บทที่ 6

สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

ในการศึกษาและวิจัยครั้งนี้ได้ศึกษาวิธีเตรียมสารโลหะผสมกึ่งตัวนำกลุ่ม $Ag\ Ga_{0.8}\ In_{0.2}\ Te_{2(1-z)}\ Se_{2z}$ เพื่อการศึกษาค่าคงที่ของโครงผลึก และคุณสมบัติการดูดกลืนแสง จากการวิจัยพบว่าเมื่อใช้วิธีการหลอมแบบธรรมดาและแอนนีล เราสามารถเตรียมโลหะผสมกึ่งตัวนำที่มีเนื้อสารอยู่ในสภาวะสมดุลของอัตราส่วนผสม $z = 0.0$, $Ag\ Ga_{0.8}\ In_{0.2}\ Te_2$; $z = 0.2$, $Ag\ Ga_{0.8}\ In_{0.2}\ Te_{1.6}\ Se_{0.4}$; $z = 0.4$, $Ag\ Ga_{0.8}\ In_{0.2}\ Te_{1.2}\ Se_{0.8}$ และ $z = 1.0$, $Ag\ Ga_{0.8}\ In_{0.2}\ Se_2$ ขึ้นมาได้ แต่ไม่สามารถเตรียมโลหะผสมกึ่งตัวนำที่มีอัตราส่วนผสม $z = 0.6$, $Ag\ Ga_{0.8}\ In_{0.2}\ Te_{0.8}\ Se_{1.2}$ และ $z = 0.8$, $Ag\ Ga_{0.8}\ In_{0.2}\ Te_{0.4}\ Se_{1.6}$ ขึ้นมาได้แม้ว่าเราจะได้แอนนีลเป็นเวลา 4 ถึง 6 เดือนก็ตาม เมื่อใช้วิธีการหลอมแบบเควันช์ (quenching-freezing) และแอนนีลกับตัวที่ไม่สามารถเตรียมได้จากวิธีการหลอมแบบธรรมดา ปรากฏว่าสามารถเตรียมสารขึ้นมาได้โดยใช้เวลาแอนนีลเฉลี่ยเพียง 1½ - 2 เดือน เนื้อสารก็จะได้สมดุล ในการหลอมแบบเควันช์เราไม่ได้ทดลองกับทุกอัตราส่วนผสมของโลหะผสมกึ่งตัวนำ แต่เลือกทดลองเฉพาะกับตัวที่ไม่สามารถเตรียมขึ้นได้จากการหลอมแบบธรรมดา อย่างไรก็ดีที่อัตราส่วนผสม $z = 0.2$, $Ag\ Ga_{0.8}\ In_{0.2}\ Te_{1.6}\ Se_{0.4}$ ซึ่งสามารถเตรียมได้จากการหลอมแบบธรรมดา (ตัวที่ 1 แอนนีล 2½ เดือน, ตัวที่ 2 แอนนีล 1 เดือน) เมื่อใช้วิธีการหลอมแบบเควันช์และนำไปแอนนีลเป็นเวลาครึ่งเดือน เมื่อนำไปถ่ายภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ๊กซ์ ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าเนื้อสารเกือบได้สมดุล ถ้านำไปแอนนีลอีกสักระยะเวลาหนึ่งก็จะได้สมดุล ดังนั้นเราอาจสรุปผลว่า สำหรับทุกอัตราส่วนผสมของโลหะผสมกึ่งตัวนำกลุ่มนี้ เมื่อใช้วิธีการหลอมแบบเควันช์จะใช้เวลาแอนนีลเพียง 1½ - 2 เดือน เนื้อสารก็จะได้สมดุล

จากการสังเกตความเปลี่ยนแปลงของเนื้อสารก่อนและหลังการแอนนีล ปรากฏว่าสารที่ได้จากการหลอมแบบธรรมดาจะมีผิวภายนอกเป็นมันแต่มีรูพรุนขรุขระอยู่ทั่วไป เนื้อสารยึดเกาะกันเหนียวแน่นดูแข็งดี แต่หลังจากแอนนีลจนกระทั่งสภาวะของเนื้อสารได้สมดุล ส่วนมากแล้วสภาพของเนื้อสารจะเปลี่ยนไปมีลักษณะเปราะยุ่ยแตกละเอียดได้ง่าย และผิวนอกที่เคยเป็นมันจะเปลี่ยนเป็นด้าน ส่วนสารที่ได้จากการหลอมแบบเควันช์จะมีผิวภายนอกเป็นมันเรียบไม่มีรูพรุน เนื้อสารยึดเกาะกันเหนียวแน่นแข็งมาก ภายหลังจากแอนนีลจนกระทั่งเนื้อสารได้สมดุล ลักษณะของเนื้อสารก็

ยังคงยึดเกาะกันเหนียวแน่นแข็งมาก และผิวเป็นมันเรียบเหมือนเดิมทุกประการ

โลหะผสมกึ่งตัวนำที่อัตราส่วน z = 0.6, Ag $Ga_{0.8}$ $In_{0.2}$ $Te_{0.8}$ $Se_{1.2}$ และ z = 0.8, Ag $Ga_{0.8}$ $In_{0.2}$ $Te_{0.4}$ $Se_{1.6}$ ซึ่งไม่สามารถเตรียมได้จากการหลอมแบบธรรมดาในครั้งแรก เมื่อทำการเตรียมขึ้นใหม่โดยวิธีการหลอมทั้งแบบธรรมดาและแบบเควันช์ แล้วนำไปแอนนีลพร้อมกันที่อุณหภูมิแอนนีลเดียวกัน ใช้เวลาแอนนีลเท่ากันเพื่อเปรียบเทียบกันดู ปรากฏผลว่าที่อัตราส่วน z = 0.6, Ag $Ga_{0.8}$ $In_{0.2}$ $Te_{0.8}$ $Se_{1.2}$ แอนนีลที่อุณหภูมิ 580°C เป็นเวลา 1½ เดือน เนื้อสารได้สมดุลทั้งสองตัว แต่ที่อัตราส่วน z = 0.8, Ag $Ga_{0.8}$ $In_{0.2}$ $Te_{0.4}$ $Se_{1.6}$ แอนนีลที่อุณหภูมิ 610°C เป็นเวลา 1½ เดือน เฉพาะตัวที่หลอมแบบเควันช์เท่านั้นที่เนื้อสารได้สมดุล แสดงว่าการหลอมแบบธรรมดานั้นถึงแม้ว่าครั้งแรกเราสามารถเตรียมสารที่ได้สภาวะสมดุลขึ้นมาได้ เมื่อจะเตรียมสารตัวเดิมขึ้นใหม่ บางครั้งเราไม่สามารถทำให้เนื้อสารเข้าสู่สภาวะสมดุลได้

เมื่อนำโลหะผสมกึ่งตัวนำ z = 0.6, Ag $Ga_{0.8}$ $In_{0.2}$ $Te_{0.8}$ $Se_{1.2}$ ที่ได้จากการหลอมทั้งสองแบบไปทำการวัดค่าคงที่ของโครงผลึก (a, c) และความกว้างของช่องว่างแถบพลังงาน (Eg) ผลที่ได้แสดงอยู่ในตารางที่ 6-1

z = 0.6 Ag $Ga_{0.8}$ $In_{0.2}$ $Te_{0.8}$ $Se_{1.2}$	หลอมแบบธรรมดา	หลอมแบบเควันช์
a	6.1095 Å	6.1421 Å
c	11.4038 Å	11.4263 Å
c/a	1.866	1.860
Eg	1.321 eV	1.325 eV

ตารางที่ 6-1 แสดงการเปรียบเทียบค่าคงที่ของโครงผลึก และความกว้างของช่องว่างแถบพลังงาน

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ผลที่ได้แสดงว่าโลหะผสมกึ่งตัวนำที่ได้จากการหลอมทั้งสองวิธีดังกล่าว จะมีโครงสร้างของผลึกและโครงสร้างแถบพลังงานเหมือนกันไม่ต่างกันแต่อย่างใด ถึงแม้ว่าค่า a และ c ที่วัดได้จะต่างกันแต่ก็เป็นเพราะเกิดจากความผิดพลาดในการทดลองวัดมากกว่าที่จะเกิดจากความแตกต่างภายในเนื้อสาร ดังนั้นเราจึงสรุปจากผลการทดลองได้ว่า วิธีการหลอมแบบเควันช์และแอนนีลเป็นวิธีการที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมโลหะผสมกึ่งตัวนำ เพื่อการศึกษาค่าคงที่ของโครงผลึกและขนาดช่องว่างแถบพลังงาน กล่าวคือถ้าเราใช้วิธีการดังกล่าวนี้ เราจะสามารถเตรียมสารที่ต้องการได้ทุกครั้ง ข้อสังเกตที่พบจากการทดลองศึกษาคุณสมบัติการดูดกลืนแสง พบว่าสารที่ได้จากการหลอมแบบเควันช์นั้นต้องขัดให้สารตัวอย่างบางมาก (0.055-0.051 mm) แสงจึงจะสามารถทะลุผ่านเนื้อสารได้ แสดงว่าการดูดกลืนพื้นหลัง (background absorption) ของสารมีค่าสูงมาก

โลหะผสมกึ่งตัวนำทุกตัวในกลุ่ม $Ag\ Ga_{0.8}\ In_{0.2}\ Te_{2(1-z)}\ Se_{2z}$ เมื่อได้ทำการศึกษาค่าคงที่ของโครงผลึกพบว่าอัตราส่วน c/a จะมีค่าน้อยกว่า 2 ซึ่งยืนยันว่าอะตอมของธาตุกลุ่ม VI คือ Te และ Se มีการบิดตัวหรือเลื่อนแบบเททระโกนอลเกิดขึ้น การศึกษาความเข้มของพีคต่างๆ จากแพทเทิร์นการเลี้ยวเบนรังสีของผลึกเดี่ยว (single crystal) จะสามารถนำไปสู่การคำนวณหาค่าของการบิดหรือเลื่อนตำแหน่งของอะตอมของธาตุกลุ่ม VI ได้ และจากการศึกษาวัดความกว้างของช่องว่างแถบพลังงาน ผลที่ได้ยืนยันว่าโลหะผสมกึ่งตัวนำทุกตัวในกลุ่มนี้มีโครงสร้างแถบพลังงานเป็นแบบตรง

โลหะผสมกึ่งตัวนำกลุ่ม $Ag\ Ga_{0.8}\ In_{0.2}\ Te_{2(1-z)}\ Se_{2z}$ เป็นส่วนหนึ่งของระบบโลหะผสมกลุ่ม $Cu_{(1-x)}\ Ag_x\ Ga_y\ In_{(1-y)}\ Te_{2(1-z)}\ Se_{2z}$ เมื่อกำหนดให้ค่าคงที่ของ x=1 และ y=0.8 ก็จะได้โลหะผสมกึ่งตัวนำกลุ่ม $Ag\ Ga_{0.8}\ In_{0.2}\ Te_{2(1-z)}\ Se_{2z}$ ที่เราได้ทำการศึกษาวิจัย เราสามารถแสดงระบบของโลหะผสมกึ่งตัวนำกลุ่มนี้ได้ด้วยรูปลูกบาศก์ดังรูปที่ 6.1 สำหรับในการศึกษาวิจัยครั้งนี้ เราเตรียมสารที่อัตราส่วนผสมของ z เท่ากับ 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1.0 ค่าคงที่ของโครงผลึก (a, c) และความกว้างของช่องว่างแถบพลังงาน (Eg) ที่วัดค่าได้จากตารางที่ 5-7 และตารางที่ 5-10 เมื่อนำไปศึกษาหาความสัมพันธ์กับสัดส่วนอะตอม (z) โดยวิธีของกำลังสองน้อยสุด (The method of least squares) พบว่าได้ความสัมพันธ์อยู่ในรูปฟังก์ชั่นควอดราติก (quardratic function) ดังสมการ

$$a = 0.0257\ z^2 - 0.3592\ z + 6.3429 \quad \text{Å} \qquad (6.1)$$

$$c = 0.1745\ z^2 - 1.2674\ z + 12.1189\ \text{Å} \quad (6.2)$$

$$Eg = 0.453\ z^2 - 0.015\ z + 1.165\ \text{eV} \quad (6.3)$$

ดังนั้นเราสามารถทราบค่า a, c และ Eg ของโลหะผสมกึ่งตัวนำกลุ่ม $Ag\ Ga_{0.8}\ In_{0.2}\ Te_{2(1-z)}\ Se_{2z}$ ที่สัดส่วนอะตอม (z) ค่าอื่นๆ ได้จากความสัมพันธ์ของสมการ (6.1), (6.2) และ (6.3) ตามลำดับ เอวอนและคณะ [25] ได้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ของโครงผลึกกับสัดส่วนอะตอมของระบบโลหะผสมกลุ่มเดียวกันนี้ แต่เขียนสูตรเคมีแตกต่างไป คือ $Cu_{(1-x)}\ Ag_x\ Ga_{(1-y)}\ In_y\ Se_{2(1-z)}\ Te_{2z}$ โลหะผสมกึ่งตัวนำกลุ่มที่ตรงกับกลุ่มที่เราศึกษาครั้งนี้จะมีสูตรเคมี $Ag\ Ga_{0.8}\ In_{0.2}\ Se_{2(1-z)}\ Te_{2z}$ และได้ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่โครงผลึก (a, c) กับสัดส่วนอะตอม (z) ดังสมการ

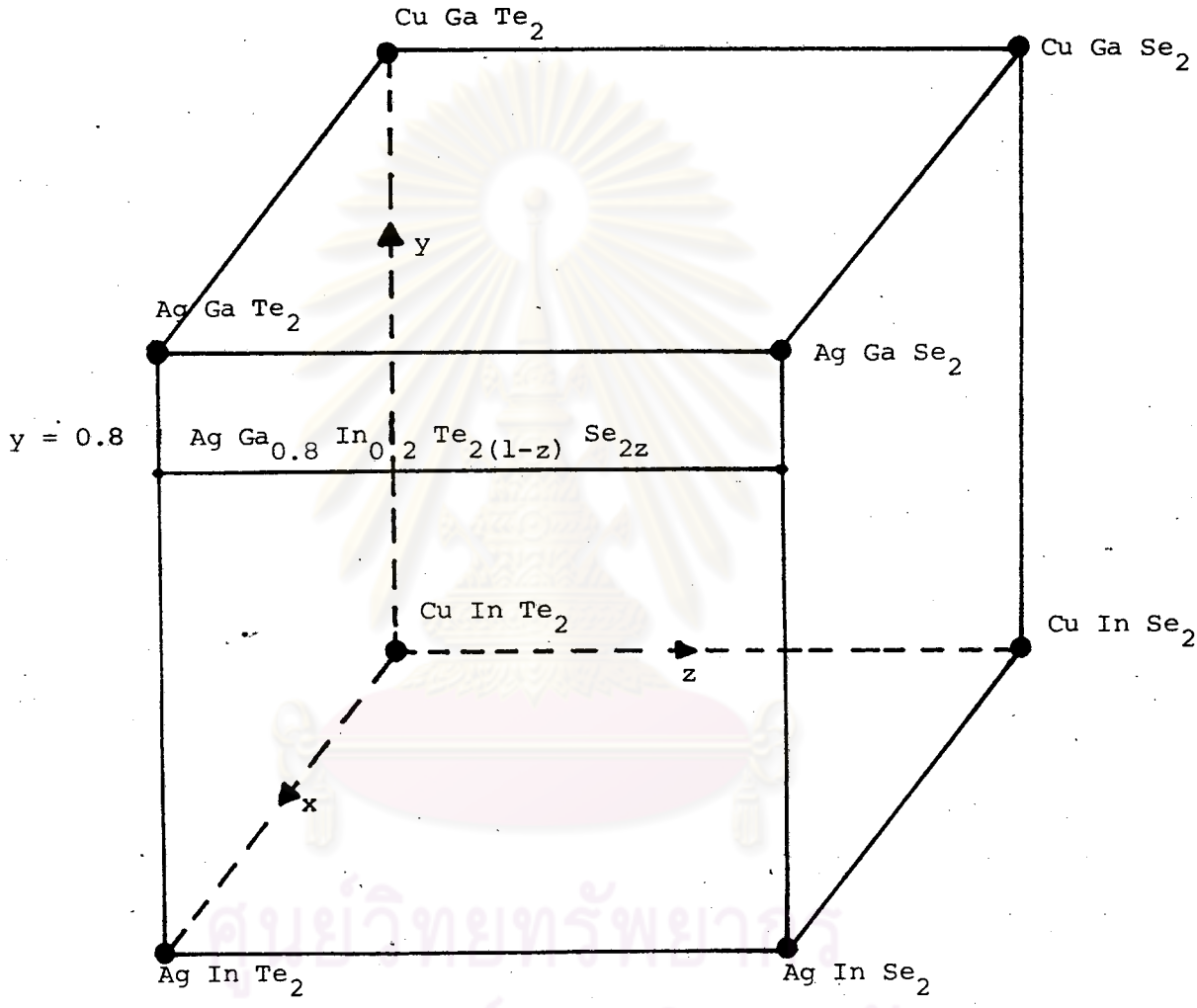
$$a = 0.1510\ z^2 + 0.1916\ z + 6.0038\ \text{Å} \quad (6.4)$$

$$c = 0.3226\ z^2 + 0.7360\ z + 11.0698\ \text{Å} \quad (6.5)$$

ดังนั้นการเปรียบเทียบค่า a และ c กับผลที่ได้จากการวิจัยครั้งนี้ในสมการ (6.1) และ (6.2) จะต้องแทนค่า z ในสมการ (6.4) และ (6.5) ย้อนกลับจากค่า **z** = 1.0, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2 และ 0.0 ตามลำดับ

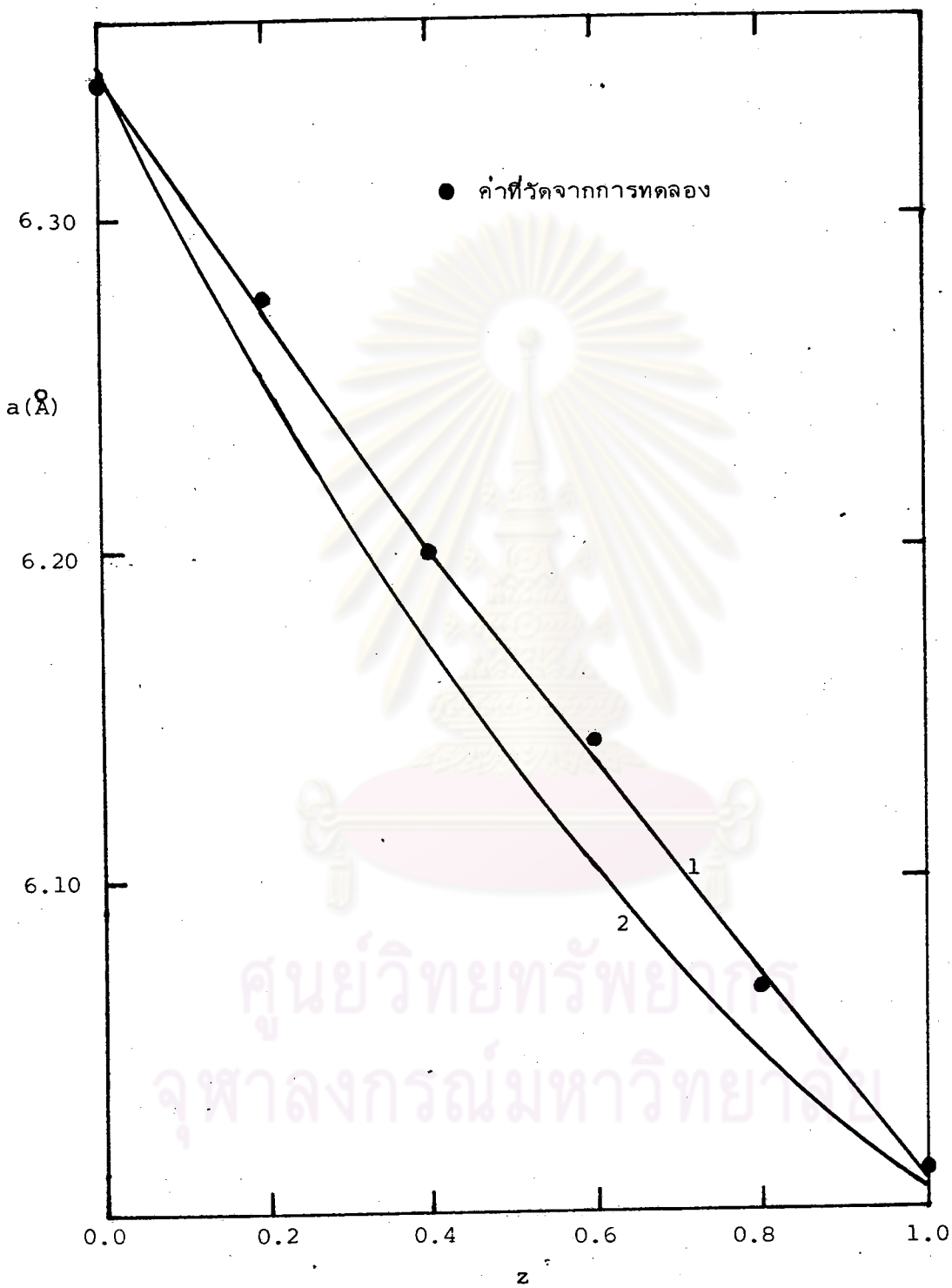
กราฟที่แสดงความสัมพันธ์ของค่า a, c และ Eg กับสัดส่วนอะตอม (z) ได้แสดงอยู่ในรูปที่ 6.2-6.4

นอกจากนี้โลหะผสมกึ่งตัวนำที่ได้เตรียมขึ้น เมื่อนำไปทำการตรวจวัดชนิดของสภาพนำไฟฟ้า (conductivity type) ด้วยวิธีการในรูปที่ 2.22 ผลที่ได้จะแสดงอยู่ในตารางที่ 6-2



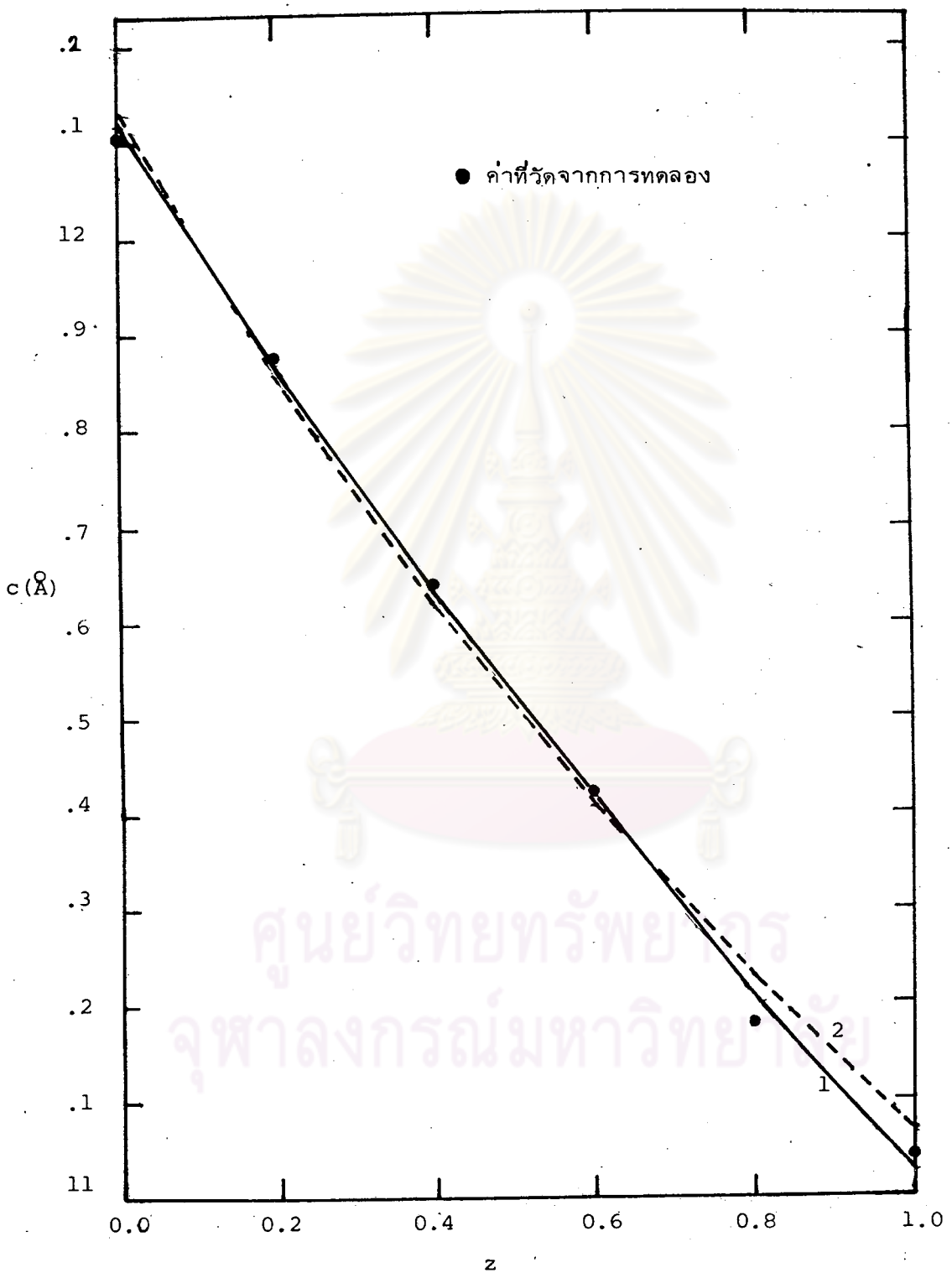
รูปที่ 6.1 แสดงรูปลูกบาศก์ที่แทนระบบของโลหะผสมกึ่งตัวนำ กลุ่ม $Cu_{(1-x)}$ Ag_x Ga_y $In_{(1-y)}$ $Te_{2(1-z)}$ Se_{2z}

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

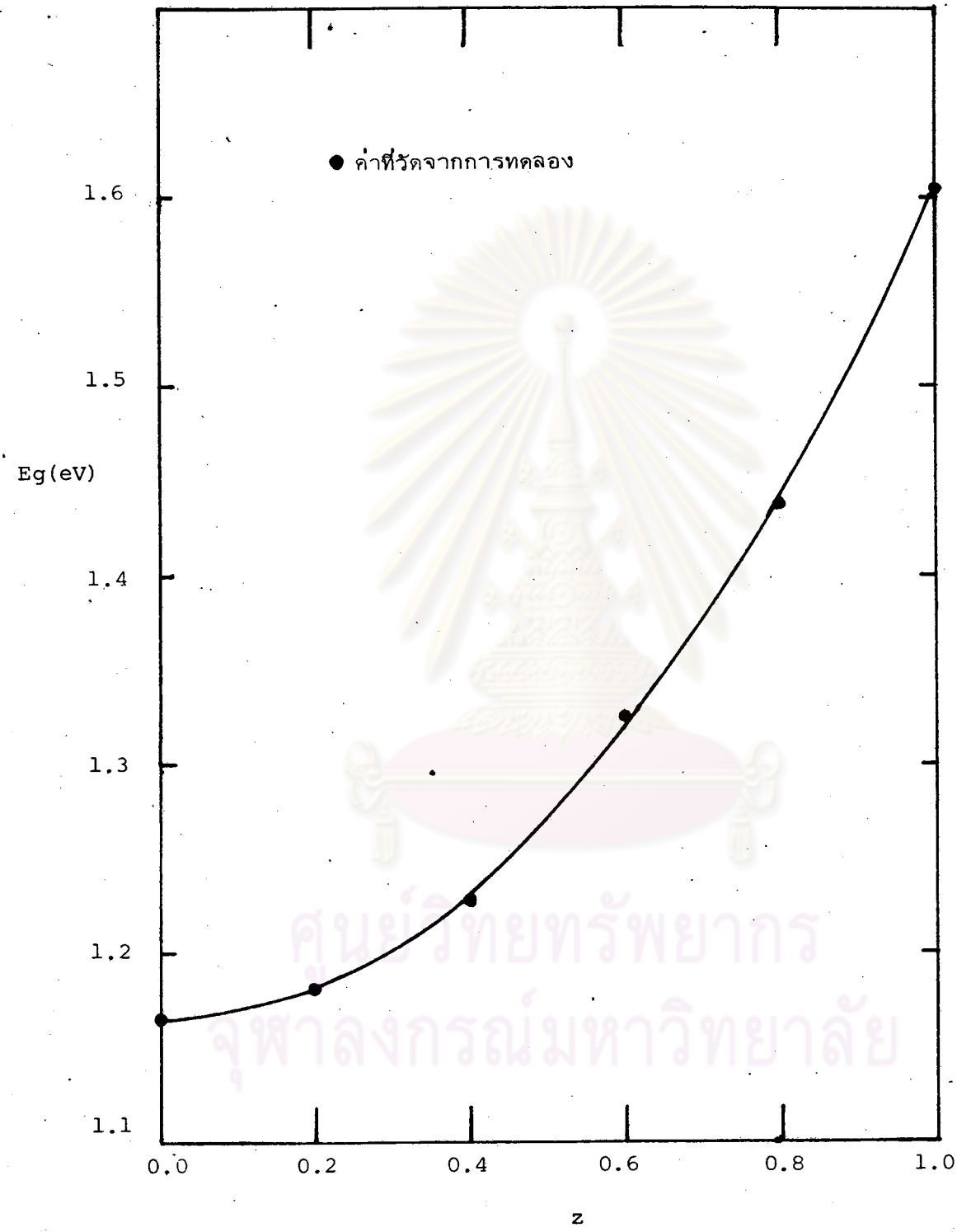


รูปที่ 6.2 แสดงค่าคงที่ของโครงผลึก (a) ที่สัดส่วนอะตอมค่าต่างๆ กราฟเส้นที่ 1 ได้จากการวิจัย ส่วนกราฟเส้นที่ 2 จากงานของเอวอนและคณะ [25]

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 6.3 แสดงค่าคงที่ของโครงผลึก (c) ที่สัดส่วนอะตอมค่าต่างๆ กราฟเส้นที่ 1 ได้จากการวิจัย ส่วนกราฟเส้นที่ 2 จากงานของเอวอนและคณะ [25]



รูปที่ 6.4 แสดงช่องว่างของแถบพลังงาน (Eg) ที่สัดส่วนอะตอมค่าต่างๆ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สัดส่วนอะตอม (z)	โลหะผสมกึ่งตัวนำ $Ag\ Ga_{0.8}\ In_{0.2}\ Te_{2(1-z)}\ Se_{2z}$	วิธีการหลอม	ชนิดสภาพนำไฟฟ้า (conductivity type)
0.0	$Ag\ Ga_{0.8}\ In_{0.2}\ Te_{2}$	ธรรมดา	p-type
0.2	$Ag\ Ga_{0.8}\ In_{0.2}\ Te_{1.6}\ Se_{0.4}$	ธรรมดาตัวที่ 2 เคว็นช์	p-type p-type
0.4	$Ag\ Ga_{0.8}\ In_{0.2}\ Te_{1.2}\ Se_{0.8}$	ธรรมดา	p-type
0.6	$Ag\ Ga_{0.8}\ In_{0.2}\ Te_{0.8}\ Se_{1.2}$	ธรรมดาตัวที่ 2 เคว็นช์	p-type n-type
0.8	$Ag\ Ga_{0.8}\ In_{0.2}\ Te_{0.4}\ Se_{1.6}$	ธรรมดา	n-type
1.0	$Ag\ Ga_{0.8}\ In_{0.2}\ Se_{2}$	ธรรมดา	unknown

ตารางที่ 6-2 แสดงชนิดสภาพนำไฟฟ้า (conductivity type) ของโลหะผสมกึ่งตัวนำกลุ่ม $Ag\ Ga_{0.8}\ In_{0.2}\ Te_{2(1-z)}\ Se_{2z}$ ซึ่งเกิดขึ้นเอง จากการหลอมเตรียมสาร

กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า a และ c กับสัดส่วนอะตอม (z) สำหรับข้อมูลของเอวอนและคณะจากสมการ (6.4) และ (6.5) จะมีความแตกต่างกับค่าที่วัดได้จากการวิจัยครั้งนี้ ทั้งนี้เป็นเพราะว่าค่า a และ c จากสมการ (6.4) และ (6.5) ได้จากการแทนค่า y = 0.8 ในสมการ

$$a = 5.974 + 0.154\ y + 0.277\ z - 0.025\ y^2 + 0.073\ z^2 - 0.504\ yz + 0.386\ y^2z + 0.458\ yz^2 - 0.339\ y^2z^2 \quad \text{Å} \qquad (6.6)$$

$$c = 10.946 + 0.582\ y + 0.789\ z + 0.187\ y^2 + 0.255\ z^2 - 0.288\ yz + 0.117\ y^2z + 0.411\ yz^2 - 0.363\ y^2z^2 \quad \text{Å} \qquad (6.7)$$

ซึ่งเป็นสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า a และ c กับสัดส่วนอะตอม y และ z สำหรับข้อมูลของเอวอนและคณะของด้าน x = 1 ในลูกบาศก์ รูปที่ 6.1

สมการ (6.6) และ (6.7) ได้จากการปรับค่า a และ c ของโลหะผสมกึ่งตัวนำ (บนด้าน x = 1 ของระบบโลหะผสมกึ่งตัวนำ $Cu_{(1-x)}$ Ag_x Ga_y $In_{(1-y)}$ $Te_{2(1-z)}$ Se_{2z}) ที่สัดส่วนอะตอม y และ z ค่าต่างๆให้เข้ากับสมการรูปแบบ

$$a = A + By + Cz + Dy^2 + Ez^2 + Fyz + Gy^2z + Hyz^2 + Jy^2z^2 \quad (6.8)$$

จำนวนค่า a และ c ของโลหะผสมกึ่งตัวนำบนด้าน x = 1 สำหรับข้อมูลของเอวอนและคณะที่นำไปเฉลี่ยหาค่าคงที่ของสมการ (6.8) โดยวิธีกำลังสองน้อยสุดนั้นมีอยู่เพียง 17 ค่า (y และ z มีค่า 0, 0.25, 0.50, 0.75 และ 1.00) จึงทำให้ค่า a และ c ที่ได้จากสมการ (6.6) และ (6.7) ค่อนข้างหยาบเมื่อเทียบกับค่า a และ c ที่ได้จากการวิจัยครั้งนี้ (ในสมการ (6.1) และ (6.2) ซึ่งเป็นข้อมูลของเส้น y = 0.8 ที่มีจำนวนค่า a และ c มากพอสำหรับที่จะเฉลี่ยโดยวิธีกำลังสองน้อยสุด)

สำหรับชนิดของสภาพนำไฟฟ้าของโลหะผสมกึ่งตัวนำที่สัดส่วนอะตอม (z) ต่างๆ นั้น จะเกิดขึ้นเองจากการหลอมเตรียมสาร ซึ่งยังไม่มีข้อมูลหรือทฤษฎีที่แน่นอนใดๆ ที่สามารถอธิบายสาเหตุอันนี้ จึงเป็นเรื่องที่น่าสนใจสำหรับการศึกษาวิจัยต่อไป

ประโยชน์ที่ได้จากผลการวิจัย

การศึกษาเกี่ยวกับฟิสิกส์ของสารกึ่งตัวนำ คุณสมบัติทางฟิสิกส์ต่างๆ ที่วัดได้จากการทดลองจะถูกต้องมากน้อยเพียงใดขึ้นอยู่กับคุณภาพของสารที่เตรียมขึ้นด้วย สารที่เป็นผลึกเอกพันธ์ (single crystal) จะให้ข้อมูลทางฟิสิกส์ต่างๆ มากมายและค่าที่ตรวจวัดได้จะมีความถูกต้องมาก อย่างไรก็ดีสารที่มีลักษณะเช่นนี้จะเตรียมขึ้นได้ยากลำบากมาก โดยทั่วไปโลหะผสมกึ่งตัวนำที่เตรียมได้ด้วยวิธีการหลอมโดยตรงและแอนนีลจะอยู่ในรูปของผลึกพหุพันธ์ (polycrystalline) ค่าคงที่ของโครงผลึกและขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน ซึ่งเป็นคุณสมบัติพื้นฐานที่สำคัญของสารกึ่งตัวนำนั้น ทำการวัดจากสารตัวอย่างที่เป็นผลึกพหุพันธ์ก็จะได้ค่าที่ค่อนข้างถูกต้องมากเช่นกัน

ธาตุต่างๆ ที่เป็นส่วนประกอบของโลหะผสมกึ่งตัวนำและมีความบริสุทธิ์ถึง 99.99 % นั้น มีราคาแพงมาก ในการศึกษาวิจัยครั้งนี้พบว่า การเตรียมสารด้วยวิธีการหลอมแบบเคว็นช์และแอนนีล จะเป็นวิธีการที่เหมาะสมสำหรับเตรียมสารเพื่อการศึกษาค่าคงที่ของโครงผลึกและขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน จะทำให้ประหยัดทั้งเวลาและค่าใช้จ่ายในการเตรียมสารขึ้นมาศึกษา และวิธีการนี้ยังสามารถนำไปใช้เตรียมโลหะผสมกึ่งตัวนำกลุ่มอื่นๆ ได้อย่างมั่นใจว่า ถ้าจะต้องเตรียมสารขึ้นมาใหม่อีกครั้ง เราสามารถที่จะเตรียมสารที่มีส่วนผสมและคุณสมบัติเหมือนสารตัวเก่าได้ภายในระยะเวลาเท่าเดิม

นอกจากนี้ผลที่ได้จากการศึกษาโลหะผสมกึ่งตัวนำกลุ่ม $Ag\ Ga_{0.8}\ In_{0.2}\ Te_{2(1-z)}\ Se_{2z}$ พบว่าโครงสร้างแถบพลังงานเป็นแบบตรง และมีขนาดความกว้างของช่องว่างแถบพลังงานอยู่ในช่วง 1.165-1.605 eV ซึ่งจะสอดคล้องตามเงื่อนไขของโลเฟอร์สกี้ [2] สำหรับสารกึ่งตัวนำที่เหมาะกับการประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ ถ้าหากได้รับการศึกษาพัฒนาวิธีการเตรียมสารให้ได้คุณภาพที่ดีแล้ว โลหะผสมกึ่งตัวนำกลุ่มนี้จะมีศักยภาพอย่างสูงในการนำไปประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์กึ่งตัวนำอื่นๆ ได้อีกตามแต่กรณี

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย