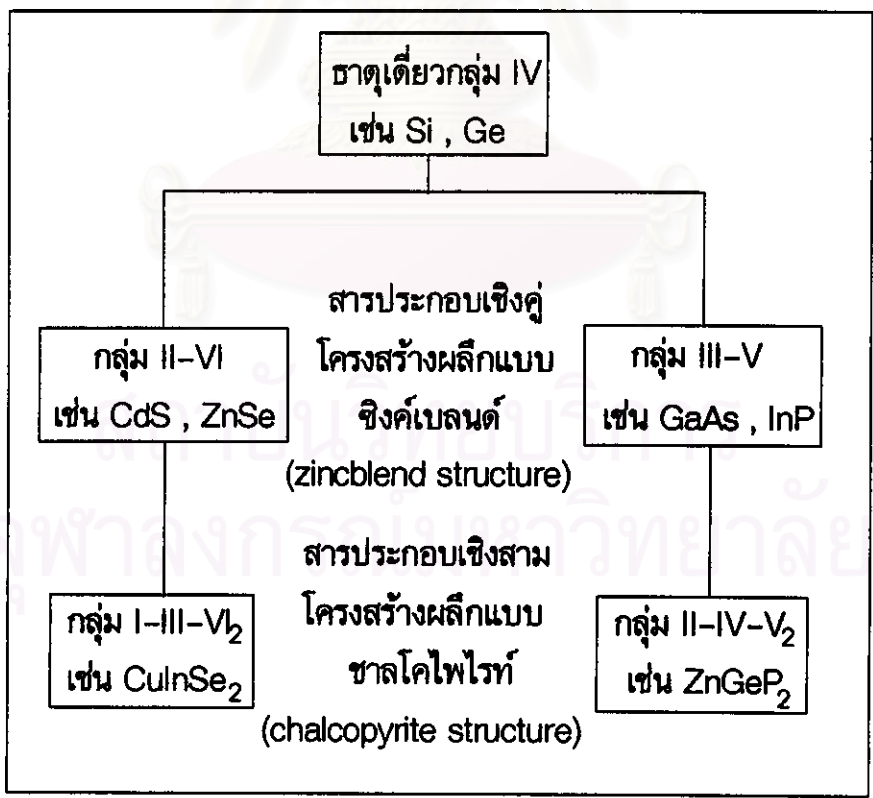


บทที่ 2

โครงสร้างผลึก และโครงสร้างแถบพลังงาน

ของแข็งโดยทั่วไปแบ่งออกได้เป็น วัสดุผลึก (crystalline) และ วัสดุอสัณฐาน (non-crystalline) ผลึกจะมีอะตอมที่เรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ และ หน่วยย่อยของผลึกนั้นมีการเรียงตัวกันทั้ง 3 มิติอย่างเป็นระเบียบด้วยจำนวนอนันต์ แต่ผลึกที่มีอยู่จริง ๆ เป็นเพียงผลึกเดี่ยวที่มีขนาดจำกัด หรือ อาจจะเป็นผลึกโพลี ซึ่งประกอบด้วยเม็ดผลึกย่อยเล็กๆ ตัวอย่างของผลึกเดี่ยวได้แก่ ควอตซ์ และ เพชร เป็นต้น

ผลึกกึ่งตัวนำอาจประกอบด้วยธาตุเดี่ยว หรือ เป็นสารประกอบที่เกิดจากธาตุหลายชนิดก็ได้ สารกึ่งตัวนำที่รู้จักกันอย่างกว้างขวาง คือ ซิลิกอน(Si) และ เยอรมานียม (Ge) ต่างก็เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างผลึกคล้ายเพชร โครงสร้างผลึกแบบนี้เกิดจากการจับกันของอะตอมเป็นแบบพันธะ เชิงสี่หน้า (tetrahedral bond) โดยเฉลี่ยแล้ว แต่ละอะตอมจะมีอิเล็กตรอนวาเลนซ์อยู่ 4 ตัว ซึ่งสอดคล้องกับกฎของแพมพลิน (Pamplin rule) [4] ซึ่งสามารถจำแนกผลึกกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบเพชร (adamantine series) ดังนี้



รูปที่ 2.1 แผนภาพความสัมพันธ์ระหว่างสารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างผลึกคล้ายเพชร

2.1 โครงสร้างผลึกของ CIGS [4]

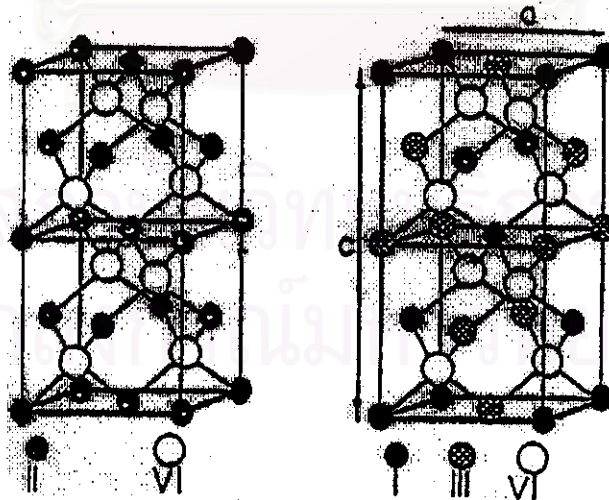
ผลึกสารกึ่งตัวนำ CIGS มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบซาลโคไฟไรท์ โครงสร้างผลึกแบบนี้เป็นโครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงสามทั้งในกลุ่ม I-III-VI₂ และ กลุ่ม II-IV-V₂ หรือที่เขียนเป็นสูตรว่า ABC₂ มีโครงสร้างเหมือนกับการนำหน่วยเซลล์ที่มีโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ 2 หน่วยเซลล์มาวางซ้อนกันตามแนวแกนผลึกซี (c-axis) ทำให้มีจำนวนอะตอมทั้งหมด 16 อะตอมต่อหนึ่งหน่วยเซลล์ ตำแหน่งอะตอมของธาตุทั้งสามกลุ่มมีดังนี้

ธาตุกลุ่ม A มี 4 อะตอมอยู่ที่ $0\ 0\ 0$, $1/2\ 0\ 1/4$, $1/2\ 1/2\ 1/2$, $0\ 1/2\ 3/4$

ธาตุกลุ่ม B มี 4 อะตอมอยู่ที่ $1/2\ 1/2\ 0$, $0\ 1/2\ 1/4$, $0\ 0\ 1/2$, $1/2\ 0\ 3/4$

ธาตุกลุ่ม C มี 8 อะตอมอยู่ที่ $3/4 \times 1/8$, $1/4 \bar{x}\ 1/8$, $\bar{x}\ 1/4\ 3/8$, $x\ 3/4\ 3/8$,
 $3/4 \bar{x}\ 5/8$, $1/4 \times 5/8$, $x\ 1/4\ 7/8$, $\bar{x}\ 3/4\ 7/8$

โดยที่ $x = 1/4 + u$ และ $\bar{x} = 3/4 + u$ เมื่อ u เป็นค่าการเลือนแบบเทระโกนอล (tetragonal distortion) ซึ่งเกิดจากการที่อะตอมของธาตุกลุ่ม C หนึ่งอะตอมที่เป็น แอนไอออน (anion) จับคู่กับแคตไอออน (cation) 4 อะตอม ซึ่งเป็นธาตุกลุ่ม A และ กลุ่ม B อย่างละ 2 อะตอม ทำให้ความยาวของพันธะ (bond length) ไม่เท่ากัน จึงส่งผลให้แรงดึงดูดระหว่างอะตอมในแกนตั้งฉาก และ แกนขนานกับแกนซีของผลึกมีขนาดไม่เท่ากัน เป็นผลให้อัตราส่วนของความยาวแกนผลึกซีต่อแกนผลึกเอ (c/a) มีค่าไม่เท่ากับ 2 ทำให้ความสมมาตรของผลึกมีค่าน้อยกว่าโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์



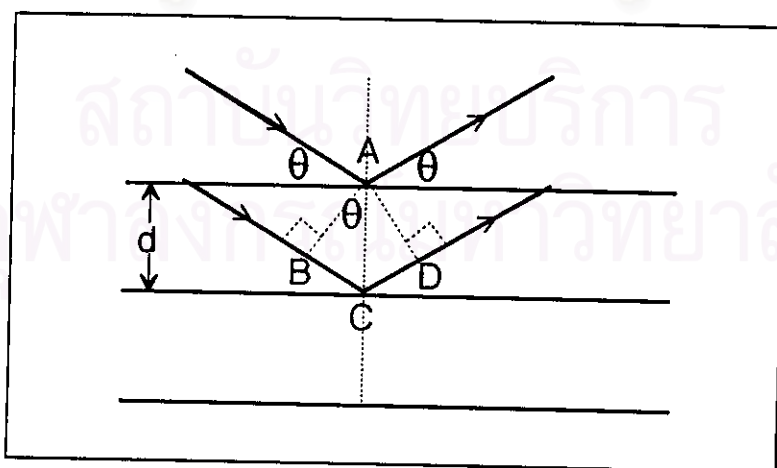
รูปที่ 2.2 รูปเปรียบเทียบโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ กลุ่ม II-VI กับโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ กลุ่ม I-III-VI₂

โดยผลึกของ CIGS จะเป็นสารผสมกึ่งตัวนำในรูปของโลหะผสม (alloy) ที่เกิดจากการนำธาตุในกลุ่มเดียวกันสองธาตุมาวางแทนที่กันที่ตำแหน่งอะตอมของธาตุหมู่นั้นในโครงสร้างผลึกโดยผลึก CIGS จะมีธาตุ อินเดียม (In) และแกลเลียม (Ga) เป็นธาตุในหมู่ 3 เหมือนกัน เมื่อพิจารณาจากรูปโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์ข้างบนจะเห็นว่าอะตอมของ In และ Ga จะเข้าไปอยู่ในตำแหน่งอะตอมของธาตุหมู่ 3 สลับกระจายกันไปทั่วโครงสร้างผลึกตามสัดส่วนที่ได้ทำการปลูกผลึก แต่เนื่องจากขนาดอะตอมของ In และ Ga ไม่เท่ากัน จึงทำให้ความสมมาตรของโครงผลึกที่เป็นโลหะผสม น้อยกว่าโครงสร้างผลึก CuInSe_2

2.2 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เนื่องจากระนาบผลึก [5,6]

รังสีเอ็กซ์จัดเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่สามารถทะลุผ่านตัวกลางต่างๆได้ดี โดยช่วงความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่เหมาะสมสำหรับหาค่าคงที่โครงผลึกควรมีค่าอยู่ระหว่าง 0.5 - 3 อังสตรอม เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบผลึกจะเกิดการเลี้ยวเบนเพราะอิเล็กตรอนของอะตอมในผลึกสั่นเนื่องจากสนามแม่เหล็กไฟฟ้า แล้วให้พลังงานออกมาในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความถี่เดียวกันกับรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบ โดยเปรียบเสมือนอิเล็กตรอนในอะตอมจะทำหน้าที่เป็นต้นกำเนิดรังสีเอ็กซ์ความถี่เดียวกับรังสีเอ็กซ์ที่ผ่านเข้ามาในอะตอม ขบวนการนี้เปรียบเสมือนว่ารังสีเอ็กซ์ตกกระทบลงบนระนาบแล้วสะท้อนนั่นเอง

ให้รังสีเอ็กซ์ตกกระทบลงบนระนาบของโครงสร้างผลึกที่จุด A และ C ทำมุม θ และสะท้อนออกมาเป็นมุม θ ซึ่งระยะห่างระหว่างระนาบเป็น d เรียกมุม θ ว่ามุมของแบรกก์ (Bragg angle) ตามรูป



รูปที่ 2.3 รูปการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากระนาบในผลึกตามเงื่อนไขของแบรกก์

หน้าคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่สะท้อนจากระนาบต่างกันจะทำให้เกิดความแตกต่างของระยะทางเดินของคลื่นเท่ากับ $BC + CD$ หรือเท่ากับ $2d \sin \theta$ และในกรณีที่เกิดการเสริมกันของคลื่น $2d \sin \theta$ จะมีค่าเป็นจำนวนเต็ม n เท่าของความยาวคลื่น λ

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

เมื่อ $n = 1, 2 \dots$

d_{hkl} เป็นระยะห่างของระนาบที่ hkl

2.3 ความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างของระนาบกับค่าคงที่แลตทิส [5,6]

ในทางผลึกศาสตร์ (crystallography) ผลึกประกอบด้วยชุดระนาบต่างๆ (the various set of planes) โดยเขียนสัญลักษณ์แทนระนาบแต่ละชุดได้ดังนี้ระนาบ (hkl) เมื่อ h, k และ l คือดัชนีมิลเลอร์ (Miller indices) ระยะห่างระหว่างระนาบในชุดเดียวกัน คือ d_{hkl} ขึ้นอยู่กับดัชนีมิลเลอร์ และค่าคงที่โครงผลึก ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$)

ในกรณีที่ผลึกมีโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ซึ่งจัดอยู่ในระบบคิวบิก ($a = b = c$ และ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) จะได้

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.2)$$

จาก 2.1 และ 2.2 พิจารณา 1st order จะได้

$$\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.3)$$

ส่วนผลึกที่มีโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ จัดอยู่ในระบบเททราโกนอล (tetragonal system : $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) ซึ่งจะได้

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.4)$$

จาก 2.1 เมื่อให้ $n = 1$ แล้วแทนใน 2.4 จะได้

$$\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.5)$$

2.4 ความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นสะท้อนของระนาบต่างๆในโครงผลึก [5,6]

เนื่องจากระนาบต่างๆ ในโครงผลึกจะเป็นข้อมูลที่แสดงถึงชนิดของโครงสร้างผลึก และรายละเอียดในหน่วยเซลล์ ตำแหน่งและชนิดของอะตอมต่างๆ ที่อยู่ในหน่วยเซลล์ จะมีอิทธิพลต่อความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นการสะท้อนและทิศทางของการสะท้อนของรังสีเอ็กซ์ ความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นการสะท้อนจะเป็นไปตามความสัมพันธ์ดังนี้

$$I \propto |F|^2 \rho L \quad (2.6)$$

โดยแฟคเตอร์พหุคูณ (ρ) คือ จำนวนของระนาบที่ต่างกันแต่เกิดการสะท้อนที่มุมแบรกก์(θ) เดียวกัน ค่าแฟคเตอร์พหุคูณนี้ขึ้นอยู่กับความสมมาตรของผลึก (crystal symmetry) และดัชนีมิลเลอร์ของระนาบสะท้อน (Miller indices of reflecting plane) ส่วนแฟคเตอร์ลอเรนด-โพลาริเซชัน (L) มีค่าขึ้นอยู่กับมุมของแบรกก์ (θ) ดังสมการ

$$L = \frac{1+2\theta \cos^2\theta}{\sin^2\theta \cos\theta} \quad (2.7)$$

และแฟคเตอร์โครงสร้างผลึก (F) คือคลื่นลัพธ์ของรังสีเอ็กซ์ที่สะท้อนหรือการกระเจิงออกมาจากอะตอมทั้งหมดของหน่วยเซลล์ทั้งหมดของผลึก ดังนั้นแฟคเตอร์โครงสร้างผลึกจึงขึ้นอยู่กับชนิดของผลึก ตลอดจนตำแหน่งของอะตอมต่างๆ ภายในหน่วยเซลล์นั้นๆด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าขึ้นอยู่กับสมบัติการกระเจิงของอะตอมที่เรียกว่า แฟคเตอร์การกระเจิงของอะตอม (atomic scattering factor ; f) อีกด้วย

$$F = \sum_n^N f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} \quad (2.8)$$

โดย f_n คือแฟคเตอร์การกระเจิงของอะตอมตัวที่ n

(x_n , y_n และ z_n) คือตำแหน่งของอะตอมตัวที่ n

N คือจำนวนอะตอมทั้งหมดในหน่วยเซลล์

ซึ่งจะได้ตารางค่า h, k และ l (Miller indices) ที่ทำให้ค่าแฟคเตอร์โครงสร้างผลึก (F) ไม่เป็นศูนย์ สำหรับโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ และแบบซาลโคไฟโรต์ ดังนี้

| N | hk | |
|----|------------|--------------|
| | chalcobite | chalcopyrite |
| 3 | 111 | 112 |
| 4 | 200 | 200 |
| | | 4 |
| 8 | 220 | 220 |
| | | 204 |
| 11 | 311 | 312 |
| | | 116 |
| 12 | 222 | 224 |
| 16 | 400 | 400 |
| | | 008 |
| 19 | 331 | 332 |
| | | 316 |
| 20 | 420 | 420 |
| | | 404 |
| | | 208 |
| 24 | 422 | 424 |
| | | 228 |
| 27 | 511 | 512 |
| | 333 | 336 |
| | | 1110 |
| 32 | 440 | 440 |
| | | 408 |
| 35 | 531 | 532 |
| | | 516 |
| | | 3110 |
| 36 | 600 | 600 |
| | | 0012 |
| 40 | 620 | 620 |
| | | 604 |
| | | 2012 |
| 43 | 533 | 536 |
| | | 3310 |
| | | 101 |
| | | 103 |
| | | 105 |
| | | 130 |
| | | 202 |
| | | 211 |
| | | 213 |
| | | 301 |
| | | 323 |
| | | 325 |
| | | 402 |
| | | 413 |

รูปที่ 2.4 ตารางความสัมพันธ์ของระนาบในโครงผลึกของซิงค์เบลนกับซัลโคไฟไรท์

$$N = h^2 + k^2 + l^2$$

2.5 การคำนวณค่าคงที่แลตทิซ

การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ โดยความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่ใช้เป็นรังสี Cu-K α มีค่าเท่ากับ 1.5405 อังสตรอม ซึ่งความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนออกมาจากระนาบต่างๆ ของโครงผลึกจะถูกบันทึกลงเป็นกราฟแปรกับค่ามุมสะท้อน 2θ

ในกรณีที่โครงสร้างผลึกเป็นแบบซาลโคไฟไรท์จะได้

$$\frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.9)$$

ให้ $A = \frac{1}{a^2}$, $C = \frac{1}{c^2}$ และ $D = \frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2}$

.. ดังนั้นจะได้

$$(h_1^2 + k_1^2)A + l_1^2C = D_1$$

$$(h_2^2 + k_2^2)A + l_2^2C = D_2$$

:

$$(h_i^2 + k_i^2)A + l_i^2C = D_i$$

เมื่อ i คือ จำนวน peak ของความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนออกมาจากระนาบต่างๆ

เขียนในรูปเมตริกซ์ (Matrix)จะได้ดังนี้

$$\begin{bmatrix} (h_1^2 + k_1^2) & l_1^2 \\ \vdots & \vdots \\ (h_i^2 + k_i^2) & l_i^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_1 \\ \vdots \\ D_i \end{bmatrix}$$

ซึ่งจะได้เมตริกซ์ข้างบนนั้นอยู่ในรูป

$$XZ = Q \quad (2.10)$$

ดังนั้น $X^T XZ = X^T Q$ จะได้

$$\begin{bmatrix} \sum_i (h_i^2 + k_i^2)^2 & \sum_i (h_i^2 + k_i^2) \rho_i \\ \sum_i (h_i^2 + k_i^2) \rho_i & \sum_i (\rho_i)^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_i (h_i^2 + k_i^2) D_i \\ \sum_i \rho_i D_i \end{bmatrix}$$

เมตริกซ์ข้างบนรูปอย่างง่ายจะเป็น

$$\begin{bmatrix} d & f \\ e & g \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m \\ n \end{bmatrix}$$

จะได้

$$A = \frac{gm - fn}{dg - ef} \quad (2.11)$$

$$C = \frac{dn - em}{dg - ef} \quad (2.12)$$

เพราะฉะนั้นจะได้

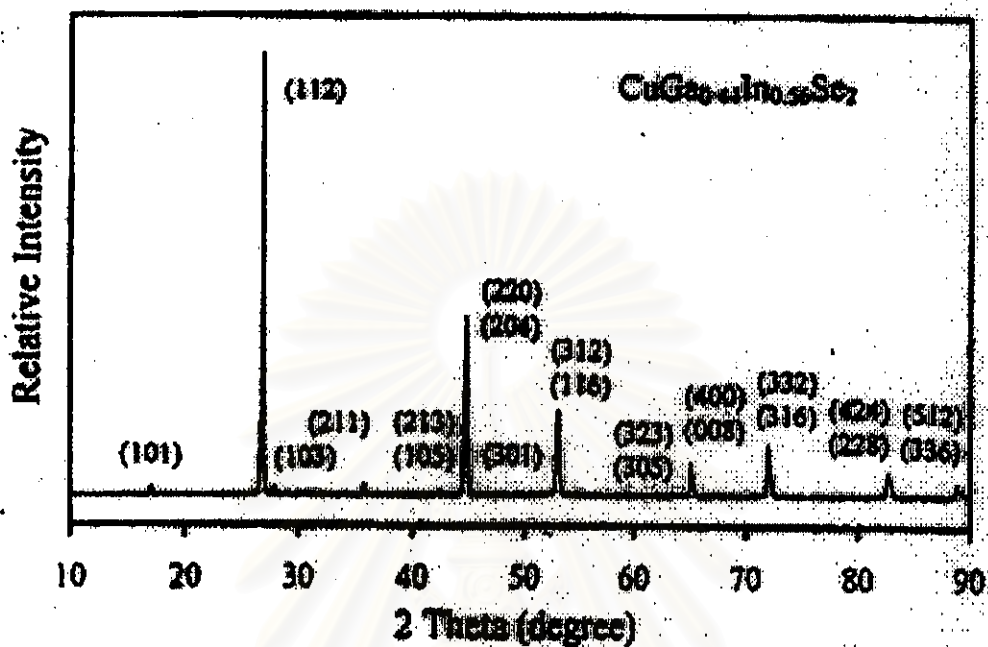
$$A = \frac{\sum_i (\rho_i)^2 \sum_i (h_i^2 + k_i^2) D_i - \sum_i (h_i^2 + k_i^2) \rho_i \sum_i (\rho_i) D_i}{\sum_i (h_i^2 + k_i^2) \sum_i (\rho_i)^2 - \left(\sum_i (h_i^2 + k_i^2) \rho_i \right)^2} \quad (2.13)$$

$$C = \frac{\sum_i (\rho_i) \sum_i (h_i^2 + k_i^2)^2 D_i - \sum_i (h_i^2 + k_i^2) \rho_i \sum_i (h_i^2 + k_i^2) D_i}{\sum_i (h_i^2 + k_i^2) \sum_i (\rho_i)^2 - \left(\sum_i (h_i^2 + k_i^2) \rho_i \right)^2} \quad (2.14)$$

$$a = \sqrt{\frac{\sum_i (h_i^2 + k_i^2) \sum_i (\rho_i)^2 - \left(\sum_i (h_i^2 + k_i^2) \rho_i \right)^2}{\sum_i (\rho_i)^2 \sum_i (h_i^2 + k_i^2) D_i - \sum_i (h_i^2 + k_i^2) \rho_i \sum_i (\rho_i) D_i}} \quad (2.15)$$

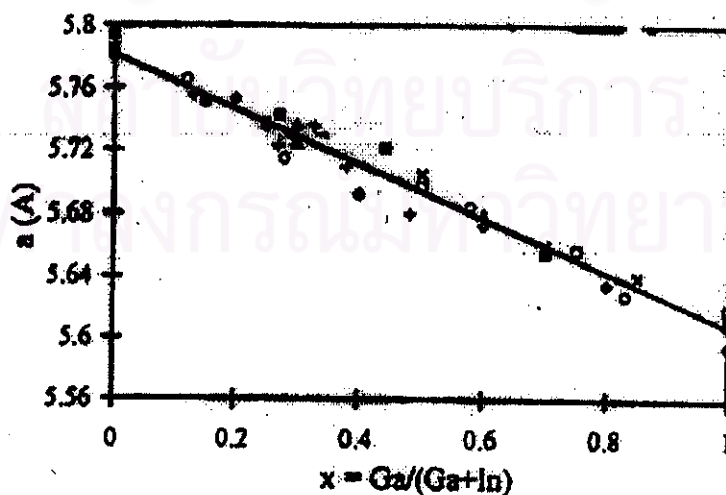
$$c = \sqrt{\frac{\sum_i (h_i^2 + k_i^2) \sum_i (\rho_i)^2 - \left(\sum_i (h_i^2 + k_i^2) \rho_i \right)^2}{\sum_i (\rho_i) \sum_i (h_i^2 + k_i^2)^2 D_i - \sum_i (h_i^2 + k_i^2) \rho_i \sum_i (h_i^2 + k_i^2) D_i}} \quad (2.16)$$

ตัวอย่างแพทเทิร์นการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction pattern) ของผลึกที่มีโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์จะเป็นดังนี้ [7]

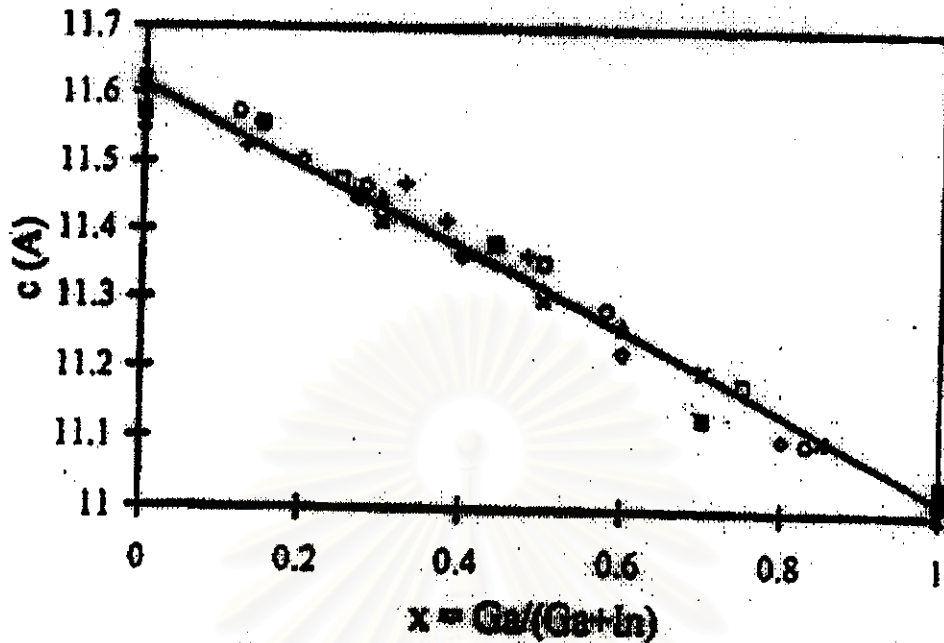


รูปที่ 2.5 แพทเทิร์นการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ของ $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ที่ $x = 0.44$

ค่า lattice constant ที่สำหรับผลึกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงปริมาณ Ga จะพบว่าค่า lattice constant จะแปรเปลี่ยนไปตามค่าปริมาณ Ga ดังกราฟต่อไปนี้ [7]



รูปที่ 2.6 กราฟค่า lattice constant, a กับปริมาณ $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$



รูปที่ 2.7 กราฟค่า lattice constant, c กับปริมาณ Ga/(Ga+In)

จากกราฟในรูปที่ 2.6 และ 2.7 จะได้ความสัมพันธ์ของค่าคงที่ a และ c กับปริมาณ Ga (x) ตามสมการข้างล่างนี้ [7]

$$a = (5.781 - 0.173x) \text{ \AA} \quad (2.17)$$

$$c = (11.614 - 0.594x) \text{ \AA} \quad (2.18)$$

2.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (scanning electron microscope) และ energy dispersive spectrometer (EDS) [8,9,10,11]

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (SEM) เป็นเครื่องมือวิทยาศาสตร์ที่ช่วยในการมองเห็น ใช้ลำแสงอิเล็กตรอนที่มีขนาดเล็กขยายให้เห็นลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของตัวอย่าง ให้ภาพลักษณะสามมิติ (stereographic image) โดยทั่วไปกล้องจุลทรรศน์ธรรมดา (optical microscope) มีความสามารถในการแจกแจงรายละเอียด (resolution) 0.2 μm และมีกำลังขยายสูงสุดไม่เกิน 2,000 เท่า ด้วยขีดความสามารถการมองเห็นในด้านความสามารถในการแจกแจงและ กำลังขยาย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (electron microscope) จึงเข้ามามีบทบาทสำคัญ ซึ่งมีอยู่ 2 ชนิด คือ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกวาด

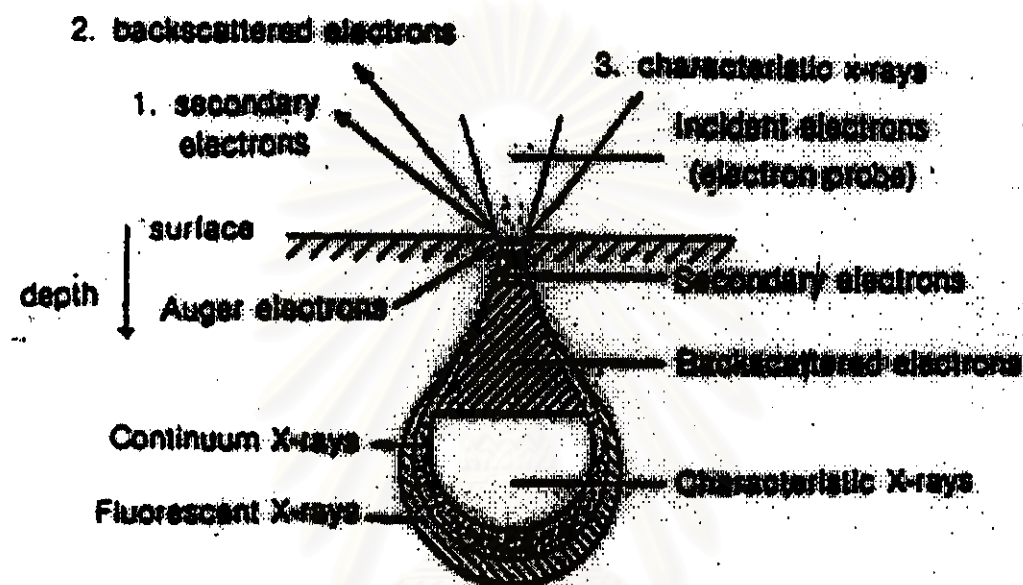
โครงสร้างพื้นฐานและองค์ประกอบที่ทำให้เกิดการมองเห็นของ SEM จะคล้ายกับ กล้องจุลทรรศน์ธรรมดาแบบสเตอริโอ (stereo microscope) แต่กลไกการทำงานจะแตกต่างกัน แหล่งกำเนิดแสงในการเกิดภาพของกล้องสเตอริโอ จะเป็นแสงจากธรรมชาติหรือหลอดไฟ เมื่อส่องกระทบตัวอย่าง และสะท้อนเข้าสู่เลนส์ที่เป็นแก้วหรือกระจก ผ่านตัวกลางอากาศ โดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) และเลนส์ใกล้ตา (eyepiece lens) จะทำหน้าที่ขยายภาพ การปรับเปลี่ยนกำลังขยายและความคมชัดของภาพควบคุมด้วยระบบกล และเรตินาของตาเราเป็นฉากรับภาพ ส่วนในกล้อง SEM จะมีแหล่งกำเนิดแสงเป็นอิเล็กตรอน (electron gun) ที่ถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าในสภาพสุญญากาศ เพื่อให้อิเล็กตรอนมีพลังงานสูงและมีพฤติกรรมคล้ายคลื่นแสง สามารถบังคับให้คลื่นอิเล็กตรอนมีขนาดความยาวคลื่นที่สั้นมากๆ ได้ เช่น ถ้าใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าเร่งอิเล็กตรอน 20 kv จะได้ลำแสงอิเล็กตรอนที่มีความยาวคลื่นประมาณ 0.08 Å เป็นต้น เลนส์รวมแสง (condenser lens) และเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) เป็นระบบเลนส์สนามแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) ซึ่งควบคุมโดยระบบไฟฟ้า จะทำหน้าที่ในการบีบลำแสงอิเล็กตรอนให้เป็นรูปกรวย (electron probe) ที่เล็กที่สุดเท่าที่จะทำได้ ให้โฟกัสลงบนตัวอย่าง จากนั้นลำแสงรูปกรวยจะถูกบังคับด้วยสนามแม่เหล็กไฟฟ้าที่ชุดควบคุมการสแกน (scanning coil) ให้เคลื่อนที่ไปบนผิวตัวอย่างในแนวระนาบ x-y เป็นพื้นที่สี่เหลี่ยมผืนผ้าคล้ายระบบสแกนของโทรทัศน์ ในขณะที่เดียวกันสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิที่เกิดขึ้นเมื่อลำแสงรูปกรวยเคลื่อนที่ไปบนผิวตัวอย่าง จะถูกรวบรวมโดยอุปกรณ์วัดสัญญาณ (collector & scintillator) ซึ่งจะทำหน้าที่เปลี่ยนสัญญาณอิเล็กตรอนให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าแล้วผ่านท่อนำแสง (light pipe) ไปยังเครื่องขยายแสง (photo-multiplier tube) ถูกส่งต่อไปยังหลอดภาพปรากฏเป็นสัญญาณภาพขึ้นบนจอรับภาพ (cathode ray tube)

ภาพไมโครกราฟที่ปรากฏบนจอภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสนามนั้น เกิดจากกระบวนการควบคุมการสแกนลำอิเล็กตรอนที่มีขนาดปลายลำเล็กมากให้เคลื่อนที่บนระนาบ x-y ของพื้นผิวตัวอย่าง อันตรกิริยา (interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนจากลำอิเล็กตรอนกับอะตอมธาตุในชิ้นตัวอย่างจะทำให้เกิดสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signals) ขึ้น ตามสมบัติของธาตุองค์ประกอบในชิ้นตัวอย่างนั้น สัญญาณอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเปลี่ยนให้เป็นสัญญาณภาพด้วยอุปกรณ์วัดที่เหมาะสม และส่งผ่านสัญญาณให้ระบบแสดงภาพบนจอแคโทดเรย์

เมื่อลำอิเล็กตรอน (electron probe) พลังงานสูงซึ่งเปรียบเสมือนแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนปฐมภูมิตกกระทบผิวของชิ้นตัวอย่าง อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะทำอันตรกิริยากับอะตอมธาตุองค์ประกอบของชิ้นตัวอย่าง ผลจากการถ่ายโอนพลังงานที่ขึ้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่างๆ จะทำให้เกิดการปลดปล่อยอนุภาครวมทั้งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ตามสมบัติทาง

กายภาพเฉพาะธาตุองค์ประกอบนั้นๆ อนุภาคและคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปลดปล่อยออกมา จากผลของอันตรกิริยานี้เรียกรวมกันว่า สัญญาณอิเล็กทรอนิกส์ ดังแสดงในรูป

ELECTRON SIGNALS

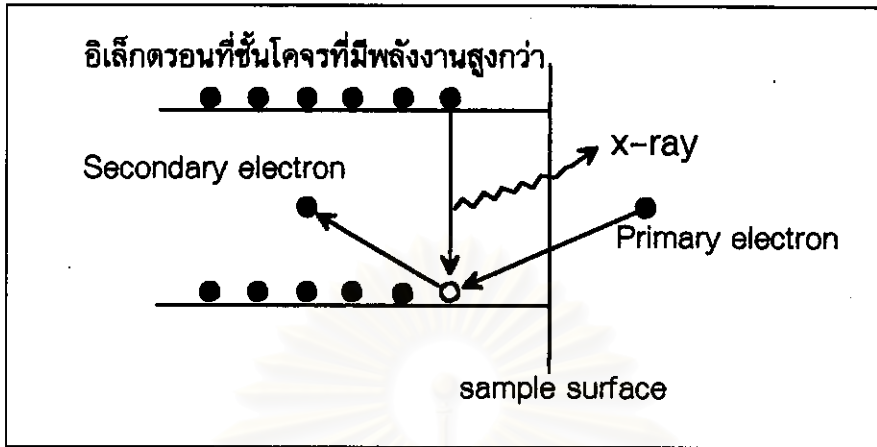


รูปที่ 2.8 ภาพสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์ที่เกิดจากอันตรกิริยาบนผิวชั้นตัวอย่าง [8]

อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) เป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่เกิดจากผลการถ่ายโอน พลังงานจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิ และหลุดจากแรงยึดเหนี่ยวของอะตอม มีพลังงานต่ำเพียง 3-5 อิเล็กตรอนโวลต์ อันตรกิริยานี้จะเกิดได้ดีกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนที่ผิวต่ำ ภาพที่เกิดจากสัญญาณอิเล็กตรอนกลุ่มนี้เรียกว่า secondary electron image

อิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (backscattered electron) เป็นกลุ่มอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชั้นตัวอย่างไปเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออกมาจึงมีพลังงานสูงใกล้เคียงกับพลังงานของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ เกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง ภาพที่เกิดจากสัญญาณอิเล็กตรอนกลุ่มนี้เรียกว่า backscattered electron image

รังสีเอ็กซ์เรืองเฉพาะธาตุ (characteristic X-ray)

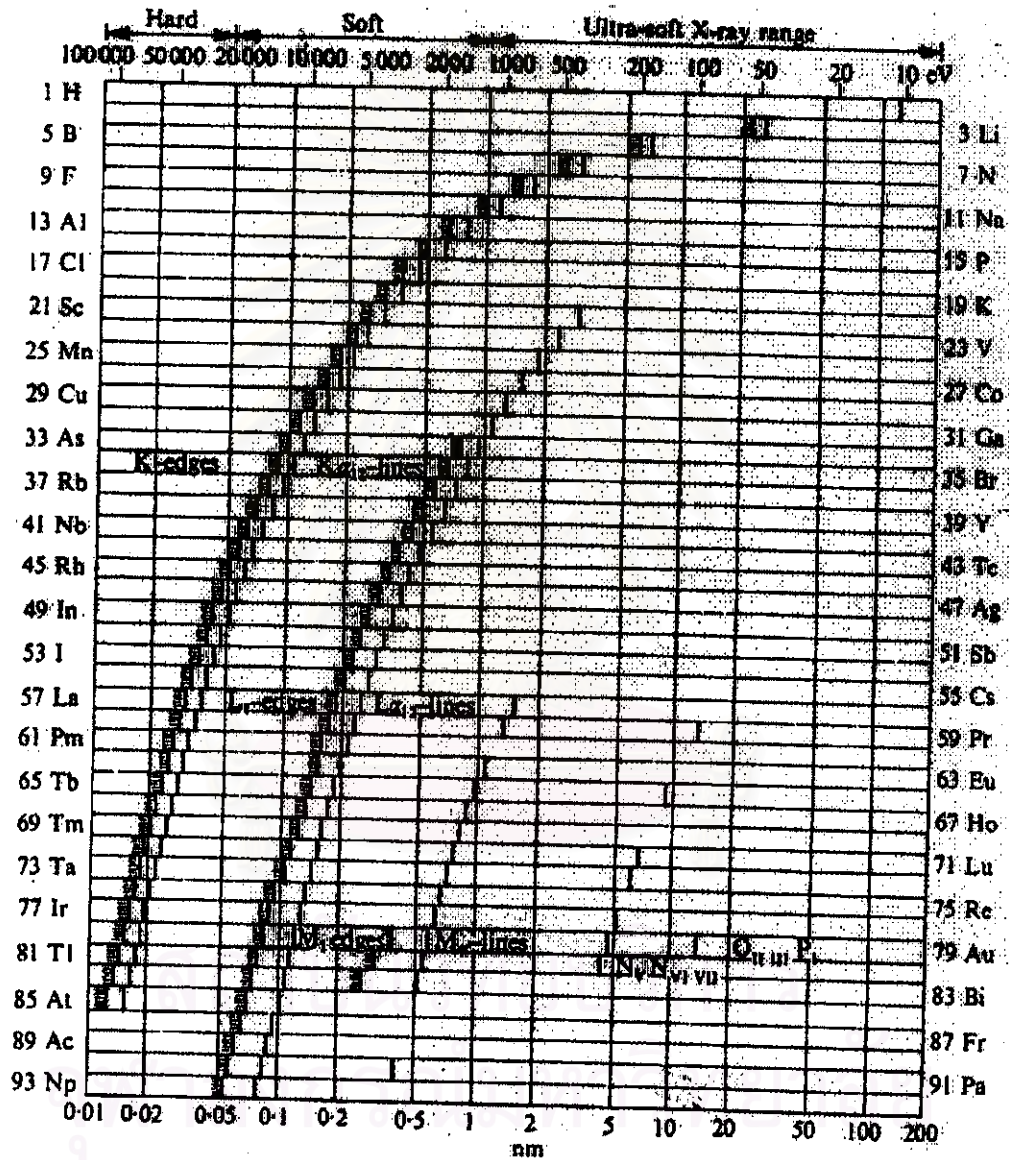


รูปที่ 2.9 ภาพการเกิดรังสีเอ็กซ์เรืองแสง

เมื่อคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นเฉพาะอะตอมของธาตุที่ถูกกระตุ้น (excited atom) เกิดจากการที่อิเล็กตรอนในชั้นโคจร K , L หรือ M ของอะตอมได้รับการถ่ายโอนพลังงานจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิ และอิเล็กตรอนของชั้นโคจรหลุดออกมาอะตอมนั้นจะรักษาสถิตของโครงสร้างด้วยการบรรจุอิเล็กตรอนจากชั้นโคจรถัดออกไปเข้ามาแทนที่ แต่เนื่องจากอิเล็กตรอนในชั้นโคจรถัดออกไปมีพลังงานสูงกว่าชั้นโคจรที่ถูกกระตุ้นให้อิเล็กตรอนหลุดออกไป ดังนั้นก่อนที่อิเล็กตรอนชั้นโคจรถัดไปจะเข้ามาแทนที่ที่จะต้องลดระดับพลังงานลงมาด้วยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าออกมาให้เหลือพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่จะแทนที่ คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้จึงมีความยาวคลื่นเฉพาะระดับพลังงานของอะตอมธาตุนั้นๆ คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้ก็คือรังสีเอ็กซ์ที่ตัวอย่างปล่อยออกมานั่นเอง ภาพจากสัญญาณอิเล็กตรอนกลุ่มนี้จะเป็นภาพ x-ray image นอกจากด้านภาพแล้วสัญญาณกลุ่มนี้ยังใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณของธาตุที่เป็นส่วนประกอบของตัวอย่าง

การวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณของธาตุที่เป็นส่วนประกอบ (quantitative analysis) การตรวจวัด สมบัติการแผ่รังสี X-ray โดยวัดดูเมื่อถูกกระตุ้นด้วย อิเล็กตรอน , รังสีเอ็กซ์ หรือประจุอนุภาค เป็นพื้นฐานเบื้องต้นของเทคนิคการวิเคราะห์ spectrochemical ทั้งหลาย ลักษณะสำคัญของการวิเคราะห์ คือ ตำแหน่งการกระตุ้นเป็นจุดเล็กๆ บนพื้นผิวชิ้นงาน รังสีเอ็กซ์ ที่ถูกกระตุ้นในชิ้นงานส่วนประกอบของสารที่อยู่ในชิ้นงานสามารถคำนวณได้โดยการเปรียบเทียบค่าความเข้มของ เส้นลักษณะเฉพาะ (characteristic line) K , L , M และ N ของตัวอย่าง กับค่ามาตรฐาน และค่ามาตรฐานนี้โดยทั่วไปได้จากธาตุบริสุทธิ์ ซึ่ง

การทดลองจะกระทำภายใต้สภาวะที่เหมือนกัน ค่าเส้นลักษณะเฉพาะ K , L , M และ N ของค่ามาตรฐานจะเป็นไปตามกราฟข้างล่าง



รูปที่ 2.10 ภาพเส้นหลัก K , L , M และ N ของธาตุต่างๆ [11]

ข้อมูลสำหรับการวิเคราะห์หัตถุเพื่อหาปริมาณของธาตุที่เป็นส่วนประกอบ มักจะอยู่ในรูปของ อัตราส่วนความเข้ม K (intensity ratio) ซึ่งเท่า peak count rate เหนือ background ของเส้นลักษณะเฉพาะของสาร A จากตัวอย่าง ทหารด้วย ค่ามาตรฐานของสาร A ที่เป็นตัวอย่างทั้งหมดที่คำนวณได้จากการทดลองภายใต้สภาวะที่เหมือนกัน

$$K = \frac{I_a}{I_s} \quad (2.19)$$

โดยค่าอัตราส่วนความเข้ม K คลาดเคลื่อนได้จากสาเหตุดังต่อไปนี้

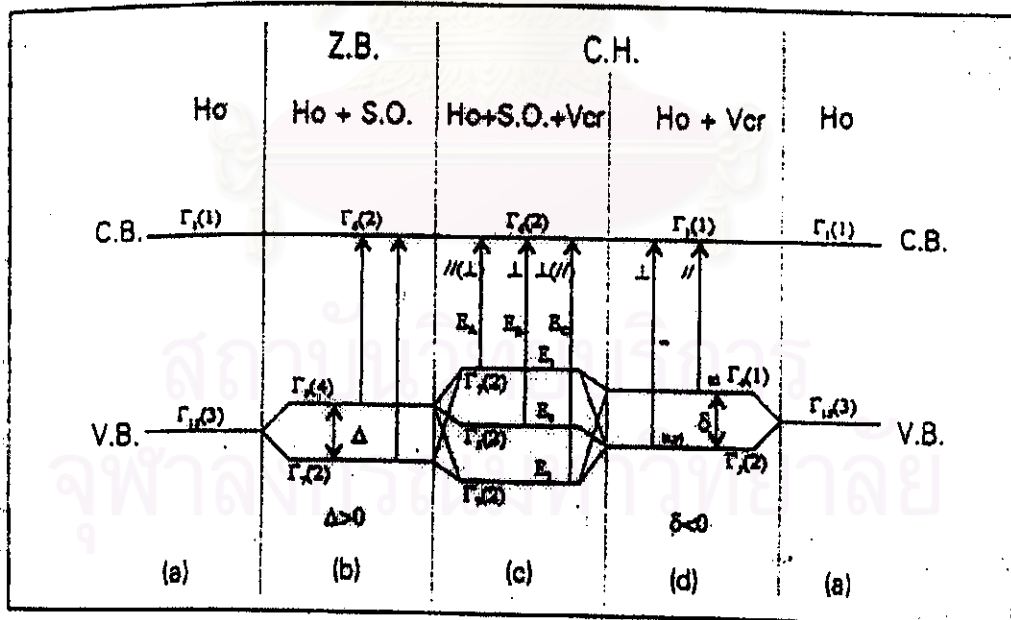
- 1) กระแส probe มีค่าขึ้นๆ ลงๆ
- 2) ตำแหน่ง probe เปลี่ยนไป
- 3) ผิวชิ้นงานขรุขระ
- 4) ค่ามาตรฐานไม่เหมือนกัน หรือไม่เหมาะสม
- 5) เกิดการรบกวนของ lines
- 6) ความยาวคลื่นเปลี่ยนเมื่อ chemical เปลี่ยน
- 7) ผลจาก fluorescent
- 8) ชิ้นงานสกปรก
- 9) องค์ประกอบเปลี่ยนไป
- 10) ค่าของความสัมพันธ์ความเข้มไม่เป็นเส้นตรง

อุปกรณ์ที่นิยมใช้ติดเข้ากับ SEM เพื่อใช้วัดรังสีเอ็กซ์เรียกว่า energy dispersive spectrometer (EDS) ประกอบด้วย หัววัดรังสีกึ่งตัวนำที่เป็นผลึก Si(Li) ซึ่งจะทำงานภายใต้อุณหภูมิเย็นจัด โดยที่แท่งทองแดงเป็นตัวนำความเย็นจากถังเก็บไนโตรเจนเหลวไปยังหัววัดรังสี ผลึก Si(Li) จะทำหน้าที่เปลี่ยนพลังงานรังสีเอ็กซ์ให้เป็นสัญญาณไฟฟ้า เข้าสู่เครื่องวัดที่เรียกว่า multichannel analyzer ซึ่งจะเก็บสัญญาณไฟฟ้าไว้ในหน่วยความจำสเปกตรัมและผลการวิเคราะห์จะแสดงออกบนจอคอมพิวเตอร์หรือจะพิมพ์ออกทางเครื่องพิมพ์ EDS สามารถวิเคราะห์ได้ตั้งแต่ ธาตุโซเดียม (11Na) จนถึง ธาตุยูเรเนียม (92U)

2.7 โครงสร้างแถบพลังงานของ CIGS

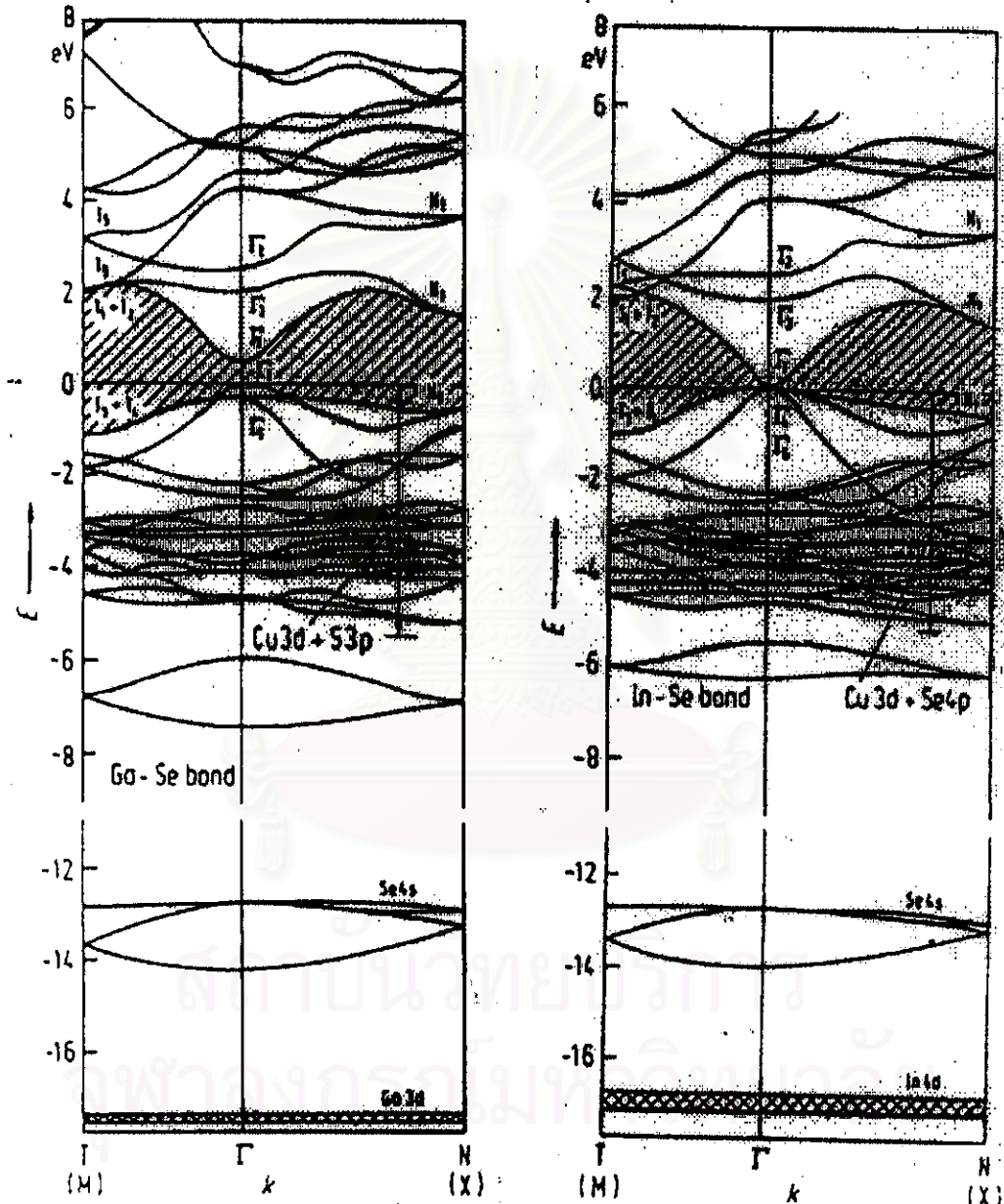
แถบพลังงานของของแข็งคือความสัมพันธ์ระหว่างพลังงาน E กับ เวกเตอร์คลื่น (wave vector) k อาจคำนวณได้จากสมการชงเออดิงเงอร์โดยเป็นการคำนวณแบบประมาณของอิเล็กตรอนตัวเดียว ซึ่งอาศัยทฤษฎีของบลอค และแบบจำลองอย่างง่ายของโครนิค และ เพนนี่ ซึ่งความสัมพันธ์ระหว่าง E กับ k ที่ k ค่าต่างๆ จะเหมือนกันในบริงโลโซนแรก (1^{st} Brillouin zone) ตามสมบัตินมาตรในผลึก ดังนั้นการพล็อต E กับ k จึงอยู่ในโซนแรกเท่านั้น

จากลักษณะโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ ที่คล้ายคลึงกับโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ พบว่ามีโครงสร้างแถบพลังงานคล้ายกัน คือมีโครงสร้างแถบพลังงานเป็นแบบตรง [12] และ มีการแยกของแถบวาเลนซ์เนื่องจากอันตรกิริยาของสปินกับออร์บิต แต่ในผลึก แบบซาลโคไฟไรท์ ประกอบไปด้วยอะตอมของธาตุ 3 ชนิด ทำให้เกิดอันตรกิริยาจากสนามของผลึกไม่เป็นรูปลูกบาศก์ (non-cubic crystalline field) ขึ้นอีก ซึ่งผลรวมของอันตรกิริยา ทั้งสองแบบที่เกิดขึ้นภายในผลึกแบบซาลโคไฟไรท์นี้ ทำให้แถบวาเลนซ์ แยกออกเป็นสามระดับด้วยกัน ดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 ภาพการแยกของแถบวาเลนซ์ของผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ที่จุด Γ [13]

ส่วนโครงสร้างแถบพลังงานของคอปเปอร์อินเดียมแกลเลียมไดซัลไฟด์เป็นแบบตรง
ซึ่งจะมีค่าอยู่ระหว่างโครงสร้างแถบพลังงานของคอปเปอร์แกลเลียมไดซัลไฟด์ และโครง
สร้างแถบพลังงานของคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์ ซึ่งจะขึ้นอยู่กับปริมาณ In และ Ga



รูปที่ 2.12 ภาพโครงสร้างแถบพลังงานของ CuGaSe_2 และ CuInSe_2 [12]