หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

ในการวิจัยเรื่องเกี่ยวกับสารกึ่งตัวนำนั้นได้ทำกันนานแล้ว โดยมีการคิดค้นต่อเนื่องกันมาเรื่อย ๆ พร้อมกับมีการพัฒนาทางด้านทฤษฎีควบคู่กันไป จนกระทั่งถึงปัจจุบันได้สามารถนำพวกสารกึ่งตัวนำมาประยุกต์ใช้งานต่าง ๆ ได้มากมาย สารกึ่งตัวนำที่เป็นมูลฐาน และใช้ประโยชน์กันมากก็คือ ธาตุซิลิกอน (Si) ด้วยเหตุผลที่ว่าซิลิกอนเป็นสารกึ่งตัวนำที่ได้รับการพัฒนามานาน เทคโนโลยีที่เกี่ยวข้องจึงเป็นที่เข้าใจและมีการใช้งานอย่างกว้างขวางอยู่แล้วในอุตสาหกรรมอิเลคทรอนิคส์ในปัจจุบัน เช่น ทำเป็นไดโอด (diode) ทรานซิสเตอร์ (transistor) และเซลล์แสงอาทิตย์ (solar cell) เป็นต้น ถึงแม้ว่า ซิลิกอนเป็นสารกึ่งตัวนำที่ยอมรับกันในวงกว้างแล้วก็ตาม แต่ซิลิกอนก็ยังเป็นธาตุที่มีสมบัติเฉพาะตัว ซึ่งอาจจะใช้ได้ไม่ดีที่สุดกับงานบางอย่าง จึงได้มีการแสวงหาสารกึ่งตัวนำชนิดใหม่ ๆ โดยการนำธาตุตั้งแต่สองธาตุขึ้นไปมาผสมกัน ซึ่งเรียกว่า "โลหะผสมกึ่งตัวนำ (semiconductor alloy)" โดยใช้หลักของ ฮูม-โรเทอรี (Hume-Rothery) ที่ว่า (1)

$$\frac{\text{ผลรวมของจำนวนอิเลคตรอนวาเลนซ์ของทุกอะตอม}}{\text{จำนวนอะตอมในสารประกอบตระกูลนั้น}} = 4 \; \frac{\text{อิเลคตรอน}}{\text{ตำแหน่งอะตอม}}$$

เพื่อให้ได้โลหะผสมที่มีโครงสร้างพันธะเป็นแบบพันธะเฮ็งสี่ (tetrahedral bond) เหมือนซิลิกอน แต่มีสมบัติทางฟิสิกส์อื่น ๆ แตกต่างไปจากซิลิกอน ซึ่งงานวิจัยทางด้านนี้ทำให้เกิดมีสารกึ่งตัวนำชนิดใหม่ ๆ ขึ้นมากมายดังนี้

ธาตุเดี่ยวกลุ่ม IV
(เช่น Si, Ge)

กลุ่ม II-VI
(เช่น CdTe, ZnSe)

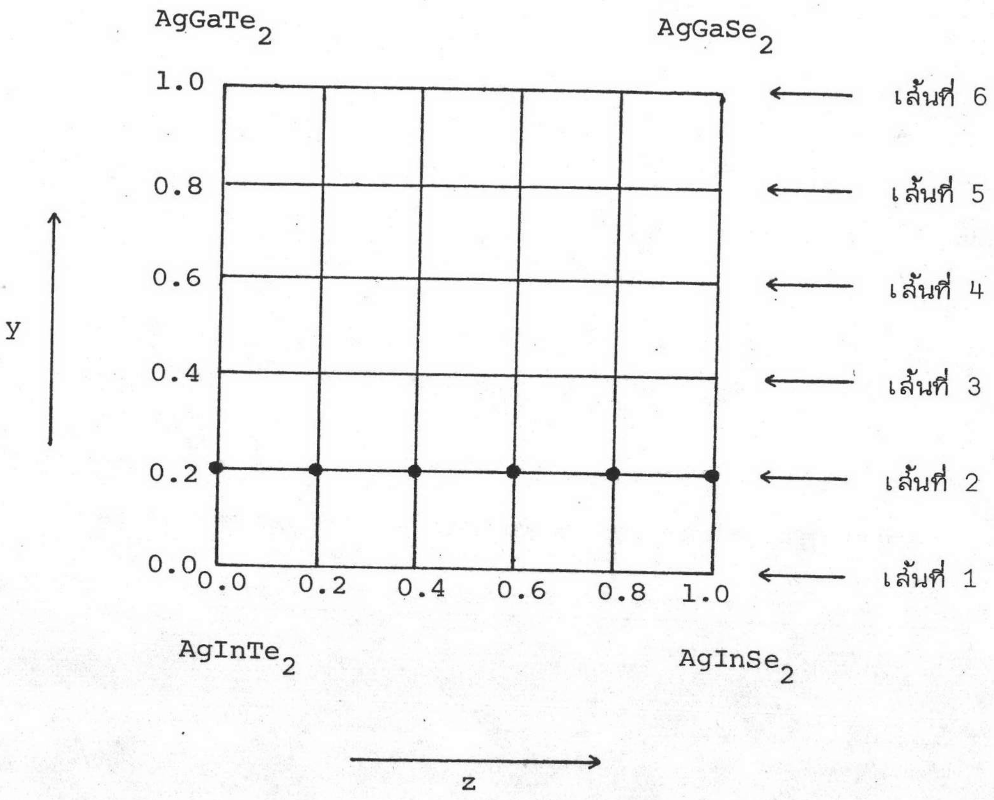
กลุ่ม I-III-VI_2
(เช่น Ag In Se_2)

กลุ่ม III-V
(เช่น InSb, GaAs)

กลุ่ม II-IV-V_2
(เช่น Zn Ge As_2)

ในปี 1950 บลูม (Blum) กับผู้ร่วมงาน โกรยูโนวา (Goryunova) และโอบูคอฟ (Obukhov) ได้รายงานเรื่องการนำธาตุ 2 ธาตุในกลุ่ม III-V มาผสมกันเช่น InSb, GaAs หรือใช้ธาตุ 2 ธาตุในกลุ่ม II-VI มาผสมกันก็ได้ เช่น CdTe, ZnSe ต่อมาปี 1954 อาห์น (Hahn) กับผู้ร่วมงาน (1953), กูดแมน (Goodman) และดักก็าล์ส (Douglas) ได้นำเอาธาตุ 3 ธาตุในกลุ่ม I-III-VI_2 มาผสมกัน หรือ กลุ่ม II-IV-V_2 มาผสมกันก็ได้ จะได้สารที่มีโครงสร้างแบบชาลโคไพไรท์ (chalcopyrite structure) ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำที่น่าสนใจในแง่ การทำเป็นโลหะผสมกึ่งตัวนำโดยการแทนที่แต่ละอะตอมในกลุ่มต่าง ๆ เป็น สัดส่วนของอะตอม (atomic fraction) ของธาตุในกลุ่มนั้น 2 ชนิด เช่น เป็นโลหะผสมกึ่งตัวนำหกองค์ผสม (hexanary semiconductor alloy) $Cu_{1-x}\ Ag_x\ In_{1-y}\ Ga_y\ Te_{2(1-z)}Se_z$ ซึ่ง จอห์น ซี วูลเลย์ (John C. Wooley) และผู้ร่วมงานได้ทำการศึกษาอยู่ จากการคาดคะเนก่อนการวิจัย และจากการศึกษาที่ผ่านมาโลหะผสมกึ่งตัวนำพวกนี้มีแนวโน้มที่จะสามารถพัฒนาเป็นรูปแบบเซลล์แสงอาทิตย์ หรืออุปกรณ์กึ่งตัวนำชนิดอื่น ๆ ได้ แต่ต้องมีการค้นหาสมบัติทางฟิสิกส์ของโลหะผสมกึ่งตัวนำเหล่านี้เสียก่อน เพื่อใช้เป็นแนวทางในการพัฒนาเป็นรูปแบบเซลล์แสงอาทิตย์ หรืออุปกรณ์กึ่งตัวนำชนิดอื่น ๆ ต่อไปในอนาคต

สำหรับการศึกษาวิจัยครั้งนี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาวิจัยร่วมกันของโลหะผสมกึ่งตัวนำห้าองค์ผสม (pentenary semiconductor alloy) คือ $Ag\ In_{1-y}\ Ga_y\ Te_{2(1-z)}Se_{2z}$ โดยแบ่งการศึกษาวิจัยเป็น 6 เส้น ตามรูป 1.1



รูป 1.1 แผนภาพแสดงสัดส่วนขององค์ประกอบสำหรับสาร $AgIn_{(1-y)}Ga_{y}Te_{2(1-z)}Se_{2z}$ ดังเช่น เส้นที่ 2 สูตร ของโลหะผสมกึ่งตัวนำตามตำแหน่งแสดงด้วยจุดทั้ง 6 จากซ้ายไปขวา คือ $AgIn_{0.8}Ga_{0.2}Te_{2}$, $AgIn_{0.8}Ga_{0.2}Te_{1.6}Se_{0.4}$, $AgIn_{0.8}Ga_{0.2}Te_{1.2}Se_{0.8}$, $AgIn_{0.8}Ga_{0.2}Te_{0.8}Se_{1.2}$, $AgIn_{0.8}Ga_{0.2}Te_{0.4}Se_{1.6}$ และ $AgIn_{0.8}Ga_{0.2}Se_{2}$ ตามลำดับ

โดยเส้นที่ 5 และ 6 ธรรมศักดิ์ และ ธงชัย ได้ทำการศึกษาวิจัยไว้แล้ว (2, 3) โดยมุ่งทำการศึกษาวิจัยในด้านเทคนิคการเตรียม ตลอดจนศึกษาค่าคงที่โครงผลึก (lattice constants) และช่องว่างแถบพลังงานของสาร แต่สำหรับการศึกษาวิจัยครั้งนี้ ทำการศึกษาเส้นที่ 2 ซึ่งเป็นโลหะผสมกึ่งตัวนำห้าองค์ผสม $AgIn_{0.8}Ga_{0.2}Te_{2(1-z)}Se_{2z}$ หรือ $AgIn_{1-y}Ga_{y}Te_{2(1-z)}Se_{2z}$ เมื่อ $y = 0.2$ โดยมุ่งทำการศึกษาและเรียนรู้เทคนิควิธีการเตรียมโลหะผสมกึ่งตัวนำพวกเหล่านี้ ศึกษาการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่โครงผลึกเมื่อส่วนผสมของโลหะผสมกึ่งตัวนำเปลี่ยนแปลงไป ศึกษาการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่โครงผลึก

เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไปในช่วงอุณหภูมิ 27.0 $^{\circ}C$ ถึง 560 $^{\circ}C$ ตลอดจนทำการศึกษาโครงสร้างผลึกเดี่ยว (single crystal) ที่สามารถเลือกหาได้จากโลหะผสมกึ่งตัวนำที่เตรียมขึ้น ส่วนขบวนการศึกษาวิจัยสามารถแบ่งเป็นขั้นตอนต่าง ๆ ได้ดังนี้

1. ทำการศึกษาวิธีการเตรียมโลหะผสมกึ่งตัวนำ แล้วเริ่มทำการเตรียมโลหะผสมกึ่งตัวนำ $AgIn_{0.8}Ga_{0.2}Te_{2(1-z)}Se_{2z}$ ให้มีสัดส่วนของอะตอม z เป็นค่าต่าง ๆ ดังนี้ คือ 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1.0 ซึ่งจะได้สารที่เตรียมทั้งหมด 6 สาร คือ $AgIn_{0.8}Ga_{0.2}Te_2$, $AgIn_{0.8}Ga_{0.2}Te_{1.6}Se_{0.4}$, $AgIn_{0.8}Ga_{0.2}Te_{1.2}Se_{0.8}$, $AgIn_{0.8}Ga_{0.2}Te_{0.8}Se_{1.2}$, $AgIn_{0.8}Ga_{0.2}Te_{0.4}Se_{1.6}$, $AgIn_{0.8}Ga_{0.2}Se_2$ ตามลำดับ การเตรียมสารแต่ละสาร จะเตรียมเพียง 1 กรัม โดยการใช้น้ำหนักอะตอม (atomic weight) มาเทียบบัญญัติไตรยางค์ ก็สามารถคำนวณหาน้ำหนักของธาตุต่าง ๆ ในสารแต่ละสารได้ตามต้องการ เพื่อนำไปชั่งและบรรจุในหลอดแก้วควอทซ์ที่ผ่านการทำความสะอาดเรียบร้อยแล้ว ดูดอากาศภายในหลอดแก้วควอทซ์ออกจนเป็นสุญญากาศที่ 10^{-4} ทอร์ แล้วปิดปากหลอด นำหลอดแก้วควอทซ์ที่บรรจุธาตุต่าง ๆ เรียบร้อยแล้วเหล่านี้ไปหลอมที่อุณหภูมิ 1100 $^{\circ}C$ เพื่อให้ธาตุต่าง ๆ หลอมรวมตัวกัน แล้วลดอุณหภูมิลง

2. ทำการตรวจสอบสภาพของผลึกทั้ง 6 สารที่เตรียมได้ เพื่อให้ได้สารที่อยู่ในสภาวะสมดุล โดยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผลึกผงด้วยกล้องกิเนียร์-เฮกก์ (Guinier-Hägg camera) และเครื่องดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (Diffractrometer) นำข้อมูลตำแหน่งเส้นการเลี้ยวเบนที่วัดได้บนฟิล์ม หรือกราฟไปคำนวณหาค่าคงที่โครงผลึก และปรับค่าคงที่โครงผลึกอย่างละเอียดโดยวิธีกำลังสองน้อยที่สุด (least-squares method)

3. นำโลหะผสมกึ่งตัวนำที่เตรียมได้แต่ละสาร มาศึกษาการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่โครงผลึกกับอุณหภูมิในช่วง 27.0 $^{\circ}C$ ถึง 560 $^{\circ}C$ โดยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผลึกผงด้วยกล้องเดอบาย-เชอร์เรอร์ แบบอุณหภูมิสูง รุ่น UNICAM S.70 (High-Temperature Debye-Scherrer UNICAM S.70)

4. จากโลหะผสมกึ่งตัวนำทั้ง 6 สารที่เตรียมไว้ นำมาเลือกหาผลึกเดี่ยวทดสอบโดยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ โดยใช้กล้องไวซ์เซ็นเบอร์ก (Weissenberg camera) ตลอดการทดลองตรวจสอบจนกว่าจะได้ผลึกเดี่ยว ผลึกเดี่ยวที่เลือกได้เป็นสาร

$AgIn_{0.8}Ga_{0.2}Te_{1.6}Se_{0.4}$ ได้นำไปศึกษาโครงสร้างผลึกโดยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ในตอนแรกทำการหาข้อมูลของผลึกเดี่ยว จากการถ่ายภาพโดยวิธีออสซิลเลชัน, โรเตชัน, ไวซ์เซ็นเบอร์ก และพรีเซสชัน (oscillation, rotation, Weissenberg and precession method) จากภาพถ่ายโดยวิธีการเหล่านี้ ทำให้ทราบค่าคงที่โครงผลึก ระบบและหมู่สมมาตรสามมิติ (space group) ของผลึก ส่วนการหาโครงสร้างของผลึกนั้นต้องวัดความเข้มของจุดสะท้อนของรังสีเอ็กซ์ที่ปรากฏบนฟิล์ม ภาพถ่ายไวซ์เซ็นเบอร์ก เทียบกับความเข้มมาตรฐาน (standard intensity scale) ที่สร้างขึ้น แล้วนำข้อมูลที่ได้ไปศึกษาโครงสร้าง คำนวณโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์