



## บทที่ 2

## สารกึ่งตัวนำและวิธีการเตรียม

เราทราบว่าที่อุณหภูมิห้องตัวนำโลหะที่ดีและฉนวนที่ดีมีสภาพต้านทานไฟฟ้าอยู่ในช่วง  $10^{-6}$  ถึง  $10^{12}$   $\Omega\text{cm}$  ส่วนสารกึ่งตัวนำมีสภาพต้านทานไฟฟ้าอยู่ในช่วง  $10^{-3}$  ถึง  $10^6$   $\Omega\text{cm}$  ถ้ามาสรุปคุณสมบัติที่สำคัญของสารกึ่งตัวนำจะได้ดังนี้คือ

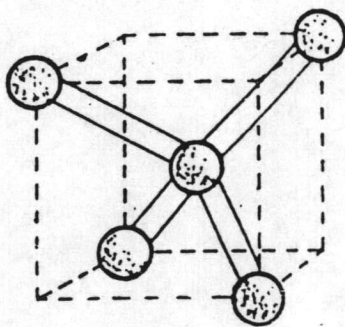
1. มีสัมประสิทธิ์อุณหภูมิของความต้านทานเป็นลบ (negative temperature coefficient of resistance) หรือสภาพต้านทานไฟฟ้า (electrical resistivity) มีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ
2. มีสภาพต้านทานไฟฟ้าอยู่ระหว่างโลหะและฉนวนซึ่งอยู่ในช่วง  $10^{-3}$  ถึง  $10^6$   $\Omega\text{cm}$
3. กำลังทางไฟฟ้า-ความร้อน (thermo-electric power) มีค่าสูง
4. มีคุณสมบัติเกี่ยวกับการเปลี่ยนกระแสสลับเป็นกระแสตรง (rectifying properties)
5. สามารถตอบสนองต่อแสง เมื่อแสงตกกระทบสารจะมีแรงเคลื่อนไฟฟ้า-โฟโต (photo-voltage) เกิดขึ้น ความต้านทานไฟฟ้าและสภาพนำไฟฟ้า (electrical conductivity) เปลี่ยนแปลงได้
6. สามารถโด๊ป (dope) ได้

ซิลิกอน (Si) และเจอร์มาเนียม (Ge) ซึ่งมีโครงสร้างแบบเพชร เป็นธาตุกึ่งตัวนำที่สำคัญ และได้รับการประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์กึ่งตัวนำต่าง ๆ กันอย่างแพร่หลายแล้ว กฎอิลเลคตรอนวาเลนซ์สี่ตัวต่อตำแหน่งอะตอม (the four valence electrons per site rule)<sup>2,7</sup> ใช้อธิบายคุณสมบัติของสารกึ่งตัวนำซึ่งเป็นกฎที่แอมป์ลิน (Pamplin) ได้คิดขึ้นในเวลาต่อมา กฎนี้ยังสามารถใช้ทำนายสภาพความเป็นสารกึ่งตัวนำในประเภท ที่มีโครงสร้างคล้ายโครงสร้างแบบเพชร (diamond-like structure) หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าโครงสร้างแบบอะดามันไทน์ (adamantine structure)<sup>7</sup> สารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างดังกล่าวได้แก่ สารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ เวอร์ทไซต์และซาลโคไพไรท์ (zincblende, wurtzite and chalcopyrite structure) สารกึ่งตัวนำในกลุ่มนี้ประกอบด้วยสารจำนวน

หลายสิบชนิดซึ่งจะมีลักษณะที่ร่วมกันก็คืออะตอมมีพันธะเชิงสี่ (tetrahedral bond) ดังรูป 2.3, 2.4, 2.5 และ 2.6

### 2.1 โครงสร้างพันธะ (bond structure)<sup>4</sup>

โดยทั่วไปแล้วโครงสร้างพันธะของสารกึ่งตัวนำจะมีลักษณะของพันธะเป็นแบบพันธะเชิงสี่ (tetrahedral bond) กล่าวคือทุก ๆ อะตอมในผลึกจะมีอะตอมอื่น ๆ ที่อยู่ใกล้เคียงที่สุดล้อมรอบอยู่สี่อะตอม พันธะเชิงสี่นี้เกิดจากการรวมตัวของวงโคจร s และวงโคจร p ในอะตอมของธาตุกึ่งตัวนำ การรวมตัวของวงโคจรทั้งสองหรือที่เรียกว่าไฮบริไดเซชัน (hybridization) เป็นผลให้ธาตุกึ่งตัวนำเกิดพันธะ  $sp^3$  พันธะ  $sp^3$  นี้จะเกิดการรวมตัว (resonance) กับพันธะ  $sp^3$  อื่น ๆ ของธาตุกึ่งตัวนำ การเกิดการรวมตัวนี้จะขยายออกไปเป็นผลให้เกิดพันธะเชิงสี่ขึ้นในผลึก แต่ละพันธะของพันธะเชิงสี่จะประกอบด้วยอิเล็กตรอน 2 ตัว ซึ่งเป็นอิเล็กตรอนวาเลนซ์ ลักษณะของพันธะเชิงสี่นี้แสดงได้ในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แสดงพันธะเชิงสี่ของสารกึ่งตัวนำ Si หรือ Ge ที่แต่ละอะตอมจะมีอะตอมอื่น ๆ อีกสี่อะตอมล้อมรอบ

การรวมตัวของพันธะ  $sp^3$  นี้ทำให้แต่ละตำแหน่งอะตอมประกอบด้วยอิเล็กตรอนวาเลนซ์ 4 ตัว แต่บางครั้งเราอาจทำให้จำนวนอิเล็กตรอนวาเลนซ์ที่อยู่รอบอะตอมหนึ่ง ๆ มากกว่าหรือน้อยกว่า 4 ก็ได้ โดยการเติมสารเจือปน (impurities) ลงไป สารเจือปนนี้นี้อาจเป็นธาตุที่มีจำนวนอิเล็กตรอนวาเลนซ์เท่ากับ 3 หรือ 5 ก็ได้ เมื่อเติมสารเจือปนแล้วมันจะเข้าไปแทนที่อะตอมในโครงผลึก อะตอมที่เติมเข้าไปนี้ยังคงมีการจับคู่กับอิเล็กตรอนวาเลนซ์ของอะตอมเพื่อนบ้านเพื่อคงไว้ของลักษณะของพันธะเชิงสี่ แต่จะก่อให้เกิดการขาดหรือเกินของจำนวน

อิเล็กตรอนวาเลนซ์ขึ้นในบางพันธะ ในกรณีเช่นนั้นบางพันธะจะมีอิเล็กตรอนวาเลนซ์อยู่เพียงตัวเดียว ผลึกเหล่านี้มีความต้องการอิเล็กตรอนมาเพิ่มเติม ส่วนกรณีหลังนั้นทุก ๆ พันธะรอบ ๆ อะตอมของแต่ละอะตอมมีอิเล็กตรอนวาเลนซ์ครบตามจำนวนคือมีอิเล็กตรอนวาเลนซ์ครบตามจำนวนคือมีอิเล็กตรอนวาเลนซ์ 2 ตัวต่อหนึ่งพันธะวาเลนซ์ นอกจากนี้ยังมีอิเล็กตรอนวาเลนซ์เหลืออีก 1 ตัว อิเล็กตรอนประเภทนี้จะ เป็นอิเล็กตรอนที่อาจเคลื่อนที่เร็วร้อนอยู่ทั่วไปภายในผลึกของสารกึ่งตัวนำ สภาพที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปมาได้โดยสะดวกนี้ทำให้ผลึกมีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ

สารกึ่งตัวนำอาจประกอบด้วยธาตุเดี่ยวหรือธาตุหลายชนิดก็ได้ ถ้าพิจารณาตามตารางที่ 1-1 แล้ว พบว่าอาจแบ่งประเภทของสารกึ่งตัวนำได้ดังนี้คือ

1. สารกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุเดี่ยว (monoelements)

ได้จากการนำธาตุกลุ่ม IV มารวมกันจนเกิดเป็นสารกึ่งตัวนำซึ่งมีลักษณะโครง

		IIIA	IVA	VA	VIA
		5	6	7	8
		B	C	N	O
		10.81	12.01115	14.0067	15.9994
		13	14	15	16
		Al	Si	P	S
IB	IIB	26.98154	28.0861	30.97376	32.06
29	30	31	32	33	34
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
63.546	65.38	69.72	72.59	74.9216	78.96
47	48	49	50	51	52
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
107.868	112.40	114.82	118.69	121.75	127.60
79	80	81	82	83	84
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po
196.9665	200.59	204.37	207.19	208.9804	(210)

ตารางที่ 1-1 แสดงตารางคาบของธาตุต่าง ๆ

สร้างเป็นแบบพันธะเชิงสี่, โครงสร้างผลึกแบบเพชรและมีโครงสร้างแถบพลังงานเป็นแบบเฉียง ธาตุที่รวมตัวเป็นผลึกกึ่งตัวนำกลุ่มนี้ได้แก่ เพชร (C), ซิลิกอน (Si), เยอรมาเนียม (Ge) และดีบุก (Sn) ธาตุ 2 ตัวในกลุ่มนี้ที่ใช้สร้างอุปกรณ์กึ่งตัวนำกันอย่างแพร่หลายคือ Si และ Ge

## 2. สารประกอบกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุ 2 ชนิด (binary compounds)

ซึ่งอาจแยกออกเป็น 2 กลุ่ม ดังนี้คือ

กลุ่ม III - V ได้จากการนำธาตุกลุ่ม IV มาขยายเป็น 2 เท่าแล้วแทนที่ธาตุกลุ่ม IV ทั้งสองด้วยธาตุกลุ่ม III 1 อะตอมและธาตุกลุ่ม V 1 อะตอม สารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่มนี้มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบซิงค์เบลนด์หรือเวอร์ทไฮท์อย่างใดอย่างหนึ่ง และโครงสร้างแถบพลังงานเป็นแบบตรง สารในกลุ่มนี้ได้แก่ GaAs ซึ่งเป็นสารที่สามารถนำมาประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ได้

กลุ่ม II - VI ได้จากการนำธาตุกลุ่ม IV มาขยายเป็น 2 เท่าแล้วแทนที่ธาตุกลุ่ม IV ทั้งสองด้วยธาตุกลุ่ม II 1 อะตอมและธาตุกลุ่ม VI 1 อะตอม สารกลุ่มนี้มีโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์หรือแบบเวอร์ทไฮท์อย่างใดอย่างหนึ่งและมีโครงสร้างแถบพลังงานเป็นแบบตรง สารในกลุ่มนี้ได้แก่ CdS, CdTe, ZnSe และ ZnS เป็นต้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้านำ CdS มาประกบกับ  $Cu_2S$  แล้วก็จะกลายเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ได้

## 3. สารประกอบกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุ 3 ชนิด (ternary compounds)

สารกึ่งตัวนำกลุ่มนี้ได้จากการแทนที่ธาตุตัวที่ 3 ลงไปในกลุ่ม II-VI หรือ III-V เป็นผลให้ได้สารประกอบกึ่งตัวนำ 2 กลุ่ม ดังนี้คือ

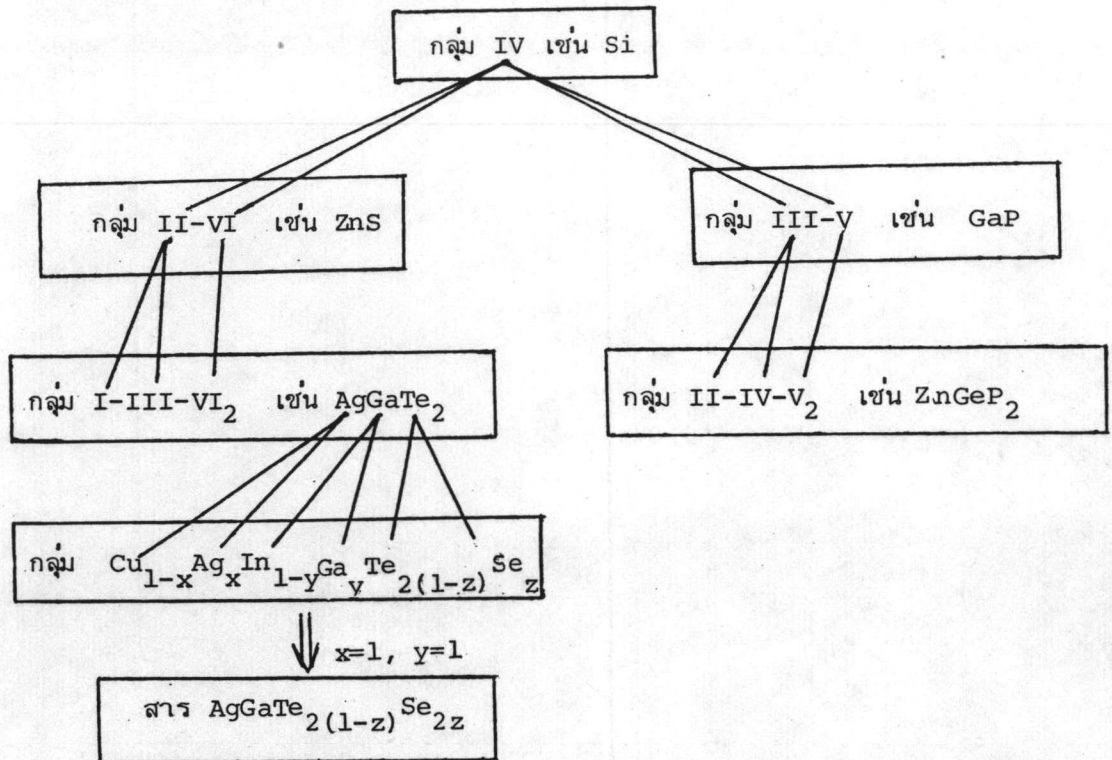
กลุ่ม I - III -  $VI_2$  ได้มาจากการนำสารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม II - VI มาขยายเป็น 2 เท่าแล้วแทนที่ธาตุกลุ่ม II ทั้งสองด้วยธาตุกลุ่ม I 1 อะตอมและธาตุกลุ่ม III 1 อะตอมจะได้สารกลุ่มใหม่คือกลุ่ม I - III -  $VI_2$  สารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่มนี้มีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์และโครงสร้างแถบพลังงานแบบตรง สารกลุ่มนี้ได้แก่  $AgGaTe_2$  และ  $AgGaSe_2$  เป็นต้น

กลุ่ม II - IV -  $V_2$  ได้มาจากการนำสารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม III - V มาขยายเป็น 2 เท่าแล้วแทนที่ธาตุกลุ่ม III ทั้งสองด้วยธาตุกลุ่ม II 1 อะตอมและธาตุกลุ่ม IV 1 อะตอมจะได้สารกลุ่มใหม่คือกลุ่ม II - IV -  $V_2$  สารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่มนี้มีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์และโครงสร้างแถบพลังงานแบบตรง สารกลุ่มนี้ได้แก่  $ZnGeAs_2$  และ  $CdSnAs_2$  เป็นต้น

4. โลหะผสมกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุ 4, 5 หรือ 6 ชนิด (quarternary, pentenary or hexenary alloys)

สารกลุ่มนี้ได้มาจากกลุ่ม I - III - VI<sub>2</sub> หรือ II - IV - V<sub>2</sub> โดยการทำให้เป็นโลหะผสมกึ่งตัวนำ (semiconductor alloys) เช่น นำสารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม I - III - VI<sub>2</sub> มาหนึ่งสาร เช่น AgGaTe<sub>2</sub> แล้วแทนที่ Ag ใน AgGaTe<sub>2</sub> ด้วย Cu ที่สัดส่วนอะตอม (atomic fraction, X) ต่าง ๆ กันจะได้ Cu<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>Te<sub>2</sub> ซึ่งเป็นโลหะผสมกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุ 4 ชนิด ต่อไปแทนที่ Ga ใน Cu<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>Te<sub>2</sub> ด้วย In ที่สัดส่วนอะตอม (y) ต่าง ๆ กันจะได้ Cu<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>In<sub>1-y</sub>Ga<sub>y</sub>Te<sub>2</sub> ซึ่งเป็นโลหะผสมกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุ 5 ชนิด โดยอาศัยหลักการเดียวกันเราสามารถแทนที่ธาตุ Te ใน Cu<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>In<sub>1-y</sub>Ga<sub>y</sub>Te<sub>2</sub> ด้วยธาตุ Se ที่สัดส่วนอะตอม (z) ต่าง ๆ กันจะได้โลหะผสมกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุ 6 ชนิด Cu<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>In<sub>1-y</sub>Ga<sub>y</sub>Te<sub>2(1-z)</sub>Se<sub>2z</sub>

ในการวิจัยนี้ได้เตรียมโลหะผสมสารกึ่งตัวนำที่เกิดจากการผสมกันระหว่างสารประกอบกึ่งตัวนำ AgGaTe<sub>2</sub> กับ AgGaSe<sub>2</sub> ที่สัดส่วนอะตอม (z) ต่าง ๆ กัน ในที่สุดโลหะผสมกึ่งตัวนำจึงมีสูตรเป็น AgGaTe<sub>2(1-z)</sub>Se<sub>2z</sub> ซึ่งเป็นสารที่เตรียมขึ้นเพื่อศึกษาค่าคงที่ของโครงผลึกและช่องว่างแถบพลังงาน เราอาจสรุปชนิดของสารกึ่งตัวนำที่กล่าวแล้วข้างต้น ดังรูปที่ 2.2



รูป 2.2 แสดงการเกิดโลหะผสมกึ่งตัวนำ  $AgGaTe_{2(1-z)}Se_{2z}$  จากธาตุกลุ่ม IV โดยการแทนที่ธาตุและให้สัดส่วนอะตอม  $x, y$  เป็น 1 แล้วยังคงรักษากฎอิเล็กตรอนวาเลนซ์สี่ตัวต่อตำแหน่งอะตอม

สิ่งที่น่าสนใจเกี่ยวกับสารประกอบกึ่งตัวนำรวมทั้งโลหะผสมกึ่งตัวนำที่กล่าวแล้วข้างต้นคือมันยังคงรักษาโครงสร้างพันธะเป็นแบบพันธะเชิงสี่ แม้ว่าลักษณะของหนึ่งหน่วยเซลล์ของผลึกจะแตกต่างกันไปก็ตาม ลักษณะเช่นนี้แสดงว่าทุก ๆ ตำแหน่งอะตอมจะมีอิเล็กตรอนวาเลนซ์ 4 ตัว หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคือสารประกอบกึ่งตัวนำและโลหะผสมกึ่งตัวนำที่กล่าวแล้วข้างต้นยังคงสอดคล้องตามกฎของแอมป์ลิน (Pamplin Rule) ซึ่งกล่าวว่า

$$\frac{\text{ผลรวมของจำนวนอิเล็กตรอนวาเลนซ์ของทุกอะตอม}}{\text{จำนวนอะตอมในสารประกอบตระกูลนั้น}} = 4 \frac{\text{อิเล็กตรอน}}{\text{ตำแหน่งอะตอม}}$$

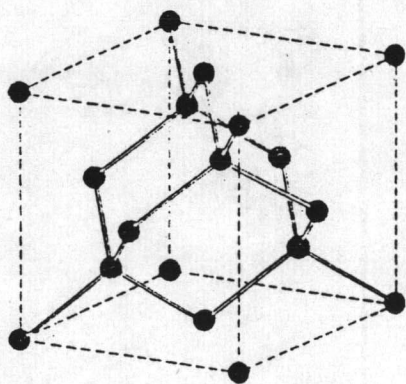
จากวิธีการในหัวข้อ 2.1 นี้ยังสามารถนำไปใช้เป็นแนวทางในการแสวงหาสารกึ่งตัวนำชนิดใหม่ ๆ ได้ด้วย เป็นการขยายความรู้ทางฟิสิกส์สารกึ่งตัวนำและพัฒนาอุปกรณ์กึ่งตัวนำต่าง ๆ ต่อไป

## 2.2 โครงสร้างผลึก

แม้ว่าสารกึ่งตัวนำ 2 กลุ่มที่มีโครงสร้างแบบเพชรและโครงสร้างคล้ายโครงสร้างแบบเพชรจะมีคุณสมบัติทางฟิสิกส์ที่ร่วมกันคืออะตอมมีพันธะเชิงสี่และการจัดเรียงของอิเล็กตรอนสอดคล้องตามกฎอิเล็กตรอนวาเลนซ์สี่ตัวต่อตำแหน่งอะตอมก็ตาม แต่ว่าโครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำทั้งสองกลุ่มดังกล่าวจะมีความแตกต่างกันซึ่งพอจะแบ่งออกเป็น 4 ประเภทดังนี้คือ

### 2.2.1 โครงสร้างแบบเพชร <sup>6</sup>

สารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบนี้จะมีลักษณะของสเปสแลตทิส (space lattice) เป็นแบบเพชเช็นเตอร์คิวบิก (face-centered cubic) ซึ่งมีค่าคงที่ของโครงผลึก  $a = b = c$  และ  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  ดังแสดงในรูปที่ 2.3 หนึ่งหน่วยเซลล์ (unit cell) ของสารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบนี้จะมี 8 อะตอมซึ่งเป็น



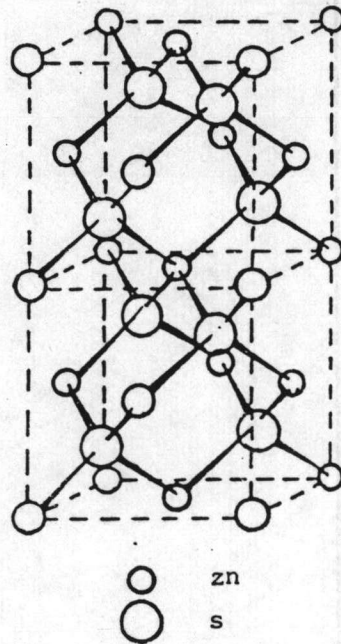
รูปที่ 2.3 แสดงโครงสร้างแบบเพชร

อะตอมชนิดเดียวกันอยู่ที่ตำแหน่ง  $000, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$  และ  $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$  แต่ละอะตอมมีอะตอมข้างเคียง 4 อะตอม

สารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบนี้เป็นผลึกที่ประกอบด้วยธาตุกลุ่ม IV ได้แก่ เพชร (C), ซิลิกอน (Si), เยอรมาเนียม (Ge) และดีบุก (Sn) ซึ่งมีค่าคงที่ของโครงผลึกเป็น  $3.56, 5.43, 5.65$  และ  $6.46 \text{ \AA}$  ตามลำดับ

2.2.2 โครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์<sup>6</sup>

สารประกอบกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบนี้จะมีลักษณะของสเปสแลททิซเป็นแบบเพชเชนเตอร์คิวบิก ซึ่งมีค่าคงที่ของโครงผลึก  $a = b = c$  และ  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  เช่นเดียวกับกับโครงสร้างแบบเพชร ดังแสดงในรูปที่ 2.4 หนึ่งหน่วยเซลล์ของสาร



รูป 2.4 แสดงโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์สองหน่วยเซลล์ต่อกัน

ประกอบกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบนี้จะมี 4 โมเลกุล ZnS เป็นสารที่มีโครงสร้างแบบนี้ ซึ่งมีตำแหน่งอะตอมดังนี้คือ

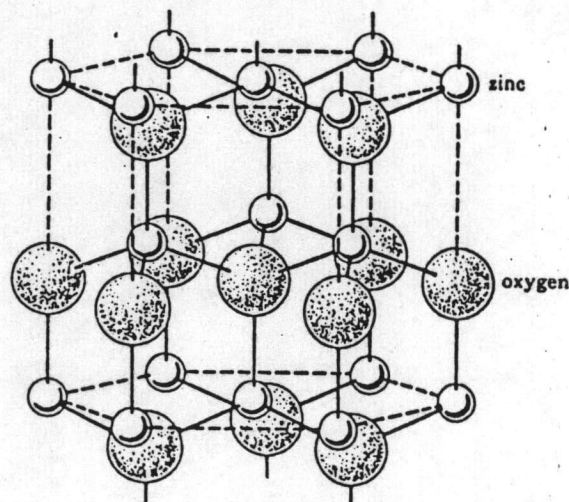
Zn มี 4 อะตอมอยู่ที่  $000, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$   
 S มี 4 อะตอมอยู่ที่  $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$



แต่ละอะตอมจะมีอะตอมข้างเคียงอยู่ 4 อะตอม และอยู่ห่างจากอะตอมชนิดตรงข้ามเป็นระยะทางเท่า ๆ กัน สารประกอบกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบนี้เป็นผลึกที่ประกอบด้วยสารประกอบกลุ่ม III- V หรือ II - VI ได้แก่ ZnS, ZnSe, CdS และ InAs ซึ่งมีค่าคงที่ของโครงผลึกเป็น 5.41, 5.65, 5.82 และ 6.04 Å ตามลำดับ

### 2.2.3 โครงสร้างแบบเวอริชไตท์<sup>6</sup>

สารประกอบกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบนี้จะมีลักษณะของสเปสแลททิซเป็นแบบเฮกซะกอนอล (hexagonal) ดังแสดงในรูปที่ 2.5 สารประกอบกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบนี้เป็นผลึกที่ประกอบด้วยสารกลุ่ม III - V หรือ II - VI ได้แก่ ZnS, ZnSe, CdS และ CdSe ซึ่งค่าคงที่ของโครงผลึก (a) เป็น 3.81, 3.98, 4.13 และ 4.30 Å ตามลำดับ และมีค่าคงที่ของโครงผลึก (c) เป็น 6.23, 6.53, 6.75 และ 7.02 Å ตามลำดับ



รูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างแบบเวอริชไตท์

### 2.2.4 โครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์<sup>2</sup>

สารประกอบกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบนี้จะมีลักษณะของสเปคัลเลทิสเป็นแบบบอดีเซ็นเตอร์เททระโกนอล (body-centered tetragonal) ซึ่งมีค่าคงที่ของโครงผลึก  $a = b \neq c$  และ  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  ดังแสดงในรูปที่ 2.6 หนึ่งหน่วยเซลล์ของสารประกอบกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบนี้จะมี 16 อะตอม โดยแต่ละอะตอมจะมีอะตอมเพื่อนบ้าน 4 อะตอม สารที่มีโครงสร้างแบบนี้คือสารประกอบกึ่งตัวนำ I - III - VI<sub>2</sub> และ II - IV - V<sub>2</sub> ซึ่งมีตำแหน่งอะตอมดังนี้คือ

ธาตุกลุ่ม I เช่น Ag มี 4 อะตอมอยู่ที่ : 000,  $0\frac{1}{2} \frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2} 1 \frac{3}{4}$

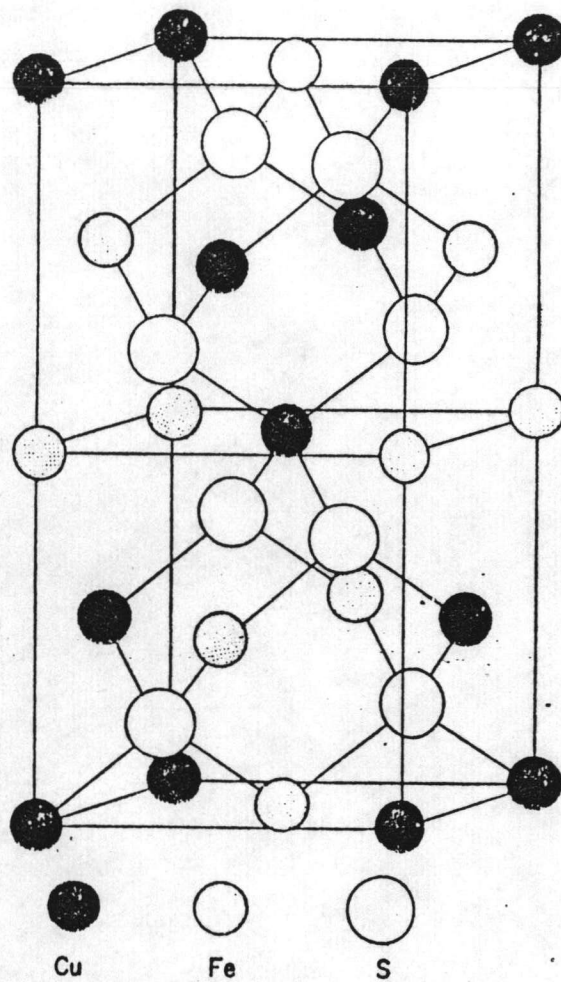
ธาตุกลุ่ม III เช่น Ga มี 4 อะตอมอยู่ที่ :  $00\frac{1}{2}$ ,  $0\frac{1}{2} \frac{3}{4}$ ,  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1$ ,  $\frac{1}{2} 1 \frac{1}{4}$

ธาตุกลุ่ม VI เช่น Te หรือ Se มี 8 อะตอมอยู่ที่ :  $x\frac{1}{4} \frac{1}{8}$ ,  $\bar{x}\frac{3}{4} \frac{1}{8}$ ,  $\frac{3}{4}x\frac{7}{8}$ ,

$\frac{1-x}{4}\frac{7}{8}$ ,  $\frac{1}{2}+x\frac{3}{4} \frac{5}{8}$ ,  $\frac{1}{2}+\bar{x}\frac{1}{4} \frac{5}{8}$ ,  $\frac{1}{4} \frac{1}{2}+\bar{x}\frac{3}{8}$  และ  $\frac{3}{4} \frac{1}{2}+\bar{x}\frac{3}{8}$

โดยที่  $x = \frac{1}{4} + u$  และ  $\bar{x} = \frac{3}{4} + u$ ,  $u$  เป็นค่าการเลื่อนแบบเททระโกนอล (tetragonal distortion) ซึ่งเกิดจากอะตอมของธาตุชนิดต่าง ๆ มีขนาดและอำนาจในการดึงดูดซึ่งกันและกันไม่เท่ากันเป็นผลให้โครงสร้างผลึกมีลักษณะแตกต่างจากโครงสร้างแบบสมมาตรเล็กน้อยหมายความว่าเกิดการเลื่อนแบบเททระโกนอลขึ้นเป็นผลให้อัตราส่วน  $c/a$  ไม่เท่ากับ 2 และ  $x$  เป็นตำแหน่งของอะตอมกลุ่ม VI (anion sites) ที่เลื่อนออกไปจากตำแหน่งอะตอมอุดมคติ ( $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{8}$ ) ซึ่งเป็นผลสืบเนื่องมาจากการเลื่อนแบบเททระโกนอล นอกจากนี้ยังพบว่าหนึ่งหน่วยเซลล์ของผลึกที่มีโครงสร้างแบบนี้จะเป็น 2 เท่าของผลึกที่มีโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ด้วย

ในการวิจัยครั้งนี้เป็นการศึกษาโลหะผสมกึ่งตัวนำ  $AgGaTe_{2(1-z)}Se_{2z}$  ซึ่งเป็นสารที่เกิดจากการแทนที่ธาตุกลุ่ม I ด้วยธาตุ Ag, ธาตุกลุ่ม III ด้วยธาตุ Ga และธาตุกลุ่ม VI ด้วยธาตุ Te หรือ Se ในสารกลุ่ม I - III - VI<sub>2</sub> ที่สัดส่วนอะตอมต่าง ๆ กัน โลหะผสมกึ่งตัวนำนี้ก็มีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์เช่นกัน ความรู้เกี่ยวกับโครงสร้างดังกล่าวจะใช้เป็นแนวทางในการศึกษาค่าคงที่ของโครงผลึกต่อไป



รูปที่ 2.6 แสดงโครงสร้างแบบซาลโคไพไรต์

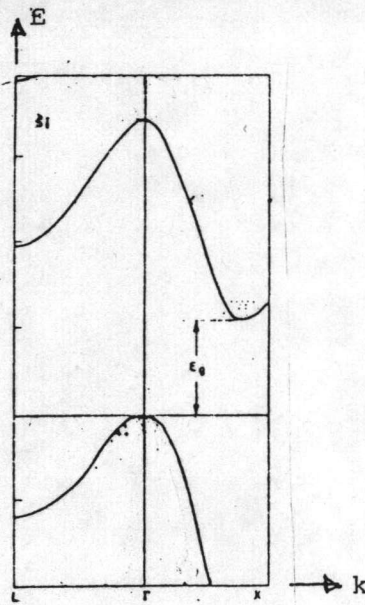
### 2.3 โครงสร้างแถบพลังงาน

การศึกษาคุณสมบัติทางฟิสิกส์ของสารกึ่งตัวนำโดยอาศัยความรู้จากโครงสร้างพันธะ ไม่อาจให้รายละเอียดที่สมบูรณ์ได้ เช่น ไม่สามารถอธิบายคุณสมบัติทางแสงหรือคุณสมบัติทางไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำได้<sup>4</sup> ปัญหานี้อาจคลี่คลายไปได้ด้วยการศึกษาโครงสร้างแถบพลังงาน เราทราบว่าอิเล็กตรอนของอะตอมอยู่ได้เฉพาะในวงโคจรที่กำหนดแน่นอนเท่านั้น ค่าพลังงานของอิเล็กตรอนในวงโคจรต่าง ๆ เหล่านั้นเรียกว่าระดับพลังงาน จำนวนอิเล็กตรอนที่มีได้ในแต่ละระดับพลังงานมีค่าเฉพาะ ตามปกติอิเล็กตรอนจะบรรจุ (fill) ระดับพลังงานที่อยู่ต่ำกว่าให้เต็มก่อนแล้วจึงบรรจุระดับพลังงานที่อยู่สูงขึ้นไปตามลำดับ เมื่ออะตอมอยู่ใกล้กันดัง เช่นในผลึกของแข็ง อิเล็กตรอนที่อยู่ในวงโคจรนอกสุดจะได้รับแรง

ดึงออกจากนิวเคลียสของอะตอมที่อยู่ใกล้ทำให้พลังงานที่ต้องการทำให้อิเล็กตรอนตัวนั้นหลุดจากอะตอมมีค่าลดลง ฉะนั้นการที่อะตอมอยู่ใกล้กันจึงทำให้ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนเดิมนั้นเปลี่ยนไปเรียกว่าระดับพลังงานถูกแยกออก เนื่องจากอิเล็กตรอนในผลึกมีจำนวนมาก ดังนั้นจึงมีระดับพลังงานของอิเล็กตรอนวาเลนซ์จำนวนมากจึงเกิดเป็นแถบวาเลนซ์ขึ้นมาซึ่งโดยปกติมีอิเล็กตรอนอยู่เต็มแถบพลังงานซึ่งอยู่ถัดจากแถบวาเลนซ์เรียกว่าแถบการนำซึ่งปกติจะไม่มีอิเล็กตรอนอยู่ ช่องว่างระหว่างแถบวาเลนซ์สูงสุดกับแถบการนำต่ำสุดเรียกว่าช่องว่างแถบพลังงาน ซึ่งเป็นย่านที่อิเล็กตรอนไม่สามารถที่จะมีพลังงานค่าเหล่านั้นได้และ เป็นสิ่งที่ต้องการวัดเพื่อเป็นข้อมูลนำไปสร้างอุปกรณ์กึ่งตัวนำต่อไป โดยทั่วไปโครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำพอจะแยกออกเป็น 3 ประเภทดังนี้คือ

### 2.3.1 โครงสร้างแถบพลังงานแบบสารกึ่งตัวนำ Si 4,9

เราทราบว่าสารกึ่งตัวนำ Si มีโครงสร้างแถบพลังงานแบบเฉียง ดังแสดงในรูปที่ 2.7 โครงสร้างแถบพลังงานแบบนี้จะเป็นโครงสร้างที่มีจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์



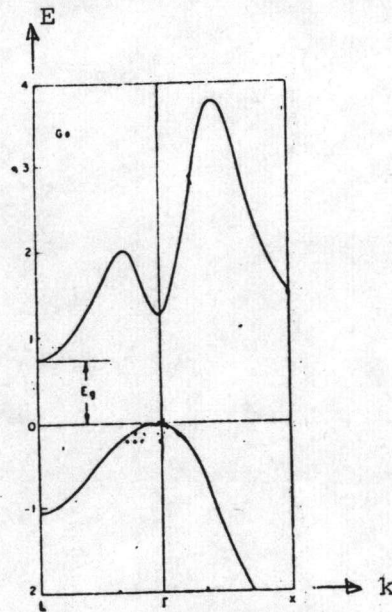
รูปที่ 2.7 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานแบบ Si

และจุดต่ำสุดของแถบการนำไม่อยู่ที่เวกเตอร์คลื่น (wave vector) ค่าเดียวกัน หรืออาจกล่าวได้ว่าจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์อยู่ที่จุดสมมาตร  $\Gamma$  และจุดต่ำสุดของแถบการนำอยู่ที่จุดสมมาตร  $x$  ของบริลลันโซน (Brillouin zone) ผลต่างระหว่างระดับพลังงาน

ที่จุดสูงสุดและจุดต่ำสุดดังกล่าว เรียกว่าช่องว่างของแถบพลังงาน Si เป็นสารกึ่งตัวนำ  
ที่มีโครงสร้างแถบพลังงานแบบนี้และช่องว่างแถบพลังงานมีค่า 1.14 eV ที่อุณหภูมิ 300 K

### 2.3.2 โครงสร้างแถบพลังงานแบบสารกึ่งตัวนำ Ge<sup>4,9</sup>

เราทราบว่าสารกึ่งตัวนำ Ge มีโครงสร้างแบบนี้ซึ่งเป็นแบบเฉียงดังแสดง  
ในรูปที่ 2.8 โครงสร้างแบบนี้จะเป็นโครงสร้างที่มีจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ และ

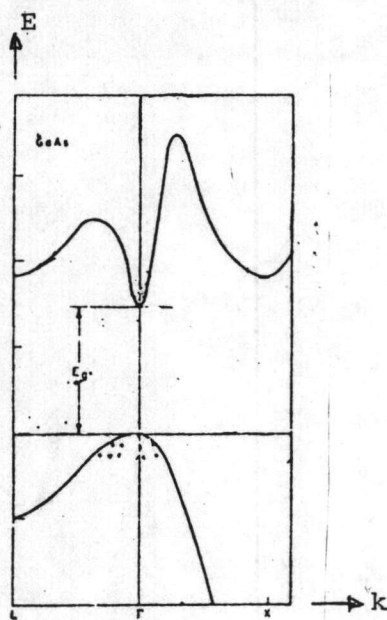


รูปที่ 2.8 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานแบบ Ge

จุดต่ำสุดของแถบการนำไม่อยู่ที่เวกเตอร์คลื่นค่าเดียวกันหรืออาจกล่าวได้ว่าจุดสูงสุดของ  
แถบวาเลนซ์อยู่ที่จุดสมมาตร  $\Gamma$  และจุดต่ำสุดของแถบการนำอยู่ที่จุดสมมาตร  $L$   
ของบริลลันโซน ผลต่างระหว่างจุดสูงสุดและจุดต่ำสุดดังกล่าว เรียกว่าช่องว่างของแถบ  
พลังงาน Ge เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบนี้และมีช่องว่างแถบพลังงาน 0.67 eV  
ที่อุณหภูมิ 300 K

2.3.3 โครงสร้างแถบพลังงานแบบสารประกอบกึ่งตัวนำ GaAs 4,9

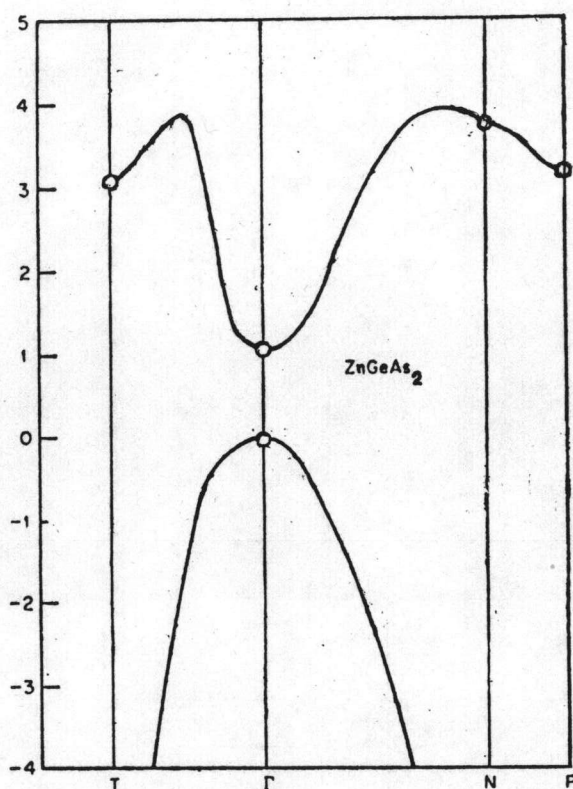
เราทราบว่าสารประกอบกึ่งตัวนำ GaAs มีโครงสร้างแบบนี้ซึ่งเป็นแบบตรง ดังแสดงในรูปที่ 2.9 โครงสร้างแบบนี้จะเป็นโครงสร้างที่มีจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ และจุดต่ำสุดของแถบการนำอยู่ที่เวกเตอร์คลื่นค่าเดียวกันหรืออาจกล่าวได้ว่าจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์อยู่ที่จุดสมมาตร  $\Gamma$  และจุดต่ำสุดของแถบการนำอยู่ที่จุดสมมาตร  $\Gamma$  ของ Brillouin Zone ผลต่างระหว่างจุดสูงสุดและจุดต่ำสุดดังกล่าวเรียกว่าช่องว่างของแถบพลังงาน GaAs เป็นสารประกอบกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบนี้และมีช่องว่างแถบพลังงานเป็น 1.43 eV ที่อุณหภูมิ 300 K นอกจากนี้ยังพบว่าโครงสร้างแถบพลังงานของสารประกอบกึ่งตัวนำ ซาลโคไฟไรต์เป็นแบบนี้ด้วย



รูปที่ 2.9 แสดงโครงสร้างแถบพลังงาน แบบ GaAs

### 2.3.4 โครงสร้างแถบพลังงานของสารประกอบกึ่งตัวนำซัลโคไฟไรท์<sup>2,4</sup>

สารที่มีโครงสร้างแถบพลังงานแบบนี้ได้แก่สารประกอบกึ่งตัวนำ I-III-VI<sub>2</sub> และ II-IV-V<sub>2</sub> สิ่งที่น่าสนใจคือสารทั้งสองกลุ่มมีโครงสร้างแถบพลังงานเป็นแบบตรงซึ่งพอจะอธิบายได้ง่าย ๆ โดยเริ่มจากการที่นำสารประกอบกึ่งตัวนำ GaAs มาขยายเป็น 2 เท่า แล้วแทนที่ธาตุ Ga ทั้งสองด้วยธาตุ Zn 1 อะตอมและ Ge 1 อะตอมก็จะได้สารประกอบกึ่งตัวนำ ZnGeAs<sub>2</sub> เนื่องจากสารประกอบกึ่งตัวนำซัลโคไฟไรท์ II-IV-V<sub>2</sub> (ZnGeAs<sub>2</sub>) เป็นแอนนาลอกทางโครงสร้าง (structure analog) ของสารประกอบกึ่งตัวนำซิงเบลนด์ II-VI (GaAs) ดังนั้นจึงคาดว่าโครงสร้างแถบพลังงานของ ZnGeAs<sub>2</sub> มีความสัมพันธ์กับของ GaAs ซึ่งเป็นไบนารีแอนนาลอก (binary analog) Chaldyshev และผู้ร่วมงาน<sup>2</sup> ได้แสดงว่าเนื่องจากโครงสร้างผลึกของผลึกซัลโคไฟไรท์ในทิศ z เป็น 2 เท่าของผลึกซิงค์เบลนด์ ทำให้ปริมาตรของหนึ่งหน่วยเซลล์ของผลึกซัลโคไฟไรท์มากกว่าของผลึกซิงค์เบลนด์ 4 เท่าและบริลลันโซนของผลึกซัลโคไฟไรท์ลดลง 4 เท่า เป็นผลทำให้เกิดการพับ (folding) จุดสมมาตร x ของบริลลันโซนของผลึกซิงค์เบลนด์ไปยังจุดสมมาตร  $\Gamma$  ของบริลลันโซนของผลึกซัลโคไฟไรท์ จากเหตุผลดังกล่าวทำให้คิดว่าโครงสร้างแถบพลังงานของ ZnGeAs<sub>2</sub> ได้จากการประมาณโดยฝัง (imbed) โครงสร้างแถบพลังงานของ GaAs ลงไปในบริลลันโซนของผลึกซัลโคไฟไรท์ ดังนั้นโครงสร้างแถบพลังงานของผลึกซัลโคไฟไรท์จึงเป็นแบบตรงดังแสดงในรูปที่ 2.10 ในรูป 2.10 เป็นโครงสร้างแถบพลังงานแบบตรงซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์และจุดต่ำสุดของแถบการนำอยู่ที่เวกเตอร์คลื่นเดียวกันที่จุดสมมาตร  $\Gamma$  ของบริลลันโซน สารประกอบกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแถบพลังงานแบบนี้ได้แก่ AgGaTe<sub>2</sub> และ AgGaSe<sub>2</sub> ซึ่งมีช่องว่างของแถบพลังงานเป็น 1.1 eV<sup>7</sup> และ 1.83 eV<sup>2</sup> ตามลำดับ โดยอาศัยหลักการเดียวกัน อาจิวเคราะห์ลักษณะของโครงสร้างแถบพลังงานของโลหะผสมกึ่งตัวนำ AgGaTe<sub>2(1-z)</sub>Se<sub>2z</sub> ซึ่งเป็นสารที่จะวิจัยนี้และคาดว่าก็มีโครงสร้างแบบนี้ด้วย (ดู 5.3.4)



รูปที่ 2-10 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานของผลึกซัลโคไฟไรท์ ZnGeAs<sub>2</sub>

#### 2.4 วิธีการเตรียมผลึก

ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงวิธีเตรียมผลึกกึ่งตัวนำทั่ว ๆ ไป โดยเริ่มต้นตั้งแต่การนำเอาธาตุกึ่งตัวนำหรือโลหะแต่ละชนิดมาคำนวณน้ำหนัก, ชั่ง, บรรจุธาตุต่าง ๆ ลงในหลอด, ดูดอากาศภายในหลอดออก, ปิดหลอดและหลอมจนกระทั่งเย็นสุดท้าย เป็นผลึกกึ่งตัวนำที่พร้อมที่จะนำไปศึกษาหรือวิเคราะห์เพื่อหาคุณสมบัติทางฟิสิกส์ เช่น ค่าคงที่ของโครงผลึกและช่องว่างแถบพลังงาน เป็นต้น ดังนั้นในหัวข้อนี้จะเสนอข้อมูลและวิธีการเตรียมทั่ว ๆ ไป อย่างไรก็ตามวิธีการที่เสนอในที่นี้อาจนำไปประยุกต์กับการเตรียมผลึกที่ได้รับการวิจัยนี้หรือผลึกกึ่งตัวนำอื่น ๆ ได้



ก่อนที่จะนำสารมา เตรียมมันต้องศึกษาองค์ประกอบที่เกี่ยวข้องกับการเลือกวิธีการเตรียมผลึกก่อน การเลือกวิธีการเตรียมผลึกแต่ละชนิดจะต้องพิจารณาองค์ประกอบต่าง ๆ ดังนี้ คือ <sup>2</sup>

1. พิจารณาปฏิกิริยาทางเคมีของสารประกอบหรือธาตุต่าง ๆ ก่อน ถ้าหากธาตุต่าง ๆ หรือสารประกอบทำปฏิกิริยากับผนังหลอดขณะหลอมแล้วจะทำให้เกิดสารเจือปน (impurities) มาปนกับสารที่เตรียมได้ ดังนั้นก่อนบรรจุธาตุต่าง ๆ ควรเคลือบผนังภายในหลอดด้วยคาร์บอนโดยวิธีไพโรไลซิส (pyrolysis) ของเบนซีนหรือมีเทน (methane) และเนื่องจากธาตุแต่ละตัวหรือสารประกอบสามารถทำปฏิกิริยากับอากาศภายนอก ดังนั้นจึงต้องดูดอากาศออกก่อนหลอมเสมอ

2. พิจารณาความดันไอของธาตุต่าง ๆ ธาตุบางชนิดเมื่อกลายเป็นไอจะมีความดันไอค่อนข้างสูงซึ่งจะส่งผลให้หลอดหลอมแตกหรือระเบิดได้ ถ้าสารที่เตรียมเป็นสารประกอบฟอสไฟด์หรือซัลไฟด์ (phosphide or sulphide compounds) จะต้องเพิ่มอุณหภูมิการหลอมอย่างช้า ๆ เพื่อลดความดันไอของ P และ S และความร้อนภายในหลอดที่มีค่าสูงซึ่งอาจทำให้หลอดระเบิดได้ สำหรับกรณีสารที่เตรียมขึ้นเป็นสารประกอบเทลลูไรด์หรือเซเลไนด์ (telluride or selenide compounds) สามารถเพิ่มอุณหภูมิการหลอมได้เร็วกว่ากรณีแรกเพราะความดันไอของ Te และ Se มีค่าต่ำกว่า

3. พิจารณาจุดหลอมเหลวของสารประกอบหรือธาตุต่าง ๆ ในการเลือกอุณหภูมิการหลอมให้พิจารณาจากจุดหลอมเหลวของธาตุต่าง ๆ หรือของสารประกอบโดยให้อุณหภูมิการหลอมสูงกว่าจุดหลอมเหลวของธาตุต่าง ๆ หรือของสารประกอบประมาณ 100 ถึง 200°C เสมอ

4. พิจารณาว่าในขณะที่ลดอุณหภูมิลงสารมีการเปลี่ยนแปลงหรือไม่ สำหรับสารที่มีการเปลี่ยนแปลงควรทราบอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลง (phase transition temperature) เพื่อใช้ในการเลือกช่วงของอัตราการลดอุณหภูมิของสารที่เหมาะสมโดยการลดอุณหภูมิจากอุณหภูมิหลอมเหลวไปยังอุณหภูมิหนึ่งซึ่งต่ำกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงในอัตราที่ต่ำอย่างเหมาะสม หลังจากนั้นก็ลดอุณหภูมิไปยังอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงในอัตราที่สูงกว่าพอสมควร สารที่ได้จะอยู่ในรูปผลึกเอกพันธ์ ในการแอนนิลสารต่างๆ ไปที่มีการเปลี่ยนแปลงควรเลือกอุณหภูมิแอนนิลต่ำกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงอย่างเหมาะสมเพื่อให้อะตอมของสารอยู่ในภาวะสมดุล และได้ลักษณะของเฟสตามต้องการได้

คุณสมบัติทางฟิสิกส์ทั้งสี่ประการของธาตุต่าง ๆ และผลึกกิ่งตัวนำที่กล่าวมาแล้วมีลักษณะต่าง ๆ กัน ดังนั้นวิธีการเตรียมผลึกจึงสามารถแบ่งออกได้หลายวิธี ในที่นี้จะขอกล่าวเพียง 3 วิธีดังนี้คือ

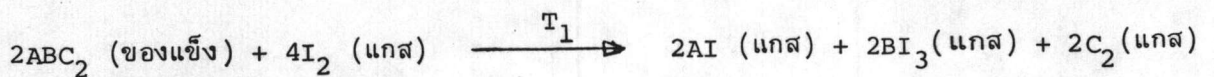
#### 2.4.1 วิธีที่ 1 เทคนิคการหลอมโดยตรงและแอนนัล (the direct melt and anneal technique)<sup>1,2,3,7,10,11,12</sup>

การเตรียมผลึกโดยวิธีนี้เริ่มโดยการนำธาตุต่าง ๆ ที่จะเตรียมเป็นผลึกมาคำนวณน้ำหนักแล้วชั่งธาตุต่าง ๆ ซึ่งมีความบริสุทธิ์ประมาณ 99.99 % ให้ได้น้ำหนักตามที่ต้องการบรรจุลงในหลอดแก้วควอทซ์ และดูดอากาศออกให้เป็นสุญญากาศให้มากที่สุดเท่าที่ทำได้ ปกติความดันของอากาศภายในหลอดควรต่ำกว่า  $10^{-5}$  ทอร์ เมื่อได้ความดันภายในหลอดตามต้องการแล้วจึงหลอมปิด นำหลอดควอทซ์ที่ได้บรรจุธาตุต่าง ๆ และดูดอากาศออกแล้วไปวางในเตาหลอมซึ่งอยู่ในแนวตั้ง แล้วให้ความร้อนแก่หลอดอย่างช้า ๆ ในอัตราที่เหมาะสม ทั้งนี้จะขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่เตรียมจนกระทั่งหลอดมีอุณหภูมิหนึ่งซึ่งสูงกว่าจุดหลอม เหลวสูงสุดของธาตุที่ใช้เตรียมประมาณ 100 ถึง 200°C และปล่อยให้ธาตุต่าง ๆ หลอมเหลวเป็นระยะเวลาหนึ่งซึ่งอาจอยู่ในช่วง 5 ถึง 24 ชั่วโมง ทั้งนี้ก็ขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่เตรียมอีกเช่นกัน ขณะหลอมเหลวจะเขย่าหลอดเพื่อให้ธาตุต่าง ๆ ผสมกันดีขึ้น หลังจากนั้นก็ลดอุณหภูมิของหลอดอย่างช้า ๆ ในอัตราหนึ่งที่เหมาะสมจนถึงอุณหภูมิต้อง แล้วย้ายสารไปไว้ในเตาแอนนัล (annealing furnace) และค่อย ๆ เพิ่มอุณหภูมิของเตาอย่างช้า ๆ เพื่อป้องกันหลอดแตกจนกระทั่งเตาหรือหลอดมีอุณหภูมิต่ำหนึ่งซึ่งเรียกว่าอุณหภูมิต่ำแอนนัล ปกติแล้วเคยมีผู้ทดลองพบว่าอุณหภูมินี้ควรต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของสารประกอบประมาณ 50°C ให้หลอดอยู่ที่อุณหภูมินี้เป็นระยะเวลาหนึ่งที่เหมาะสมเพื่อให้ตำแหน่งอะตอมต่าง ๆ เกิดการจัดเรียงจนกระทั่งอยู่ในภาวะสมดุล (equilibrium condition) ระยะเวลาดังกล่าวนี้จะขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่เตรียม เมื่อแอนนัลได้ระยะเวลาพอควรแล้วก็จะได้สารที่อยู่ในรูปผลึกพหุพันธ์ซึ่งสามารถนำไปศึกษาคุณสมบัติทางฟิสิกส์ได้ ในการวิจัยนี้ใช้วิธีดังกล่าวเตรียมโลหะผสมกิ่งตัวนำ  $AgGaTe_{2(1-z)}Se_{2z}$

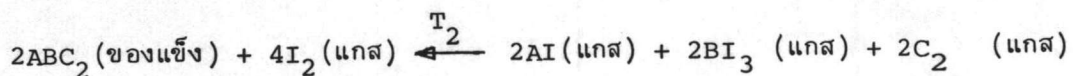
(รูป 5.1)

2.4.2 วิธีที่ 2 วิธีการพาสารประกอบด้วยไอของสารเคมี (Chemical vapour deposition หรือ CVD)<sup>13,14</sup>

การเตรียมผลึกโดยวิธีนี้เริ่มด้วยการชั่งสารที่อยู่ในรูปผลึกพหุพันธ์ (polycrystal) ซึ่งอาจเป็นผลึกที่ได้จากการเตรียมวิธีที่ 1 และไอโอดีนซึ่งหนักพอควร (5 ถึง 10 mg/cm<sup>3</sup> หรืออื่น ๆ) บรรจุลงในหลอดแก้วควอทซ์ การเติมไอโอดีนลงไปเพื่อใช้เป็นตัวพาสารประกอบ (transport agent) แล้วดูดอากาศภายในหลอดออกภายใต้สุญญากาศในโตรเจนเหลวให้เป็นสุญญากาศมากที่สุด แล้วปิดหลอด ปกติความดันภายในหลอดควรต่ำกว่า 10<sup>-5</sup> ทอร์ การที่เลือกสุญญากาศในโตรเจนเหลวเพื่อป้องกันไม่ให้ไอโอดีนกลายเป็นไอในขณะที่กำลังดูดอากาศภายในหลอดออก นำหลอดดังกล่าววางในเตาซึ่งอยู่ในแนวระดับ โดยให้อุณหภูมิที่ปลายหลอดทั้งสองต่างกันพอสมควร ปกติผลต่างของอุณหภูมินี้อาจอยู่ในช่วงประมาณ 50 ถึง 200°C ซึ่งจะขึ้นอยู่กับชนิดของสารประกอบที่เตรียม อุณหภูมิปลายหลอดที่ร้อนกว่า เรียกว่า source temperature และที่เย็นกว่า เรียกว่า growth temperature ปล่อยให้หลอดร้อนอยู่ในเตาเป็นระยะเวลาหนึ่งที่เหมาะสมกับสารแต่ละชนิด ซึ่งอาจอยู่ในช่วง 2 วัน ถึง 4 เดือน ทั้งนี้ ขึ้นอยู่กับชนิดของสารประกอบที่เตรียมอีกเช่นกัน ขณะที่สารและไอโอดีนอยู่ในเตาจะมีปรากฏการณ์บางอย่างเกิดขึ้น ไอโอดีนจะเข้าทำปฏิกิริยากับสารประกอบที่ปลายหลอดที่มีอุณหภูมิสูงกว่า (T<sub>1</sub>, source temperature) ในรูปของของแก๊สดังสมการ



โดย A แทนธาตุกลุ่ม I หรือกลุ่ม II, B แทนธาตุกลุ่ม III หรือกลุ่ม IV และ C แทนธาตุกลุ่ม VI หรือกลุ่ม V หลังจากนั้นไอโอดีนจะพาสารประกอบไปตั้งไว้ที่ปลายหลอดอีกปลายหนึ่งซึ่งมีอุณหภูมิต่ำกว่า (T<sub>2</sub>, growth temperature) โดยการแพร่ (diffusion) และจะวนกลับมาทำปฏิกิริยากับสารประกอบใหม่ซ้ำ ๆ กันเป็นคาบ ๆ ดังสมการ



โดยอุณหภูมิ  $T_1$  มากกว่า  $T_2$  เสมอ ปกติแล้วผลต่างของอุณหภูมินี้อยู่ในช่วง 50 ถึง  $200^\circ\text{C}$  ซึ่งจะขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่เตรียม จากสมการบนเป็นการแสดงว่ามีผลึกเอกพันธ์ (single crystal) เกิดขึ้นตรงบริเวณปลายหลอดที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า ( $T_2$ ) ตามต้องการ การเตรียมวิธีนี้เหมาะสำหรับผลึกที่มีการเปลี่ยนแปลงเฟสในขณะหลอมและผลที่ได้จะอยู่ในรูปผลึกเอกพันธ์ ผลึกกิ่งตัวนำที่เคยได้รับการเตรียมโดยวิธีนี้ได้แก่สารประกอบกิ่งตัวนำ I-III-VI<sub>2</sub> และ II-IV -V<sub>2</sub> เป็นต้น

### 2.4.3 วิธีที่ 3 เทคนิคของบริดจ์แมน (Bridgman technique) <sup>13</sup>

การเตรียมผลึกโดยวิธีนี้เริ่มด้วยการคำนวณน้ำหนักธาตุต่าง ๆ แล้วชั่งธาตุเหล่านั้นซึ่งมีความบริสุทธิ์ประมาณ 99.99 % ให้ได้น้ำหนักตามที่ต้องการบรรจุลงในหลอดแก้วควอทซ์และดูดอากาศออก ให้เป็นสูญญากาศมากที่สุดเท่าที่ทำได้แล้วจึงหลอมปิดหลอด เคยมีผู้ทดลองพบว่าความดันภายในหลอดควรต่ำกว่า  $10^{-6}$  ทอร์ จึงจะได้สารที่มีสารเจือปนน้อย น้ำหนักหลอดแก้วที่ได้บรรจุธาตุต่าง ๆ และดูดอากาศออกแล้วไปวางในเตาหลอมซึ่งอยู่ในแนวตั้ง แล้วให้ความร้อนแก่หลอดอย่างช้า ๆ ในอัตราที่เหมาะสมจนกระทั่งมีอุณหภูมิค่าหนึ่งซึ่งสูงกว่าจุดหลอมเหลวสูงสุดของธาตุที่ใช้เตรียมประมาณ  $100$  ถึง  $200^\circ\text{C}$  และปล่อยให้ธาตุต่าง ๆ หลอม เหลวเป็นระยะเวลาหนึ่งที่เหมาะสมเพื่อให้สารที่เตรียมได้เป็นเนื้อเดียวกันมากที่สุด เคยมีผู้ทดลองพบว่าควรปล่อยให้หลอมเหลวเป็นระยะเวลาประมาณ 24 ชั่วโมง ซึ่งจะขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่เตรียม หลังจากนั้นก็ลดอุณหภูมิของหลอดลงอย่างช้า ๆ เพื่อให้สารที่ได้ไม่มีรอยแตกโดยมีวิธีการลด 2 วิธีดังนี้ คือ วิธีแรกเตาถูกควบคุมให้มีอุณหภูมิต่ำแล้วเลื่อนหลอดให้ต่ำลง ด้วยอัตราที่เหมาะสมสำหรับสารแต่ละชนิดจนถึงอุณหภูมิต้อง ส่วนวิธีที่สองนั้นหลอดถูกวางในตำแหน่งคงที่ภายในเตาแล้วลดอุณหภูมิของ เตาหรือหลอดลงช้า ๆ ไปยังอุณหภูมิต้อง เมื่อสารเย็นลงแล้วก็นำออกจากเตาและสังเกตลักษณะสารที่ได้ ถ้ามีขนาดใหญ่ไม่มีรอยแตกและรูพรุนและไม่เป็นผลึกแฝด (twinned crystal) แสดงว่าสารที่ได้ อาจเป็นผลึกเอกพันธ์ (single crystal) สารที่เตรียมได้จะอยู่ในรูปผลึกเอกพันธ์ก็ต่อเมื่อใช้เงื่อนไขการเตรียมที่เหมาะสมซึ่งทำได้โดยใช้ผลึกพหุพันธ์เป็นสารเริ่มต้นในการทดลอง เลือกหลอดแก้วควอทซ์ที่มีรูปร่างกระบอกปลายรูปกรวยและเคลือบผนังภายในด้วยคาร์บอนโดยวิธีไพโรไลซิส (pyrolysis) ของเบนซินหรือมีเทน การเคลือบผนังภายในหลอดด้วยคาร์บอนเป็นการป้องกันสารที่เตรียมไม่ให้ติดแน่นผนังภายใน ในบางครั้ง

มีการบรรจุสาร เริ่มต้นลงในภาชนะหลอมซึ่งบรรจุอยู่ในหลอดหลอม เพื่อป้องกันหลอดแตกซึ่ง เป็นผลจากการที่สารขยายตัวและหลอดหดตัวจนภาชนะนี้แตกในขณะที่กำลังลดอุณหภูมิลง นอกจากนี้ ภาชนะดังกล่าวถูกสร้างจากกราไฟท์ (graphite) เพื่อป้องกันสารทำปฏิกิริยากับภาชนะนี้ และไม่ให้สารติดแน่นกับผนังภายในภาชนะดังกล่าวด้วย ถ้าต้องการสารที่ได้ไม่ มีรอยแตก ควรลดอุณหภูมิอย่างช้า ๆ ด้วยอัตราที่เหมาะสม สรูปแล้วเงื่อนไขต่าง ๆ ดังกล่าว เป็นเงื่อนไขสำหรับเตรียมผลึกเอกพันธ์ซึ่งเป็นผลึกที่มีลักษณะพร้อมสำหรับนำไปศึกษาหรือสร้างอุปกรณ์กึ่งตัวนำที่มีประสิทธิภาพสูงได้

สรุปแล้วถ้าเตรียมโดยวิธีที่ 1 จะได้ผลึกพหุพันธ์ซึ่งเป็นผลึกที่สามารถนำไปศึกษาคุณสมบัติทางฟิสิกส์บางอย่าง เช่นค่าคงที่ของโครงผลึกและช่องว่างแถบพลังงาน เป็นต้น ส่วนวิธีที่ 2 และ 3 เป็นวิธีที่ใช้เตรียมผลึกเอกพันธ์ซึ่งเป็นผลึกที่มีความสมบูรณ์เหมาะสมสำหรับนำไปศึกษาคุณสมบัติทางฟิสิกส์ที่ต้องการความละเอียดสูง จากวิธีการเตรียมผลึกและลักษณะของผลึกที่ได้ในแต่ละวิธีดังกล่าวสามารถนำไปใช้เป็นแนวทางในการคัดเลือกวิธีเตรียมผลึกกึ่งตัวนำชนิดต่าง ๆ ให้ได้ลักษณะตามความต้องการได้ ในการวิจัยนี้ต้องการเตรียมโลหะผสมกึ่งตัวนำ  $\text{AgGaTe}_{2(1-z)}\text{Se}_{2z}$  ที่อยู่ในรูปผลึกพหุพันธ์เพื่อนำไปศึกษาค่าคงที่ของโครงผลึกและช่องว่างแถบพลังงาน ดังนั้นในการวิจัยนี้จึงได้คัดเลือกเทคนิคการหลอมโดยตรงและแอนนัลซึ่งเป็นวิธีที่ 1 และได้คาดคิดว่าเหมาะสมสำหรับเตรียมโลหะผสมดังกล่าว ( ฐี 5.1 )