



วิธีการทดลองและผลการทดลอง

ผลึกกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$ ที่เตรียมขึ้นเพื่อใช้ในการวิจัยครั้งนี้เตรียมแบบไดเรกซัลล์ ฟริซซิง โดยเลือกใช้วิธีของบริตจ์แมน-สโตคบาร์เกอร์ ผลึกกึ่งตัวนำที่เตรียมขึ้นนี้เตรียมจากสัดส่วนสตอยคิโอเมตริกและได้ไปด้วย Cu, In, Se, Ge และ $GaAs$ นำผลึกกึ่งตัวนำที่เตรียมได้ไปตรวจสอบรูปร่างที่พื้นผิวเปิด (free surface) แล้วนำไปตรวจสอบชนิดการนำไฟฟ้า พร้อมทั้งศึกษาการเปลี่ยนแปลงของสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วยขบวนการความร้อน รวมทั้งวัดค่าพลังงานไอออนไนซ์ของระดับสิ่งเจือปนชนิดอินทรินสิค ในขั้นสุดท้ายเป็นการประดิษฐ์และศึกษาสมบัติของรอยต่อพี-เอ็น โสโมเจ็คชันผลึกกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$

6.1 การเตรียมผลึก

ผลึกกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$ ที่เตรียมขึ้นนี้เตรียมจากสัดส่วนสตอยคิโอเมตริก การเพิ่มและลดธาตุที่เป็นส่วนประกอบคือ Cu, In และ Se กับการได้ไปด้วยธาตุ Ge และ สารประกอบ $GaAs$ จุดประสงค์ของการปรับสัดส่วนและการเติมสิ่งเจือปนนี้เพื่อให้ได้ผลึกสารกึ่งตัวนำที่มีสภาพนำไฟฟ้าและชนิดการนำไฟฟ้าต่าง ๆ กัน จากข้อสรุปของ Groenink & Janse ดังในบทที่ 3 ถ้ามีการเติมธาตุที่เป็นแคดไอออนจากสัดส่วนอะตอมปกติ จะทำให้เกิดข้อบกพร่องชนิดแคดไอออนอินเตอร์สติเชียล ข้อบกพร่องชนิดนี้สมมติคล้ายสิ่งเจือปนผู้ให้ผลึกสารที่ได้ควรเป็นชนิดเอ็น ในทำนองเดียวกันการเติมธาตุที่เป็นแอนไอออนควรจะได้ผลึกสารเป็นชนิดพี ในทางตรงข้ามการลดปริมาณธาตุที่เป็นแคดไอออนจากสัดส่วนอะตอมปกติ ข้อบกพร่องที่เกิดขึ้นจะเป็นแคดไอออนวาแคนซี วาแคนซีแบบนี้จะมีสมบัติเป็นผู้รับทำให้ได้ผลึกสารเป็นชนิดพี ในทำนองเดียวกันการลดปริมาณธาตุที่เป็นแอนไอออนผลึกสารที่ได้ควรจะเป็นชนิดเอ็น ส่วนการเติม Ge ซึ่งเป็นธาตุกลุ่ม IV ลงไป ธาตุกลุ่มนี้ควรจะไปแทนที่ตำแหน่งของธาตุกลุ่ม III และมีอิเล็กตรอนเกินอยู่ 1 ตัว ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นสิ่งเจือปนผู้ให้ผลึกสารที่ได้ควรเป็นชนิดเอ็น การเติม $GaAs$ ซึ่งมีธาตุกลุ่ม III และกลุ่ม V ลงไป ธาตุกลุ่ม V ควรจะไปแทนที่ตำแหน่งของธาตุกลุ่ม VI ซึ่งจะขาดอิเล็กตรอนไป 1 ตัว ผลึกสารที่ได้ควรจะเป็นชนิดพี

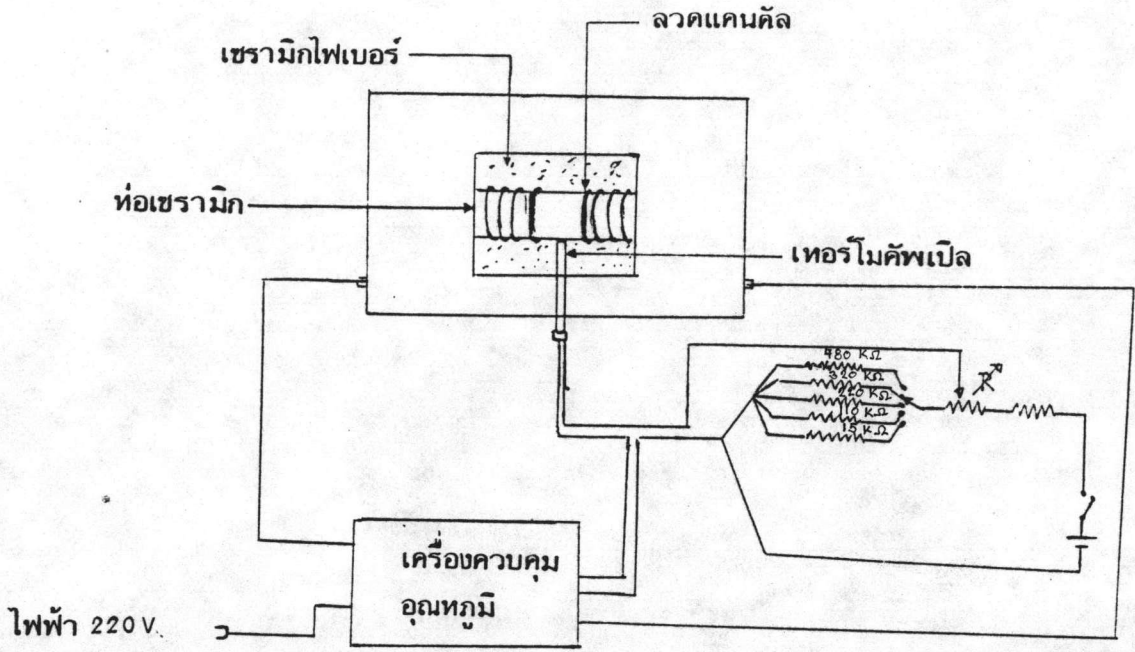
6.1.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมผลึก

6.1.1.1 เตาหลอมสาร

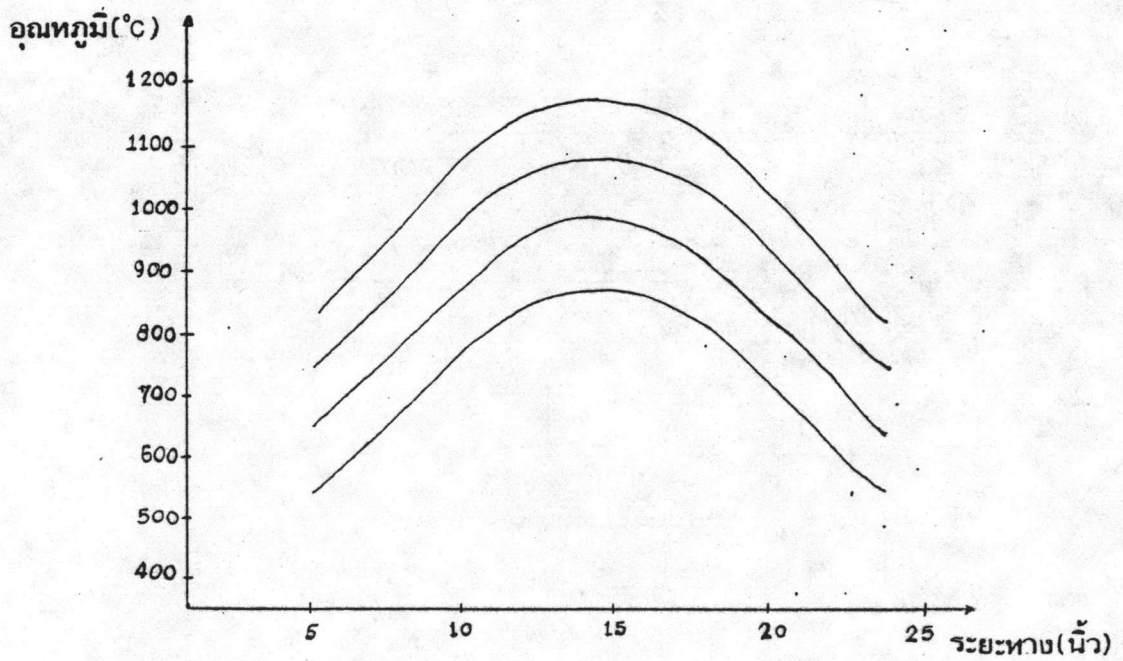
เตาที่ใช้ในการเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 เป็นเตาโซนเดี่ยวชนิดท่อ (single zone tube furnace) ซึ่งสร้างขึ้นเองที่ภาควิชาฟิสิกส์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย [23] ประกอบด้วยท่อเซรามิกขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง $2\frac{3}{4}$ นิ้ว ยาว $29\frac{3}{4}$ นิ้ว พื้นด้านนอกของท่อด้วยลวดความร้อนแคนดัล (Kantal wire) ท่อเซรามิกบรรจุอยู่ในกล่องอลูมิเนียมขนาด $12 \times 12 \times 29\frac{3}{4}$ (นิ้ว)³ โดยมีเซรามิกไฟเบอร์ (ceramic fiber) เป็นฉนวนความร้อนบรรจุในช่องว่างระหว่างท่อกับผนังกล่องอลูมิเนียม ด้านหัวและด้านท้ายของกล่องอลูมิเนียมใช้แผ่นแอสเบสตอส (Asbestos) ที่เจาะรูตรงกลางขนาดให้พอดีสำหรับตรึงปลายท่อเซรามิก

6.1.1.2 ระบบควบคุมและตั้งอุณหภูมิของเตา

เตาหลอมนี้ใช้กับระบบไฟ 220 V แต่เนื่องจากลวดความร้อนแคนดัลมีความต้านทานต่ำ เพื่อป้องกันไม่ให้กระแสไฟฟ้าที่ผ่านลวดมากจนลวดขาด เราจึงอาศัยแวริแอด (variac) เพื่อเปลี่ยนความต่างศักย์ที่ตกคร่อมลวดในเตาได้ตามความต้องการ เครื่องควบคุมอุณหภูมิจะจ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับขดลวดเพื่อให้ความร้อนอุณหภูมิภายในเตาให้คงที่ตามที่ได้อ่านค่าอุณหภูมิของเตาผ่านทางเทอร์โมคัปเปิลชนิด แพลทตินัม-แพลทตินัม 10% โรเดียม (Platinum-Platinum 10% Rhodium) ที่ต่อเข้ากับเครื่องควบคุมอุณหภูมิโดยสอดเทอร์โมคัปเปิลเข้าไปด้านข้างเตาตรงกึ่งกลางแล้วต่อวงจรไฟฟ้ากึ่งกลศาสตร์เข้ากับเครื่องควบคุมอุณหภูมิ เพื่อเพิ่มหรือลดอุณหภูมิให้แก่เตาโดยอัตโนมัติดังรูปที่ 6.1 การเปลี่ยนค่าความต้านทาน R ด้วยการขยับเคลื่อนของมอเตอร์รอบขา วงจรไฟฟ้าจะป้อนความต่างศักย์ให้กับเทอร์โมคัปเปิลชนิดแพลทตินัม-แพลทตินัม 10% โรเดียม อย่างช้า ๆ เครื่องควบคุมอุณหภูมิจะปล่อยกระแสเพื่อรักษาอุณหภูมิให้คงที่ตามค่าที่อ่านได้จากความต่างศักย์ที่เทอร์โมคัปเปิลจะเป็นผลทำให้อุณหภูมิของเตาลดลงประมาณ 35°C ต่อวัน



รูปที่ 6.1 เตาหลอมโซเดียมเตาพร้อมทั้ง เครื่องควบคุมอุณหภูมิและวงจรไฟฟ้ากึ่งกลศาสตร์ เพื่อควบคุมอัตราการเพิ่มและลดอุณหภูมิ



รูปที่ 6.2 แสดง โปรไฟล์ของอุณหภูมิภายในเตา โดยตั้งอุณหภูมิกลางเตาให้เป็น 1200 °C, 1100 °C, 1000 °C, 900 °C ตามลำดับ

6.1.2 การเตรียมหลอดแก้วควอทซ์เพื่อบรรจุสาร

นำหลอดแก้วควอทซ์ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางด้านในประมาณ 10 mm ความยาวประมาณ 20 mm มาทำความสะอาดโดยล้างด้วยอะซิโตน (acetone) และเมทานอล (methanol) ตามลำดับ ต่อจากนั้นจึงล้างด้วยน้ำกลั่นหลายๆ ครั้งจนแน่ใจว่าสะอาดพอ นำเข้าตู้อบเพื่อให้แห้ง แล้วจึงนำไปปิดผนึกปลายหลอดด้านหนึ่งด้วยเครื่อง เชื่อมแก๊ส ออกซิเจน-อะเซทิลีนให้เป็นรูปกรวยประมาณ 30 องศา จากนั้นทำคอคอดให้ห่างจากปลายปิดประมาณ 10 cm เพื่อให้ง่ายต่อการหลอมปิด (seal) เนื้อแก้วควอทซ์ตรงบริเวณคอคอดควรจะหนาพอสมควรเพื่อหลีกเลี่ยงการร้าวของหลอดในขณะที่หลอมปิด และยังทำให้หลอดมีความแข็งแรงทนต่อความดันไอของ Se ในขณะที่หลอมสารตัวอย่าง

หลอดแก้วควอทซ์ที่หลอมปิดปลายและทำคอคอดแล้วนั้นต้องนำมาทำความสะอาดอีกครั้งหนึ่ง เพื่อขจัดสิ่งเจือปนเบื้องต้นที่อาจจะเกิดขึ้นในสารกึ่งตัวนำที่เตรียมได้ นอกจากนี้แล้วถ้าหลอดแก้วควอทซ์ไม่สะอาดพอ สารกึ่งตัวนำที่เตรียมได้จะเกาะติดกับผนังหลอดซึ่งจะทำให้หลอดแก้วควอทซ์แตกได้ในขณะที่สารตัวอย่างเย็นตัวลง การทำความสะอาดหลอดแก้วควอทซ์มีหลายวิธี เราเลือกใช้วิธีตามขั้นตอน ดังต่อไปนี้

1. ล้างหลอดแก้วควอทซ์ด้วยน้ำกลั่นเพื่อขจัดฝุ่นละออง สิ่งสกปรกออกให้หมด
2. ใส่อะซิโตนลงไปจนเต็มหลอดแล้วแช่ทิ้งไว้ประมาณ 5 นาที รินออกเล็กน้อย เขย่าหลอดสักครู่จึงค่อยๆรินเอาอะซิโตนออกอีกเล็กน้อย แล้วเติมเมทานอลเข้าไปแทนที่จนมีปริมาตรเท่าเดิม เขย่าหลอดแล้วรินเอาอะซิโตนที่เจือจางออกเล็กน้อย แล้วเติมเมทานอลเข้าไปแทนที่ซ้ำแบบเดิมประมาณ 10 ครั้ง จะทำให้อะซิโตนเจือจางลงเรื่อยๆแล้วจึงรินทิ้ง
3. เติม อะควา-รีเจีย (Aqua-Regia , $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ ด้วยอัตราส่วน 3:1 โดยปริมาตร) เจือจางเข้าไปจนเต็มหลอดทิ้งไว้ประมาณ 1 วัน หรือ เติมอะควา-รีเจียเข้มข้นเข้าไปจนเต็มหลอดทิ้งไว้ประมาณ 10 นาที รินออกเล็กน้อยแล้วเขย่าหลอดสักครู่ รินออกเล็กน้อย เติมน้ำกลั่นเข้าไปแทนที่จนมีปริมาตรเท่าเดิม ทำซ้ำแบบเดิมประมาณ 10 ครั้ง จึงรินทิ้ง
4. เติมสารละลายกรดเจือจางของ $\text{HF}+\text{HNO}_3$ (อัตราส่วน 1:1 โดยปริมาตร) ลงไปจนเต็มหลอดทิ้งไว้ประมาณ 5 นาทีทำในลักษณะคล้ายข้อ 2 และ ข้อ 3 แต่ใช้น้ำดีไอออไนซ์ (deionized water) ล้าง จนแน่ใจว่าไม่มีกรดหลงเหลืออยู่
5. เป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน หรือ นำไปอบให้แห้งด้วยเตาอบอุณหภูมิประมาณ 70°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

6. หุ้มหลอดแก้วควอทซ์ด้วยฟอยล์ (foil) เพื่อป้องกันฝุ่นละอองก่อนที่จะบรรจุธาตุลงไป

ข้อควรระวัง ในการล้างหลอด คือ สารเคมีที่ใช้ล้างนี้เป็นอันตรายผู้ใช้ต้องสวมถุงมือ สวมหน้ากากป้องกันไอพิษ และอากาศควรถ่ายเทได้สะดวกสถานที่ที่เหมาะสมในการล้างหลอด คือ ในตู้ดูดควัน (fume hood)

6.1.3 การชั่งและบรรจุธาตุลงในหลอดแก้วควอทซ์

นำธาตุ Cu , In , Se , Ge และ GaAs ที่มีความบริสุทธิ์สูงมาชั่งให้ได้น้ำหนักตามที่ได้อ่านค่าไว้ด้วยเครื่องชั่งไฟฟ้าที่อ่านค่าได้ละเอียดถึงทศนิยม 4 ตำแหน่งของกรัม ควรบรรจุซีลีเนียมลงในหลอดก่อนแล้วจึงตามด้วยอินเดียมและทองแดง ตามลำดับเพื่อให้อินเดียมและซีลีเนียมอยู่ห่างจากคอขวด เพราะซีลีเนียมมีจุดเดือดต่ำจะระเหยได้ง่ายเมื่อได้รับความร้อนขณะหลอมปิดคอขวดด้วยไฟจากเครื่องเชื่อมแก๊สออกซิเจน-อะเซติลีน รายละเอียดและสมบัติของธาตุที่จัดหามาเพื่อเตรียมผลึกสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 จำนวน 15 กรัม ตามสโตยคิโอเมตตรี และ ปริมาตรธาตุ Cu , In , Se , Ge และ GaAs ที่ใช้ได้ แสดงในตารางที่ 6.1 และ 6.2 ตามลำดับ

ธาตุ	ความบริสุทธิ์ (%)	น้ำหนักอะตอม	น้ำหนักธาตุ (g)	จุดหลอมเหลว (°C)	จุดเดือด (°C)	ลักษณะของธาตุ
Cu	99.9999	63.546	7.0440	1083	2567	เป็นก้อนโลหะแข็ง เหนียว เป็นมันวาว
In	99.9999	114.82	2.8345	156.4	2050	เป็นก้อนโลหะอ่อน เหนียวสีบรอนซ์
Se	99.9999	78.96	5.1215	217	688	เป็นก้อนเล็กๆ เพราะสีน้ำตาลดำ

ตารางที่ 6.1 แสดงน้ำหนักของธาตุต่าง ๆ ที่คำนวณได้ และพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับการหลอมสาร CuInSe_2

ธาตุ	น้ำหนักอะตอม	น้ำหนักธาตุ(g)	จุดหลอมเหลว (°C)
Cu	63.546	0.0006	1083
In	114.82	0.0010	156.4
Se	78.96	0.0014	217
Ge	75.52	0.0031	937.4
GaAs	144.642	0.0062	1513

ตารางที่ 6.2 แสดงน้ำหนักของธาตุต่าง ๆ ที่ใช้ได้

6.1.3.1 การหลอมปิดแก้วควอทซ์

นำหลอดแก้วควอทซ์ที่บรรจุธาตุเรียบร้อยแล้ว ทาด้านนอกของปากหลอดด้วยกรีสที่
ใช้กับระบบสุญญากาศ (vacuum grease) แล้วเสียบเข้ากับท่อของเครื่องโรตารี-
ดิฟฟิวชันปั๊ม (rotary-diffusion pump) เพื่อดูดอากาศภายในหลอดออกให้มากที่สุด
เพื่อป้องกันไม่ให้ธาตุแต่ละตัวหรือสารที่เตรียมได้ทำปฏิกิริยากับอากาศภายในหลอดขณะที่กำลัง
หลอมที่อุณหภูมิสูง เครื่องปั๊มสามารถทำให้ความดันภายในหลอดต่ำลงถึง 3×10^{-8} ทอร์
(1 ทอร์ เท่ากับ 1 mm ของปรอท) ซึ่งอ่านค่าความดันได้จากไอออไนเซชันเกจ
(ionization gauge) เมื่อได้ความดันตามขนาดที่ต้องการแล้วควรถึงไว้อย่างน้อย 1
ชั่วโมง เพื่อให้แก๊ส (gas) ที่ถูกดูดซับ (absorbed) ไว้ที่ผิวของธาตุถูกดูดให้เหลือ
น้อยที่สุด แล้วจึงหลอมปิดคอคอดโดยใช้ไฟจากเครื่องเชื่อมแก๊สออกซิเจน-อะเซทิลีน ลนรอบๆ
คอคอดให้เนื้อแก้วควอทซ์ละลายอย่างช้าๆจนติดเป็นเนื้อเดียวกัน ต้องระมัดระวังไม่ให้หลอด
ร้าว หลอดแก้วควอทซ์ที่บรรจุธาตุเรียบร้อยแล้วนี้อาจแตกร้าวได้ง่ายขณะที่กำลังหลอมอยู่ในเตา
ที่อุณหภูมิสูง หรือ ในขณะที่ลดอุณหภูมิ ดังนั้นเพื่อป้องกันไม่ให้อากาศภายนอกเข้าไปทำปฏิกิริยา
กับสารที่เตรียมได้ในหลอดขณะที่แตกร้าว จึงนำหลอดนี้ไปบรรจุในหลอดแก้วควอทซ์ที่ใหญ่กว่า
ซึ่งได้ล้างให้สะอาดตามวิธีดังกล่าวข้างต้น และ หลอมปิดปลายด้านหนึ่งเรียบร้อยแล้ว จากนั้น
นำไปทำคอคอดแล้วดูดอากาศออกด้วยเครื่องโรตารี-ดิฟฟิวชันปั๊ม จนความดันภายในหลอดต่ำ
ลงถึง 5×10^{-8} ทอร์ จึงหลอมปิดคอคอดซึ่งจะได้หลอดแก้วควอทซ์สองชั้น โดยหลอดชั้นในมี
ธาตุบรรจุอยู่พร้อมที่จะนำไปใส่เตาหลอมเพื่อเตรียมผลิตภัณฑ์นำ CuInSe_2 ต่อไป

6.1.4 การเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ด้วยวิธีของบริดจ์แมน-สโตคบาร์เกอร์

นำหลอดแก้วควอทซ์สองชั้นที่บรรจุสารไว้ภายในเรียบร้อยแล้วเข้าไปวางไว้ในเตา โดยให้หลอดแก้วควอทซ์อยู่กึ่งกลางเตา อุดปลายท่อเซรามิกทั้งสองด้านด้วยอิฐทนไฟเพื่อไม่ให้ อากาศภายนอกเตาซึ่งเย็นกว่าไหลผ่านเข้าไปในเตา ค่อย ๆ เพิ่มอุณหภูมิให้เตาอย่างช้า ๆ ชั่วโมงละ 50°C จนถึงอุณหภูมิประมาณ 200°C แล้วเปลี่ยนอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 230°C ต่อวัน เป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยใช้วงจรไฟฟ้ากึ่งกลศาสตร์ควบคุมการเพิ่ม อุณหภูมิ หลังจากนั้นจึงเปลี่ยนอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 50°C ต่อชั่วโมงจนถึงอุณหภูมิ 1150°C ทั้งไว้ที่อุณหภูมิอย่างน้อย 24 ชั่วโมง ในระหว่างนี้จะใช้แท่งเซรามิกยาว ประมาณ 80 cm เชี่ยวให้หลอดแก้วควอทซ์กลิ้งไปมาเพื่อช่วยให้สารหลอมเหลวเป็นเนื้อเดียวกัน ได้ดียิ่งขึ้น อีกทั้งช่วยไม่ให้เกิดช่องว่างเล็ก ๆ (voids) ภายในเนื้อสารด้วย กระทำ เป็นระยะห่าง ๆ กัน หลังจากนั้นเลื่อนหลอดแก้วควอทซ์อย่างช้า ๆ ให้ปลายแหลมไปอยู่ที่ระยะ 8 - 10 นิ้วจากปลายเตาด้านหนึ่ง จึงเริ่มลดอุณหภูมิของเตาด้วยวงจรไฟฟ้ากึ่งกลศาสตร์ ด้วยอัตราเร็วประมาณ 35°C ต่อวัน เกรเดียนต์ของอุณหภูมิเตามีค่าประมาณ $50^\circ\text{C}/\text{นิ้ว}$ จะค่อย ๆ ผ่าน Cu, In และ Se ที่กำลังหลอมเหลวจะทำให้สารที่กำลังหลอมเหลวนั้นเย็นลง ช้า ๆ อย่างสม่ำเสมอ จนเป็นของแข็งจากปลายด้านหนึ่ง ไปสู่ปลายอีกด้านหนึ่งด้วยอัตราเร็ว ประมาณ 0.03 นิ้วต่อชั่วโมง จนถึงอุณหภูมิ 900°C เลื่อนหลอดแก้วควอทซ์ไปไว้ที่กึ่งกลาง เตา เปลี่ยนอัตราการลดอุณหภูมิเป็น $100^\circ\text{C}/\text{วัน}$ จนถึงอุณหภูมิประมาณ 600°C จึงหยุด จ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับเตา ทั้งไว้ประมาณ 1 วัน จึงนำเอาหลอดแก้วควอทซ์ออกจากเตา เพื่อนำสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 มาตัดเป็นชิ้นบาง ๆ เพื่อศึกษาสมบัติในขั้นต่อไป เวลาที่ใช้ ในการเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ครั้งหนึ่ง ๆ ประมาณ 2 สัปดาห์

ผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้มีสมบัติแข็งแต่เปราะสีเทาดำ ผิวที่สัมผัสกับ หลอดแก้วควอทซ์นั้นค่อนข้างเรียบด้าน ส่วนบริเวณผิวหน้าเปิด ซึ่งไม่สัมผัสกับผิวของหลอดจะ ไม่เรียบแต่จะเป็นชิ้น ๆ ที่เกิดจากการรบกวนกันของระนาบเล็ก ๆ ดังรูปที่ 6.3

6.1.5 การตัดผลึกด้วยเครื่องสตริงซอ (string saw)

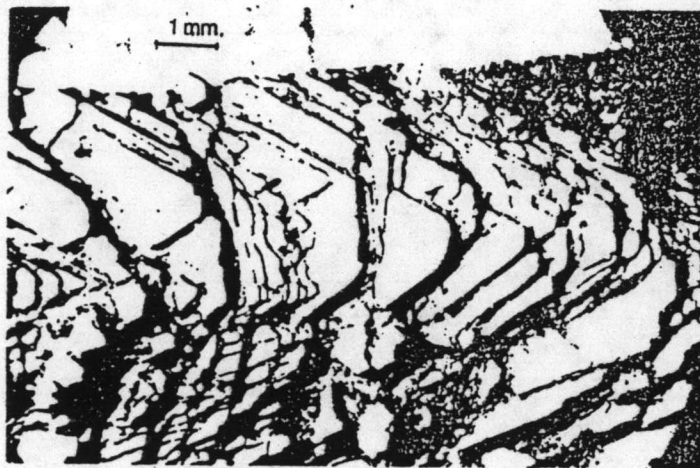
นำแท่งผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 มาวางบนแท่นไม้แล้วหยุดด้วยเทียนไขเพื่อให้แท่ง ผลึกยึดติดแน่นกับแท่นไม้ แล้วนำไปวางบนแท่นที่สามารถเลื่อนตำแหน่งสารไปในทิศทางที่ต้องการ ได้บนเครื่องสตริงซอตัดผลึกให้เป็นชิ้นบาง ๆ หนาประมาณ 1 mm โดยใช้ผงซิลิกอนคาร์ไบด์

ผสมกับน้ำมันเครื่องช่วยในการตัดผลึก ชั้นผลึกที่ตัดได้นี้จะมีเทียนไข
ซิลิกอนคาร์ไบด์ติดอยู่จะต้องล้างออกให้หมดตามขั้นตอนต่างๆ ดังนี้

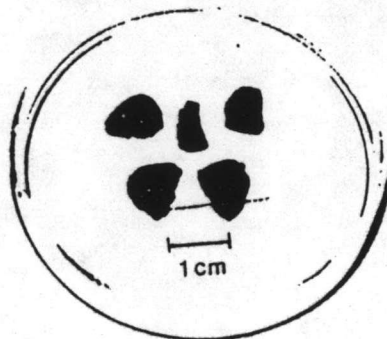
1. แช่ในทินเนอร์เดือดประมาณ 5 นาที จำนวน 2 ครั้ง
2. แช่ในอะซีโตนเดือดประมาณ 5 นาที จำนวน 2 ครั้ง
3. แช่ในเมทานอลเดือดประมาณ 5 นาที จำนวน 2 ครั้ง
4. ล้างด้วยน้ำกลั่นหลายๆ ครั้ง

ทิ้งไว้จนแห้งแล้วจึงนำผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ไปศึกษาในขั้นต่อไป

น้ำมันเครื่องและผง



รูปที่ 6.3 แสดงผิวหน้าของผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2
ที่เกิดจากการซ้อนกันของระนาบเล็กๆ

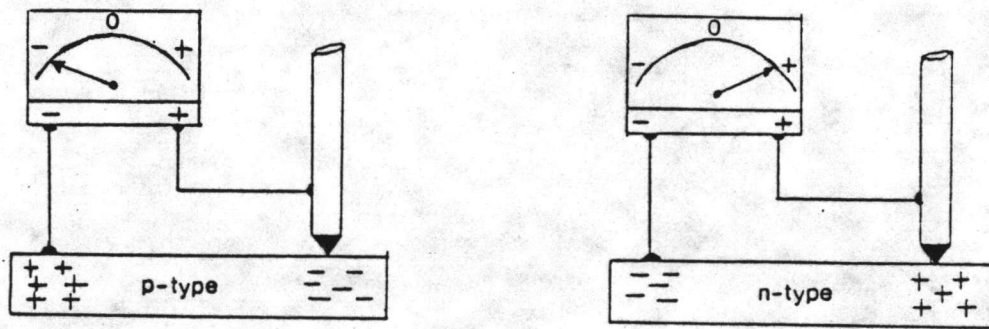


รูปที่ 6.4 แสดงชั้นผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่ตัดเป็นชั้นบางๆ

6.2 การตรวจสอบชนิดการนำไฟฟ้าและวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า

6.2.1 การตรวจสอบชนิดการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำโดยวิธีใช้ความร้อน [43] (hot probe method)

วิธีการตรวจสอบชนิดการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำโดยวิธีใช้ความร้อนนี้ เป็นวิธีที่สะดวกและรวดเร็วว่าสารกึ่งตัวนำที่เราเตรียมได้นั้นเป็นชนิดพีหรือชนิดเอ็น ขั้นตอนในการปฏิบัติคือ นำผลกึ่งตัวนำที่เป็นชิ้นผลึกหรือก้อนผลึกที่ต้องการตรวจสอบวางบนแผ่นโลหะอลูมิเนียม นำขั้วลบของ โวลต์มิเตอร์ต่อเข้ากับแผ่นโลหะ จีวรแรงบิดกริ่งลงไปในชิ้นผลึกหรือก้อนผลึกโดยไม่ให้สัมผัสกับแผ่นโลหะ โยงสายไฟจากหัวแรงเข้ากับขั้วบวกของ โวลต์มิเตอร์ ถ้าเข็มของ โวลต์มิเตอร์ชี้ไปทางบวก สารกึ่งตัวนำนั้นจะเป็นชนิดเอ็น เนื่องจากอิเล็กตรอนซึ่งเป็นพาหะข้างมาก เมื่อได้รับพลังงานความร้อนจะแพร่กระจายมายังขั้วเย็น ซึ่งเป็นขั้วลบของ โวลต์มิเตอร์ทำให้เข็มของ โวลต์มิเตอร์ชี้ไปทางบวก ถ้าสารกึ่งตัวนำเป็นชนิดพี เข็มของ โวลต์มิเตอร์จะชี้ไปทางลบ เนื่องจากโฮลซึ่งเป็นพาหะข้างมากแพร่กระจายมายังขั้วเย็น เข็มของ โวลต์มิเตอร์จะชี้ไปทางด้านลบ ดังรูปที่ 6.5



รูปที่ 6:5 แสดงการตรวจสอบชนิดการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำโดยวิธีใช้ความร้อน

6.2.2 การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีแวนเดอ เพอร์

การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 โดยใช้ขั้วสัมผัสกดลงบนชิ้นสารกึ่งตัวนำโดยตรงนั้น พบว่าไม่สามารถวัดได้เนื่องจากมีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านสารกึ่งตัวนำนั้นอย่างมาก แสดงว่าเกิดความต่างศักย์ตกคร่อมที่รอยต่อของปลายเข็มโลหะที่ใช้ทำขั้วสัมผัสกับสารกึ่งตัวนำ ดังนั้นการที่จะวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำจึงต้องทำรอยต่อแบบ

โหม้มักขึ้น โดยนำชั้นสารมาขัดด้วยกระดาษทรายละเอียดแล้วล้างด้วยเมทานอล เป่าให้แห้ง จากนั้นจึงใช้ขี้ผึ้งสกัดลงบนกาวซิลิโคนที่แข็งที่สุด วัดกระแส I_{MN} และวัดความต่างศักย์ V_{PO} ค่าต่าง ๆ รวมทั้งค่ากระแส I_{NO} และ ความต่างศักย์ V_{MP} นำข้อมูลที่ได้มาเขียนกราฟเพื่อหาค่า $R_{MN,PO}$ และ $R_{NO,MP}$ ดังรูปที่ 6.6 วัดความหนาของชั้นสาร (d) แล้วนำมาหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า ดังสมการ

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left[\frac{R_{MN,OP} + R_{NO,MP}}{2} \right] f \left(\frac{R_{MN,PO}}{R_{NO,MP}} \right) \quad (6.1)$$

พลิกสารกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$ ที่เตรียมได้ เมื่อนำมาตรวจสอบชนิดการนำไฟฟ้าพบว่าตลอดทั้งแท่งสาร เป็นชนิดพีหรือชนิดเอ็นอย่างใดอย่างหนึ่ง และ เมื่อนำมาวัดสภาพต้านทานไฟฟ้า ดังมีรายละเอียดในตารางที่ 6.3

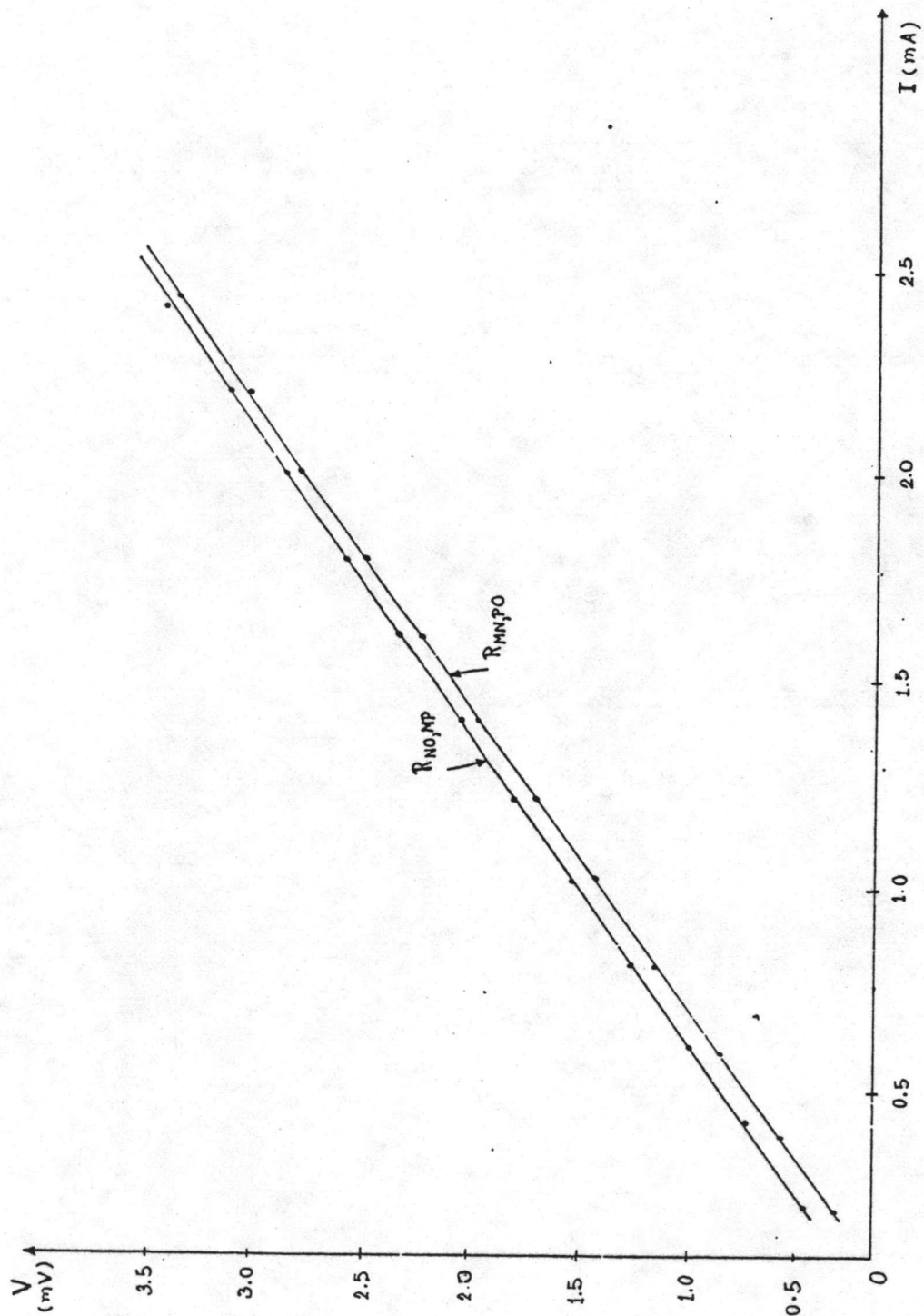
หมายเลขของสาร	ชนิดของสารกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$	สภาพต้านทานไฟฟ้า (Ω -cm)
A1	p	0.67
A2	p	0.84
A3	n	0.014
B1	n	13
B2	p	11.84
B3	p	0.8
B4	p	2.72
B5	n	0.14
B6	p	3.57
B7	p	4.0
C1	n	0.92
C2	p	2.63
C3	p	15.3

ตารางที่ 6.3 แสดงชนิดและสภาพต้านทานไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$ ที่เตรียมได้

A1,A2,A3 เตรียมจากสตอยคิโอมิเตอร์

B1;เติม Ge , B2;เติม GaAs , B3,B4;เติม Cu B5:เติม In;B6,B7 เติมSe

C1;ลด Se , C2;ลด Cu , C3;ลด In



รูปที่ 6.6 กราฟแสดงค่า $R_{Mn,PO}$ กับ $R_{Mo,MP}$
ของสารตัวอย่าง Al (ความหนา 0.06 mm)

จากการเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 นี้ พบว่า เมื่อเตรียมตามสโตยคิโอเมตริ์ จะได้ผลึกสารเป็นทั้งชนิดพีหรือชนิดเอ็น ส่วนที่เตรียมจากการเติม Cu , Se , GaAs กับการลด Cu , In จะได้ผลึกสารเป็นชนิดพี และที่เตรียมจากการเติม In , Ge กับการลด Se ได้ผลึกสารเป็นชนิดเอ็น จะเห็นได้ว่าผลึกสารที่เตรียมได้จะเป็นไปตามสมมติฐานข้างต้น ยกเว้นผลึกที่เตรียมได้จากการเติม Cu ซึ่งควรจะได้ผลึกสารเป็นชนิดเอ็นแต่กลับได้เป็นชนิดพี อาจเนื่องมาจากพลังงานที่ใช้ในการเกิดอินเตอร์สตีเชี่ยลของ Cu มากกว่าพลังงานที่ใช้ในการเกิดความไม่เป็นระเบียบของแคตไอออนชั้นแลตทิซของ Cu ใน In ดังตารางที่ 3.2 จึงทำให้เกิด Cu_i มากกว่าที่จะเกิด Cu_j ผลึกสารที่ได้จึงเป็นชนิดพี

6.3 การตรวจสอบระนาบที่เกิดบริเวณผิวหน้าเปิด

เมื่อให้รังสีเอกซ์ผ่านเข้าไปในผลึก อิเล็กตรอนของอะตอมของผลึกจะทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังกล่าวนี้ก็เป็นวิธีการที่ใช้ศึกษาข้อมูลทางโครงสร้างของผลึก แบริก (Bragg) ได้อธิบายการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในทิศทางต่าง ๆ ของผลึกว่า ผลึกประกอบด้วยชุดระนาบหลายระนาบที่ขนานกัน ซึ่งเรียกว่าระนาบของแบรกก์ เมื่อรังสีตกกระทบชุดระนาบต่าง ๆ ของผลึก ชุดระนาบเหล่านี้จะทำให้รังสีเอกซ์เกิดการเลี้ยวเบนออกมาซึ่งยังคงมีความถี่หรือความยาวคลื่นค่าเดียวกันกับรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบผลึก ในแง่ของทัศนศาสตร์เชิงเรขาคณิต การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์โดยชุดระนาบของผลึกนั้นเป็นการสะท้อนจากระนาบต่าง ๆ ที่ขนานกัน ซึ่งจะเกิดการแทรกสอดซึ่งกันและกัน ตำแหน่งมุมที่จะทำให้เกิดการแทรกสอดชนิดเสริมกันจะเป็นไปตามสมการของแบรกก์ คือ

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

- โดยที่ n คือ ลำดับ (order) ของรังสีเอกซ์ที่ถูกเลี้ยวเบน มีค่า = 0, 1, 2, 3,
- λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ใช้
- d_{hkl} คือ ระยะห่างระหว่างระนาบในชุดเดียวกัน
- θ คือ มุมที่รังสีเอกซ์ทำกับระนาบที่สะท้อน (Bragg angle)

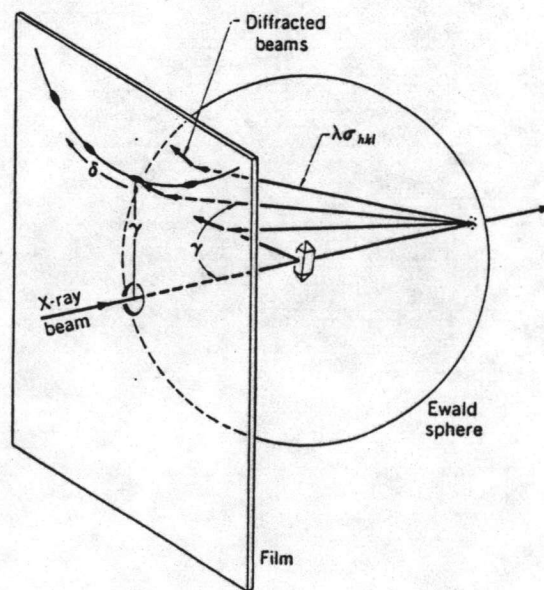
ระนาบต่าง ๆ เหล่านี้เขียนแทนได้ด้วยสัญลักษณ์ (hkl) ซึ่ง h, k และ l เป็นเลขจำนวนเต็ม เรียกว่าดัชนีมิลเลอร์ (Miller indices)

เลออี (Laue) ได้ใช้วิธีการที่รังสีเอกซ์ตกกระทบบนผลึกเดี่ยวแล้วสะท้อนออกมาจากชุดระนาบต่าง ๆ ของผลึก เมื่อนำแผ่นฟิล์มมาวางไว้ด้านหน้าหรือด้านหลังของผลึกก็จะเกิดจุดจากการสะท้อนของระนาบชุดต่าง ๆ บนฟิล์มตามสมการของแบรกก์ (รายละเอียดดูในภาคผนวก ก)

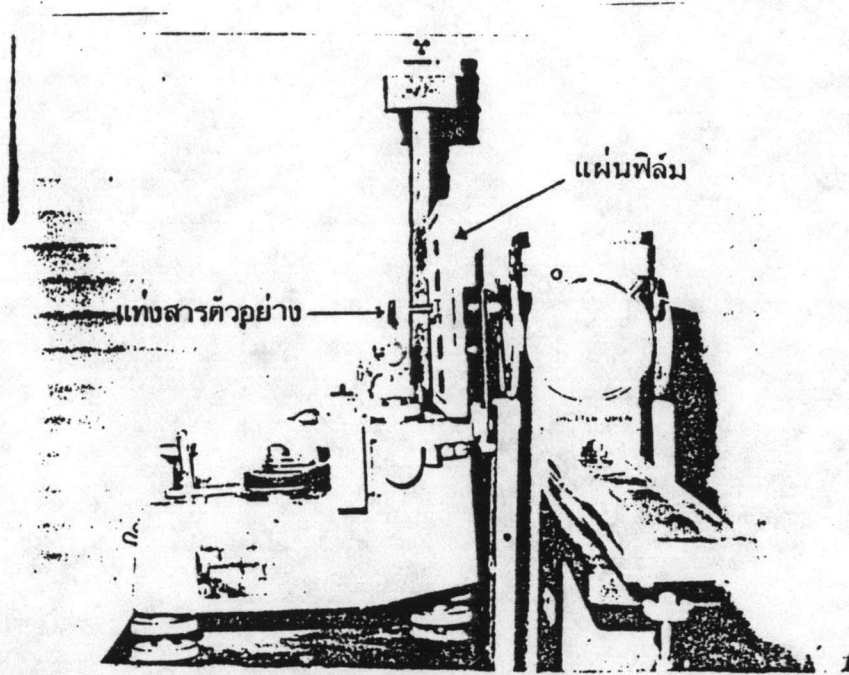
ดังนั้นเมื่อเราต้องการที่จะตรวจสอบว่าระนาบที่เกิดบริเวณผิวหน้าเปิดของผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้ เราจึงใช้วิธีของเลออี (Laue method) ถ่ายภาพการสะท้อนกลับ (back reflection Laue photograph)

6.3.1 หลักการของการถ่ายภาพสะท้อนกลับ

รังสีเอกซ์ที่ใช้ในการถ่ายภาพของการวิจัยครั้งนี้เป็นรังสีหลายความยาวคลื่น ให้รังสีเอกซ์ผ่านจุดกึ่งกลางของฟิล์มไปตกกระทบบนผลึกสารตัวอย่าง โดยแผ่นฟิล์มอยู่ห่างผลึกสาร 3 cm จัดให้ระนาบของผลึกสารขนานกับแผ่นฟิล์ม (หรือตั้งฉากกับแนวรังสีเอกซ์นั่นเอง) รายละเอียดดังรูปที่ 6.7

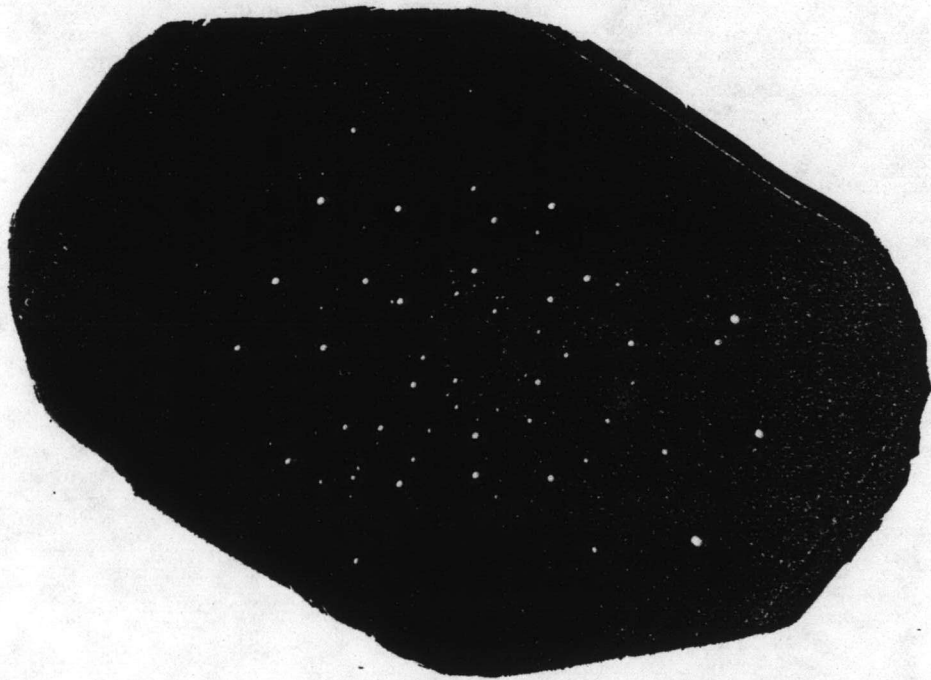


รูปที่ 6.7 แสดงหลักการของการถ่ายภาพสะท้อนกลับโดยวิธีของ เลออี [44]



รูปที่ 6.8 ภาพถ่ายแสดงการถ่ายภาพสะท้อนกลับ

ถ่ายภาพการสะท้อนกลับของรังสีเอกซ์เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง จึงนำแผ่นฟิล์มมาวิเคราะห์ผล เพื่อหาระนาบที่ขนานกับแผ่นฟิล์ม



รูปที่ 6.9 แสดงแพทเทิร์นของระนาบที่สะท้อนรังสีเอกซ์ของ CuInSe_2

6.3.2 การวิเคราะห์ผล

เนื่องจากสารประกอบ CuInSe_2 มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเทระโกนออกซาลโคไพไรท์ซึ่งสอดคล้อง (analog) กับ โครงสร้างผลึกแบบคิวบิกซิงค์เบลนด์ หรือแบบเพชร ดังนั้นแพทเทิร์นการเลี้ยวเบนของระนาบผลึกของ CuInSe_2 จึงคล้ายกับแพทเทิร์นการเลี้ยวเบนของระนาบผลึกของ Si ซึ่งโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์มีแกน c ยาวเป็น 2 เท่าของโครงสร้างผลึกแบบเพชร ทำให้ระนาบที่สอดคล้องกันของโครงสร้างทั้งสองมีดัชนีมิลเลอร์ไม่เท่ากัน โดยที่ระนาบที่สอดคล้องกันมีค่า 1 ของซาลโคไพไรท์จะเป็น 2 เท่าของเพชร

จากรูปที่ 6.9 แพทเทิร์นการเลี้ยวเบนของระนาบผลึกที่ขนานกับแผ่นฟิล์มของผลึกสาร CuInSe_2 ที่เตรียมได้คล้ายกับแพทเทิร์นการเลี้ยวเบนของระนาบ (111) ของผลึก Si (ดูในภาคผนวก ข) ดังนั้นระนาบผลึกที่เกิดบริเวณผิวหน้าเปิดของ CuInSe_2 จึงเป็นระนาบ (112) ซึ่งสอดคล้องกับพจนานุกรมไว้ [12, 45]

6.4 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วยขบวนการความร้อน

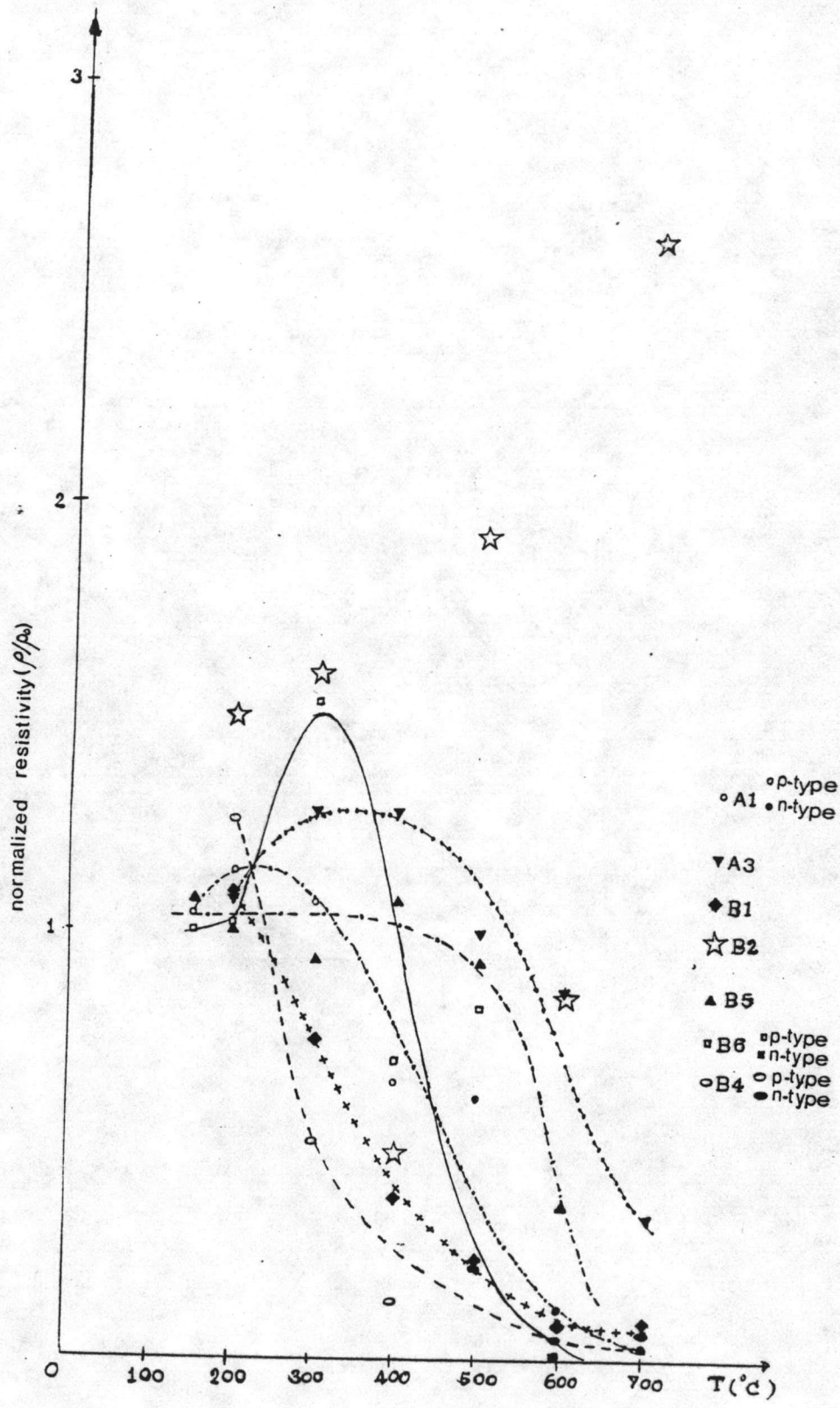
การศึกษาการเปลี่ยนแปลงสภาพต้านทานไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ด้วยขบวนการความร้อนนี้ ทำได้โดยการแอนนัลชิ้นสารที่อุณหภูมิต่าง ๆ ตั้งแต่ 150°C - 700°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ที่ไหลถ่ายเทตลอดเวลา เตาที่ใช้แอนนัลประกอบไปด้วยเตาซึ่งสามารถเลื่อนไปบนรางคู่ขนานและมีท่อแก้วควอทซ์เส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 2.5 cm ยาว 47 cm โดยหลอมปิดปลายด้านหนึ่ง สอดท่อแก้วควอทซ์เข้าไปในเตาให้ปลายด้านที่หลอมปิดอยู่ประมาณกึ่งกลางเตา ยึดปลายอีกด้านหนึ่งของท่อแก้วควอทซ์ด้วยสายรัดท่อที่ติดกับแท่นยึด ให้ท่อแก้วควอทซ์อยู่นิ่ง นำไปเชื่อมต่อเข้ากับระบบแก๊สเพื่อให้แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ไหลเข้าไปในท่อแก้วควอทซ์ได้ นำชิ้นสารใส่เข้าไปในท่อแก้วควอทซ์ทำการดูดเอาอากาศภายในท่อแก้วควอทซ์ออก (evacuate) ทางปั๊มโรตารี และบรรจุ (refill) แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์เข้าไปแทนที่ ทำการดูดเอาอากาศออกและบรรจุเข้าแทนที่ กระทำเช่นนี้ประมาณ 10 ครั้ง เพื่อให้แก๊สออกซิเจนเหลือน้อยที่สุด หลังจากนั้นจึงปล่อยให้แก๊สไฮโดรเจนไหลเข้าและปล่อยออกทั้งด้วยอัตรา 1 ฟองอากาศต่อวินาที โดยปรับให้ความดันภายในท่อแก้วควอทซ์มากกว่าความดันบรรยากาศปกติเล็กน้อย เพื่อป้องกันอากาศจากภายนอกรั่ว (leak) ตามข้อต่อ (connector) เข้าสู่ระบบ ต่อมาเลื่อนเตาให้ชิ้นสารอยู่นอกเตาแล้วจึงปล่อยกระแสไฟฟ้าให้กับเตา ตั้งอุณหภูมิที่เครื่องควบคุมอุณหภูมิเพื่อปรับให้

อุณหภูมิของเตาเพิ่มขึ้นเป็นระยะจนถึง 150°C แล้วปล่อยให้เย็นลง 1 ชั่วโมง เพื่อให้เตาอยู่ในสภาวะสมดุลเชิงความร้อน แล้วจึงเลื่อนเตาไปเพื่อให้ชิ้นสารอยู่ที่ตำแหน่งกลางเตา แอนนัลชิ้นสารเป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วเลื่อนเตาออก หยุดจ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับเตา ปล่อยให้เตาค่อย ๆ เย็นลง หลังจากนั้นนำชิ้นสารมาตรวจชนิดการนำไฟฟ้าและวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีแวนเดอร์เพาท์ (เหมือนหัวข้อ 6.2) แล้วขีดเอากาซิลเวอร์ที่ทำขั้วสัมผัสออก นำชิ้นสารไปแอนนัลที่อุณหภูมิ 200°C , 300°C , 400°C , 500°C , 600°C และ 700°C ตามลำดับ ตามขั้นตอนที่กล่าวแล้วข้างต้น

การแอนนัลทุก ๆ อุณหภูมิจะต้องนำชิ้นสารมาตรวจชนิดการนำไฟฟ้าและวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าทุกครั้ง ขณะที่แอนนัลที่อุณหภูมิ 600°C และ 700°C ปรากฏว่า ที่หลอดแก้วควอทซ์ของเตาแอนนัลมีสารสีน้ำตาลแดง เกาะติดอยู่ อาจเนื่องมาจากมีส่วนประกอบ (component) บางอย่างหลุดออกมาจากสารกึ่งตัวนำ เช่น Se_2 และ In_2Se [4] สภาพต้านทานไฟฟ้าหลังจากการแอนนัลที่อุณหภูมิต่าง ๆ แสดงไว้ในตารางที่ 6.4 และเมื่อเขียนกราฟระหว่างอุณหภูมิที่แอนนัล (T) กับค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของสารที่แอนนัลที่อุณหภูมิต่าง ๆ (ρ) หาดด้วยสภาพต้านทานไฟฟ้าของสารที่ยังไม่ผ่านการแอนนัล (ρ_0) จะได้รูปที่ 6.10

อุณหภูมิ ชิ้นสาร	ก่อนการ แอนนัล	150°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C
A1	0.67	0.69	0.76	0.71	0.43	0.41	0.08	0.03
B6	3.57	3.52	4.13	5.45	2.48	2.94	0.05	-
B2	11.84	-	17.78	18.97	5.58	22.76	10.02	31.42
B4	2.72	-	3.41	1.32	0.34	0.56	0.31	0.18
A3	0.014	-	0.015	0.018	0.018	0.014	0.012	0.005
B1	0.92	-	1.00	0.68	0.34	0.21	0.07	0.08
B5	0.14	0.15	0.14	0.13	0.15	0.13	0.05	-

ตารางที่ 6.4 แสดงสภาพต้านทานไฟฟ้าของสารตัวอย่างที่วัดได้ที่อุณหภูมิแอนนัลต่างๆ



รูปที่ 6.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่แอนนัลกับสภาพต้านทานไฟฟ้า

จากตารางและกราฟจะเห็นว่า สารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมจากสัดส่วน สโตยคิโอเมตริ และที่เพิ่มธาตุที่เป็นส่วนประกอบ สารที่เป็นชนิดที่อุณหภูมิแอนนัลต่ำกว่า 300°C สภาพต้านทานไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และเริ่มลดลงเมื่ออุณหภูมิแอนนัลสูงกว่า 400°C สภาพต้านทานไฟฟ้าจะลดลงไปประมาณ 10-100 เท่า และเปลี่ยนชนิดการนำไฟฟ้า จากชนิดพีไปเป็นชนิดเอ็น ส่วนสารที่เป็นชนิดเอ็นในช่วงอุณหภูมิแอนนัลต่ำกว่า 500°C สภาพต้านทานไฟฟ้าเกือบไม่เปลี่ยนแปลงเลย แต่ที่อุณหภูมิแอนนัลสูงกว่า 500°C สภาพต้านทานไฟฟ้าจะลดลงไปประมาณ 10 เท่า และยังคงเป็นชนิดเอ็นเหมือนเดิม

สารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมจากการได้ปด้วยธาตุ Ge เมื่อแอนนัลที่อุณหภูมิต่าง ๆ นั้น สภาพต้านทานไฟฟ้าจะลดลงไปเรื่อย ๆ จนถึงอุณหภูมิแอนนัล 600°C สภาพต้านทานไฟฟ้าจะลดลงไปประมาณ 10 เท่า ส่วนที่เตรียมจากการได้ปด้วยสารประกอบ GaAs เมื่อแอนนัลที่อุณหภูมิต่าง ๆ แล้ว สภาพต้านทานไฟฟ้าไม่เปลี่ยนแปลงให้เห็นได้ชัดเจน เนื่องจากยังอยู่ในอันดับ (order) เดียวกัน และชนิดการนำไฟฟ้ายังคงเป็นชนิดพีอยู่

6.5 ระดับพลังงาน ไอออไนซ์ของสิ่งเจือปน

การวัดระดับพลังงาน ไอออไนซ์ของสิ่งเจือปนในสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมขึ้น กระทำได้โดยการศึกษาคความหนาแน่นของพาหะที่อุณหภูมิต่าง ๆ ตั้งแต่อุณหภูมิลงไปจนถึงอุณหภูมิจนของ ไนโตรเจนเหลว จากบทที่ 4 เราทราบว่าความหนาแน่นของพาหะในสารกึ่งตัวนำที่มีการได้ปจะเปลี่ยนไปกับอุณหภูมิ โดยที่อุณหภูมิต่ำ ๆ ความหนาแน่นของพาหะอิสระจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ สำหรับช่วงอุณหภูมิมานกลางความหนาแน่นของพาหะอิสระ ได้มาจากอะตอมของสิ่งเจือปนที่ถูก ไอออไนซ์หมดจะมีค่าคงที่ ส่วนในช่วงที่อุณหภูมิมสูง ๆ พาหะอิสระส่วนใหญ่เป็นของสารกึ่งตัวนำชนิดอินทรินสิคเอง และเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ ซึ่งมีความสัมพันธ์ตามสมการที่ (4.10), (4.27), (4.28), (4.35) และ (4.39) ตามลำดับ ดังนี้

$$\text{ช่วงอุณหภูมิมสูง ๆ} \quad n_i = \sqrt{N_c N_v} \exp(-E_g / 2kT) \quad (6.2)$$

$$\text{ช่วงอุณหภูมิมปานกลาง} \quad n_n = N_D - N_A \quad (6.3)$$

$$p_p = N_A - N_D \quad (6.4)$$

$$\text{ช่วงอุณหภูมิมต่ำ ๆ} \quad n = \frac{1}{\sqrt{2}} (N_D N_c)^{1/2} \exp(-E_d / 2kT) \quad (6.5)$$

$$p = \frac{1}{\sqrt{2}} (N_A N_v)^{1/2} \exp(-E_a / 2kT) \quad (6.6)$$

นั่นคือ ถ้าเราทราบค่าความหนาแน่นของพาหะอิสระของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ จะทำให้เราสามารถคำนวณหาระดับพลังงานไอออไนซ์ของสิ่งเจือปนได้

จากหัวข้อ 4.2 สภาพนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นที่เปลี่ยนไปตามอุณหภูมิ จะเป็นไปตามสมการ

$$\sigma = nq\mu_n \quad (6.7)$$

ถ้าสภาพเคลื่อนที่ได้ของอิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นมีค่าเปลี่ยนไปตามอุณหภูมิ ไม่มากนักในช่วงอุณหภูมิที่ขีดทดลอง [3, 19] ดังนั้นสมการที่ (6.7) สภาพนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำจะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเพียงอย่างเดียว เมื่อแทนสมการที่ (6.5) ลงใน (6.7) จะได้

$$\sigma = \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (N_c N_D)^{1/2} q\mu_n \right] \exp(-E_d / 2kT)$$

หรือ

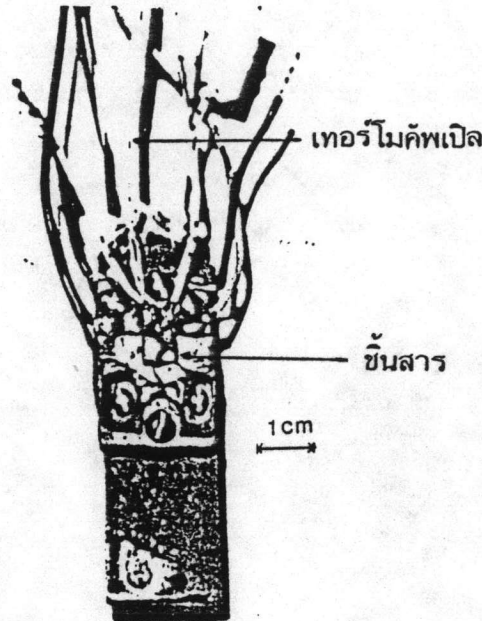
$$\ln\left(\frac{1}{R}\right) = \ln C - \frac{E_d}{2k} \left[\frac{1}{T} \right] \quad (6.8)$$

เมื่อเราวัดความต้านทานของสารที่เปลี่ยนไปตามอุณหภูมิ เราจะสามารถคำนวณหาระดับพลังงานไอออไนซ์ของสิ่งเจือปนได้

6.5.1 การเตรียมแผ่นรองชิ้นสาร

ก่อนที่จะนำชิ้นสารไปวัดค่ากระแสกับความต่างศักย์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ เราจะต้องเตรียมแผ่นรองชิ้นสาร ซึ่งทำจากแผ่นทองแดงขนาด $2 \times 2 \times 0.5 \text{ cm}^3$ ทาด้วยกฤษลงบนแผ่นทองแดงแล้วปิดทับด้วยไมกาแผ่นบาง ๆ (ไมกาและกฤษเป็นตัวนำความร้อนที่ดีแต่เป็นฉนวนไฟฟ้า) พร้อมทั้งจะวางชิ้นสารลงบนแผ่นไมกาและยึดติดให้แน่นโดยใช้ลวดทองแดงเล็ก ๆ ที่บัดกรีติดกับแผ่นเบเคไลต์ ยึดแผ่นเบเคไลต์นี้ติดกับแผ่นทองแดงโดยการร้อยด้วยสกรู นอกจากนี้แล้วยังมีแผ่นเบเคไลต์ที่ฉาบทองแดงอยู่หน้าเดียวขนาดพื้นที่เท่ากับ $2 \times 1 \text{ cm}^2$ ปิดทับบนแผ่นไมกาและยึดติดให้แน่นโดยการร้อยด้วยสกรูเข้ากับแผ่นทองแดง สำหรับทองแดงที่ฉาบอยู่บนแผ่นเบเคไลต์จะถูกแบ่งให้แยกออกเป็นสองส่วน แต่ละส่วนเชื่อมต่อสายไฟออกไปเพื่อทำขั้วไฟฟ้า

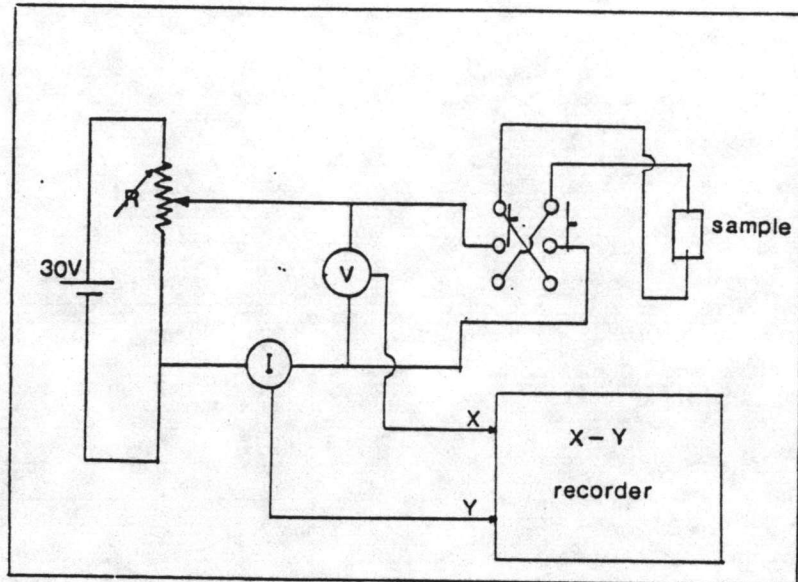
นำชั้นสารที่ต้องการวัดมาทำรอยต่อโอห์มมิกโดยใช้กาวซิลเวอร์ 2 จุด ให้จุดหนึ่งใหญ่ อีกจุดหนึ่งเล็กแล้วนำไปวางยึดบนแผ่นรองชั้นสาร เพื่อเชื่อมรอยต่อโอห์มมิกแต่ละจุดเข้ากับขั้วไฟฟ้าบนทองแดงที่เคลือบบนแผ่นเบเคไลต์แต่ละขั้ว ดังรูปที่ 6.11



รูปที่ 6.11 แสดงชั้นสารที่วางอยู่บนแผ่นรองและมีการเชื่อมต่อรอยต่อจุดใหญ่และจุดเล็ก

ต่อจากนั้นจึงนำแผ่นรองชั้นสาร ไปยึดติดกับแท่งทองแดงยาว ซึ่งโยงด้วยลวดสี่เส้นไปเกี่ยวกับปากกระบอกเทอร์มอส เพื่อให้แท่งทองแดงแขวนอยู่ในกระบอกเทอร์มอสโดยปลายข้างหนึ่งจุ่มในไนโตรเจนเหลว ความร้อนจะถ่ายเทออกจากชั้นสารผ่านไมกาและกรีสและแผ่นรองสู่แท่งทองแดง เข้าสู่ไนโตรเจนเหลวด้วยขบวนการนำความร้อน เนื่องจากอุณหภูมิของไนโตรเจนเหลวเท่ากับ 77K ดังนั้นชั้นสารจะเย็นลงตามไปด้วย ซึ่งอ่านค่าอุณหภูมิของชั้นสารได้จากเทอร์โมคัพเปิล ชนิดโครเมิล-อลูเมิล ที่ติดไว้บนแผ่นรอง ใกล้กับชั้นสาร อุณหภูมิที่อ่านได้ประมาณว่าเป็นอุณหภูมิของชั้นสาร ในการทดลองจะปล่อยให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านเข้าทางรอยต่อพื้นที่ใหญ่ผ่านชั้นของสารกึ่งตัวนำและออกทางรอยต่อพื้นที่เล็ก ซึ่งในขั้นตอนนี้เราจะเรียกวิธีการปล่อยกระแสไฟฟ้างี้ว่า ไบอัสตรง แต่ถ้าให้กระแสไหลในทิศทางตรงกันข้ามจะเรียกว่า ไบอัสกลับทาง การไบอัสให้กระแสมีค่าเพิ่มขึ้นโดยการปรับค่าความต้านทาน อ่านค่ากระแสและความต่างศักย์ผ่านทางแอมมิเตอร์และโวลต์มิเตอร์ ตามลำดับ ดังรูปที่ 6.12 จาก

นั้น เขียนกราฟระหว่างกระแสและความต่างศักย์ของการ ไบอัสตรงและ ไบอัสกลับทาง ในช่วง กระแสตั้งแต่ค่าเป็นศูนย์จนถึงค่าที่ทำให้ความต่างศักย์ทั้งสองแยกออกจากกันบน เครื่องบันทึกแผนภูมิ



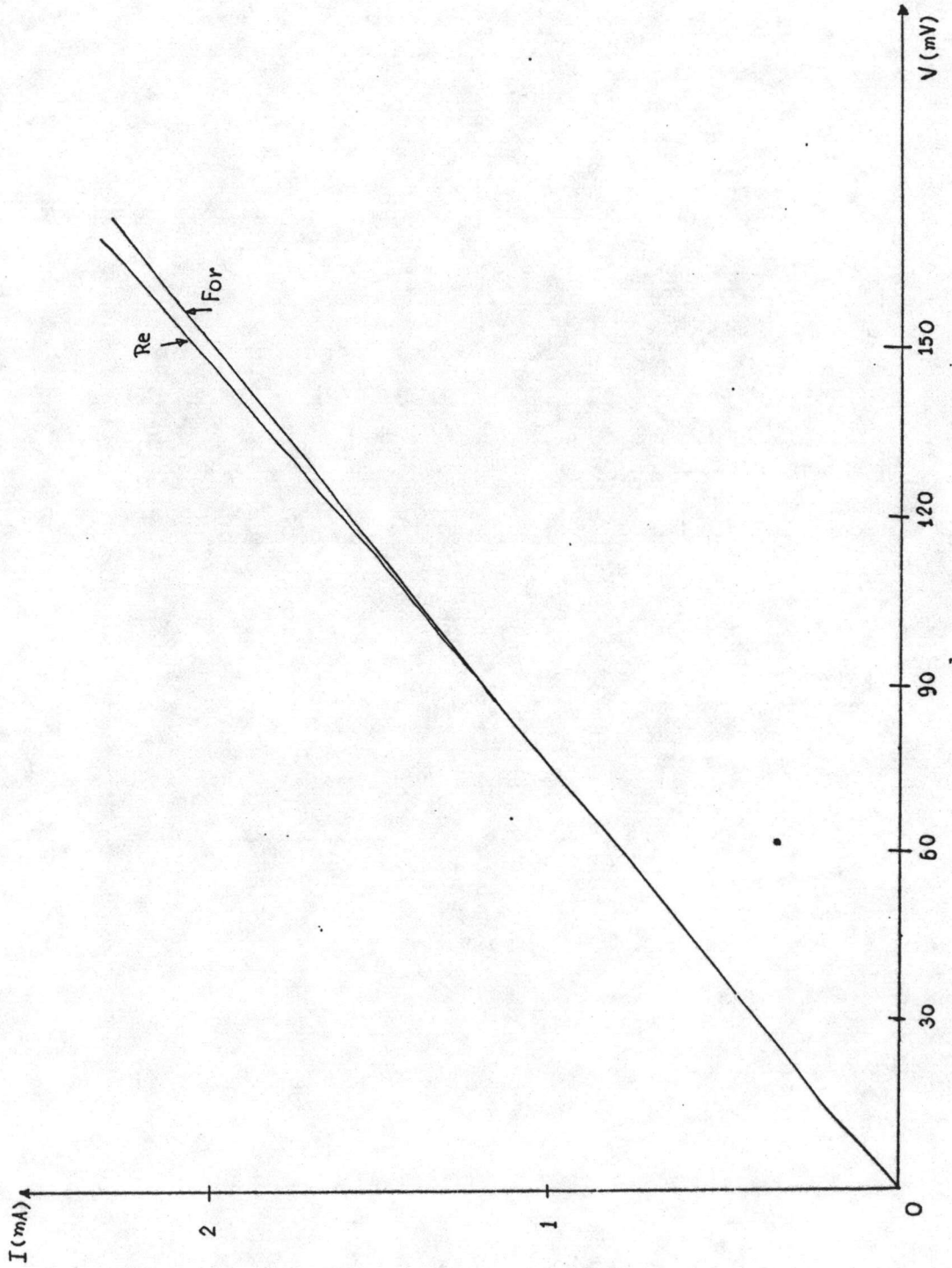
รูปที่ 6.12 แสดงวงจรเพื่อวัดค่ากระแส-ความต่างศักย์ (I-V)

หลังจากนั้นอุณหภูมิของชิ้นสารจะค่อย ๆ สูงขึ้นจากอุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว เนื่องจากไนโตรเจนเหลวจะระเหยไปเรื่อย ๆ เราสามารถวัดค่ากระแสและความต่างศักย์ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ซึ่งอุณหภูมิจะเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ จนถึงอุณหภูมิห้องได้ในทำนองเดียวกัน กราฟที่ได้จะเป็นเส้นตรงดังรูปที่ 6.13 ถ้าพิจารณาเฉพาะเส้นตรงในส่วนที่ความต่างศักย์ยังไม่ แยกออกจากกัน ความชันของเส้นตรงนี้คือค่าส่วนกลับของความต้านทาน ($1/R$) ของสาร กึ่งตัวนำ CuInSe_2 นั่นเอง ดังนั้นจากสมการที่ (6.8) ถ้านำเอาค่าส่วนกลับของความต้านทาน ($1/R$) ของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ชนิดอื่นไปเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $1/R$ กับ $1/T$ ดังรูปที่ 6.14 ความชันของสมการเส้นตรงคือ $-E_d/2k$ จากค่าความชันนี้ เราสามารถที่จะคำนวณค่าพลังงานไอออไนซของระดับพลังงานสิ่งเจือปนผู้ให้ (E_d) ในสาร กึ่งตัวนำ CuInSe_2 ชนิดอื่นได้ ซึ่งในสารกึ่งตัวนำชนิดที่คำนวณค่าพลังงานไอออไนซของ ระดับสิ่งเจือปนชนิดผู้รับ (E_a) ได้ในทำนองเดียวกัน ค่าพลังงานไอออไนซของระดับพลังงาน สิ่งเจือปนของสารกึ่งตัวนำที่เตรียมได้และที่แอนนัลที่อุณหภูมิ 700°C ผลการทดลองที่ได้ปรากฏ อยู่ในตารางที่ 6.5

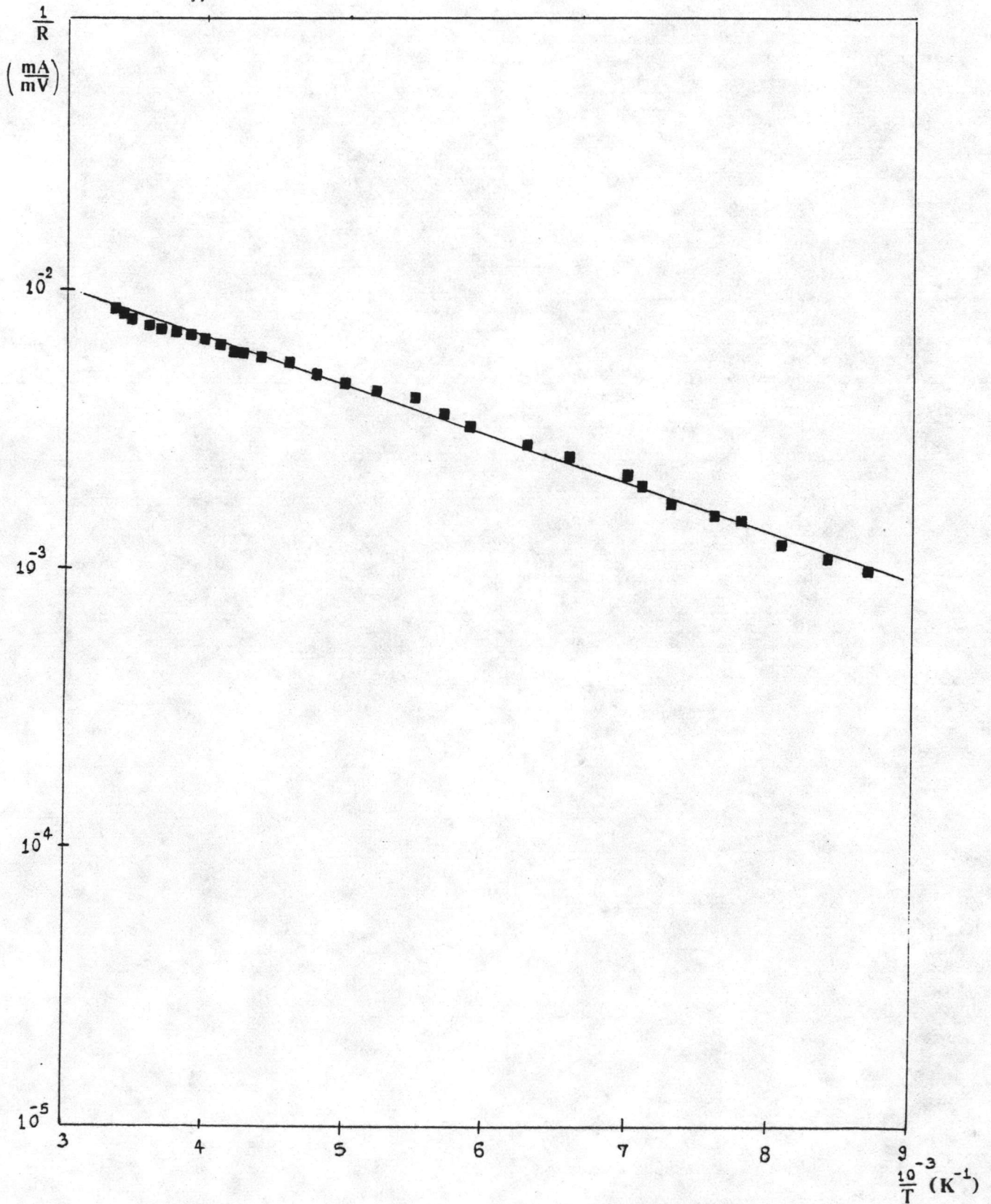
ชนิดของ CuInSe ₂	พลังงานไอออไนซ์ของระดับสิ่งเจือปน					
	ชนิดผู้รับ (E _a)			ชนิดผู้ให้ (E _d)		
	E _{a1}	E _{a2}	E _{a3}	E _{d1}	E _{d2}	E _{d3}
A1	63	54	14			
A1*				68	54	3
A3				159	20	-
B6	84	39	-			
B6*				41	10	-
B5				43	17	-
B5*				11	-	-
B3	208	130	39			

ตารางที่ 6.5 แสดงค่าพลังงานไอออไนซ์ของระดับสิ่งเจือปนที่เกิดขึ้นเองเนื่องจากความบกพร่องของผลึกสารกึ่งนำ CuInSe₂ และเนื่องจากการโด๊ป

(A1* ; B6* ; B5* : ผนอนิล 700°c)



รูปที่ 6.13 แสดงค่ากระแสกับความต่างศักย์ของรอยต่อ



รูปที่ 6.14 แสดงการหาค่าพลังงาน ไอออไนซ์ของระดับพลังงานสิ่งเจือปนของ CuInSe_2 จากกราฟระหว่างส่วนกลับของความต้านทานของชั้นสารกับส่วนกลับของอุณหภูมิ

6.6 การศึกษาสมบัติของรอยต่อแบบพี-เอ็น โสโมเจ็คชัน

การวิจัยเพื่อให้ได้รอยต่อแบบพี-เอ็น โสโมเจ็คชันของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 เราเลือกใช้โลหะอินเดียม (In) แพร่กระจายเข้าไปในสารประกอบ CuInSe_2 ชนิดที่ด้วยการแอนนัล เนื่องจากการเติม In ขณะเตรียมสารประกอบ CuInSe_2 จะได้สารประกอบเป็นชนิดเอ็น [19] ก่อนที่จะนำ In มาใช้งานทำความสะอาดโดยการชุดผิวหน้าออกแล้วจึงนำมาตัดเป็นชิ้นเล็ก ๆ เพื่อกัดให้ติดบนชั้นสารที่ขัดด้วยกระดาษทรายละเอียด ล้างด้วยเมธานอลแล้วเป่าให้แห้งแล้ว คาร์กอด In ให้แต่ละชิ้นห่างกันมากพอสมควร

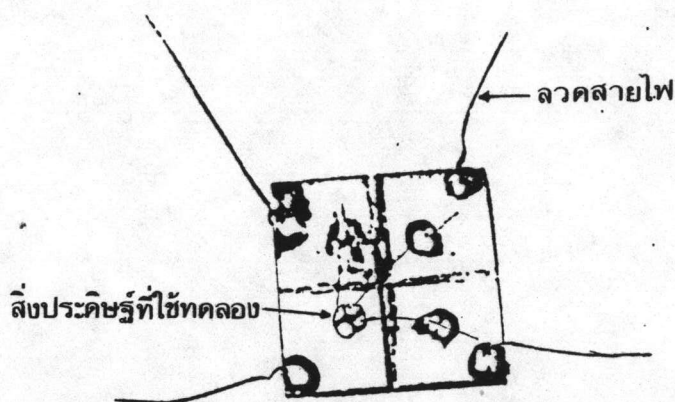
ขั้นตอนต่อไปคือนำเอาชิ้นสารที่กัดด้วย In ติดบนผิวหน้าเรียบร้อยแล้ว ไปแอนนัลภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ที่ไหลอย่างต่อเนื่องตลอดเวลา เตาที่ใช้แอนนัลใช้เตาเดียวกับหัวข้อ 6.4 เมื่อทำการดูดเอาอากาศภายในห้องแก้วควอทซ์ออกทางปั๊มโรตารี และบรรจุแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์เข้าไปแทนที่กระทำเช่นนี้ประมาณ 10 ครั้ง หลังจากนั้นจึงปล่อยให้แก๊สไฮโดรเจนไหลเข้าและปล่อยออกทั้งด้วยอัตรา 1 ฟองอากาศต่อวินาที โดยปรับให้ความดันภายในห้องแก้วควอทซ์มากกว่าความดันปกติเล็กน้อย ต่อมาเลื่อนเตาให้ห่างจากชิ้นสารมากที่สุด แล้วจึงปล่อยกระแสไฟฟ้าให้กับเตา ตั้งอุณหภูมิที่เครื่องควบคุมอุณหภูมิเพื่อปรับให้อุณหภูมิของเตาเพิ่มขึ้นเป็นระยะจนถึง 300°C ปล่อยทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง เพื่อให้เตาอยู่ในสภาวะสมดุลเชิงความร้อนแล้วจึงเลื่อนเตาไปเพื่อให้ชิ้นสารอยู่ที่ตำแหน่งกลางเตา แอนนัลชิ้นสารเป็นเวลานาน 10 นาทีกับ 15 นาทีจึงเลื่อนเตาออกให้ห่างชิ้นสารมากที่สุด ทิ้งให้ชิ้นสารเย็นลงนานประมาณ 30 นาที จึงเลื่อนเตาเข้าไปให้ชิ้นสารอยู่ตรงกลางแล้วหยุดจ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับเตาปล่อยให้เตาค่อยๆเย็นลง จึงสามารถนำเอาชิ้นสารออกมาทดลองในขั้นตอนต่อไป

ชิ้นสารที่ได้จากการแอนนัล In ที่กัดติดบนชิ้นสารจะเป็นรูปครึ่งทรงกลม ผิวเป็นมันวาว ยึดติดแน่นกับสารกึ่งตัวนำได้ดี

6.6.1 การเตรียมแผ่นรองชิ้นสาร

ก่อนนำชิ้นสารมาเชื่อมต่อลวดสายไฟฟ้าเพื่อนำไปศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของรอยต่อที่ได้ เราต้องเตรียมแผ่นรองชิ้นสารซึ่งทำจากแผ่นเบเคิลท์ที่ฉาบทองแดงไว้ด้านหนึ่งขนาด $2 \times 2 \text{ cm}^2$ โดยแยกทองแดงที่ฉาบไว้เป็นสี่ส่วน แต่ละส่วนเชื่อมต่อลวดสายไฟฟ้าออกไปเพื่อทำเป็นขั้วไฟฟ้านำชิ้นสารที่ทาร์รอยต่อพี-เอ็น ไว้แล้วนั้นมาทำรอยต่อแบบโอห์มมิกโดยทางด้านพีใช้กาซิลเวอร์

ทำรอยต่อ ส่วนทางด้านเอ็นไอซ์ In ที่ติดอยู่บนชั้นสารทำรอยต่อ โดยเชื่อมลวดสายไฟฟ้าจาก In แต่ละจุดไปยังลวดสายไฟฟ้าที่โซ่ทำขั้ว ไฟฟาบนแผ่น เบเคไลต์แต่ละขั้ว หลังจากนั้นนำชั้นสารที่ทำรอยต่อโอห์มมิกแล้ว ไปอบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 10 นาที [14] ชั้นสารที่ทำรอยต่อแบบโอห์มมิกแล้วแสดงในรูปที่ 6.15

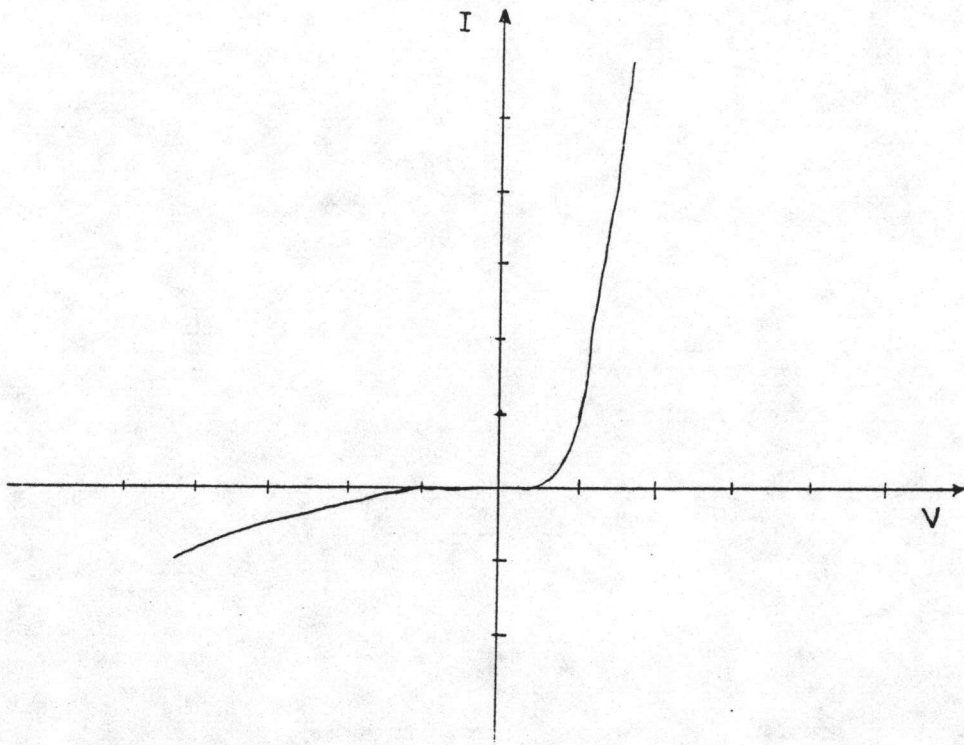


รูปที่ 6.15 แสดงชั้นสารที่วางอยู่บนแผ่นรองและทำรอยต่อโอห์มมิกแล้ว

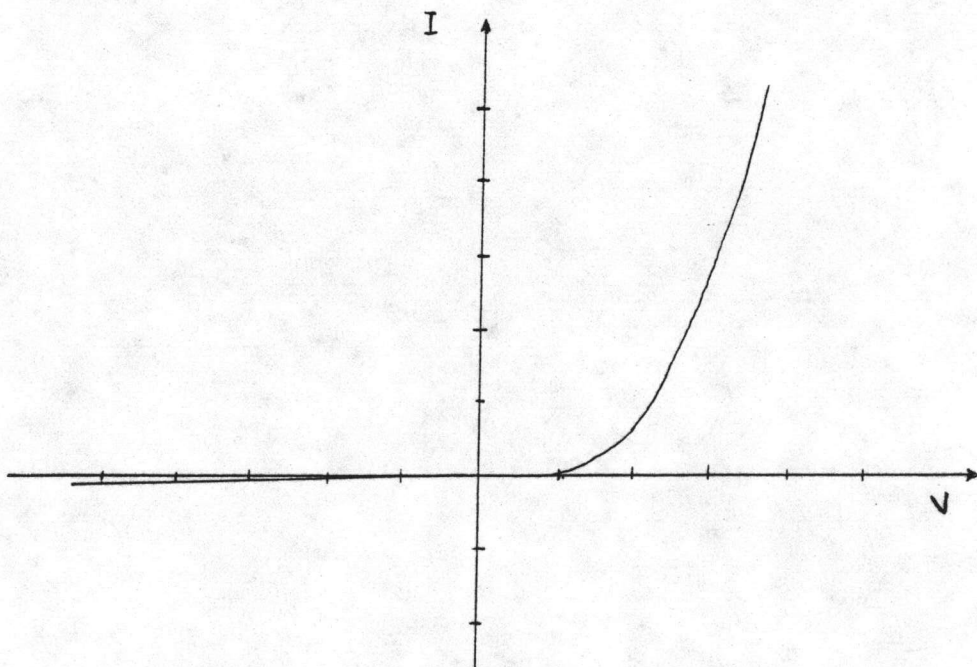
6.6.2 รายละเอียดในการทดลองและผลการทดลอง

6.6.2.1 การวัดลักษณะสอกระแส-ศักย์ไฟฟ้า

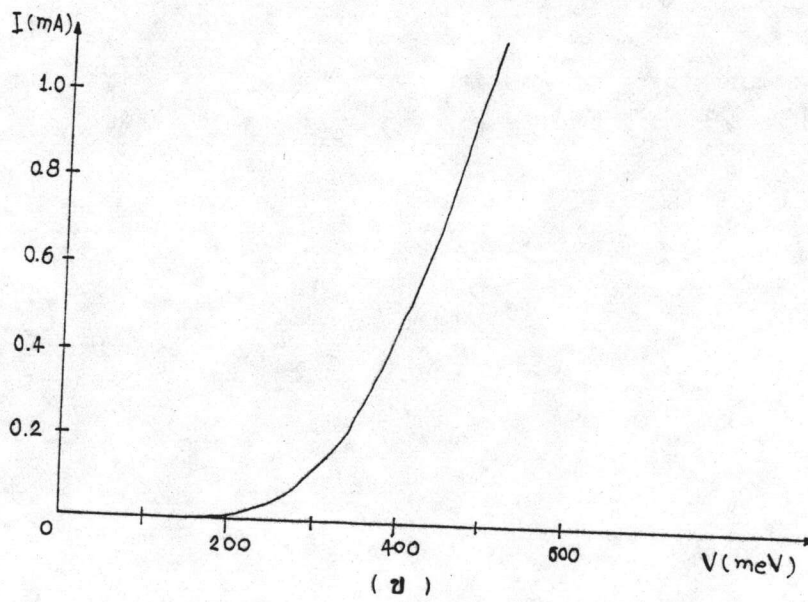
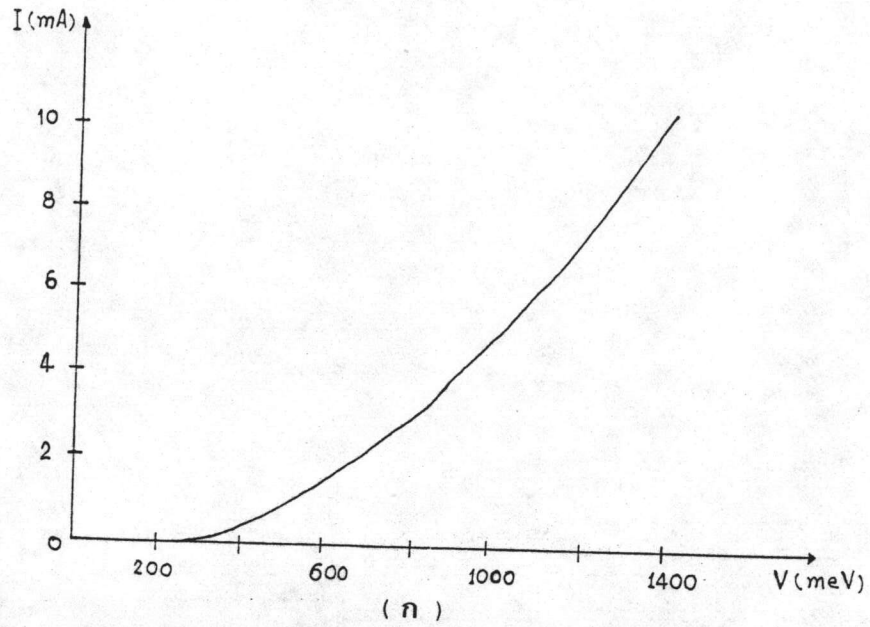
นำชั้นสารที่วางอยู่บนแผ่นรองและทำรอยต่อโอห์มมิกแล้วนี้ปล่อยให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านเข้าทางรอยต่อด้านพื้นชั้นสารกึ่งตัวนำและออกทางรอยต่อด้านเอ็น ซึ่งในที่นี้เป็นการไบอัสตรง แต่ถ้าให้กระแสไหลในทิศทางตรงกันข้ามเรียกว่าไบอัสกลับทาง การไบอัสให้กระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นโดยการปรับค่า R อ่านค่ากระแสและความต่างศักย์ผ่านทางแอมมิเตอร์และโวลต์มิเตอร์ ตามลำดับ จากนั้นเขียนกราฟระหว่างค่ากระแสและความต่างศักย์ของการไบอัสตรงและไบอัสกลับบนเครื่องบันทึกแผนภูมิโดยใช้วงจรในรูปที่ 6.12 จะได้กราฟดังรูปที่ 6.16 สำหรับรอยต่อพี-เอ็นที่แอนนีส 10 นาที และรูปที่ 6.17 สำหรับที่แอนนีส 15 นาที หลังจากนั้น วัดลักษณะสอกระแส-ศักย์ไฟฟ้าด้วยการวัดไบอัสตรงซึ่งทำการวัดที่ค่ากระแสหลายระดับขนาด (order) โดยเฉพาะในช่วงกระแสต่ำ ซึ่งในการวิจัยครั้งนี้วัดกระแสได้ต่ำสุดในระดับขนาด $10\ \mu\text{A}$ ดังรูปที่ 6.18 และ 6.19



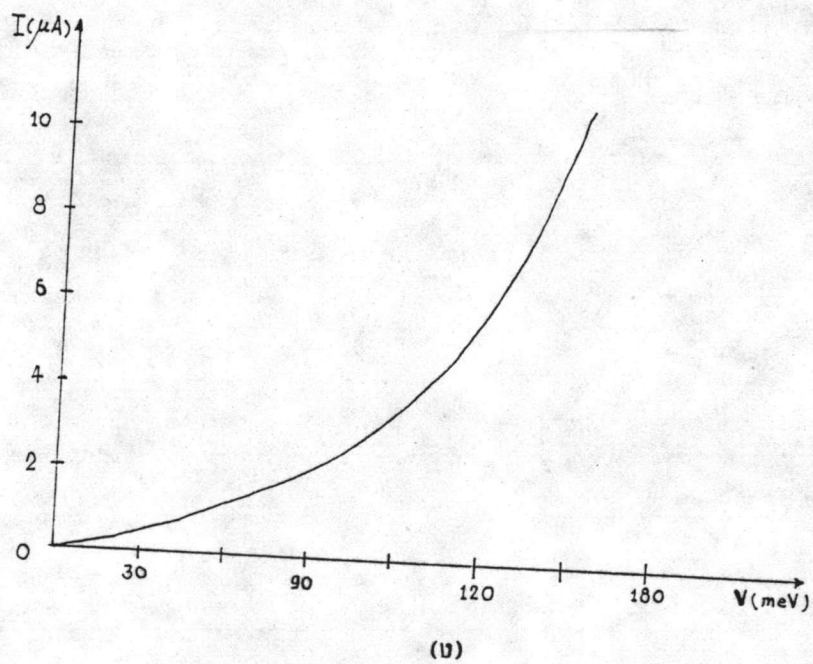
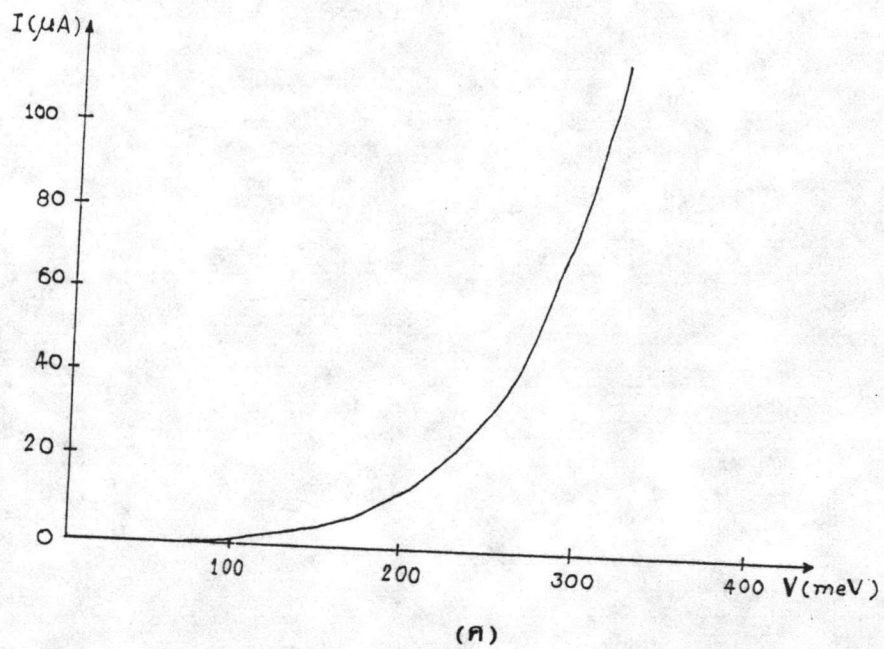
รูปที่ 6.16 กราฟแสดงการไบอัสตรงและไบอัสกลับทางของชิ้นสารที่แอนน็ล 10 นาห์
(For: $I=.5\text{mA/Div.}; V=.5\text{V/Div.}; \text{Re: } I=.5\text{mA/Div.}; V=5\text{V/Div.}$)

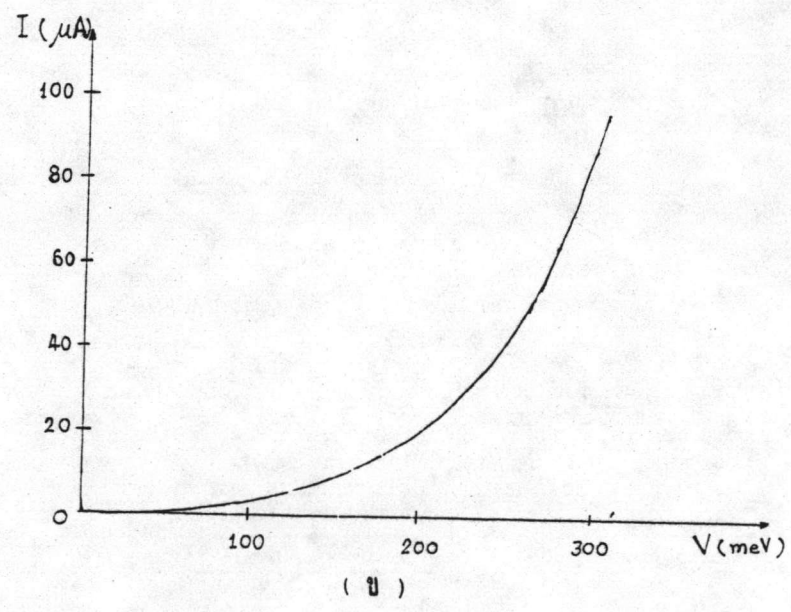
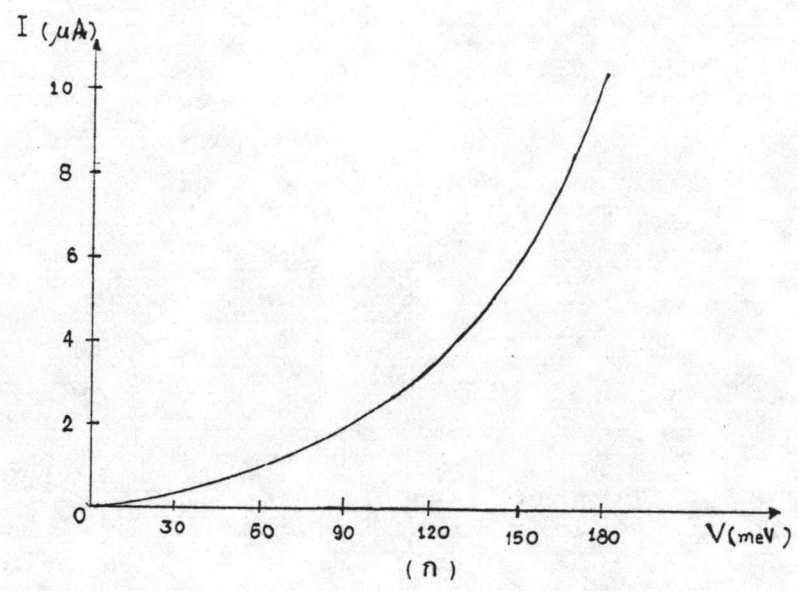


รูปที่ 6.17 กราฟแสดงการไบอัสตรงและไบอัสกลับทางของชิ้นสารที่แอนน็ล 15 นาห์
(For: $I=.5\text{mA/Div.}; V=.2\text{V/Div.}; \text{Re: } I=.5\text{mA/Div.}; V=5\text{V/Div.}$)

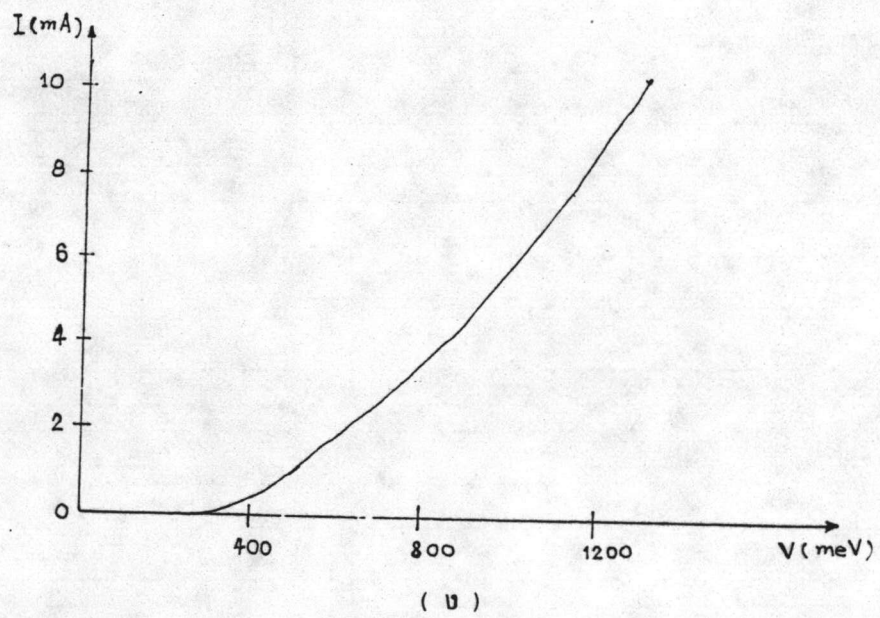
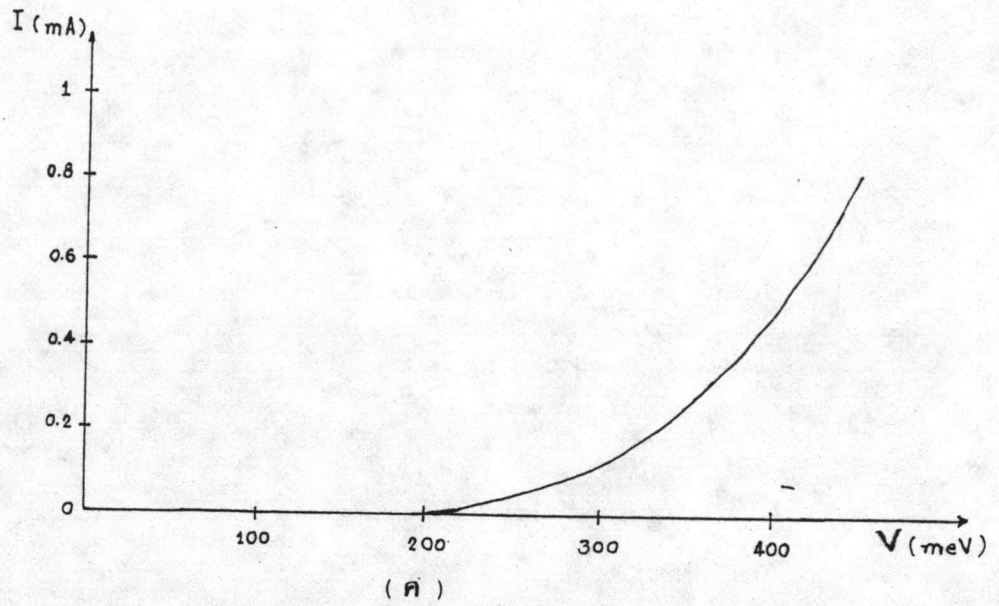


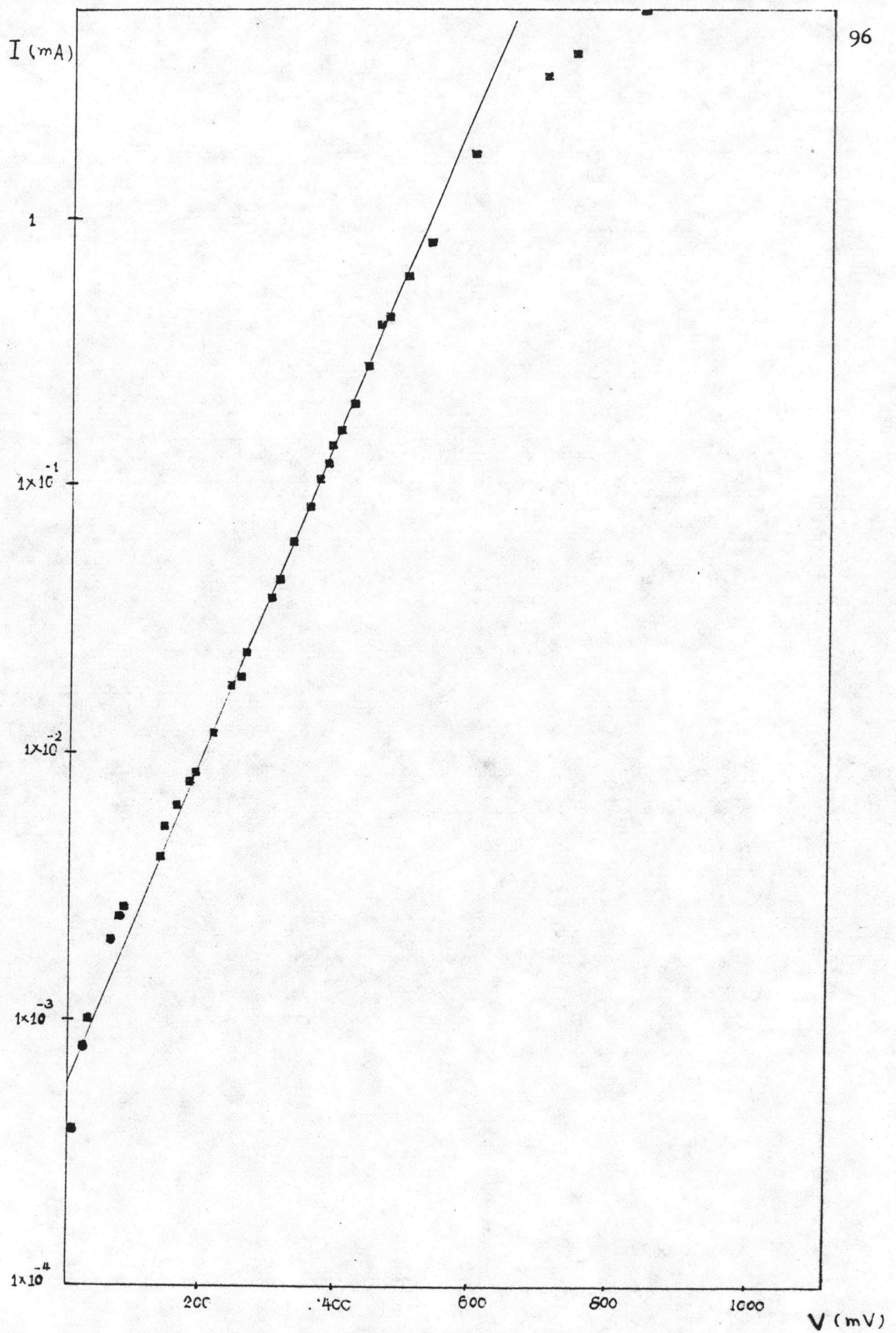
รูปที่ 6.18 กราฟแสดงการไบอัสตรงหลายระดับขนาดของกระแสไฟฟ้าของชั้นสารที่แอ่นนี้ล 10 นาห์



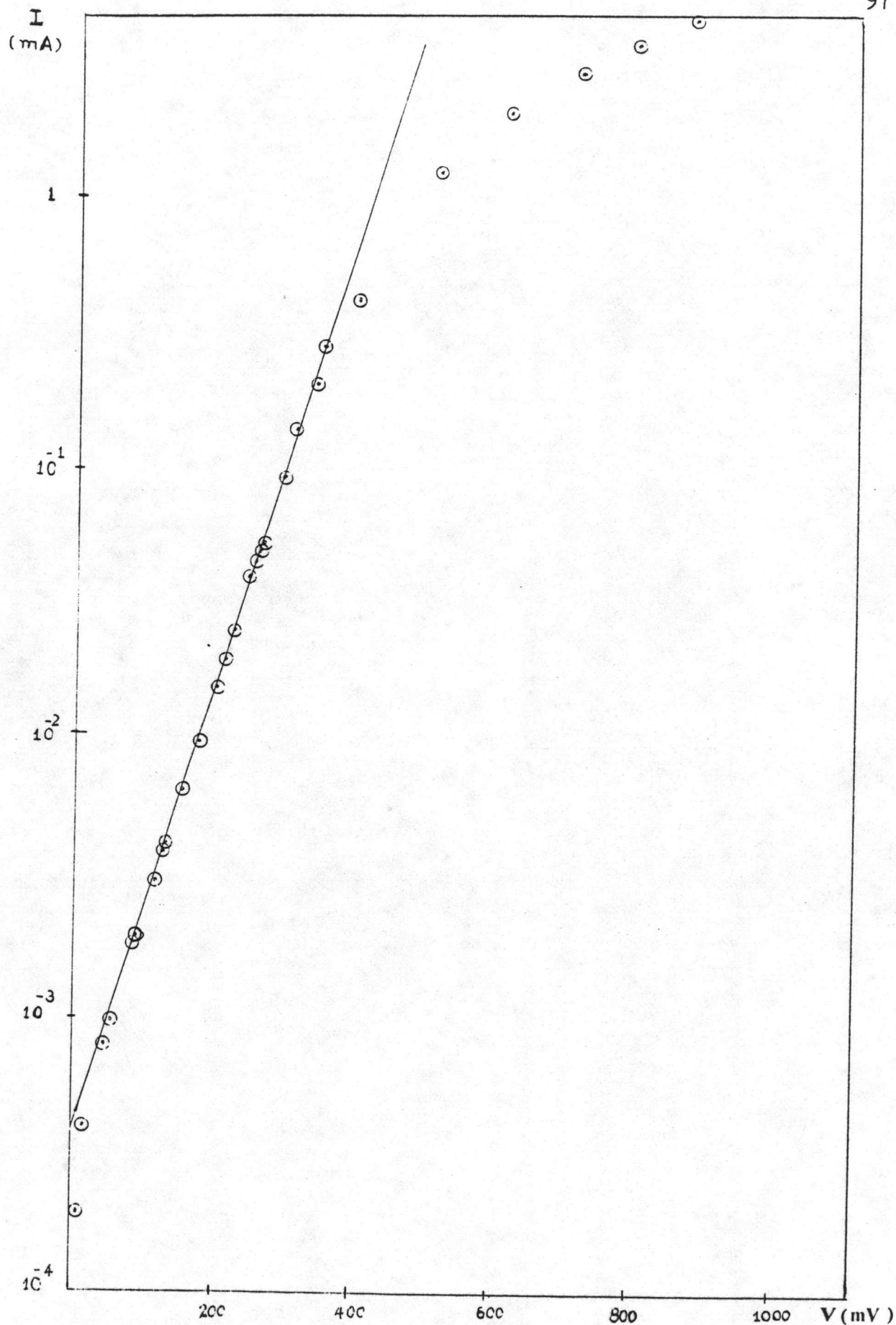


รูปที่ 6.19 กราฟแสดงการไบอัสตรงหลายระดับขนาดของกระแสไฟฟ้าของชั้นสารที่แอนน็ล 15 นาที่





รูปที่ 6.20 แสดงการหาค่าแพนเตอร์ออดมคตจากกราฟระหว่างกระแส-ความต่างศักย์ของรอยต่อของชั้นสารที่แวนนัล 10 นาที



รูปที่ 6.21 แสดงการหาค่าแฟลคเตอร์อุดมคติจากกราฟระหว่างกระแส-ความต่างศักย์
ของรอยต่อของซิลิเกตที่แอนนัล 15 นาที

จากกราฟรูปที่ 6.16 และ 6.17 จะเห็นว่าเมื่อใช้เวลาในการแอนนัลชันสาร 10 นาที ศักย์ไฟฟ้าพังทลาย (voltage breakdown) มีค่าประมาณ 10 โวลต์ ส่วนชั้นสารที่แอนนัล 15 นาที ศักย์ไฟฟ้าพังทลายมีค่าประมาณ 20 โวลต์ แสดงว่าเมื่อเราใช้เวลาในการแอนนัลชันสารมากขึ้น ศักย์ไฟฟ้าพังทลายก็จะมากขึ้นด้วย

จากหัวข้อ 5.7 สมการความหนาแน่นกระแสขณะ ไบอัสตรง (5.69) เป็น

$$J = J_0 \exp(qV/nkT) \quad (6.9)$$

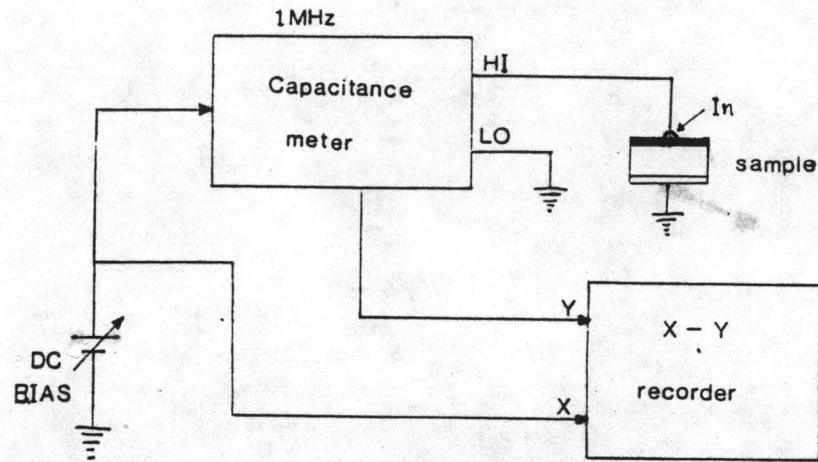
หรือ
$$I = I_0 \exp(qV/nkT)$$

$$\ln I = \ln I_0 + qV/nkT \quad (6.10)$$

ดังนั้นเมื่อเราเขียนกราฟระหว่างกระแสไฟฟ้า (I) กับความต่างศักย์ (V) ดังรูปที่ 6.20 และ 6.21 ความชันของสมการเส้นตรงคือค่า q/nkT จากความชันของสมการเส้นตรงดังกล่าวนี้สามารถคำนวณได้ค่าค่าแฟกเตอร์อุดมคติ (n) ของรอยต่อพี-เอ็น ไยโมจังค์ชัน (ชั้นสารที่แอนนัล 10 นาที และ 15 นาที ตามลำดับ) มีค่าอยู่ระหว่าง 2.42-3.30 และ 2.00-2.22 ตามลำดับ ค่าของ n ที่ทดลอง ได้มีค่าระหว่าง 2 ถึง 3.30 แสดงว่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดบริเวณรอยต่อเมื่อ $n=2$ เป็นกระแสเกิดและรวมตัวเป็นส่วนที่ใหญ่ ส่วนที่ค่า n มากกว่า 2 เป็นกระแสฉีดสูง [30] และจากกราฟในช่วงกระแสสูง ๆ เส้นกราฟเบี่ยงเบนไปจากอุดมคติ (ideal curve) [39] มาก อาจเนื่องมาจากผลของความต้านทานของแผ่นรองรับที่ต่ออนุกรม (series resistance) และการขีดขวางการไหลของกระแสของกาวซิลเวอร์ เมื่อกระแสที่ใช้มากกว่ากระแสในช่วงที่เป็นรอยต่อโอห์มมิก

6.6.2.2 การวัดลักษณะส่อความจุ-ศักย์ไฟฟ้า

ในการวัดลักษณะส่อความจุ-ศักย์ไฟฟ้า เราทำการวัดการเปลี่ยนแปลงความจุของบริเวณดีพลีชันด้วยการ ไบอัสกลับทาง ซึ่งจากหัวข้อ 5.6 ความกว้างของบริเวณดีพลีชันจะขึ้นกับค่าศักย์ไฟฟ้าที่ไบอัสกลับทาง โดยนำขึ้นสารจากหัวข้อ 6.6.2.1 มาปล่อยให้กระแสไหลผ่านเข้าทางรอยต่อด้านเอ็นผ่านชั้นสารกึ่งตัวนำและออกทางรอยต่อด้านพี ปรับความต่างศักย์ที่ตกคร่อมชั้นสาร แล้วอ่านความจุจากคาปาซิแตนซ์มิเตอร์ ดังรูปที่ 6.22 จากนั้นเขียนกราฟระหว่างความจุกับความต่างศักย์ จะได้กราฟดังรูปที่ 6.23 และ 6.24 สำหรับรอยต่อพี-เอ็นที่แอนนัล 10 นาที และ 15 นาที ตามลำดับ



รูปที่ 6.22 แสดงวงจรเพื่อวัดค่าความจุ-ความต่างศักย์ (C-V)

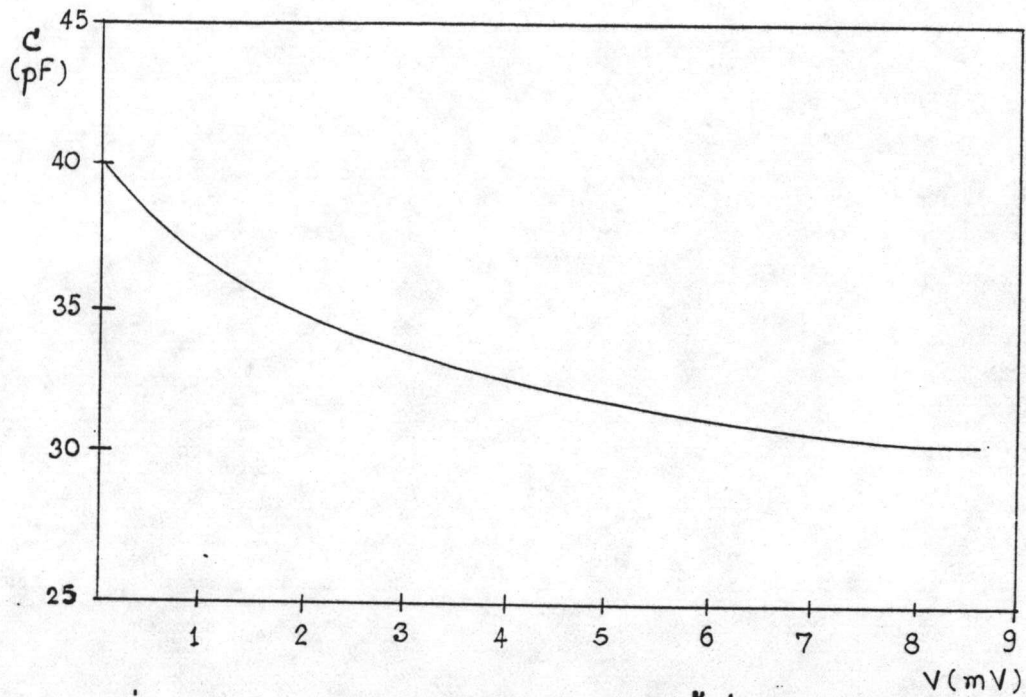
จากสมการที่ (5.33) ความหนาแน่นของสารเจือปนบริเวณพีชั้นบนด้านพี N_A เป็น

$$N(x) = -[C^3 / (q\epsilon_0\epsilon_r A^2)] / (dC/dV_R) \quad (6.11)$$

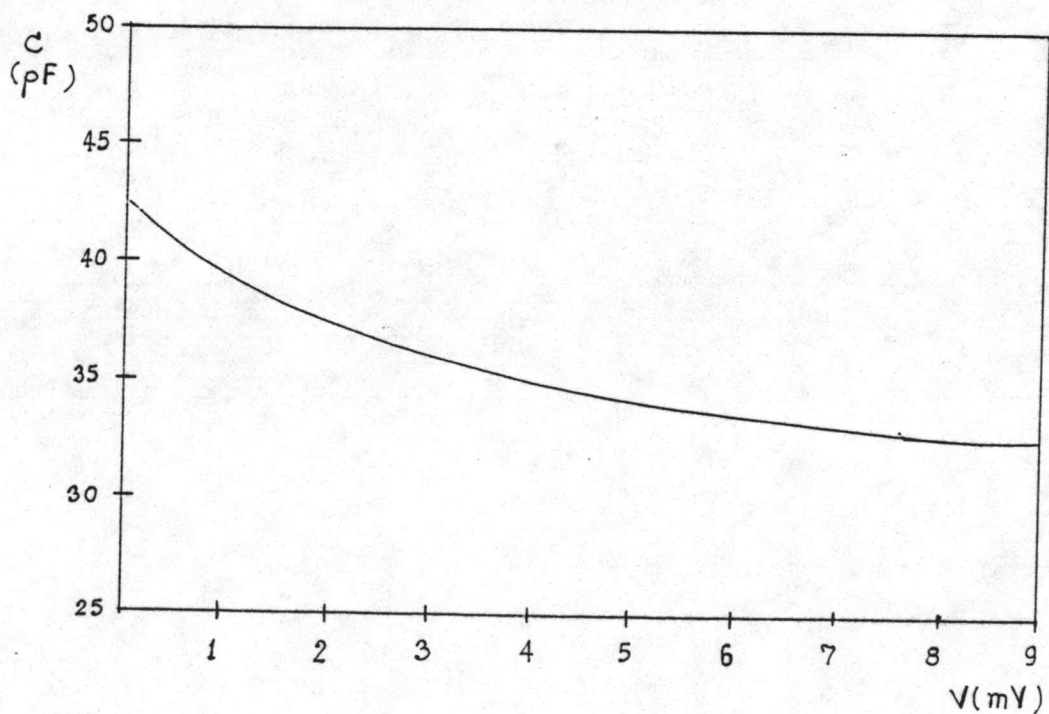
$$x = (\epsilon_r A) / C \quad (6.12)$$

ในที่นี้ ϵ_r เป็นค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสัมพัทธ์ของ CuInSe_2 มีค่าเท่ากับ $10[2]$ และ A เป็นพื้นที่ของรอยต่อ ดังนั้นเราสามารถคำนวณหาความหนาแน่นของสารเจือปนฟังก์ชันกับระยะทาง ได้ดังรูปที่ 6.25 และ 6.26

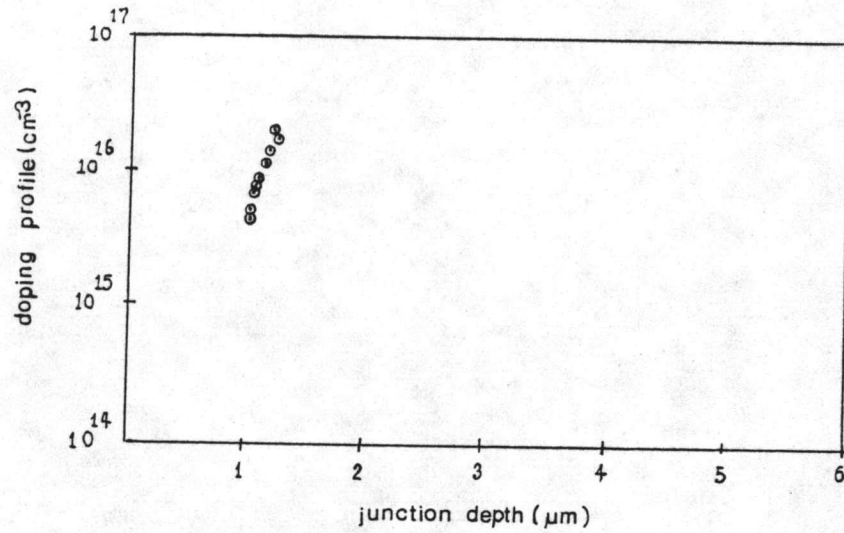
จากรูปที่ 6.25 และ 6.26 ความหนาแน่นของสารเจือปนค่าสูงสุดประมาณ 10^{16} cm^{-3} ความลึกของรอยต่อมีค่าอยู่ระหว่าง $1-5 \mu\text{m}$ ซึ่งขึ้นอยู่กับระยะเวลาที่ใช้ในการแอนนัลชันสาร ถ้าใช้เวลาแอนนัลชันสารมากขึ้นความลึกของรอยต่อจะมากขึ้นด้วย แต่ความหนาแน่นของสารเจือปนคำนวณหาได้นั้นเป็นเพียงค่าประมาณ เนื่องจากพื้นที่ของรอยต่อหาได้นั้นเป็นเพียงค่าที่ประมาณได้เท่านั้น



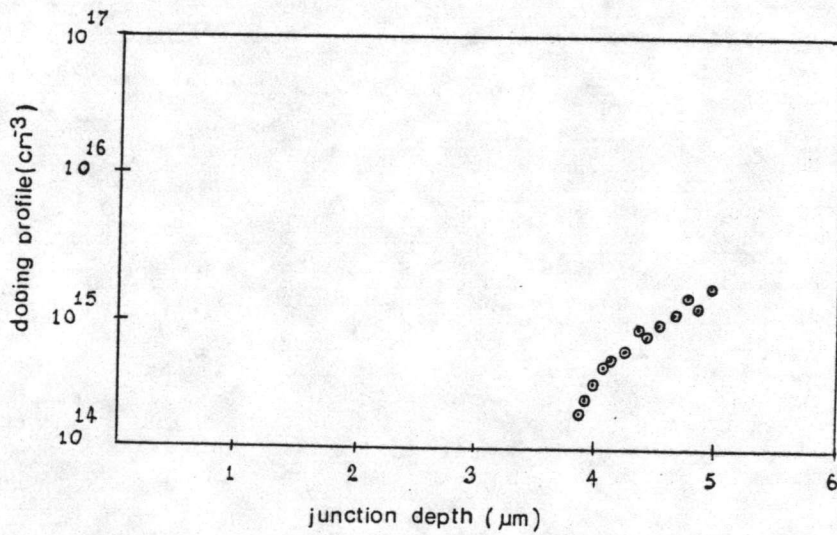
รูปที่ 6.23 กราฟแสดงค่าความจุ (C) กับศักย์ไฟฟ้าที่ไบอัสกลับทาง (V_R) แก่รอยต่อของชั้นสารที่แอนน็ล 10 นาฬิกา



รูปที่ 6.24 กราฟแสดงค่าความจุ (C) กับศักย์ไฟฟ้าที่ไบอัสกลับทาง (V_R) แก่รอยต่อของชั้นสารที่แอนน็ล 15 นาฬิกา



รูปที่ 6.25 กราฟแสดงความเข้มข้นของสารเจือ (N_A) กับระยะห่างจากรอยต่อของชั้นสารที่แอนนัล 10 นาที



รูปที่ 6.26 กราฟแสดงความเข้มข้นของสารเจือ (N_A) กับระยะห่างจากรอยต่อของชั้นสารที่แอนนัล 15 นาที