

## บทที่ 2

### สมบัติของฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมไดซีลีไนต์

สมบัติพื้นฐานต่างๆ ของสารกึ่งตัวนำโดยทั่วไปที่ศึกษาคือแง่ของโครงสร้างทางผลึก โครงสร้างแถบพลังงาน สมบัติเชิงไฟฟ้า และสมบัติเชิงแสง เป็นต้น สารต่างๆ ที่อุณหภูมิห้องมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (resistivity,  $\rho$ ) อยู่ในช่วง  $10^6$ - $10^{12}$   $\Omega$ -cm. จากค่าสภาพต้านทานไฟฟ้างกล่าวอาจจะจำแนกประเภทของสารโดยเรียงจากน้อยไปมากได้ดังนี้คือ โลหะ (ซึ่งเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี  $\rho=10^6$   $\Omega$ -cm.), สารกึ่งตัวนำ ( $\rho=10^{-3}$ - $10^6$   $\Omega$ -cm.) และฉนวน (ซึ่งเป็นตัวนำไฟฟ้าที่เลว  $\rho=10^{12}$   $\Omega$ -cm.) [ 5 ]

สำหรับสารกึ่งตัวนำยังมีสมบัติที่แตกต่างไปจากสารอื่นๆ อีกดังนี้คือ

1. มีค่าสัมประสิทธิ์อุณหภูมิของความต้านทานเป็นลบ (negative temperature coefficient of resistance) กล่าวคือเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นความต้านทานของสารกึ่งตัวนำจะลดลง
2. มีสมบัติยอมให้กระแสไฟฟ้าผ่านได้สะดวกในทิศเดียว (rectifying effects)
3. การตอบสนองต่อแสงโดยมีแรงเคลื่อนไฟฟ้า (Photo-Voltage) เกิดขึ้นหรือความต้านทานไฟฟ้า (resistance) เปลี่ยนแปลงไป
4. ให้กำลังไฟฟ้าสูงเนื่องจากความร้อน (high thermoelectric power)
5. สามารถเติมอะตอมสิ่งเจือปนที่เรียกว่า การโด๊ป (Doping) ทำให้ความต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงและปรับระดับพลังงานเฟอร์มิ (fermi energy level) ของสารกึ่งตัวนำได้

สมบัติเหล่านี้สามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎีแถบพลังงานสำหรับสารกึ่งตัวนำที่เป็นผลึก อะตอมของสารจะเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ ทำให้สนามศักย์ในผลึกมีลักษณะเป็นคาบ (periodic potential) พฤติกรรมของอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่อยู่ในผลึกที่มีสนามศักย์ สามารถอธิบายได้ด้วยกลศาสตร์ควอนตัมโดยใช้ทฤษฎีบลอค (Bloch's theorem) [ 6 ] โดยที่อิเล็กตรอนทั้งหมดในผลึกจะมีระดับพลังงานอยู่ในแถบพลังงานเท่านั้นและช่องว่างแถบพลังงานที่เกิดขึ้นอิเล็กตรอนไม่สามารถมีค่าระดับพลังงานอยู่ในช่วงนี้ได้

จากลักษณะแถบพลังงานดังกล่าว จึงมีความสำคัญต่อการเข้าใจสมบัติของสารกึ่งตัวนำ โดยเฉพาะอย่างยิ่งแถบพลังงานแถบบนสุดที่มีอิเล็กตรอนอยู่ซึ่งเรียกว่า แถบวาเลนซ์ (valance band) และแถบพลังงานที่อยู่ถัดขึ้นไปเรียกว่า แถบนำ (conduction band) แถบพลังงานทั้งสองนี้จะถูกคั่นด้วยช่องว่างแถบพลังงาน (energy band gap) ที่มีขนาดประมาณไม่เกิน 3 eV

ที่อุณหภูมิสูงขึ้นอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์มีโอกาสที่จะกระโดดขึ้นไปยังแถบพลังงานที่อยู่สูงถัดไปได้ เนื่องจากพลังงานความร้อน (thermal energy) ทำให้เกิดที่ว่างขึ้นในแถบวาเลนซ์ซึ่งเรียกว่า โฮล เมื่อผ่านสนามไฟฟ้าเข้าไปในสารนี้จะทำให้เกิดการนำไฟฟ้าขึ้นจากทั้งอิเล็กตรอนในแถบนำและโฮลในแถบวาเลนซ์ จึงเป็นที่แน่ชัดว่าความกว้างของช่องว่างแถบพลังงานมีความสำคัญมากในการเข้าใจถึงสมบัติของสารกึ่งตัวนำ

บทนี้จะกล่าวถึงรายละเอียดของฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมไดซีลีไนต์ ด้านโครงสร้างผลึก โครงสร้างแถบพลังงาน และสมบัติของฟิล์มบางดังต่อไปนี้

#### โครงสร้างผลึกของคอปเปอร์อินเดียมไดซีลีไนต์ [ 7 ]

สารกึ่งตัวนำคอปเปอร์อินเดียมไดซีลีไนต์เป็นสารประกอบเชิงสาม(ternary compounds) ของกลุ่ม I-III-V<sub>2</sub> และจัดอยู่ในพวก Adamantine series ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีจำนวนอิเล็กตรอนวาเลนซ์อยู่ 4 ตัวต่อ 1 อะตอม เช่น ธาตุ Si , Ge , สารประกอบเชิงสอง GaAs , ZnSe , InSb ,CdS , และสารประกอบเชิงสาม CuGaS<sub>2</sub> , CdGeAs<sub>2</sub> , CuInSe<sub>2</sub> เป็นต้น

สำหรับโครงสร้างผลึกของคอปเปอร์อินเดียมไดซีลีไนต์เป็นแบบซาลโคไพไรท์ และมีโครงสร้างคล้ายกับแบบซิงค์เบลนด์ซึ่งเป็นสารประกอบเชิงคู่ (binary compounds) แสดงได้ดังนี้

โครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ (Zincblend structure) นี้เกิดจากการนำโครงสร้างผลึกย่อย (sublattice) แบบกึ่งกลางผิวน้ำลูกบาศก์ (face-centered cubic lattices) ที่มีอะตอมต่างชนิดกันมาวางซ้อนให้เหลื่อมกันเป็นระยะทาง 1/4 ตามแนวเส้นทะแยงมุม ซึ่งผลึกที่มีโครงสร้างแบบนี้ ได้แก่ สารกึ่งตัวนำในกลุ่ม II-VI และ III-V ดังนั้นในหนึ่งหน่วยเซลล์ของโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์จะมีอะตอมอยู่สองชนิด แต่ละชนิดมี 4 อะตอม

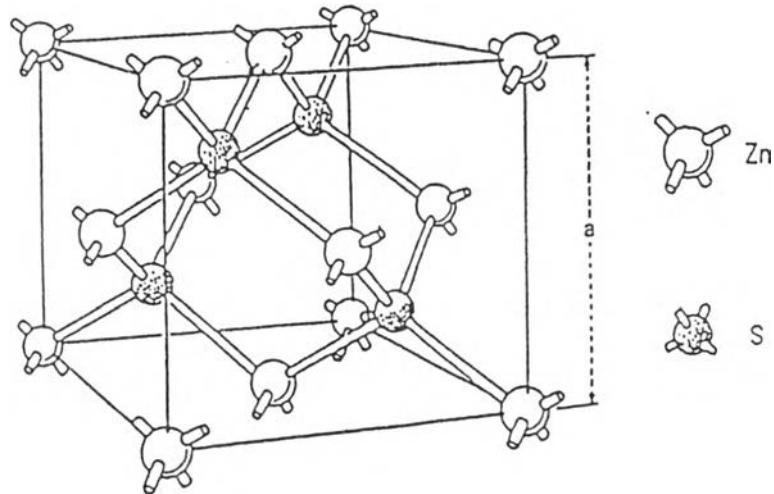
ตัวอย่างเช่น ZnS (ซิงค์ซัลไฟด์) มีตำแหน่งของอะตอมดังนี้

อะตอม Zn อยู่ที่  $0\ 0\ 0, 0\ 1/2\ 1/2, 1/2\ 0\ 1/2, 1/2\ 1/2\ 0.$

อะตอม S อยู่ที่  $1/4\ 1/4\ 1/4, 1/4\ 3/4\ 3/4, 3/4\ 1/4\ 3/4, 3/4\ 3/4\ 1/4.$

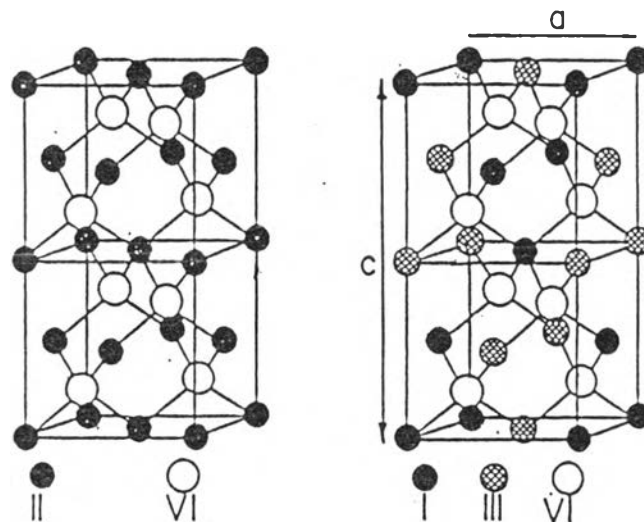
โดยที่อะตอมของ Zn จะมีอะตอมของ S จับอยู่ 4 อะตอม

และอะตอมของ S จะมีอะตอมของ Zn จับอยู่ 4 อะตอม



รูปที่ 2.1 โครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ของ ZnS

เมื่อนำหน่วยเซลล์ที่มีโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ 2 หน่วยเซลล์ มาวางซ้อนกันตามแนวแกนผลึกซี (C-axis) ทำให้มีจำนวนอะตอมทั้งหมด 16 อะตอมต่อหนึ่งหน่วยเซลล์ โดยแทนแอนไอออน (anion) ที่ S ด้วย Se และแทนแคทไอออน (cation) ที่ Zn ด้วย Cu และ In อย่างเป็นระเบียบดังแสดงในรูปที่ 2.2 ก็จะได้โครงสร้างแบบซาลโคไพไรต์ (Chalcopyrite structure)



รูปที่ 2.2 เปรียบเทียบโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ กลุ่ม II-VI  
กับโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรต์ กลุ่ม I-III-VI<sub>2</sub>

ตำแหน่งอะตอมต่างๆ ของโครงสร้างผลึกของคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์ มีดังนี้

อะตอม Cu มี 4 อะตอมอยู่ที่ตำแหน่ง  $0\ 0\ 0$ ,  $1/2\ 0\ 1/4$ ,  $1/2\ 1/2\ 1/2$ ,  $0\ 1/2\ 3/4$

อะตอม In มี 4 อะตอมอยู่ที่ตำแหน่ง  $1/2\ 1/2\ 0$ ,  $0\ 1/2\ 1/4$ ,  $0\ 0\ 1/2$ ,  $1/2\ 0\ 3/4$

อะตอม Se มี 8 อะตอมอยู่ที่ตำแหน่ง  $3/4\ x\ 1/8$ ,  $1/4\ \bar{x}\ 1/8$ ,  $\bar{x}\ 1/4\ 3/8$ ,  $x\ 3/4\ 3/8$   
 $3/4\ \bar{x}\ 5/8$ ,  $1/4\ x\ 5/8$ ,  $x\ 1/4\ 7/8$ ,  $\bar{x}\ 3/4\ 7/8$

โดยที่  $x = 1/4 + u$ ,  $\bar{x} = 3/4 + u$ ;  $u$  เป็นค่าการเลื่อนของแอนไอออน (anion displacement)

เกิดจากการจับกันของอะตอม Se กับอะตอม Cu และ In แล้วได้ความยาวพันธะ (bond length)

ทั้งสองคู่ไม่เท่ากัน จึงส่งผลให้แรงดึงดูดระหว่างอะตอมในแกนตั้งฉากและแกนขนานกับแกนซี

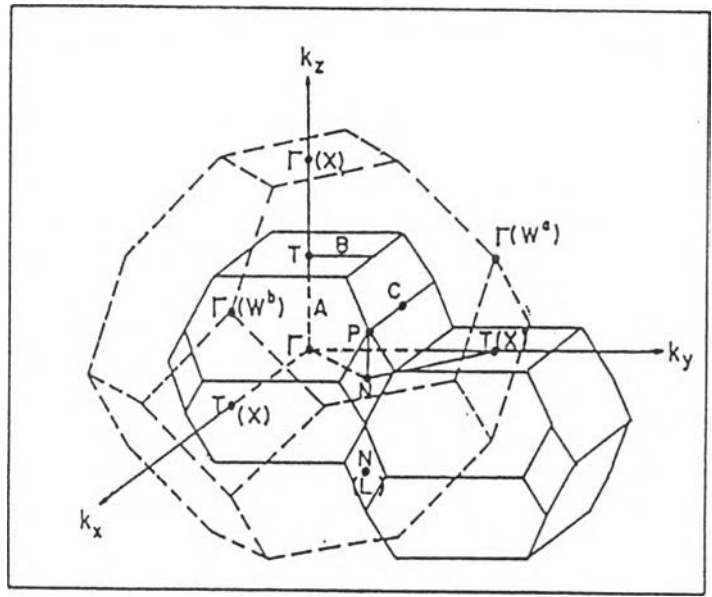
มีขนาดไม่เท่ากัน (tetragonal distortion) เป็นผลให้อัตราส่วนของความยาวแกนผลึกซีต่อแกน

ผลึกเอ (c/a) มีค่าไม่เท่ากับสอง

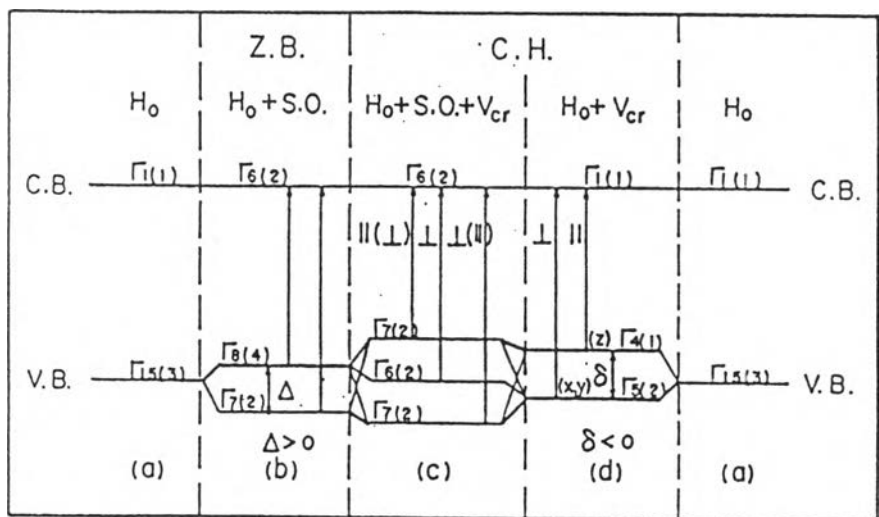
### โครงสร้างแถบพลังงานของคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์

การหาแถบพลังงานของของแข็งจากความสัมพันธ์ระหว่าง  $E$  กับ  $k$  อาจคำนวณได้จากสมการชโรดิงเงอร์โดยเป็นการคำนวณแบบประมาณของอิเล็กตรอนตัวเดียว ซึ่งอาศัยทฤษฎีของบลอคและแบบจำลองอย่างง่ายของครินิกและเพนนี่ ซึ่งความสัมพันธ์ระหว่าง  $E$  กับ  $k$  ที่  $k$  ค่าต่างๆ จะเหมือนกันในโซนแรก ( $1^{st}$  Brillouin zone) ตามสมบัติสมมาตรในผลึก ดังนั้นการพล็อต  $E$  กับ  $k$  จึงอยู่ในโซนแรกเท่านั้น

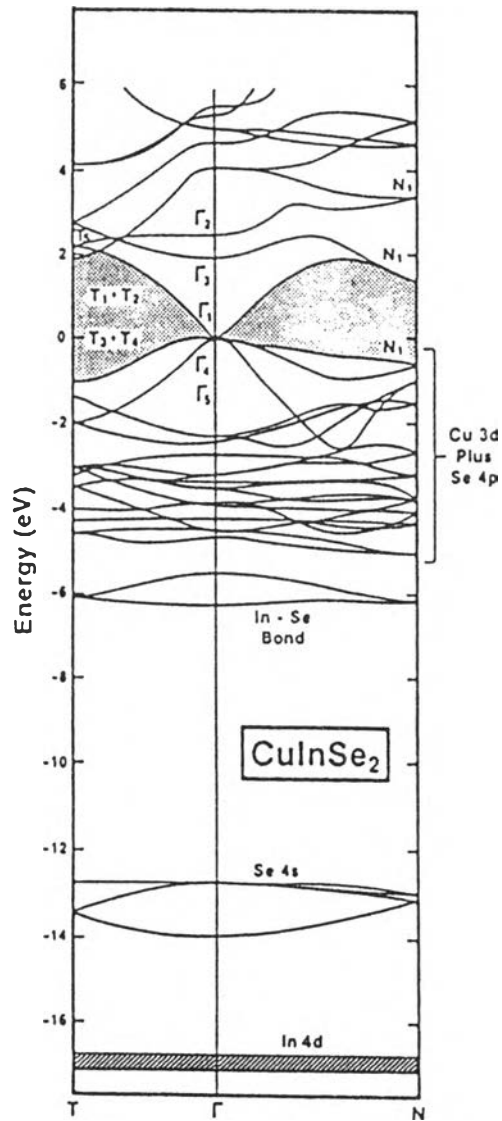
จากลักษณะโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ในกรณี  $c/a = 2$  ซึ่งคล้ายคลึงกับโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ จึงสามารถเปรียบเทียบ Brillouin zone ของโครงสร้างทั้งสองได้ [ 7 ] ดังแสดงในรูปที่ 2.3 และมีการแยกของแถบวาเลนซ์เนื่องจากอันตรกิริยาของสปินกับออร์บิทัล แต่ในผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ประกอบด้วยอะตอมของธาตุ 3 ชนิด ทำให้เกิดอันตรกิริยาจากสนามของผลึกซึ่งไม่เป็นรูปลูกบาศก์ (non-cubic crystalline field) ขึ้นอีก จากผลรวมของอันตรกิริยาทั้งสองแบบที่เกิดขึ้นภายในผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ทำให้แถบวาเลนซ์แยกออก [ 8 ] ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ส่วนโครงสร้างแถบพลังงานของคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์เป็นแบบตรง [ 9 ] แสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.3 แสดงการเปรียบเทียบ Brillouin zone ของ  
 โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์ในกรณี  $c/a = 2$  (เส้นทึบ)  
 กับโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ (เส้นประ)



รูปที่ 2.4 แสดงการแยกของแถบวาเลนซ์ในผลึกแบบซาลโคไพไรท์

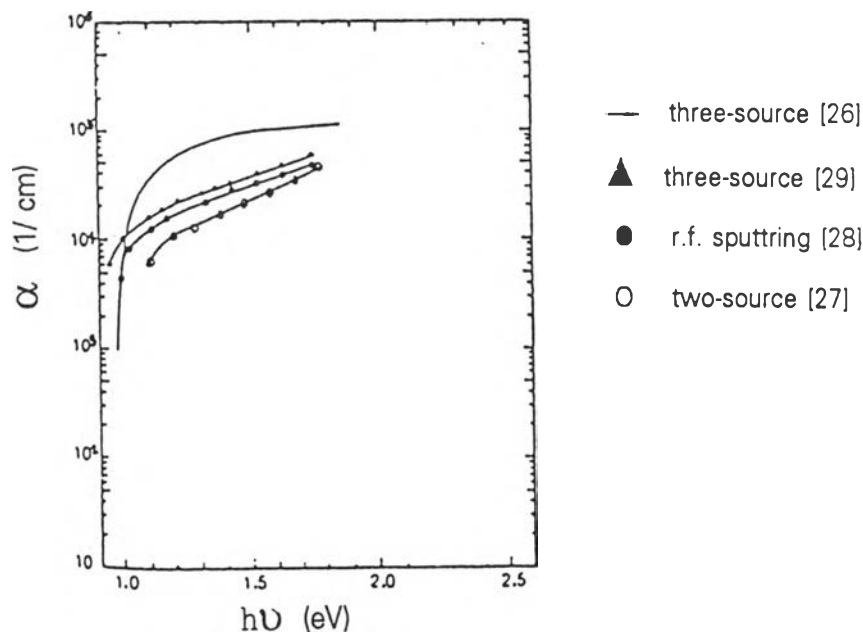


รูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานของ  $\text{CuInSe}_2$  ที่มีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ [9]



## ฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์

ฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์นี้สามารถเตรียมได้จากกระบวนการต่างๆ เช่น evaporation, sputtering, flash-evaporation, spray pyrolysis, molecular beam epitaxy, electrodeposition, close space vapor transport เป็นต้น โดยโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์จัดอยู่ในพวก Polycrystalline มีสัมประสิทธิ์การดูดกลืนสูง  $> 10^5 \text{ cm}^{-1}$  และช่องว่างแถบพลังงานเป็นแบบตรงประมาณ 1.01 eV. [10] ดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 การเปรียบเทียบสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของฟิล์มบาง  $\text{CuInSe}_2$  ที่เตรียมในแต่ละวิธี

ในกรณีของฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์ที่เตรียมขึ้นโดยมีสัดส่วนอะตอมต่างไปจากสโตยคิโอเมตริเล็กน้อย (small deviations from stoichiometry) ก็ยังคงรักษาโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟรท์อยู่ โดยสัดส่วนของอะตอมที่ต่างไปเล็กน้อยนี้จะเกิดเป็นจุดบกพร่องขึ้นในผลึก โดยลักษณะของจุดบกพร่องจากแบบจำลองมีได้ 4 แบบ [11] คือ

1. อินเทอร์สทิเชียล (interstitial) เป็นจุดบกพร่องที่เกิดจากอะตอมหรือไอออนชนิดหนึ่งไปปรากฏในตำแหน่งซึ่งปกติไม่เป็นตำแหน่งของอะตอมในโครงผลึกชนิดนี้ หรือ ตำแหน่งที่อยู่ระหว่างตำแหน่งของอะตอมปกติของอะตอมในโครงผลึก

2. วาแคนซี (vacancy) เป็นการเกิดที่ว่างในตำแหน่งโครงผลึกซึ่งปกติมีอะตอมอยู่ จึงมีได้ 3 แบบคือ  $V_{Cu}$ ,  $V_{In}$ ,  $V_{Se}$  หมายถึงการเกิดที่ว่างขึ้นในตำแหน่งของ Cu, In, Se ตามลำดับ

3. ความไม่เป็นระเบียบในแคตไอออนซับแลตทิส (antisite disorder in cation sublattice) หมายความว่า ในสารที่มีโครงสร้างเป็นแบบซาลโคไพไรท์ที่มีธาตุที่เป็นแคตไอออนอยู่ 2 ชนิด อยู่ที่ซับแลตทิส A และ B ลักษณะของข้อบกพร่องนี้มีได้ 2 รูปแบบคือ  $Cu_{In}$ ,  $In_{Cu}$  หมายถึง การที่ Cu ไปอยู่ที่ตำแหน่งซับแลตทิสของ In และ In ไปอยู่ที่ตำแหน่งซับแลตทิสของ Cu ตามลำดับ

4. ความไม่เป็นระเบียบของแคตไอออนกับแอนไอออน (cation-anion disorder) หมายถึง ในตำแหน่งแลตทิสของแคตไอออนมีอะตอมของธาตุที่เป็นแอนไอออนไปปรากฏอยู่ ณ ตำแหน่งนั้น หรือในทางกลับกัน มีได้ทั้งหมด 4 ชนิด คือ  $Se_{In}$ ,  $Se_{Cu}$ ,  $In_{Se}$ ,  $Cu_{Se}$  หมายถึง การที่ Se ไปอยู่ที่ตำแหน่งแลตทิสของ In, Cu และการที่ In, Cu ไปอยู่ที่ตำแหน่งแลตทิสของ Se ตามลำดับ

จากจุดบกพร่องดังกล่าวจะส่งผลโดยตรงกับสมบัติไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงชนิดการนำไฟฟ้า จำนวนพาหะอิสระ เช่น ถ้ามี Se มากกว่า (Cu+In) เล็กน้อย จะได้สารกึ่งตัวนำชนิดพี และถ้ามี (Cu+In) มากกว่า Se เล็กน้อยจะได้สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น สำหรับ  $p-CuInSe_2$  ถ้า Cu/In มากกว่า 1 ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจะต่ำ แต่ถ้า Cu/In น้อยกว่า 1 ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจะสูง [ 10 ]

ดังนั้นในกระบวนการเตรียมฟิล์มบาง  $CuInSe_2$  จะเป็นตัวกำหนดสมบัติเชิงไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำในชั้นต้น ส่วนการแอนนัลจะเป็นการปรับสมบัติเชิงไฟฟ้าของฟิล์มบางเพื่อให้ได้ฟิล์มบางที่มีสมบัติสำหรับทำสิ่งประดิษฐ์ เช่น เซลล์แสงอาทิตย์ หัววัดแสง เป็นต้น