควอทซ์ เมื่อใช้คีมเหล็กบีบให้หลอดแก้วแตกสารตัวอย่างส่วนนั้นจึงหลุดติดออกมาที่หลอดแก้วควอทซ์ ถ้าติดแน่นมาก ๆ

จะเป็นเหตุให้สารตัวอย่างแตกเป็นชิ้นเล็ก ๆ ได้

11. เกรนพาร์ตารี (grain boundary) ที่เกิดจากอัตราการลดอุณหภูมิเร็วเกินไปจะมีผลทำให้ค่าสภาพเคลื่อนได้ และค่าช่วงชีวิตของพาหะลดลง

12. สารประกอบกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้ มักจะมีธาตุเหล็ก (iron contaminant) เป็นสารอสุกัษิปนมาด้วยเสมอ ซึ่งพบว่าจะมีค่าความหนาแน่นพาหะอยู่ในช่วง $10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [15] นอกจากนี้ขณะที่ทำการแอนเนลที่อุณหภูมิสูง ๆ จะมีธาตุ เหล็ก แพร่เข้าไปในผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 จึงเป็นเหตุให้อาจมีพวกคาร์บอน ออกซิเจน และการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารอสุกัษิที่เป็นโลหะเกิดขึ้นด้วย ซึ่งเราคาดว่าธาตุเหล็ก (Fe) นี้ก็คือ Fe^{3+} ซึ่งจะไปแทนที่ในตำแหน่งแคทไอออน (cation) ซึ่งเชื่อกันว่าเป็นตำแหน่งอะตอมของ In ในผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 โดยมีค่าของระดับพลังงานดังที่แสดงอยู่ในตาราง 3.3

Haupt และ Hess [23] ตั้งสมมติฐานเพื่อที่จะอธิบายและแก้ปัญหาที่เกิดขึ้นดังกล่าวว่า ในการเตรียมสารต้องพิจารณาสิ่งเหล่านี้คือ

1. ต้องคำนึงถึงชนิด และรูปทรงเรขาคณิตของภาชนะ ที่ใช้ในการเตรียมสาร (ampoule or crucible) จากการทดลองเขาพบว่าการใช้ภาชนะทำด้วยอลูมินาจะทำให้ได้สารตัวอย่างที่เตรียม ได้มีรอยแยกทั้งขนาดเล็กและขนาดใหญ่รวมทั้งมีผลึกแฝดเกิดขึ้นด้วย
2. ลักษณะของสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียม เช่น ปริมาณ และความบริสุทธิ์ของธาตุ
3. วิธีที่ใช้ในการเตรียม

จากสมมติฐานดังกล่าว เขาทั้งสองได้ทำการทดลองตามขั้นตอน ดังต่อไปนี้

1. ใช้หลอดเตรียมสารที่ทำจากแก้วควอทซ์ปลายหลอดเป็นรูปกรวยแหลม [15, 22] เพื่อเป็นจุดกำเนิดของนิวคลีเอชัน (nucleation) เพื่อผลึกที่เกิดขึ้นในส่วนถัดไป จะได้เป็นเนื้อเดียวกันตลอดทั้งก้อน โดยจะมีลักษณะโครงสร้างเหมือนนิวคลีเอชัน
2. ใช้ผลึกพหุพันธ์ (polycrystalline) เป็นสารตั้งต้น ซึ่งจะทำได้ สารประกอบเป็นเนื้อเดียวกัน และยังช่วยลดข้อบกพร่องผลึกทั้งหลายด้วย นอกจากนี้ ยังช่วยป้องกันหลอดระเบิด เนื่องจากความดันไอสูงมากเกินไป ซึ่งเกิดเนื่องมาจาก การเกิดปฏิกิริยากันระหว่าง ธาตุ In กับธาตุ Se ในกรณีที่ ใช้ธาตุบริสุทธิ์เป็นสารตั้งต้นและยังลดรอยแยกขนาดเล็กและรอยแยกขนาดใหญ่ได้ด้วย
3. อุณหภูมิที่ใช้หลอมสารจะต้องสูงกว่าจุดหลอมเหลวของสารตั้งต้นประมาณ 100°C

และใช้เวลาในการหลอมอย่างน้อย 24 ชั่วโมง ระหว่างนั้นควรคนหลอมสาร ทุกระยะเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อให้ได้สารเนื้อเดียวกัน และลดช่องว่าง (voids) ใต้น้อยลง แต่ทั้งนี้จะต้องล้างหลอมใส่สาร ให้สะอาดด้วยสารละลายเคมี (chemical solution) ที่เหมาะสมและอบให้แห้งด้วยอุณหภูมิ 1000°C เพื่อลดช่องว่างที่เกิดเนื่องจากผิวของสารตัวอย่างที่สัมผัสกับหลอมเตรียมสาร ติดหลอมสารด้วย

4. ลดอุณหภูมิของเตาลงอย่างช้า ๆ ด้วยอัตราที่เหมาะสมจนต่ำกว่าอุณหภูมิที่จะก่อให้เกิดการเปลี่ยนเฟส (phase transition temperature) ต่อจากนั้น อาจจะเพิ่มอัตราการลดอุณหภูมิให้เร็วขึ้น ตัวอย่างเช่น Tomlinson [26] ลดอุณหภูมิจาก 1080°C ถึง 1000°C อย่างรวดเร็ว และจาก 1000°C จนถึง 950°C ด้วยอัตรา 2°C/hr. ในช่วงตั้งแต่ 950°C ถึง 850°C ใช้อัตรา 6°C/hr. และจาก 850°C ถึง 810°C ใช้อัตรา 2°C/hr. เพื่อลดรอยแยกขนาดเล็กที่เกิดขึ้นในเนื้อสารขณะที่สารประกอบ CuInSe_2 เปลี่ยนเฟสที่อุณหภูมิ 810°C หลังจากนั้นจึงเพิ่มอัตราการลดอุณหภูมิเป็น 10°C/hr. จนถึงอุณหภูมิ 300°C จึงยุติการลดอุณหภูมิ

3.4 การเปลี่ยนแปลงและความคุมชนิดการนำไฟฟ้า

ในความเป็นจริงแล้ว สมบัติในการนำไฟฟ้าของผลึกจะขึ้นกับความไม่สมบูรณ์ของผลึก ในศูนย์มิตที่เกิดจากสารอสุทธิ และที่เกิดเองตามธรรมชาติ (extrinsic and intrinsic point defects) ค่าอุณหภูมิที่ทำให้สารเริ่มแข็งตัวและค่าอุณหภูมิที่ใช้ในการแช่แข็ง ซึ่งเราไม่สามารถสังเกตได้ชัดเจนเลย ถึงแม้สมบัติขั้นพื้นฐานทางฟิสิกส์ของสารกึ่งตัวนำในกลุ่ม I-III-VI₂ จะมีการศึกษามาแล้วก็ตาม แต่ก็ยังไม่มีการทราบรายละเอียดเกี่ยวกับข้อบกพร่องของผลึกที่เกิดขึ้น รวมทั้งระดับพลังงานของสารอสุทธิหรือของสิ่งเจือปนใด ๆ ก็ตามที่อยู่ภายในช่องว่างแถบพลังงาน โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้ส่วนใหญ่จะเป็นชนิดพี ทั้ง ๆ ที่ไม่ได้ถูกโด๊ปด้วยสารอสุทธิใด ๆ เลย

สำหรับ CuInSe_2 ชนิดเอ็น ที่เตรียมได้จากการหลอมโดยวิธีใดแรกชั้นแล้ว ฟรีซซิง (directional freezing) ที่ไม่ได้ถูกโด๊ปด้วยสารอสุทธิจะมีค่าช่องว่างแถบพลังงานอยู่ในช่วง $0.92-1.01\text{ eV}$ [31, 36] เท่านั้นเนื่องจากตามปรกติแล้วมักเป็นพวกสารที่มีการชดเชยอย่างมาก (highly compensated) คือเป็นทั้งที่มีความหนาแน่นของผู้ให้สูง (high donor concentration) ที่เกิดเนื่องมาจากข้อบกพร่องผลึกที่เกิดเองตามธรรมชาติมีความหนาแน่นสูง (high intrinsic defect concentrations) ที่มีอยู่ในผลึกโดยที่ระดับพลังงานของผู้ให้แบนตื้น (shallow

donor energy levels) ที่จะเป็นตัวแสดงชนิดการนำไฟฟ้าของ CuInSe_2 นี้เกิดจากอะตอมของ In เข้าไปแทนที่ Cu (In_{Cu} antisite defects) ซึ่งข้อบกพร่องผลึกชนิดนี้จะเกิดในเฟสของ โครงสร้างแบบซาลโคไพไรต์ (chalcopyrite phase) เท่านั้น เป็นต้น

ส่วนใหญ่สภาพนำไฟฟ้าของสารประกอบกลุ่ม I-III-VI₂ ที่มีค่าช่องว่างแถบพลังงาน น้อยกว่า 1.5 eV [34] โดยเฉพาะ CuInSe_2 สามารถเปลี่ยนจากชนิดพี เป็นชนิดเอ็นได้ (หรือในทางกลับกัน) โดยการแอนนัล (anneal) ในสภาวะต่าง ๆ ตัวอย่างเช่น Parkes และผู้ร่วมงาน [32] สามารถเปลี่ยน CuInSe_2 จากชนิดเอ็นเป็นชนิดพีได้โดยการแอนนัล ในบรรยากาศของ Se ที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 15 นาที แต่ Tell และผู้ร่วมงาน [3] สามารถเปลี่ยนชนิดพีเป็นชนิดเอ็นได้โดยการแอนนัลในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 600 °C ถึง 800 °C เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง ซึ่งคาดว่าเกิดจากมี Se ขาดหายไป (selenide deficiencies) ซึ่งทำให้ค่าความหนาแน่นของพาหะเปลี่ยนจาก $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ เป็น $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนจาก 0.5 $\Omega\text{-cm}$. เป็น 0.05 $\Omega\text{-cm}$. และค่าสภาพเคลื่อนได้ เปลี่ยนจาก 10 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ เป็น 320 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ เมื่อแอนนัล n- CuInSe_2 ในบรรยากาศของ Cu ที่อุณหภูมิ 500 °C จะทำให้ได้เป็นชนิดเอ็น ที่มีค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอน เปลี่ยนจาก $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ เป็น $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจาก [32, 35]

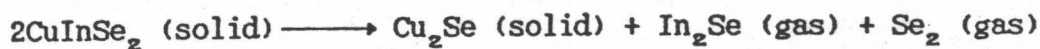
1. มีการชดเชยการขาดหายไปของอะตอมของธาตุ Cu (compensation of copper vacancies) ที่มีกพบว่าเกิดขึ้นเสมอใน CuInSe_2 ที่เตรียมขึ้นตามปกติ (as-grown) เมื่อแอนนัล n- CuInSe_2 ในบรรยากาศของ In หรือเพิ่มปริมาณธาตุ In จากสัดส่วนของธาตุตามสโตยคิโอเมตริ จะได้เป็นชนิดเอ็น ที่มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอน เปลี่ยนจาก $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ เป็น $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [22]

2. การที่อะตอมของธาตุ Cu แพร่เข้าไปใน CuInSe_2 (in-diffusion of copper atoms) เป็นภาทรกอยู่ในตำแหน่งที่ควรเป็นที่ว่างในโครงผลึก (interstitial defect) ดังนั้นจึงทำให้ค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้นด้วย

นอกจากการแอนนัล จะทำให้เกิดการเปลี่ยนชนิดของการนำไฟฟ้าแล้วยังสามารถ ทำให้เกิดเฉพาะการเปลี่ยนแปลงค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วย เช่น Shih และผู้ร่วมงาน [30] ทดลองแอนนัล p- CuInSe_2 ในสุญญากาศ (ความดันต่ำกว่า 10^{-5} torr) ที่อุณหภูมิ 250 °C เป็นเวลานาน 8 นาที เขาพบว่าค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนจาก 1 $\Omega\text{-cm}$. เป็น 15 $\Omega\text{-cm}$. นอกจากนี้การเตรียม CuInSe_2 ที่มีการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนอะตอมไปจากสโตยคิโอเมตริ เล็กน้อย (small deviations from stoichiometry) จะทำให้เกิดการเปลี่ยนชนิดของการนำไฟฟ้า และจำนวนพาหะอิสระ เช่น ถ้ามี Se มากเกินไปเล็กน้อยจะได้สารกึ่งตัวนำเป็นชนิดพี ถ้ามี In มากเกินไปเล็กน้อยจะเป็นชนิดเอ็น ถ้ามี Cu มากเกินไปเล็กน้อยจะได้ทั้ง

ชนิดเอ็นและชนิดพี [22] Datta กับผู้ร่วมงาน [33] ได้รายงานไว้สำหรับ $p\text{-CuInSe}_2$ ถ้า Cu/In มากกว่า 1 ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจะต่ำแต่ถ้า Cu/In น้อยกว่า 1 ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจะมีค่าสูงกว่ามาก

สาเหตุที่มีการเปลี่ยนแปลงได้ทั้งชนิดและสภาพนำไฟฟ้าจากการแอนเนลในสภาวะต่าง ๆ ดังกล่าว อาจเนื่องมาจาก เกิดข้อบกพร่องขึ้นภายในผลึกในขณะที่แอนเนล เนื่องจากมีอันตรกิริยาเกิดขึ้นระหว่างผิวของผลึก (crystal surface) กับสารต่าง ๆ ที่อยู่ในสภาวะไอ (vapor phase) อันตรกิริยาของข้อบกพร่องในเนื้อผลึก (bulk defects) และการแพร่ของข้อบกพร่องในเนื้อผลึก (diffusion of the bulk) ตัวอย่างเช่น ถ้าแอนเนล CuInSe_2 ในระบบปิด (closed system) ที่อุณหภูมิ 700°C ณ สภาวะสมดุล ส่วนประกอบ (component) ต่าง ๆ ที่มีการระเหย (evaporate) ออกมาจะเป็นไปตามความสัมพันธ์ [15,24]



ซึ่งปฏิกิริยานี้เอง ที่จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าโมเลกุลาริตี (molecularity) และสโตยคิโอเมตริ (stoichiometry) ของสารประกอบ CuInSe_2 อันจะเป็นสาเหตุของการเกิดข้อบกพร่องผลึกชนิดอะตอมของธาตุหายไประหว่างที่ควรมีอยู่ (vacancy defects) ข้อบกพร่องผลึกชนิด แคนไอออน แอนติไซต์ (cation antisite defects) เป็นต้น [34]

ชนิดและสภาพนำไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงได้ดังกล่าวยังไม่เป็นที่เข้าใจกันอย่างชัดเจนจากการศึกษาระดับพลังงานที่เกิดขึ้นภายในช่องว่างแถบพลังงานพบว่ามีทั้งระดับพลังงานผู้ให้ (donor energy levels) และระดับพลังงานผู้รับ (acceptor energy levels) Groenink & Jansse [34] ได้พยายามอธิบายระดับพลังงานทั้งผู้ให้และผู้รับในรูปของข้อบกพร่องที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติภายในผลึก (intrinsic defects) สำหรับกรณีที่เบี่ยงเบนไปจากค่าสโตยคิโอเมตริเล็กน้อยของสารประกอบกึ่งตัวนำ CuInSe_2 โดยนิยามพารามิเตอร์ 2 ค่าเรียกว่า นอนโมเลกุลาริตี (nonmolecularity; Δx) และนอนสโตยคิโอเมตริ (nonstoichiometry; Δy) ดังนี้คือ [15,35]

$$\Delta x = \frac{[\text{Cu}]}{[\text{In}]} - 1$$

$$\Delta y = \frac{2[\text{Se}]}{[\text{Cu}] + 3[\text{In}]} - 1$$

โดยที่ [Cu], [In] และ [Se] เป็นจำนวนอะตอมทั้งหมดของ Cu, In และ Se ในผลึกตามลำดับซึ่งพิจารณากรณีต่าง ๆ ต่อไปนี้ [35]

1. ในกรณีที่ CuInSe_2 ที่มี Cu มากเกินไปเล็กน้อย หรือมี Cu_2Se มากเกินไปเล็กน้อย จะได้ค่า $\Delta x > 0$

2. ในกรณีที่ CuInSe_2 ที่มี In มากเกินไปเล็กน้อยหรือมี In_2Se_3 มากเกินไปเล็กน้อย จะได้ค่า $\Delta x < 0$

3. ในกรณีที่ CuInSe_2 ที่มี Se ขาดหายไป จะได้ค่า $\Delta y < 0$

4. ในกรณีที่ CuInSe_2 ที่มี Se มากเกินไปเล็กน้อยจะได้ค่า $\Delta y > 0$

จากการพิจารณาเงื่อนไขต่าง ๆ เหล่านี้จะทำให้เราทราบถึงชนิดข้อบกพร่องผลึกที่เป็นไปได้ทั้งหมดในผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 สำหรับในที่นี้จะขอกล่าวถึงกรณีที่ Δx มีค่าน้อยกว่าศูนย์ ระดับพลังงานที่เกิดขึ้นภายในช่องว่างแถบพลังงาน จะเป็นชนิดใดขึ้นอยู่กับชนิดของข้อบกพร่องของผลึก รายละเอียดจะปรากฏอยู่ในตารางที่ 3.1 และ 3.2

Majority defect pair		Deviation from stoichiometry (Δy)
Acceptor	Donor	
V_{Cu}	In_{Cu}	< 0
V_{Cu}	V_{Se}	< 0
V_{Cu}	In_{I}	> 0
Se_{I}	In_{Se}	> 0
Se_{I}	In_{I}	> 0

ตารางที่ 3.1 แสดงชนิดการนำไฟฟ้าของ CuInSe_2 ที่เกิดจากชนิดของข้อบกพร่องของผลึกซึ่งเป็นกรณีที่ Δx น้อยกว่าศูนย์ [35]

Defect type		Formation energy (eV)
Vacancies	V_{Se}	2.4
	V_{Cu}	2.6
	V_{In}	2.8
Interstitials	Cu_i	4.4
	In_i	9.1
	Se_i	22.4
Antisites	In_{Cu}	1.4
	Cu_{In}	1.5
	In_{Se}	5.0
	Se_{In}	5.5
	Se_{Cu}	7.5
	Cu_{Se}	7.5

ตารางที่ 3.2 แสดงขนาดของพลังงาน ที่ทำให้เกิดข้อบกพร่องชนิดต่าง ๆ ของผลึก $CuInSe_2$ [35]

Rincon กับผู้ร่วมงาน [35] ใช้วิธีโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (photoluminescence) หาค่าระดับพลังงานผู้ให้และผู้รับอีกทั้งรวบรวมผลงานของผู้อื่นไว้ด้วยดังปรากฏในตารางที่ 3.3

Intrinsic defect	References								
	[8]	[9]	[11]	[13]	[42]	[43]	[44]	This work	
Donor	In_{Cu}	—	—	35	—	10	—	—	12
	Cu_i	—	—	55	—	—	—	—	—
	V_{Se}	70	10	130 ^a	60 - 80	—	—	7	75
Acceptor	V_{Cu}	40	—	45	40	—	—	—	38
	V_{In}	—	35	85	—	—	90	—	—
	Cu_{In}	—	—	30	—	—	40	—	—
	Se_i	—	100	—	—	—	—	98	—
	Fe_{In}	—	400	—	—	—	400	395	—

ตารางที่ 3.3 แสดงค่าของระดับพลังงานผู้ให้และผู้รับของ $CuInSe_2$ ซึ่งเกิดจากข้อบกพร่องของผลึกแบบต่าง ๆ [35]