

บทที่ 9

วิธีการทดลองและผลการทดลอง

ผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมขึ้นเพื่อใช้ในการวิจัยครั้งนี้เราเตรียมแบบโคเรกชันนัล ฟริชซิง โดยเลือกใช้สองวิธีคือวิธีของบริคแมน-สโตคบาร์เกอร์ และวิธีลควอนทุมิเตาในแนวเฉียง 45 องศา ดังนั้นขั้นแรกของงานวิจัยนี้คือสร้างระบบเตาเลื่อนเพื่อใช้ในการเตรียมสารตามวิธีของบริคแมน สโตคบาร์เกอร์และสร้างระบบเตาในแนวเฉียง 45 องศาพร้อมทั้งวงจรไฟฟ้าทั้งกลศาสตร์ที่คอปวงเข้ากับเครื่องควบคุมลควอนทุมิเพื่อเพิ่มหรือลดลควอนทุมิโดยอัตโนมัติ นำผลึกกึ่งตัวนำที่เตรียมได้ไปศึกษาหาค่าคงที่ของโครงสร้างผลึกโดยอาศัยความรู้เกี่ยวกับการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์และศึกษาขนาดของช่องว่างแถบพลังงานจากความรู้เกี่ยวกับการดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำ ต่อจากนั้นจะนำผลึกกึ่งตัวนำที่เตรียมได้ไปตรวจสอบชนิดการนำไฟฟ้าและวัดสภาพต้านทานไฟฟ้า

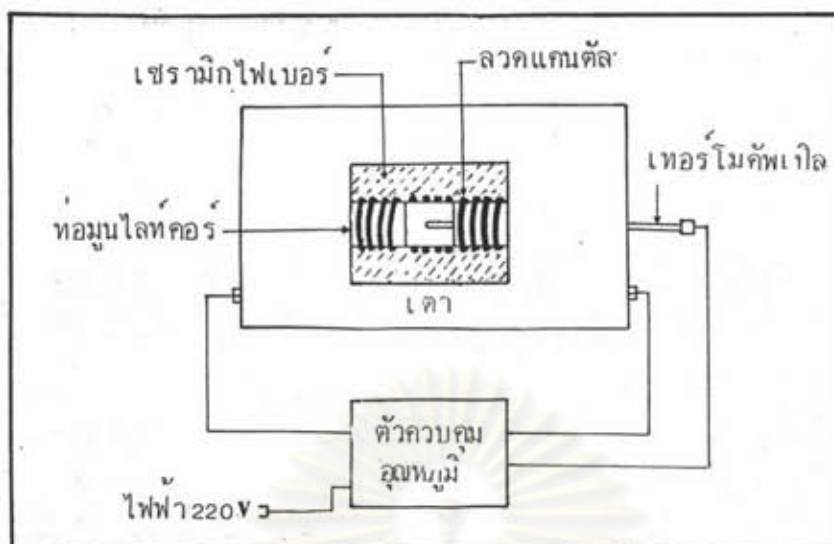
ในขั้นสุดท้ายจะเป็นการศึกษาสมบัติของรอยต่อแบบโฮมมิกรระหว่างผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 กับโลหะผสมของอินเดียม (In alloys) เพื่อให้ใช้ได้กับความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่มีค่าสูง ๆ และในช่วงของลควอนทุมิต่ำ โดยที่รอยต่อนั้นไม่แสดงผลในการขัดขวางการไหลของกระแส สำหรับในตอนท้ายของแต่ละหัวข้อจะแสดงผลของการทดลองประกอบไปด้วย

9.1 การเตรียมผลึก

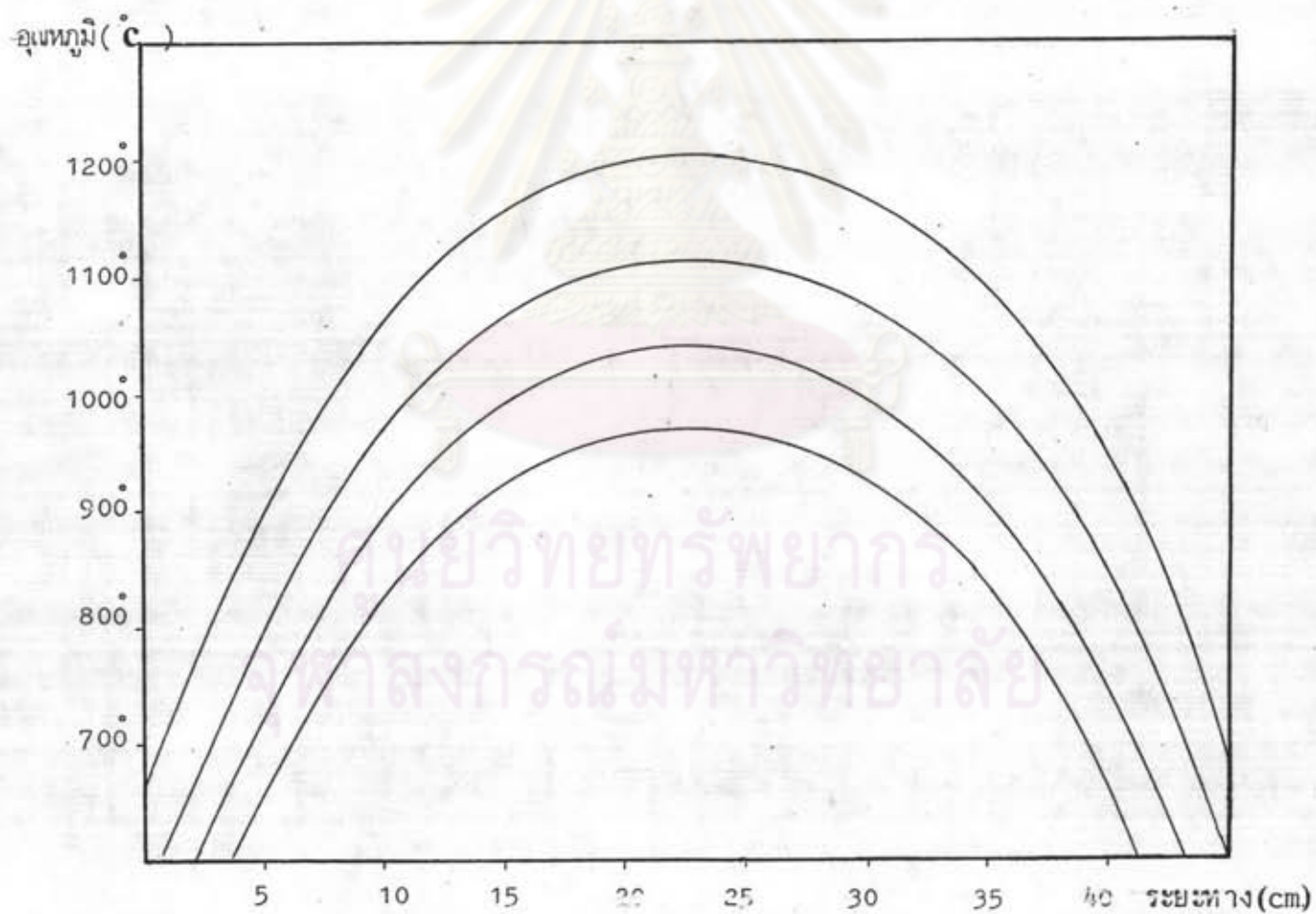
9.1.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมผลึก

เตาที่ใช้ในการเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 เป็นเตาโซนเดี่ยว (single zone furnace) ซึ่งสร้างขึ้นเองที่ภาควิชาฟิสิกส์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ประกอบไปด้วยท่อนูนไลท์คอร์ (moonlite core) ยาว 45 cm. พื้นด้านนอกของท่อด้วยลวดแกนตัด (Kantal wire) ที่มีความต้านทาน $0.42 \Omega/\text{cm}$. แต่ละรอบห่างกัน

สม่่าเสมอ เหลือปลายท่อที่ไม่ได้พันลวดไว้คานละประมาณ 5 cm. ใช้เข็มขัดชนิดทน
 ความร้อนรัดปลายขดลวดทั้งสองข้างของท่อให้แน่น นำท่อที่พันลวดเรียบร้อยแล้วนี้
 ลงน้ำให้สะอาดด้วยผงซักฟอก ปล่อยให้แห้งไว้ให้แห้งแล้วจึงฉาบด้วยซีเมนต์ทนความร้อน
 ซีเมนต์นี้ทำหน้าที่เป็นฉนวนป้องกันไม่ให้เกิดการลัดวงจรอันเนื่องมาจากลวดแตะกันใน
 ขณะที่ลวดร้อนขึ้นและขยายตัวเมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลผ่าน ในการฉาบซีเมนต์ครั้งแรกนั้น
 ต้องฉาบบาง ๆ ก่อนเพื่อให้ซีเมนต์แทรกตัวอยู่ระหว่างเส้นลวด ในขณะที่ฉาบต้องระวัง
 อย่าให้มีฟองอากาศเกิดขึ้น ทิ้งไว้ให้แห้ง แล้วฉาบซีเมนต์บาง ๆ ทับอีกครั้งทิ้งไว้ประมาณ
 หนึ่งวันเพื่อให้ซีเมนต์แห้งค้ำยั้งขึ้น แล้วทดสอบโดยการปล่อยกระแสไฟฟ้าค่าไม่สูงนัก
 ประมาณ 2 A ทิ้งไว้ประมาณครึ่งวันตรวจสอบดูว่าเกิดรอยร้าวของซีเมนต์ที่ฉาบไว้
 หรือไม่ ถ้าเกิดรอยร้าวแสดงว่าฉาบซีเมนต์บางเกินไป จะต้องฉาบทับอีกครั้งหนึ่งทิ้งไว้
 จนแห้งจึงนำลงบรรจุในกล่องอลูมิเนียมขนาด $45 \times 30 \times 30 \text{ cm}^3$ โดยมีเซรามิก
 ไฟเบอร์ (ceramic fiber) เป็นฉนวนความร้อนบรรจุในช่องว่างระหว่างท่อกับผนัง
 กล่องอลูมิเนียมอีกฉนวน คานหัวและท้ายของกล่องอลูมิเนียมจะใส่แผ่นแอสเบสทอส
 (Asbestos) ที่เจาะรูตรงกลางขนาดให้พอดีที่ปลายท่อจะไหลออกมาได้ เจาะรู
 เล็ก ๆ บนแผ่นแอสเบสทอสเพื่อสอดปลายลวดแกนดัดซึ่งร้อยด้วยลูกบิดทนความร้อนออกมา
 จากข้างในของเตาเพื่อทำเป็นขั้วไฟฟ้าและต่อขั้วไฟฟ้าทั้งสองข้างเข้ากับระบบไฟฟ้า
 220 V โดยในวงจรมีระบบ ควบคุมและตั้งอุณหภูมิโดยอาศัยแวริแอค (variac)
 เพื่อเปลี่ยนความต่างศักย์ที่ตกคร่อมขดลวดในเตาได้ตามต้องการ ตัวควบคุมอุณหภูมิจะ
 จ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับขดลวดเพื่อรักษาอุณหภูมิภายในเตาให้คงที่ตามที่ใดตั้งไว้ อ่านค่า
 อุณหภูมิของเตาผ่านทางเทอร์โมคัพเบิลชนิดแพลทตินัม-แพลทตินัม 10 % โรเดียม
 (Platinum-Platinum 10 % Rhodium) ที่ต่อเข้ากับตัวควบคุมอุณหภูมิโดยสอด
 เทอร์โมคัพเบิลเข้าไปตามแนวยาวของท่อให้ปลายอยู่ที่ตำแหน่งกึ่งกลางของความยาวท่อ



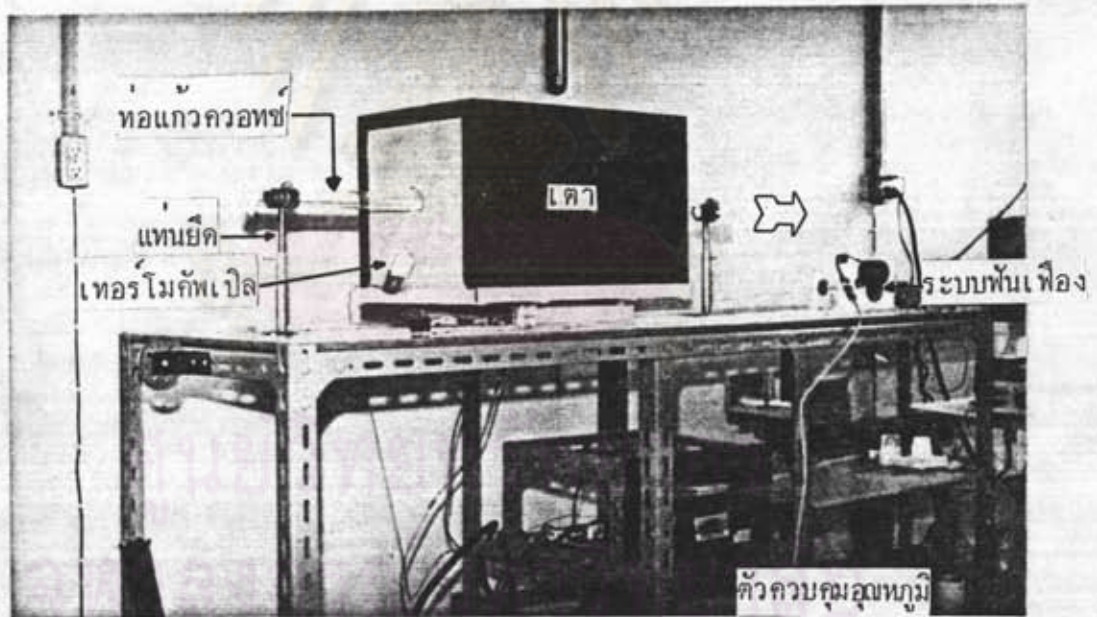
รูปที่ 9.1 เตาหลอมโซนเดี่ยวพร้อมทั้งตัวควบคุมอุณหภูมิ



รูปที่ 9.2 แสดงโปรไฟล์ของอุณหภูมิภายในเตาโดยตั้งอุณหภูมิกลางเตาให้เป็น 1200 °C, 1100 °C, 1050 °C และ 980 °C ตามลำดับ

9.1.1.1 ส่วนประกอบของระบบเตาเลื่อน

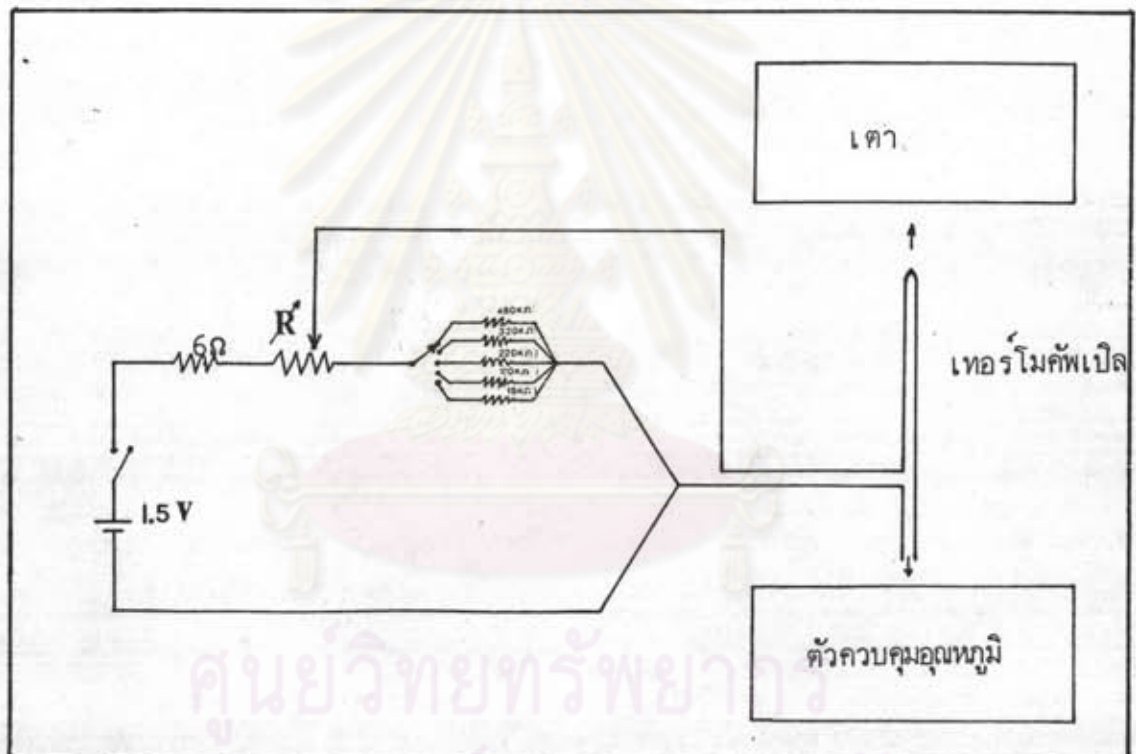
วางเตาหลอมโซลนเดี่ยวที่ประกอบเรียบร้อยลงบนฐานติดล้อสองคู่ซึ่งสามารถเลื่อนไปบนรางคูขนานยาว 1.4 m. ที่อยู่บนโต๊ะสูง 0.8 m. เพื่อความสะดวกในการปฏิบัติงาน ดังรูปที่ 9.3 ผูกลวดโยงระหว่างฐานเตาเข้ากับเพลาลูกเบี้ยวซึ่งมีเส้นผ่าศูนย์กลาง 2.6 cm. ตอแกนเพลาลูกเบี้ยวเข้ากับระบบฟันเฟืองซึ่งใช้ทดรอบของมอเตอร์รอบช้า คานท้ายเตาผูกลวดถ่วงน้ำหนักไว้ด้วยเพื่อให้เตาเลื่อนไปอย่างสม่ำเสมอโดยไม่สะดุดด้วยอัตราเร็ว 0.7 mm./hr. นอกจากนี้ยังมีท่อแก้วควอทซ์ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 2.8 cm. ยาว 1 m. สอดเข้าไปในท่อมูนไลคอร์และมีแทนยัดปลายติด เข็มฉักรับปลายทั้งสองข้างของท่อแก้วควอทซ์ไว้ แทนยัดนี้สามารถปรับระดับสูงต่ำได้เพื่อให้ท่อแก้วควอทซ์นี้ไม่สัมผัสกับท่อมูนไลคอร์ ขณะที่เตาเลื่อนไป



รูปที่ 9.3 แสดงระบบเตาเลื่อนเพื่อเตรียมสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ตามวิธีของบริจแมน-สโตคบาร์เกอร์ (หัวลูกศรแสดงทิศทางการเลื่อนไปของเตา)

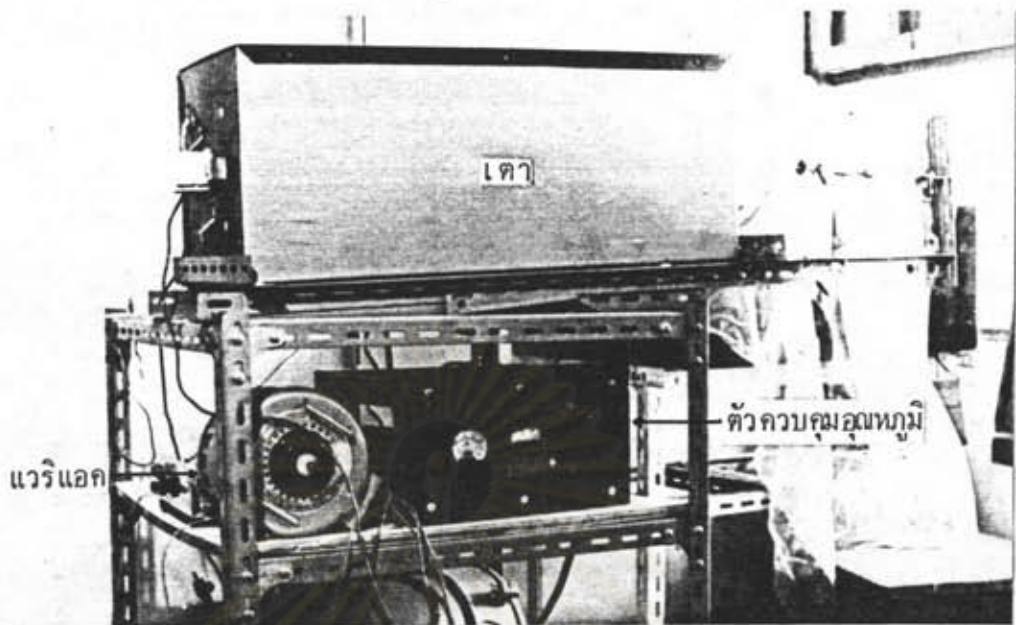
9.1.1.2 ส่วนประกอบของระบบเตาในแนวเฉียง 45 องศา

ให้เตาหลอมโซลิดเคียวที่มีขนาด $75 \times 30 \times 30 \text{ cm}^3$ วางอยู่บนแท่นที่สามารถปรับมุมให้เตาเฉียง 45 องศาได้อย่างสะดวก รวมทั้งมีอุปกรณ์สำหรับยึดให้หลอดแก้วควอทซ์ที่บรรจุสารอยู่ในเตาได้ ทั้งยังสามารถเลื่อนไปที่ตำแหน่งต่าง ๆ ของเตาได้ตามต้องการ ส่วนที่สำคัญคือวงจรไฟฟ้ากึ่งกลศาสตร์ที่ต่อพ่วงเข้ากับตัวควบคุมอุณหภูมิ เพื่อเพิ่มหรือลดอุณหภูมิให้แก่เตาโดยอัตโนมัติ



รูปที่ 9.4 แสดงวงจรไฟฟ้ากึ่งกลศาสตร์เพื่อควบคุมอัตราการลดอุณหภูมิของเตา

การเปลี่ยนค่าความต้านทาน R ด้วยการขับเคลื่อนของมอเตอร์รอบซ้ำ วงจรไฟฟ้าจะป้องกันความต่างศักย์ให้กับเทอร์โมคัพเบิลชนิดแพลทตินัม-แพลทตินัม 10 % โรเดียมอย่างช้า ๆ เครื่องควบคุมอุณหภูมิจะปล่อยกระแสเพื่อรักษาอุณหภูมิให้คงที่ตามค่าที่อ่านได้จากความต่างศักย์ที่เทอร์โมคัพเบิลจะเป็นผลทำให้อุณหภูมิของเตาตกลงประมาณ 20 องศาต่อวัน



รูปที่ 9.5 แสดงระบบเตาในแนวเฉียง 45 องศา ขณะกำลังหลอมสารที่อุณหภูมิ 1150° C (ขณะยังไม่ยกเตาให้อยู่ในแนวเฉียง 45 องศา)

9.1.2 การเตรียมหลอดแก้วควอทซ์เพื่อบรรจุสาร

ก่อนอื่นจะต้องจัดหาหลอดแก้วควอทซ์ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางด้านใน 10 mm. ความยาวประมาณ 20 cm. ทำความสะอาดชิ้นด้วยการล้างอะซีโตน (acetone) และเมทานอล (methanol) ตามลำดับ แล้วล้างด้วยน้ำกลั่นหลาย ๆ ครั้งจนแน่ใจว่าสะอาดเพียงพอจึงนำเข้าตูอบเพื่ออบให้แห้ง แล้วจึงนำไปปิดผนึกปลายหลอดด้านหนึ่งให้เป็นรูปกรวยและมุมกรวยมีค่าประมาณ 30 องศา ด้วยเครื่องเชื่อมแก๊สออกซิเจน-อะเซทิลีน ซึ่งสามารถให้ความร้อนได้สูงกว่า 1300° C จากนั้นก็ทำคอคอคให้ห่างจากด้านปลายปิดประมาณ 8 cm. เพื่อให้ง่ายต่อการหลอมปิดหลอด (seal) เนื้อแก้วควอทซ์ตรงคอคอคควรจะหนาพอสมควรเพื่อหลีกเลี่ยงการร้าวของหลอดในขณะที่กำลังหลอมปิด ทั้งนี้ทำให้หลอดมีความแข็งแรงทนต่อบรรยากาศของแก๊สในขณะหลอมสารตัวอย่าง

9.1.2.1 การทำความสะอาดหลอดแก้วควอทซ์ก่อนบรรจุธาตุ

หลอดแก้วควอทซ์ที่จะนำไปบรรจุธาตุจะต้องมีความสะอาดเพียงพอเพื่อขจัดสิ่งเจือปนเบื้องต้นที่อาจจะเกิดขึ้นในสารกึ่งตัวนำที่เตรียมได้ นอกจากนั้นถ้าหลอดแก้วควอทซ์ไม่สะอาดสารกึ่งตัวนำที่เตรียมได้จะติดกับผนังหลอดอันจะทำให้สารกึ่งตัวนำแตกเป็นชิ้นเล็ก ๆ ขณะที่ทุบหลอด ยากต่อการที่จะนำไปตัดเป็นชิ้นบาง ๆ ที่มีขนาดใหญ่พอที่จะนำไปศึกษาในชั้นต่อไปได้ การทำความสะอาดหลอดแก้วควอทซ์มีหลายวิธี แต่เราจะเลือกใช้วิธีที่เหมาะสมตามขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. ล้างหลอดแก้วควอทซ์ที่จัดเตรียมไว้ด้วยน้ำกลั่นเพื่อขจัดฝุ่นละอองสิ่งสกปรกออกให้หมด
2. ใส่อะซิโตนลงไปจนเกือบเต็มหลอดแล้วแช่ทิ้งไว้ประมาณ 5 นาที รินออกเล็กน้อย เขย่าหลอดสักครู่จึงค่อย ๆ รินเอาอะซิโตนออกอีกเล็กน้อย แล้วเติมเมธานอลเข้าไปแทนที่จนมีปริมาตรเท่าเดิม เขย่าหลอดแล้วรินเอาอะซิโตนที่เจือจางลงออกเล็กน้อยแล้วเติมเมธานอลเข้าไปแทนที่กระทำซ้ำแบบเดิมประมาณ 10 ครั้ง จะทำให้อะซิโตนเจือจางลงเรื่อย ๆ แล้วจึงรินออกทิ้ง
3. เติมอะควา-รีเจีย (Aqua-Regia) เจือจางเข้าไปจนเต็มหลอดทิ้งไว้ประมาณ 1 วัน (Aqua-Regia ประกอบด้วย $\text{HCl} : \text{HNO}_3$ ด้วยอัตราส่วน 3:1 โดยปริมาตร) รินออกเล็กน้อยแล้วเขย่าหลอดสักครู่จึงค่อย ๆ รินออกอีกเล็กน้อย เติมน้ำกลั่นเข้าไปแทนที่จนมีปริมาตรเท่าเดิมกระทำซ้ำแบบเดิมประมาณ 10 ครั้ง แล้วจึงรินออกทิ้ง
4. ใส่สารละลายกรดเจือจางของ $\text{HF} + \text{HNO}_3$ (อัตราส่วน 1:1 โดยปริมาตร) ลงไปจนเต็มหลอด ทิ้งไว้ประมาณ 5 นาที กระทำในลักษณะคล้ายกับข้อ 2 และ 3 แล้วล้างด้วยน้ำดีไอออไนซ์ (deionized water) อีกหลาย ๆ ครั้งจนแน่ใจว่าไม่มีกรดหลงเหลืออยู่ ซึ่งสามารถทดสอบได้ด้วยกระดาษทดสอบ P.H.

5. เป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจนอาจจะใช้เครื่องเป่าลมช่วยเพื่อให้แห้งเร็วขึ้นก็ได้ หรืออาจจะนำไปอบให้แห้งด้วยเตาอบอุณหภูมิประมาณ 70°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
6. หุ้มหลอดด้วยฟอยล์ (foil) เพื่อป้องกันฝุ่นละอองก่อนที่จะบรรจุธาตุลงไป

ข้อควรระวังคือสารละลายเคมีที่ใช้ในการล้างหลอดนี้เป็นอันตราย ผู้ใช้ต้องสวมถุงมือ สวมหน้ากากป้องกันไอพิษและอากาศควรถ่ายเทได้สะดวก สถานที่ที่เหมาะสมคือในตู้ดูดควัน (fume hood)

9.1.3 การชั่งและบรรจุธาตุลงในหลอดแก้วควอทซ์

นำธาตุ Cu, In, Se ที่มีความบริสุทธิ์สูงมาชั่งให้ได้น้ำหนักตามที่ได้คำนวณเอาไว้ด้วยเครื่องชั่งไฟฟ้าที่อ่านค่าได้ละเอียดถึงทศนิยม 4 ตำแหน่งของกรัม ควรบรรจุซีลีเนียมลงในหลอดก่อนแล้วจึงตามด้วยอินเดียมและทองแดงตามลำดับ เพื่อให้ซีลีเนียมและอินเดียมอยู่ห่างจากคอหลอด เพราะซีลีเนียมจุดเดือดต่ำจะระเหยได้ง่าย เมื่อได้รับความร้อนขณะหลอมบิวดูดออกด้วยไฟจากเครื่องเชื่อมแก๊สออกซิเจน-อะเซทิลีน รายละเอียดและสมบัติของธาตุที่จัดหามา เพื่อเตรียมผลึกสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 จำนวน 15 กรัมแสดงอยู่ในตารางที่ 9.1 ดังนี้

| ธาตุ | ความบริสุทธิ์ (%) | น้ำหนักอะตอม | น้ำหนักธาตุ (gm) | จุดหลอมเหลว ($^{\circ}\text{C}$) | จุดเดือด | ลักษณะของธาตุ |
|------|-------------------|--------------|------------------|------------------------------------|----------|--------------------------------------|
| Cu | 99.999 | 63.546 | 7.0440 | 1083 | 2567 | เป็นก้อนโลหะแข็ง เหนียวเป็นมันวาว |
| In | 99.999 | 114.82 | 2.8345 | 156.4 | 2050 | โลหะอ่อนเป็นก้อน สีbronซ์ |
| Se | 99.9999 | 78.96 | 5.1215 | 217 | 688 | เป็นก้อนเล็ก ๆ สีน้ำตาลดำ |

ตารางที่ 9.1 แสดงน้ำหนักของธาตุต่างๆ ที่คำนวณได้ และพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับการหลอมสาร CuInSe_2

9.1.3.1 การหลอมปิดแกวควอทซ์

นำแกวควอทซ์ที่บรรจุธาตุเรียบร้อยแล้วบริเวณคานนอกของปากหลอดทาดด้วยกรีสที่ใช้กับระบบสุญญากาศ (vacuum grease) แล้วเสียบเข้ากับท่อยางของเครื่องโรตารี-ดิฟฟิวชันปั๊ม (rotary-diffusion pump) เพื่อคูดอากาศภายในหลอดออกให้มากที่สุด เพื่อป้องกันไม่ให้ธาตุแต่ละตัวหรือสารที่เตรียมได้ทำปฏิกิริยากับอากาศภายในหลอดขณะที่กำลังหลอมที่อุณหภูมิสูงและยังช่วยป้องกันหลอดระเบิดอันเนื่องมาจากความดันไอที่มากเกินไปขณะที่กำลังหลอมอีกด้วย เครื่องปั๊มนี้สามารถทำให้ความดันภายในหลอดต่ำลงถึง 3×10^{-6} torr (1 torr เท่ากับ 1 mm. ของปรอท) ซึ่งอ่านได้จากไอออไนเซชัน เกจ (ionization gauge) เมื่อได้ความดันตามขนาดที่ต้องการควรทิ้งไว้อย่างน้อย 1 ชั่วโมงเพื่อให้แก๊ส (gas) ที่ถูกดูดซับไว้ที่ผิว (adsorbed) ของธาตุดูดออกให้เหลือน้อยที่สุด แล้วจึงหลอมปิดคอคอดโดยใช้ไฟจากเครื่องเชื่อมแก๊สออกซิเจน-อะเซทิลีนจนรอบ ๆ คอคอดให้น้ำแกวควอทซ์ละลายอย่างช้า ๆ จนติดเป็นเนื้อเดียวกัน ต้องระมัดระวังไม่ให้หลอดร้าว ถ้าร้าวจะสังเกตเห็นรูร้าวได้และความดันภายในหลอดที่อ่านได้จากไอออไนเซชัน เกจจะเพิ่มขึ้นซึ่งจะคองนำธาตุดอกไปบรรจุในหลอดใหม่แล้วดำเนินการตามขั้นตอนที่กล่าวมา หลอดแกวควอทซ์ที่บรรจุธาตุเรียบร้อยแล้วนี้อาจจะแตกร้าวดังายขณะที่กำลังหลอมอยู่ในเตาที่อุณหภูมิสูง หรือขณะที่กำลังลดอุณหภูมิให้ต่ำลง เพื่อป้องกันไม่ให้อากาศภายนอกเข้าไปทำปฏิกิริยากับสารที่เตรียมได้ในหลอดขณะที่แตกร้า เราจะนำหลอดนี้ไปบรรจุในหลอดแกวควอทซ์ที่ใหญ่กว่าซึ่งไคกลางให้สะอาดและหลอมปิดปลายคานหนึ่งเรียบร้อยแล้ว จากนั้นนำไปลงไฟเพื่อทำคอคอดด้วยไฟจากเครื่องเชื่อมแก๊สออกซิเจน-อะเซทิลีน แล้วคูดอากาศออกด้วยเครื่องโรตารี-ดิฟฟิวชันปั๊ม จนความดันภายในหลอดต่ำลงถึง 5×10^{-5} torr จึงทำการหลอมปิดคอคอด ดังนั้นเราจะได้หลอดแกวควอทซ์สองชั้น โดยหลอดชั้นในมีธาตุดังกล่าวอยู่ พร้อมทั้งจะนำเอาไปใส่ในเตาหลอมเพื่อเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ด้วยวิธีการดังที่จะกล่าวในหัวข้อถัดไป



รูปที่ 9.6 แสดงหลอมแกวควอทซ์ที่บรรจุธาตุ Cu, In และ Se เรียบร้อยแล้ว

9.1.4 ขั้นตอนและรายละเอียดในการเตรียมผลึก

9.1.4.1 การเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ด้วยวิธีของบริคจ์แมน-สโตคบาร์เกอร์

เมื่อระบบการเลื่อนเตาและหลอมแกวควอทซ์สองชั้นที่มีธาตุบรรจุอยู่ภายในพร้อมแล้ว ก็นำเข้าไปวางไว้ในเตาโดยสอดเข้าไปในท่อแกวควอทซ์อันใหญ่ โดยให้ปลายของหลอมแกวควอทซ์ชั้นในที่บรรจุสารอยู่ระหว่างตำแหน่งที่ 15 - 23 cm. ภายในเตา ดังรูปที่ 9.2 เพิ่มอุณหภูมิให้กับเตาโดยการตั้งอุณหภูมิที่เครื่องควบคุมอุณหภูมิให้เพิ่มขึ้น 50°C ทุก ๆ ชั่วโมงจนกระทั่งถึง 1150°C Cu, In, Se ในหลอมแกวควอทซ์จะหลอมเป็นเนื้อเดียวกัน ทั้งไว้อย่างน้อย 24 ชั่วโมง พร้อมทั้งต้องหมุนท่อแกวควอทซ์เป็นระยะ ๆ ห่างกัน 4 - 5 ชั่วโมง เพื่อให้ Cu, In, Se ในหลอมแกวควอทซ์หลอมเป็นเนื้อเดียวกันได้ดียิ่งขึ้น เพราะขณะที่หมุนท่อแกวควอทซ์อันใหญ่ไปหลอม

แก้วควอทซ์ที่บรรจุสารซึ่งอยู่ภายในท่อแก้วควอทซ์จะลึกลงตามไปด้วย หมุนท่อแก้วควอทซ์
 ไปในทิศทางเข็มนาฬิกาและตามเข็มนาฬิกาบ้างสลับกันไป เพื่อไม่ให้หลอดแก้วควอทซ์
 สองชิ้นนั้นเลื่อนไปจากตำแหน่งเดิม ข้อสำคัญคือที่ปลายท่อแก้วควอทซ์และช่องว่างที่
 ปลายท่อนูนไลคอร์ทั้งสองข้างจะต้องอุดด้วยฉนวนความร้อนเพื่อป้องกันไม่ให้อากาศ
 ข้างนอกซึ่งเย็นกว่าไหลผ่านเข้าไปในเตา อันจะเป็นเหตุให้อุณหภูมิของเตาไม่คงที่
 เมื่อหลอมธาตุ Cu, In, Se ที่อุณหภูมิ 1150° C เป็นเวลานานพอสมควรแล้ว
 จึงผลักตัวเตาให้เลื่อนไปข้างหน้าอีก 8 cm. เพื่อให้หลอดแก้วควอทซ์ไปอยู่ที่ระหว่าง
 ตำแหน่ง 23 - 31 cm. ภายในเตา จะเห็นได้ชัดว่า Cu, In, Se ยังหลอม
 เหลวอยู่ (สารประกอบ CuInSe_2 จะเปลี่ยนจากของเหลวเป็นของแข็งที่อุณหภูมิ
 986° C) เพื่อเป็นการประหยัดเวลาในการปฏิบัติงาน หลังจากนั้นจึงเลื่อนเตาด้วย
 ระบบฟันเฟืองที่ขับเคลื่อนด้วยมอเตอร์รอบช้าทำให้อัตราเร็วของเตาเป็น 0.7 mm./hr.
 สารประกอบ CuInSe_2 ที่หลอมเหลวจะค่อย ๆ ผ่านเกรเดียนต์ของอุณหภูมิเตาซึ่ง
 มีค่าประมาณ 20° C/cm. ทำให้เย็นลงอย่างช้า ๆ จนแข็งตัวจากปลายด้านหนึ่งไปยัง
 อีกด้านหนึ่งด้วยอัตราเร็วประมาณเท่ากับอัตราเร็วของเตา ความแตกต่างของอุณหภูมิ
 ระหว่างปลายหลอดแก้วควอทซ์ที่บรรจุสารทั้งสองด้านมีค่ามากและจะยังมีค่ามากขึ้นเมื่อ
 เข้าใกล้ปลายท่อนูนไลคอร์ ความแตกต่างของอุณหภูมิดังกล่าวนี้อาจเป็นเหตุหนึ่งที่ทำให้
 หลอดแก้วควอทซ์ที่บรรจุสารแตกראวได้ ดังนั้นเราจะไม่ให้หลอดไหลพ้นเตาออกไป
 เมื่อเตาเลื่อนไปประมาณ 8 วัน หลอดแก้วควอทซ์ที่บรรจุสารประกอบ CuInSe_2
 จะไปอยู่ที่ตำแหน่งระหว่าง 35 - 42.5 cm. ของเตา (โดยดูได้จากเครื่องหมาย
 ที่ทำไว้บนท่อแก้วควอทซ์) ขณะนี้อุณหภูมิของปลายหลอดทั้งสองด้านต่างกันประมาณ 250° C
 แล้วจึงลดอุณหภูมิของเตาลงด้วยอัตราเร็ว 100° C/hr. ใช้เวลาในการลดอุณหภูมิ
 4 ชั่วโมง แล้วจึงหยุดจ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับเตาทิ้งไว้ประมาณหนึ่งวันจึงนำหลอดแก้ว
 ควอทซ์ออกมาตัดด้วยเครื่องตัดแก้วควอทซ์เพื่อเอาหลอดชิ้นนอกออก แล้วจึงใช้เข็มเหล็ก
 บีบหลอดชิ้นในให้แตกเพื่อนำเอาสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้ไปศึกษาในขั้นตอนต่อไป
 ข้อสังเกต หลอดแก้วควอทซ์สะอาดเพียงพอสารกึ่งตัวนำที่เตรียมได้จะเป็นแท่งไม่ติดกับ

ผิวแก้วควอทซ์ สามารถเลื่อนไปมาภายในหลอดได้ ใช้เวลาในการเตรียมสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 แต่ละครั้งประมาณ 20 วัน

9.1.4.2 การเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ด้วยวิธีลดอุณหภูมิเตา ในแนวเฉียง 45 องศา

นำเอาหลอดแก้วควอทซ์สองชั้นที่บรรจุสารไวภายในเรียบร้อยแล้ว พันด้วยลวด
แกนคัลซิเป็นเกลียวรอบ ๆ หลอดและยึดระหว่างเกลียวด้วยลวดทั้งสี่ เตะเพื่อไม่ให้แต่
ละเกลียวยึดออกจากกันในขณะที่กำลังหลอมในเตาที่อุณหภูมิสูงและตั้งเฉียง 45 องศา
ถ้าแต่ละเกลียวยึดออกจากกันเนื่องจากลวดขยายตัวอาจจะทำให้หลอดแก้วควอทซ์หลุด
ออกมานอกเตาได้ ดังนั้นต้องพิถีพิถันในการพันลวดแคลคูลมากพร้อมทั้งโยงเป็นสายยาว
เพื่อไปผูกติดไว้กับอุปกรณ์สำหรับยึดให้หลอดแก้วควอทซ์แขวนอยู่ในเตาได้ โดยให้หลอด
แก้วควอทซ์อยู่กลางเตา อุณหภูมิของหลอดควอทซ์ทั้งสองด้านควรวัดอุณหภูมิเพื่อไม่ให้อากาศ
ภายนอกเตาซึ่งเย็นกว่าไหลผ่านเข้าไปในเตา และป้องกันไม่ให้หลอดแก้วควอทซ์หลุด
ออกมานอกเตาในกรณีที่หลอดหลุดออกมาจากลวดแกนคัลซิที่พันเป็นเกลียวอยู่ เมื่อเริ่ม
ทำการทดลองจะวางเตาให้อยู่ในแนวนอน หลังจากนั้นจะค่อย ๆ เพิ่มอุณหภูมิให้กับเตา
อย่างช้า ๆ โดยตั้งอุณหภูมิให้เพิ่มขึ้น 50°C ทุก ๆ ชั่วโมงจนถึง 1150°C ถึงระยะ
ไว้อย่างน้อย 24 ชั่วโมง ในระหว่างนี้จะใช้แท่งเซรามิกยาวประมาณ 80 cm. เชี่ยวให้
หลอดแก้วควอทซ์กลับขึ้นมาเพื่อช่วยให้สารหลอมเป็นเนื้อเดียวกันได้ดียิ่งขึ้นอีกทั้งยังช่วยไม่
ให้เกิดช่องว่างเล็ก ๆ (voids) ภายในเนื้อสารด้วย กระทำเป็นระยะ ๆ ห่างกัน
ประมาณ 4 - 5 ชั่วโมง เมื่อหลอมสารเป็นเวลาานพอสมควรแล้วจึงยกเตาขึ้นตั้ง
เฉียง 45 องศา กับแนวราบ หลังจากนั้นเลื่อนหลอดแก้วควอทซ์อย่างช้า ๆ ไปอยู่ที่
ตำแหน่งระหว่าง 23-31 cm. (ตั้งรูปในภาคผนวก ข.) จึงเริ่มลดอุณหภูมิของเตา
ด้วยวงจรไฟฟ้าที่กลศาสตร์ควมอัตราเร็วประมาณ 20°C ต่อวัน เกรเดียนต์ของอุณหภูมิเตา
มีค่าประมาณ $18^\circ\text{C}/\text{cm}$. จะค่อย ๆ ผ่าน Cu, In และ Se ที่กำลังหลอมเหลว
จะทำให้สารที่กำลังหลอมเหลวนั้นเย็นลงช้า ๆ อย่างสม่ำเสมอจนเป็นของแข็ง จากปลาย
ด้านบนไปสู่ปลายอีกด้านหนึ่งด้วยอัตราเร็วประมาณ 0.5 mm./hr . ใช้เวลาทั้งหมด

ประมาณ 2 สัปดาห์ อุณหภูมิของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้จะต่ำกว่า 600°C จึงหยุดจ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับเตาทิ้งไว้ประมาณหนึ่งวันจึงนำเอาออกจากเตา และตัดให้เป็นชิ้นบาง ๆ เพื่อศึกษาสมบัติต่าง ๆ ในขั้นต่อไป

9.1.5 ลักษณะของผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้ด้วยวิธีของบริคจ์แมน-สโตคบาร์เกอร์

ผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้จะมีลักษณะและขนาดดังปรากฏในรูปที่ 9.7 มีคุณสมบัติแข็งแต่เปราะสีเทาดำ บดเป็นผงละเอียดได้ง่ายเนื้อสารเป็นมันวาวเสถียรภาพ (stable) ในสภาวะปกติมีรอยแตก (bulk cracks) ให้เห็นอยู่บ้าง แต่ไม่มีช่องว่างเกิดขึ้นในเนื้อสาร ผิวที่สัมผัสกับหลอดแก้วควอทซ์นั้นค่อนข้างเรียบด้านไม่เป็นมันวาว (สะท้อนแสงน้อยมาก) แต่อาจมีหลุมเล็ก ๆ ปรากฏอยู่บ้าง เนื่องจากสารตัวอย่างนั้นติดแน่นกับผิวหลอดแก้วควอทซ์ขณะที่ใช้พิมพ์เหล็กบีบให้หลอดแตกสารตัวอย่างส่วนนั้นจึงหลุดติดไปกับหลอดแก้วควอทซ์ ถ้าติดแน่นมาก ๆ จะเป็นเหตุให้สารตัวอย่างแตกเป็นชิ้นเล็ก ๆ ได้ ส่วนบริเวณผิวหน้าเปิด (free surface) ซึ่งไม่สัมผัสกับผิวของหลอดจะไม่เรียบแต่จะเป็นชั้น ๆ ที่เกิดจากการซ้อนกันของระนาบเล็ก ๆ ดังรูปที่ 9.8



รูปที่ 9.7 แสดงขนาดของสารตัวอย่าง CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีของบริคจ์แมน-สโตคบาร์เกอร์



รูปที่ 9.8 แสดงผิวหน้าของผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธีของบริคแมน-สโตคบาร์เกอร์

ถ้าหลอดแก้วควอทซ์แตกเร็วในขณะที่กำลังลดอุณหภูมิของเตาสูง จะพบว่าผิวของสารกึ่งตัวนำที่บริเวณนั้นจะมีสีน้ำตาลคล้ำ เนื่องจากสารตัวอย่างทำปฏิกิริยากับอากาศที่อุณหภูมิสูง

9.1.6 ลักษณะของผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้ด้วยวิธีลดอุณหภูมิเตาในแนวเฉียง 45 องศา

สารตัวอย่างที่เตรียมได้จะมีขนาดใหญ่เป็นแท่งกลมสี่เหลี่ยม ดังรูปที่ 9.9 ผิวเรียบด้านสะท้อนแสงเล็กน้อย ไม่มีรอยแตกของสารตัวอย่างติดกับผิวหลอดแก้วควอทซ์เลย มีรอยแตก (bulk cracks) ให้เห็นบ้างเล็กน้อย ผิวหน้าเปิด (free surface) กอนข้างเรียบไม่มีชั้นของรณานาที่ซ้อนกันให้เห็นและผิวหน้าเปิดนี้ไม่เฉียงทำมุม 45 องศากับความยาวของแท่งสาร



รูปที่ 9.9 แสดงขนาดของผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้โดยวิธี
ลดอุณหภูมิเตาในแนวเฉียง 45 องศา

9.1.7 การตัดผลึกด้วยเครื่องสตริงซอ (string saw)

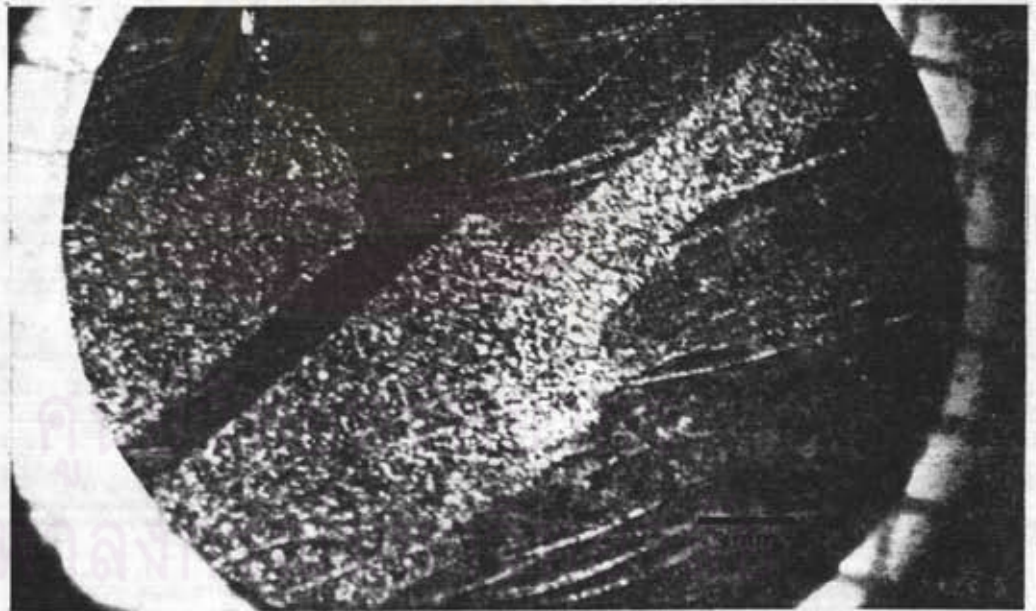
นำผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้วางบนแท่นไม้หยดด้วยเทียนไขเพื่อให้
แท่งผลึกยึดติดแน่นกับแผ่นไม้จึงนำไปวางบนแท่นที่สามารถเลื่อนตำแหน่งสารไปในทิศทางที่
ต้องการได้ ตัดผลึกให้เป็นชิ้นบาง ๆ หนาประมาณ 1 mm. ใช้ผงซิลิกอนคาร์ไบด์
ผสมกับน้ำมันเครื่องช่วยในการตัดผลึก ชิ้นผลึกที่ตัดได้เหล่านี้จะมีเทียนไข น้ำมันเครื่อง
และผงซิลิกอนคาร์ไบด์ติดอยู่จะต้องล้างออกให้หมดตามขั้นตอนต่าง ๆ ดังนี้

1. แช่ในทินเนอร์เคือคประมาณ 5 นาที
2. แช่ในอะซีโตนเคือคประมาณ 5 นาที
3. แช่ในเมธานอลเคือคประมาณ 5 นาที
4. ล้างด้วยน้ำกลั่นหลาย ๆ ครั้ง

ทิ้งไว้จนแห้งแล้วจึงนำไปซัดด้วยกระดาษทรายละเอียดเพื่อให้ผิวหน้าเรียบสม่ำเสมอ จากนั้น
ล้างด้วยอะซีโตนและน้ำกลั่นตามลำดับเพื่อล้างฝุ่นที่ได้จากการซัดด้วยกระดาษทรายแล้วจึงนำ
ชิ้นผลึกนี้ไปซัดในขั้นตอนต่อไป



รูปที่ 9.10 แสดงชิ้นผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ซึ่งเตรียมได้จากวิธีของ
บริจแมน-สโตคบาร์เกอร์ที่ตัดเป็นชิ้นบาง ๆ และบางชิ้น
ขัดด้วยกระดาษทรายละเอียด



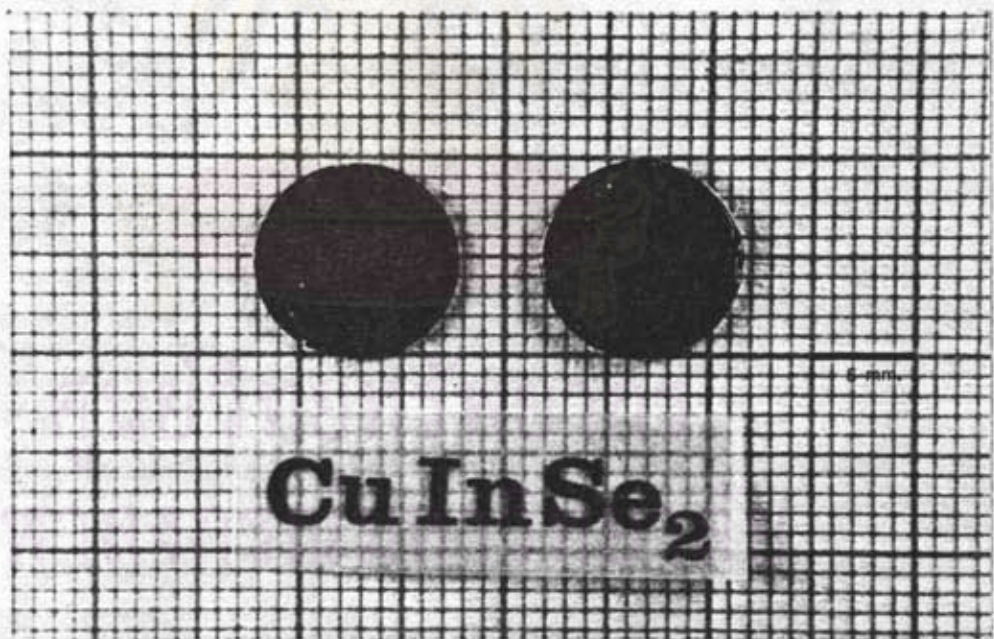
รูปที่ 9.11 แสดงชิ้นผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ซึ่งเตรียมขึ้นจากวิธีลดอุณหภูมิ
เตาในแนวเฉียง 45 องศา และขัดผิวหน้าด้วยกระดาษทราย
ละเอียด สามารถมองเห็นขอบของเกรน (grain boundary)
ได้อย่างชัดเจน

9.1.8 การขัดชิ้นผลึก

การขัดชิ้นผลึกให้เรียบเป็นมันวาวมีรอยขีดข่วนน้อยที่สุดก็เพื่อลดข้อบกพร่อง (defects) ที่ผิวหน้าของชิ้นผลึก ดัดชิ้นผลึกบนแผ่นโลหะ โดยการใช้เปลวไฟจากตะเกียงอัลกอกซอลลันให้แผ่นโลหะร้อนแล้วจึงวางเทียนไขลงไป เล็กน้อยจนละลายจึงวางแผ่นผลึกลงไปตรงกลางแผ่นโลหะทิ้งไว้ให้เทียนไขแข็งตัว ขัดด้วยกระดาษทรายละเอียด เพื่อขัดเทียนไขที่บริเวณผิวหน้าของแผ่นผลึกออก แล้วจึงนำแผ่นโลหะนี้ไปวางบนแท่นหมุนของเครื่องขัดที่คลุมด้วยผ้าป่านเนื้อหยาบ แทนหมุนขับเคลื่อนด้วยสายพานที่ต่อกับมอเตอร์ไฟฟ้า ขณะที่แทนหมุนไปแผ่นผลึกจะสัมผัสกับผ้าขัดตลอดเวลา ต้องฉีบน้ำที่ผสมผงซิลิโคนขนาด $1 \mu\text{m}$. ลงไปด้วย เมื่อผิวหน้าของชิ้นผลึกเรียบสม่ำเสมอแล้ว จึงเปลี่ยนแทนหมุนใหม่เป็นแทนหมุนที่คลุมด้วยผ้าสักหลาด และใช้ผงซิลิโคนขนาด $0.05 \mu\text{m}$ เป็นการขัดละเอียดเพื่อลดรอยขีดข่วนในรอยลง ในการขัดแต่ละครั้งใช้เวลาประมาณ 3 - 4 ชั่วโมง เมื่อขัดได้ตามที่ต้องการแล้วจึงนำเอาแผ่นโลหะไปลงไฟเพื่อให้เทียนไขละลาย ชิ้นผลึกจะหลุดออกมาได้โดยง่าย เมื่อต้องการขัดผิวหน้าอีกด้านหนึ่งของชิ้นผลึกก็ดำเนินการซ้ำใหม่เพียงแต่กลับหน้าผลึกเป็นอีกด้านหนึ่งเท่านั้นเมื่อขัดหน้าผลึกได้ตามที่ต้องการแล้วจึงนำไปล้างให้สะอาดตามขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. แช่ใน TCE (trichloroethylene, C_2HCl_3) เค็คนานประมาณ 5 นาที จำนวน 2 ครั้ง
2. แช่ในอะซิโตนเค็คนานประมาณ 5 นาที จำนวน 2 ครั้ง
3. แช่ในเมทานอลเค็ค ประมาณ 5 นาที จำนวน 2 ครั้ง
4. ล้างด้วยน้ำดีไอออไนซ์ (deionized water, D.I.) หลาย ๆ ครั้ง
5. เป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจนบริสุทธิ์

ผิวหน้าของผลึกจะสะอาดพอที่จะนำไปกัดผิว (etch) ด้วยสารละลายเคมีในขั้นต่อไป



รูปที่ 9.12 แสดงผิวหน้าของชั้นสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ซึ่งเตรียมได้จากวิธีของบริคจ์แมน-สโตคบาร์เกอร์ (บน) และวิธีลดอุณหภูมิเตาในแนวเฉียง 45 องศา (ล่าง) ที่ซัดเรียบร้อยแล้ว

9.1.9 การกัดผิวหน้าของชั้นผลึกด้วยสารละลายเคมี (chemical etching solution) (58,64)

การกัดผิวหน้าของชั้นผลึกด้วยสารละลายเคมีเพื่อให้ผิวหน้าเรียบ สะอาด และขจัดผิวหน้าส่วนที่ชำรุดเสียหาย (damaged surface) เนื่องจากการขัด การเตรียมผิวหน้าชั้นผลึกให้ใดก็มีอยู่หลายวิธี (26, 58) แต่วิธีการกัดผิวหน้าชั้นผลึกด้วยสารละลายเคมีเป็นวิธีหนึ่งที่เหมาะสม สารละลายเคมีที่ใช้กัดหน้าชั้นผลึก $CuInSe_2$ คือ

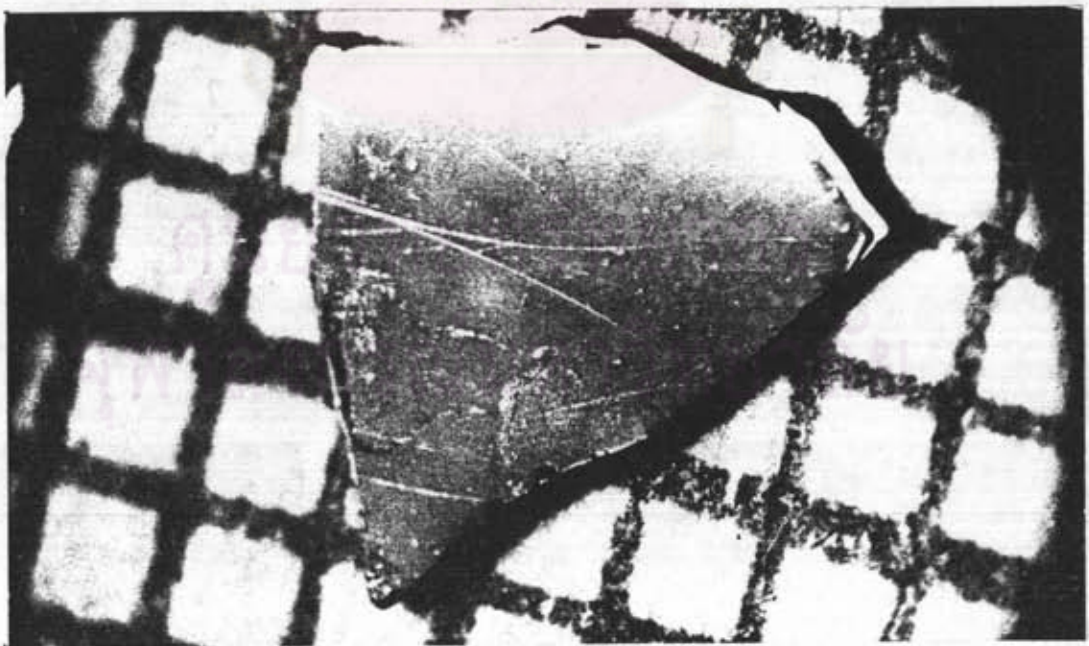
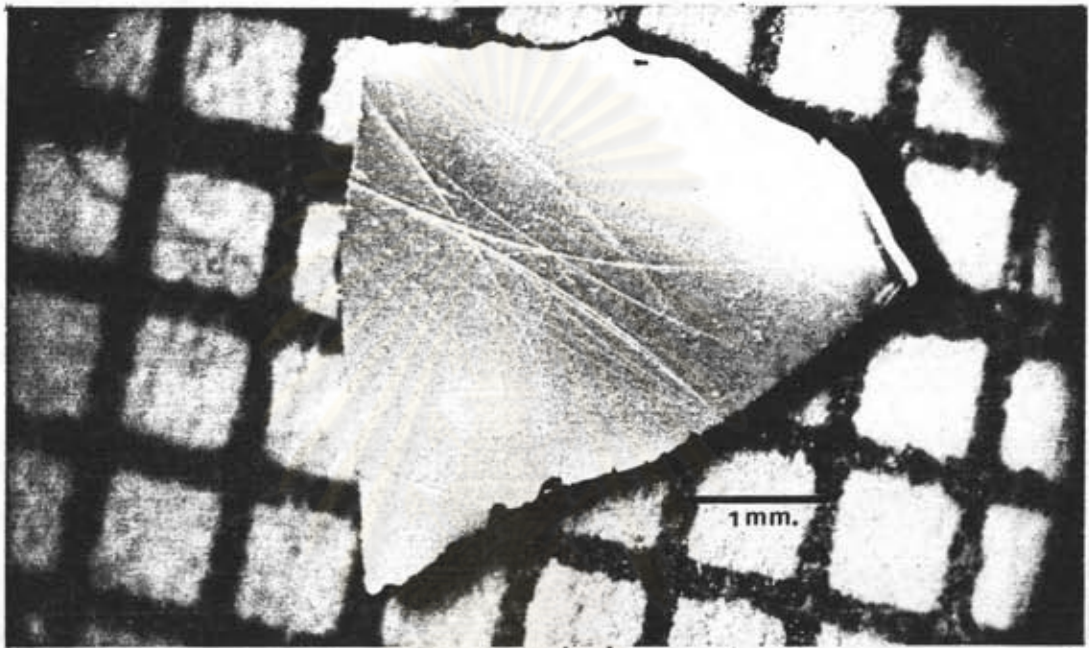
$HCl + HNO_3 + H_2O$ อัตราส่วนเป็น HCl และ HNO_3 อย่างละ 20 % ของน้ำหนักโดยปริมาตร (weight by volume) สารละลายเคมีดังกล่าวนี้เตรียมจาก HCl จำนวน 15 cm^3 HNO_3 จำนวน 7.5 cm^3 และน้ำกลั่นจำนวน 5 cm^3

(ความเข้มข้นของ HCl และ HNO_3 เป็น 37 % และ 70 % ของน้ำหนักโดยปริมาตรตามลำดับ) ขั้นตอนไปใช้เมทธานอลที่มีโบรมีนผสมอยู่ 0.1 % โดยปริมาตร เพื่อขจัดสิ่งสกปรกที่เหลือจากการกัดผิวหน้า ในขั้นตอนแรก รายละเอียดในทางปฏิบัติดังนี้

1. วางชั้นผลึก $CuInSe_2$ บนฐานเทฟลอน (teflon) ที่เตรียมไว้ เพื่อให้ผิวหน้าชั้นผลึกเอียงประมาณ 45 องศา นำไปจุ่มลงในสารละลายเคมี $HCl + HNO_3 + H_2O$ ที่เตรียมไว้จำนวนประมาณ 30 นาที ใช้เวลาในการจุ่มนาน 15 วินาที และรีบยกขึ้นเพื่อปฏิบัติในขั้นตอนต่อไปทันที
2. จุ่มลงในเมทธานอลที่มีโบรมีนผสมอยู่ 0.1 % โดยปริมาตรนาน 20 วินาที จึงยกขึ้น
3. จุ่มลงในเมทธานอลนาน 5 วินาที จึงยกขึ้น
4. ล้างด้วยน้ำที่ไอออไนซ์หลาย ๆ ครั้ง
5. ปฏิบัติซ้ำตามขั้นตอนที่ 1 ถึง 4 อีกครั้งหนึ่ง
6. เป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจนบริสุทธิ์

ในขณะที่กำลังจุ่มชั้นผลึกในสารละลายเคมีควรจะให้ชั้นผลึกนั้นนิ่งมากที่สุด ช่วงเวลาที่ยกขึ้นจากสารละลายเคมี เพื่อกำเนินขั้นตอนอื่นต่อไปควรให้ชั้นผลึกสัมผัสกับอากาศสั้นที่สุดเพื่อหลีกเลี่ยงการทำปฏิกิริยากับอากาศ ผิวหน้าชั้นผลึกที่ถูกกัดเรียบร้อยแล้ว

แล้วจะมีความเป็นมันวาวน้อยลง เมื่อส่องดูด้วยกล้องจุลทรรศน์จะพบว่าร่องรอยที่เกิดขึ้นจากการขีดไต่หายไปเหลือเฉพาะที่ลึกมาก ๆ ถ้าเป็นผลึกที่สมบูรณ์ผิวหน้าจะถูกกัดค่อนข้างสม่ำเสมอ แต่ในส่วนใดมีขอบพร่องของผลึกส่วนนั้นจะถูกกัดมาก เช่น ที่รอยแยกของผลึก เป็นต้น



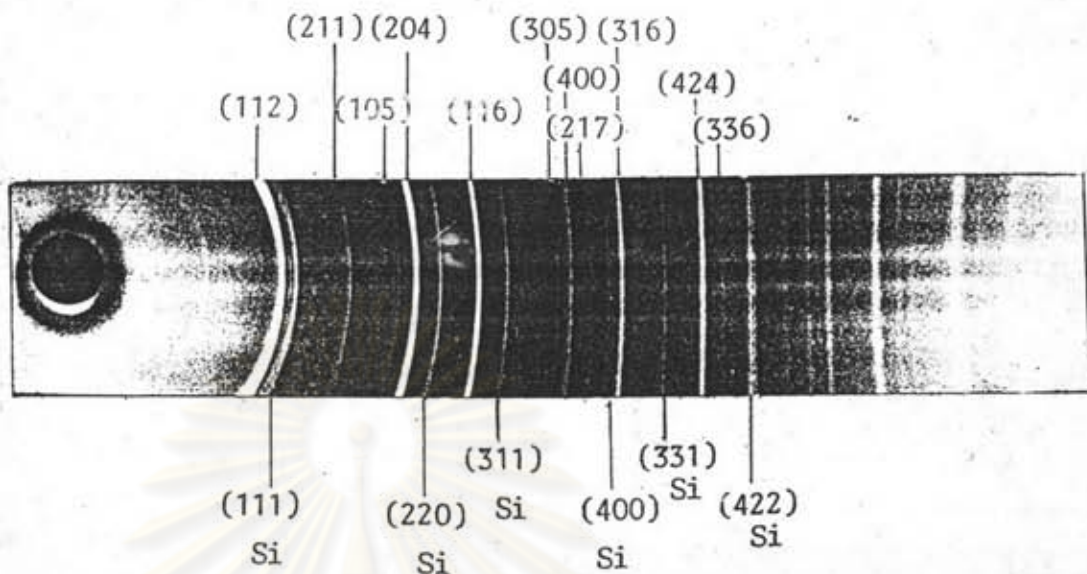
รูปที่ 9.13 แสดงผิวหน้าชิ้นผลึกของ CuInSe_2 ก่อนกัด (บน) และหลังกัดด้วยสารละลายเคมี (ล่าง)

9.2 ค่าคงที่ของโครงสร้างผลึก

ถ้าผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้อยู่ในสภาวะสมดุล เราสามารถหาค่าคงที่ของโครงสร้างผลึกได้จากวิธีเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนออกมาจากระนาบของผลึกผง (powder) จะถูกบันทึกลงบนฟิล์มของกล้องแบบเดอว์บาย-เชอเรอร์ (Debye-Scherer) ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางของกล้องเท่ากับ 114.83 mm. และความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (wavelength, Cu-K_α) ที่ใช้มีค่าเท่ากับ 1.5418 Å จากการวิเคราะห์ความเข้มของเส้นเลี้ยวเบน (diffracted lines) ที่ปรากฏบนฟิล์มเทียบกับไฟล์ (file) มาตรฐานของ CuInSe_2 ในภาคผนวกค. จะทำให้ทราบว่าเส้นเหล่านี้เลี้ยวเบนมาจากระนาบใดบ้างซึ่งสามารถที่จะนำข้อมูลนี้ไปคำนวณหาค่าคงที่ของโครงสร้างผลึกตามต้องการ

9.2.1 การเตรียมผลึกผง

นำเอาผลึกกึ่งตัวนำ CuInSe_2 บางส่วนมาบดให้ละเอียดและเติมผลึกผงของซิลิกอนลงไปประมาณหนึ่งในสามของผลึกผงทั้งหมด เพื่อเป็นตัวมาตรฐานสำหรับแก้ความคลาดเคลื่อนในการทดลอง ผสมผลึกผงทั้งสองชนิดให้เข้ากัน แล้วจึงใช้ใยแก้วยาวประมาณ 2 cm. ที่ปลายข้างหนึ่งชะโลมด้วยกาวเอ็น-บิวทิล อะซิเตต (N-Butyl-Acetate) นำไปคลุกเข้ากับผลึกผงที่เตรียมไว้แล้วให้ติดเพียงบาง ๆ หลังจากนั้นจึงนำเอาปลายอีกข้างหนึ่งของใยแก้วไปเสียบเข้ากับแกนหมุนของกล้อง ทดสอบให้ผลึกผงอยู่ในตำแหน่งศูนย์กลาง (center) ของกล้อง ถ่ายภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เป็นเวลาานาน 3 ชั่วโมงจึงนำฟิล์มมาวิเคราะห์ผลเพื่อหาค่าคงที่ของโครงสร้างผลึก



รูปที่ 9.14 แสดงเส้นเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากผลึกผง CuInSe2

9.2.2 การคำนวณค่าคงที่ของโครงผลึก

เมื่อรังสีเอ็กซ์ผ่านเข้าไปในผลึกผง รังสีเอ็กซ์นี้จะเลี้ยวเบนออกมาเนื่องจากระนาบต่าง ๆ ที่เอียงทำมุมกับแนวรังสีตกกระทบเป็นมุมที่สอดคล้องกับกฎของแบรกก์ คังสมการ

$$2d \sin \theta = n \lambda \tag{9.1}$$

สำหรับ CuInSe2 นี้เป็นสารประกอบซาลโคไฟรท์ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอล จากลักษณะโครงสร้างดังกล่าวนี้จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (λ) มุมของแบรกก์ (θ) ระนาบ (h, k, l) ต่าง ๆ ของผลึก และค่าคงที่ของโครงผลึก (a, c) คังสมการ

$$\left(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)_{hkl} = \frac{1}{4} \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}\right) \tag{9.2}$$

จากเส้นการเลี้ยวเบนที่ปรากฏบนฟิล์มทำให้เราได้ค่ามุมของแบรกก์ หรือค่า $(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2})_{obs}$ แต่ $(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2})_{obs}$ นี้ยังนำไปใช้คำนวณหาค่าคงที่ของโครงสร้างผลึกที่ไม่ได้เนื่องจากการทดลองมีความคลาดเคลื่อนเกิดขึ้นจากการหาค่าของฟิล์ม หรือการจับวางผลึกไม่อยู่ที่ศูนย์กลางของกล้องเป็นต้น ดังนั้นเราจึงแก้ความคลาดเคลื่อนดังกล่าวโดยการเขียนกราฟระหว่างค่า $(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2})_{Si}$ กับค่า $(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2})_{Si,obs}$ โดยที่ค่า $(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2})_{Si}$ นี้เกิดจากผลต่างของ $(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2})_{Si,cal}$ ซึ่งได้จากการคำนวณโดยใช้มุมของแบรกก์ที่เป็นค่ามาตรฐานกับค่า $(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2})_{Si,obs}$ ซึ่งได้มาจากค่ามุม ที่วัดได้จากเส้นการเลี้ยวเบนบนฟิล์ม เพราะฉะนั้นค่า $(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2})_{corr}$ ที่แท้จริงจะได้จากค่า $(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2})_{obs}$ รวมกับค่า $(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2})$ ที่ได้จากกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2})_{Si}$ กับ $(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2})_{Si,obs}$ ดังกล่าวและนำค่า $(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2})_{corr}$ ที่ระนาบ (h, k, l) ต่าง ๆ แทนลงสมการที่ (9.2) เพื่อคำนวณหาค่าคงที่ของโครงสร้างผลึกโดยวิธีกำลังสองน้อยที่สุด^{37,38} (least-squares method) ค่าคงที่ของโครงสร้างของสารกึ่งตัวนำ CuInSe₂ ที่เตรียมได้มีค่า a เท่ากับ 5.79₄ Å ค่า c เท่ากับ 11.58₈ Å และ c/a เท่ากับ 2.00

9.3 ขนาดช่องว่างแถบพลังงาน

การวัดขนาดของช่องว่างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ CuInSe₂ ที่เตรียมขึ้นกระทำได้โดยการศึกษาขอบการดูดกลืนพื้นฐานซึ่งจะตรงกับพลังงานที่น้อยที่สุดของแสงที่สามารถทำให้อิเล็กตรอนมีการย้ายสถานะพลังงานจากจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ไปยังจุดต่ำสุดของแถบนำ พลังงานค่าดังกล่าวนี้จะเท่ากับขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน เราสามารถที่จะศึกษาขอบการดูดกลืนพื้นฐานได้จากสมบัติการดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำโดยการวัดสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนไปตามพลังงานของแสงที่ตกกระทบและทะลุผ่านเนื้อสารกึ่งตัวนำที่เป็นแผ่นบาง ๆ จากที่ 6 เราทราบว่า การย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ขึ้นไปยังแถบนำจะเป็นแบบตรงหรือเฉียงนั้นขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานเป็นประการสำคัญ โดยที่สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงมีความสัมพันธ์

กับขนาดของช่องว่างแถบพลังงานตามสมการที่ (6.6) และ (6.8) ตามลำดับ ดังนี้

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (9.3)$$

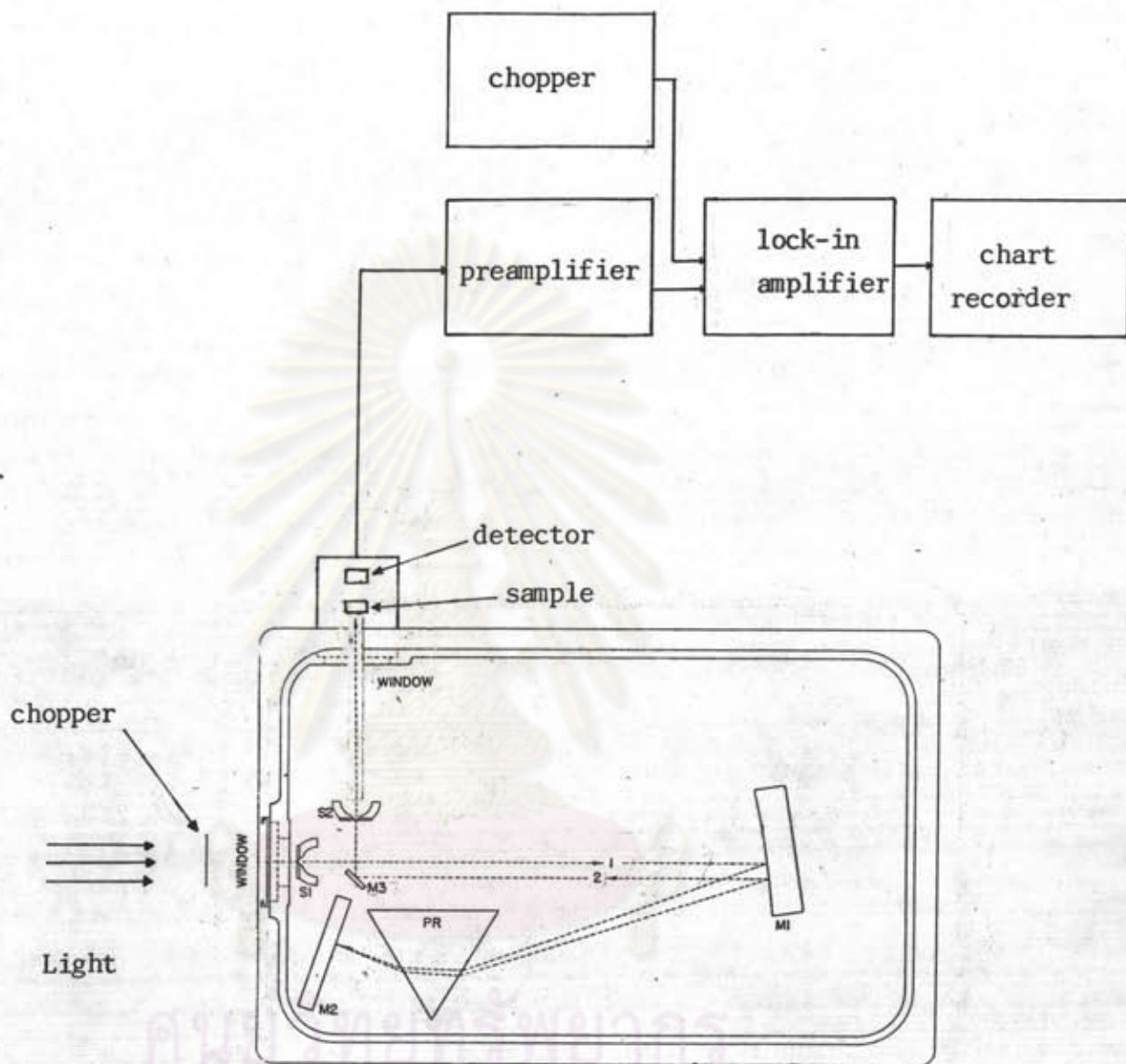
$$(\alpha h\nu)^{1/2} = C(h\nu - E_g) \quad (9.4)$$

นั่นคือถ้าเราทราบค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่ขึ้นกับความถี่ของแสงค่าต่าง ๆ จะทำให้เราสามารถคำนวณหาขนาดของช่องว่างแถบพลังงานได้

9.3.1 การเตรียมชิ้นสารและการติดตั้งเพื่อวัดสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง

ชิ้นของสารตัวอย่างที่จะให้ทำการทดลองจะต้องขัดให้บางมากที่สุดเพื่อที่จะทำให้ออกแบบการดูดกลืนพื้นฐานได้ง่ายขึ้น ซึ่งจะเป็นผลให้ขนาดของช่องว่างแถบพลังงานที่วัดได้มีค่าถูกต้องมากขึ้น ในการทดลองครั้งนี้ชิ้นสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ขัดได้บางขนาด $72 \mu\text{m}$. (ตามวิธีการขัดในหัวข้อที่ 9.1.8) ที่เทเคเตอร์ที่ใช้เป็นเทอร์โมคัพเบิลคือเทเคเตอร์ (thermocouple detector) เราใช้ฟอยล์ (foil) หนึ่งส่วนของคือเทเคเตอร์ไว้และเจาะฟอยล์เป็นช่องสี่เหลี่ยมที่มีขนาดเล็กกว่าหน้าต่าง (window) ของคือเทเคเตอร์ ช่องที่เจาะนี้จะตรงตรงกับหน้าต่างเพื่อให้แสงส่องลอดผ่านเข้าไปตกกระทบกับตัวคือเทเคเตอร์ได้ ที่บริเวณขอบของช่องสี่เหลี่ยมนี้จะทาบาง ๆ ด้วยกรีส (grease) แล้วจึงนำเอาชิ้นสารซึ่งขัดให้บางเรียบร้อยแล้วมาปิดทับลงไป ชิ้นสารนี้จะต้องใหญ่กว่าช่องสี่เหลี่ยมที่เจาะไว้ เพื่อให้แสงลอดผ่านเข้าไปได้โดยไม่ผ่านชิ้นสาร ขณะให้นำเอาชิ้นสารปิดทับลงบนช่องของระบิตระวางไม่ให้กรีสเข้าไปติดบนผิวของชิ้นสารในส่วนที่อยู่ภายในช่องเพราะแสงจะถูกกรีสดูดกลืนไว้นอกเหนือไปจากที่ถูกดูดกลืนโดยชิ้นสาร ซึ่งจะทำให้ผลการทดลองคลาดเคลื่อนไปจากความเป็นจริง ขั้นตอนต่อไปก็นำเอาคือเทเคเตอร์ที่มีชิ้นสารติดอยู่ควยนี้เข้าไปติดตั้งในเครื่องเปอร์กิน-เอลเมอร์ สเปกโตรมิเตอร์โมเดล 112 (Perkin-elmer spectrometer model 112) ดังรูปที่ 9.15

ใช้หลอดทังสเตนเป็นแหล่งกำเนิดแสงซึ่งจะให้แสงความยาวคลื่นค่าต่าง ๆ ทั้งย่านอินฟราเรดจนถึงย่านที่มองเห็นได้ แสงจากหลอดทังสเตนจะผ่านตัวตัดแสง (chopper) ที่มีควมถี่ 13 Hertz และผ่านสลิต (slit) S_1 ไปตกกระทบบนกระจกโค้งพาราโบลา M_1 ทำให้สะท้อนไปยังปริซึม แสงที่ผ่านปริซึมจะแยกออกเป็นแถบสีต่าง ๆ ตกกระทบบนกระจกราบ M_2 โดยที่กระจกราบ M_2 นี้สามารถที่จะปรับให้มุมตกกระทบเปลี่ยนไปได้เพื่อให้แสงเอกรงค์ (monochromatic light) สะท้อนออกมาผ่านปริซึมอีกครั้งหนึ่ง จากนั้นแสงเอกรงค์นี้จะตกลงบนกระจกโค้ง M_1 เป็นครั้งที่สองแล้วสะท้อนไปยังกระจกราบ M_3 จากกระจกราบ M_3 แสงนี้จะผ่านสลิต S_2 ที่มีควมกว้างเท่ากับสลิต S_1 ไปตกลงบนชิ้นสารที่ใช้ในการทดลองควมเข้ม I_0 แสงบางส่วนจะสะท้อนกลับและอีกบางส่วนจะทะลุผ่านชิ้นสารควมเข้ม I_t ตกลงบนดีเทคเตอร์ ดีเทคเตอร์จะเปลี่ยนควมเข้มแสงนี้ให้เป็นสัญญาณไฟฟ้า ส่วนปริแอมพลิฟิเออร์ (preamplifier) จะขยายสัญญาณไฟฟ้าให้โตขึ้นแล้วส่งเข้าล็อกอินแอมพลิฟิเออร์ (lock-in amplifier) ล็อกอินแอมพลิฟิเออร์นี้จะขยายสัญญาณเฉพาะที่มีควมถี่เดียวกับควมถี่ของตัวตัดแสงเท่านั้น เพื่อกำจัดสัญญาณรบกวนและยังวัดค่าควมเข้มแสงอีกด้วย สัญญาณที่ออกมาจากล็อกอินแอมพลิฟิเออร์จะถูกบันทึกด้วยเครื่องบันทึกแผนภูมิ (chart recorder) ทำให้ทราบค่าควมเข้มแสงที่ทะลุผ่าน (I_t) ที่ควมยาวคลื่นแสงค่าต่าง ๆ หลังจากวัดค่าควมเข้มแสงทะลุผ่านเรียบร้อยแล้วจึงนำเอาชิ้นสารออกจากดีเทคเตอร์เพื่อไปวัดควมหนาด้วยไมโครมิเตอร์ ในทำนองเดียวกันนี้สามารถที่จะวัดค่าควมเข้มแสงที่ตกกระทบ (I_0) ได้ โดยการไม่ติดชิ้นสารไว้บนฟอยล์ดังกล่าว แสงจะส่องผ่านช่องสี่เหลี่ยมเข้าไปตกลงบนดีเทคเตอร์และสัญญาณจะถูกบันทึกด้วยเครื่องบันทึกแผนภูมิ นำเอาค่าควมเข้มแสงที่ตกกระทบ (I_0) และที่ทะลุผ่าน (I_t) รวมทั้งควมหนาของชิ้นสารมาคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงเพื่อนำไปหาขนาดของช่องว่างแถบพลังงานในชั้นต่อไป



รูปที่ 9.15 แสดงแผนผังสำหรับการวัดการดูดกลืนแสงระบบการตรวจวัดด้วยเครื่องเปอร์กิน-เอลเมอร์ สเปกโตรมิเตอร์ โมเดล 112

9.3.2 การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง

สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงมีความสัมพันธ์กับความเข้มแสงที่ตกกระทบบ (I_0) ความเข้มแสงที่ทะลุผ่าน (I_t) และความหนาของชั้นสาร ดังสมการ

$$\alpha' = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{I_0}{I_t}\right) \quad (9.5)$$

ถ้าแทนค่า I_0 , I_t และ d ที่ได้จากการทดลองลงไปในสมการที่ (9.5) จะได้อัตราสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงที่พลังงานแสงค่าต่าง ๆ ในทางปฏิบัติ เราพบว่ามีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงพื้นหลัง (background absorption coefficient, α_0) เกิดขึ้นเนื่องจากความบกพร่องของผลึก สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงพื้นหลังนี้มีค่าเกือบคงที่ในช่วงพลังงานที่ต่ำกว่าขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน พลังงานแสงที่ต่ำกว่าขนาดของช่องว่างแถบพลังงานไม่สามารถทำให้อิเล็กตรอนย้ายสถานะพลังงานจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบนำได้ ดังนั้นสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงพื้นหลังนี้จึงเป็นปริมาณทางฟิสิกส์ที่ไม่มีความเกี่ยวข้องกับช่องว่างแถบพลังงานและจะต้องนำเอาไปหักออกจากสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงที่วัดได้จึงจะได้สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง ($\alpha' - \alpha_0$) ซึ่งเป็นปริมาณที่สัมพันธ์กับขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงพื้นหลังสามารถหาได้โดยการลากเส้นตรงต่อจากส่วนที่มีค่าเกือบคงที่ในบริเวณที่มีพลังงานต่ำ ดังกราฟในรูปที่ 9.16 ปริมาณ ($\alpha' - \alpha_0$) ที่พลังงานแสงค่าต่าง ๆ จะเป็นข้อมูลสำหรับหาขนาดของช่องว่างแถบพลังงานในขั้นต่อไป

9.3.3 การหาขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน

การย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ขึ้นไปยังแถบนำจะเป็นแบบตรงหรือแบบเฉียงนั้นจะขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้างแถบพลังงาน โดยที่สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงมีความสัมพันธ์กับขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน ดังสมการ

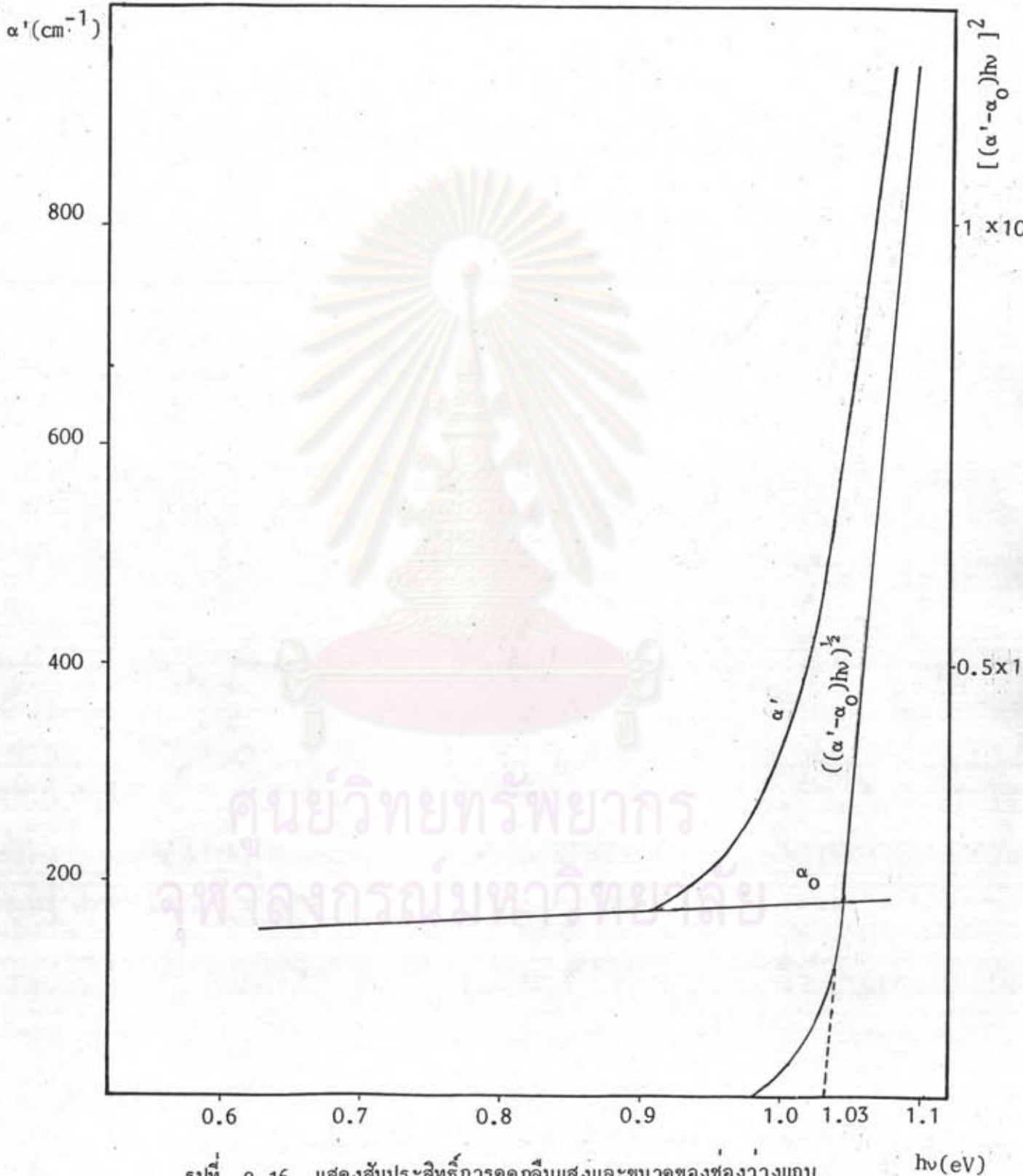
$$((\alpha' - \alpha_0)h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (9.6)$$

$$((\alpha' - \alpha_0)h\nu)^{1/2} = C(h\nu - E_g) \quad (9.7)$$

จากการทดลองถ้าแทนค่า $(\alpha' - \alpha_0)$ และ $h\nu$ ลงในสมการที่ (9.6) จะได้กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $((\alpha' - \alpha_0)h\nu)^2$ กับ $h\nu$ ดังรูปที่ 9.16 ถ้าลากเส้นตรงต่อจากส่วนของกราฟบริเวณที่จุดมีการเรียงตัวในลักษณะที่เกือบเป็นเส้นตรงให้ตัดกับแกนพลังงานแสง ($h\nu$) จะได้อัตราช่องว่างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2

ซึ่งมีค่าเท่ากับ 1.03 eV จะเห็นได้ว่าเมื่อพลังงานแสงที่ผ่านเข้าไปในชั้นสารมีค่าเท่ากับหรือมากกว่าช่องว่างแถบพลังงานทำให้สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว การที่สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงมีค่าเพิ่มขึ้นนั้นแสดงว่าชั้นสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ได้ดูดกลืนแสงที่มีพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน สำหรับในกรณีที่แทนค่า $(\alpha' - \alpha_0)$ และ $h\nu$ ลงในสมการที่ (9.7) กราฟของความสัมพันธ์ระหว่าง $((\alpha' - \alpha_0)h\nu)^{1/2}$ กับ $h\nu$ นั้น ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงไม่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อพลังงานแสงมีค่าเท่ากับหรือมากกว่าช่องว่างแถบพลังงาน แสดงว่าข้อมูลที่ได้จากการทดลองสามารถที่จะปรับเข้าได้กับสมการที่ (9.6) อย่างเหมาะสมมากกว่าสมการที่ (9.7) ดังนั้นการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนและลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 จะเป็นแบบตรงซึ่งขนาดของช่องว่างแถบพลังงานมีค่าเท่ากับ 1.03 eV

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



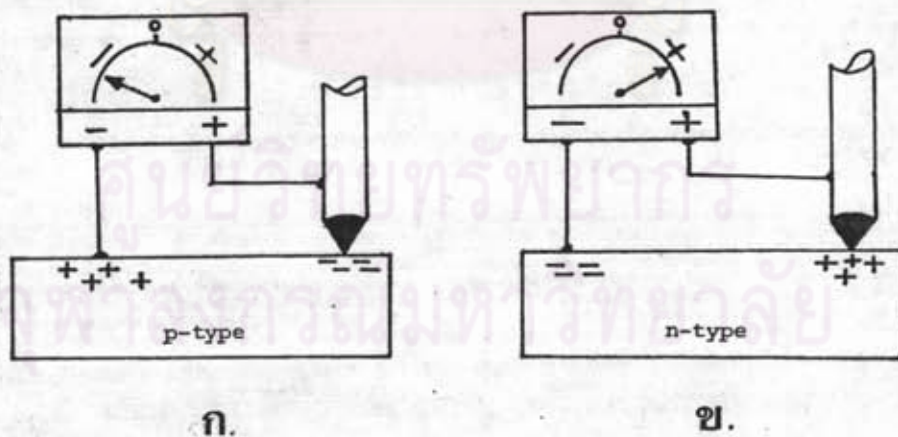
รูปที่ 9.16 แสดงสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงและขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) เมื่ออิเล็กตรอนมีการย้ายสถานะพลังงานเป็นแบบตรง

$h\nu$ (eV)

9.4 การตรวจสอบชนิดการนำไฟฟ้าและวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า

9.4.1 การตรวจสอบชนิดของสารกึ่งตัวนำโดยวิธีชี้วัดความร้อน (hot-probe method)

วิธีชี้วัดความร้อนนี้เป็นวิธีที่สะดวกและรวดเร็วในการตรวจสอบว่าผลึกสารกึ่งตัวนำที่เตรียมได้มีสมบัติเป็นชนิดเอ็นหรือชนิดพี ขั้นตอนในการปฏิบัติคือ นำชิ้นผลึกหรือก้อนผลึก (bulk crystals) ที่ต้องการตรวจสอบวางบนแผ่นโลหะอลูมิเนียม นำขั้วลบของโวลต์มิเตอร์ต่อเข้ากับแผ่นโลหะ จีหัวแร้งบัดกรีลงไปบนชิ้นผลึกหรือก้อนผลึกโดยไม่ให้สัมผัสกับแผ่นโลหะ โยงสายไฟจากหัวแร้งเข้ากับขั้วบวกของโวลต์มิเตอร์ ถ้าเข็มของโวลต์มิเตอร์ชี้ไปทางบวกสารกึ่งตัวนำนั้นจะเป็นชนิดเอ็น อันเนื่องมาจากอิเล็กตรอนซึ่งเป็นพาหะข้างมากเมื่อได้รับพลังงานความร้อนจะแพร่กระจายไปยังขั้วลบของโวลต์มิเตอร์ซึ่งเย็นกว่า จึงทำให้เข็มของโวลต์มิเตอร์ชี้ไปทางบวก แต่ถ้าสารกึ่งตัวนำเป็นชนิดพี เข็มของโวลต์มิเตอร์จะชี้ไปทางลบเนื่องจากโฮลเป็นพาหะข้างมากจะแพร่กระจายไปยังขั้วลบซึ่งเย็นกว่า จึงทำให้เข็มของโวลต์มิเตอร์ชี้ไปทางลบดังกล่าว



รูปที่ 9.17 แสดงการตรวจสอบชนิดของสารกึ่งตัวนำโดยวิธีชี้วัดความร้อน

9.4.2 การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีแวนเคอร์เพอว์

จากการทดลองวัดสภาพต้านทานไฟฟ้า เราพบว่าไม่สามารถจะวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าจากการใช้ขั้วสัมผัสกดลงบนชิ้นสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ได้โดยตรงเนื่องจากมีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านสารกึ่งตัวนำน้อยมากจนวัดค่าได้ยาก แสดงว่าเกิดความต่างศักย์ตกคร่อมที่รอยต่อของปลายเข็มโลหะที่ใช้ทำขั้วสัมผัสกับสารกึ่งตัวนำ รอยต่อนี้จึงขัดขวางการไหลของกระแส เพื่อที่จะวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำให้ได้ ต้องมีการทำรอยต่อแบบโอห์มมิกขึ้นมาก่อนในที่นี้ใช้โลหะอินเดียม (รายละเอียดจะอยู่ในหัวข้อที่ 9.5) ทำรอยต่อเป็นจุดจำนวนสี่จุดที่ขอบของชิ้นสาร จากนั้นจึงใช้ขั้วสัมผัสกดลงบนโลหะอินเดียมทั้งสี่จุด วัดกระแส I_{MN} ค่าต่าง ๆ และความต่างศักย์ V_{PO} รวมทั้งค่ากระแส I_{NO} และความต่างศักย์ V_{MP} นำข้อมูลที่ได้นี้มาเขียนกราฟเพื่อหาค่า $R_{MN,OP}$ และ $R_{NO,PM}$ ดังรูปที่ 9.18 สภาพต้านทานไฟฟ้าจะหาค่าได้เมื่อทราบความหนาของชิ้นสาร (d) ดังสมการ

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{(R_{MN,OP} + R_{NO,PM})}{2} f\left(\frac{R_{MN,OP}}{R_{NO,PM}}\right) \quad (9.8)$$

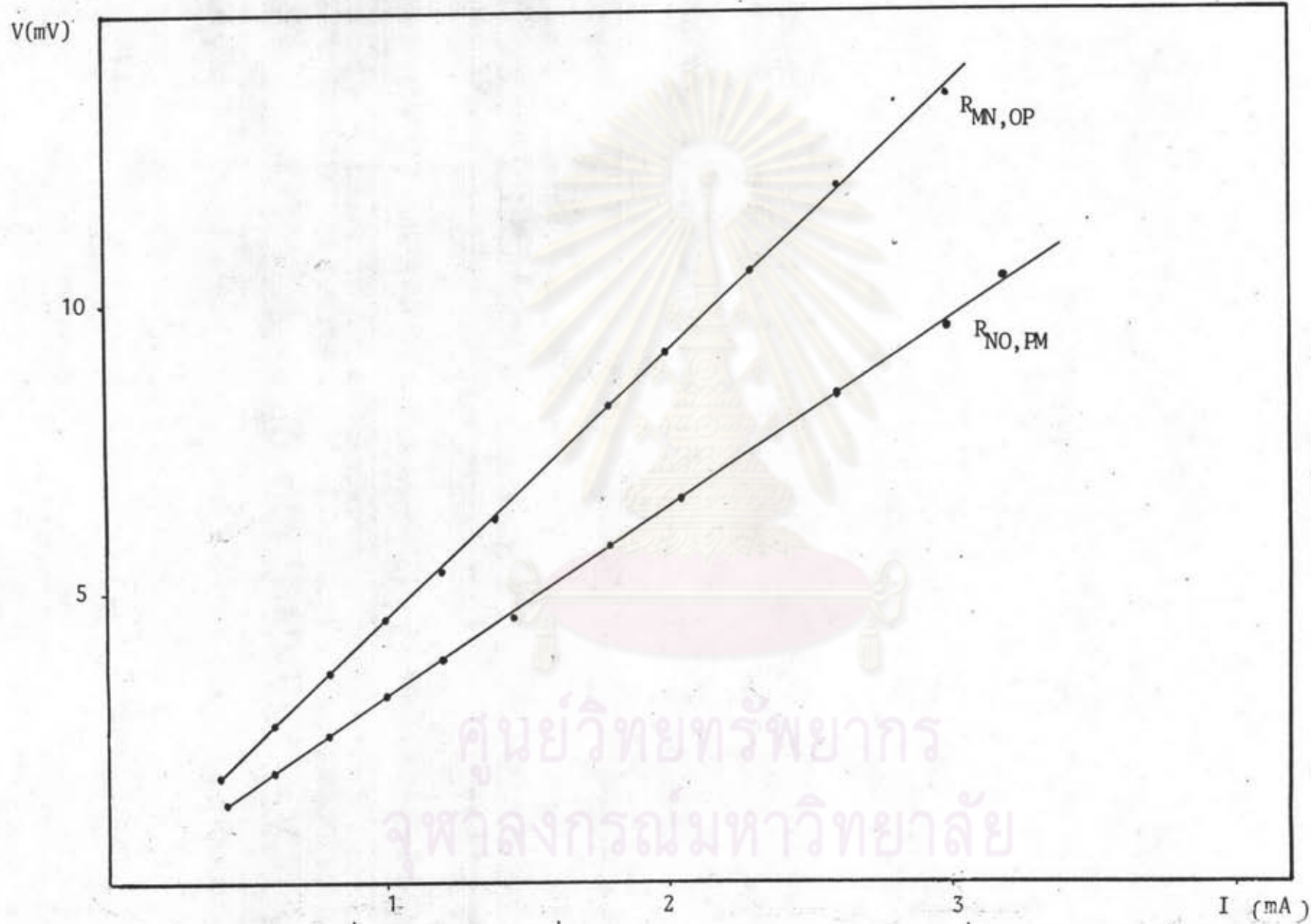
จากการศึกษารอยต่อระหว่างโลหะอินเดียมกับสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 พบว่าเป็นรอยต่อแบบโอห์มมิกในช่วงกระแสค่าไม่สูงนัก แต่กระนั้นก็ตามเราสามารถที่จะวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าได้ครบทุกค่าที่ผลของรอยต่อที่ขัดขวางการไหลของกระแสไม่ไปรบกวนเส้นสัมผัสกันทำให้ค่าความต่างศักย์ V_{OP} และ V_{MP} ที่วัดได้มีค่าผิดไป

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

| หมายเลขของสาร | ชนิดของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 | สภาพต้านทานไฟฟ้า ($\Omega\text{-cm}$) |
|---------------|--|--|
| S3 | p | 0.2 |
| S5 | n | 5.0 |
| S6 | p | 8.0 |
| S7 | p | 9.3 |
| S8 | n | 0.7 |
| S9 | p | 0.1 |

ตารางที่ 9.2 แสดงชนิดและสภาพต้านทานไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้จากวิธีของบริจแมน-สโตคบาเกอร์ ยกเว้นสารหมายเลข S6 ซึ่งเตรียมขึ้นจากวิธีลคคุมพุมิเตาในแนวเฉียง 45 องศา

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 9.18 กราฟแสดงค่า $R_{MN,OP}$ และ $R_{NO,PM}$ ของสารตัวอย่าง S8 (ความหนาเท่ากับ 0.04 cm.)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

9.5 การศึกษาสมบัติของรอยต่อแบบโอห์มมิก

การวิจัยเพื่อให้ได้รอยต่อแบบโอห์มมิกระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมขึ้นครั้งนี้เราเลือกใช้โลหะอินเดียม (In) กับโลหะผสมของอินเดียมเนื่องจากโลหะเหล่านี้มักใช้ทำรอยต่อแบบโอห์มมิกกับสารกึ่งตัวนำโดยทั่วไป⁴⁸ ก่อนที่จะนำ In มาใช้งานควรทำความสะอาดโดยการเช็ดด้วยอะซิโตนหลายครั้ง ๆ แล้วจึงนำมาตัดเป็นชิ้นเล็ก ๆ เพื่อคอกให้ติดบนชิ้นผลึกที่เตรียมผิวหน้าให้สะอาดโดยการกัดด้วยสารละลายเคมี จากหัวข้อที่ 9.1.9 ควรจะกัด In ให้ได้จำนวนชิ้นมากที่สุด แต่ละชิ้นห่างกันพอสมควร

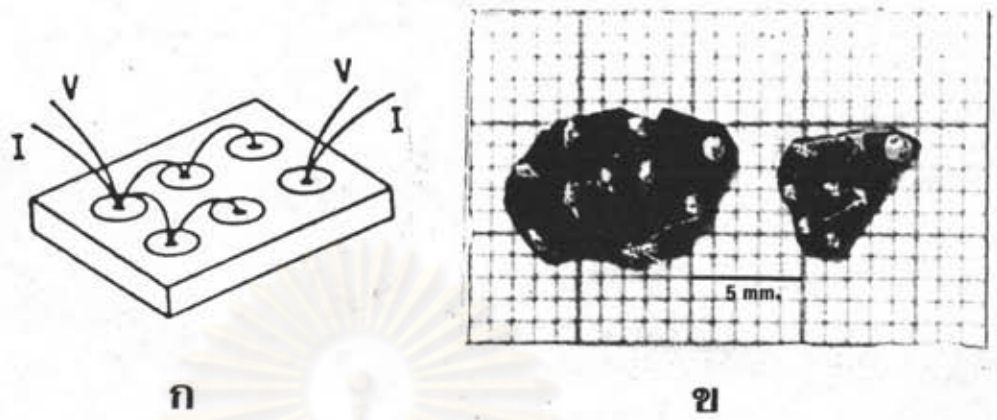
ขั้นต่อไปก็นำเอาชิ้นผลึกหรือบางครั้งเรียกว่าชิ้นสารที่กัดด้วย In ติดบนผิวหน้าเรียบร้อยแล้วเหล่านี้ไปแอนนีลภายใต้บรรยากาศของ แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ที่ไหลถ่ายเทตลอดเวลา เตาที่ใช้แอนนีลประกอบไปด้วยตัวเตาซึ่งสามารถเลื่อนไปบนรางคูชานและมีท่อแก้วควอทซ์เส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 3 cm. ยาว 50 cm. สอดผ่านเข้าไปในเตา ยึดปลายทั้งสองข้างของท่อแก้วควอทซ์ด้วยสารรัดท่อที่ติดกับแท่นยึดให้ท่อแก้วควอทซ์อยู่นิ่งนำไปเชื่อมต่อเข้ากับระบบแก๊สเพื่อให้แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ไหลเข้าไปในท่อแก้วควอทซ์ได้ทางปลายด้านหนึ่ง และออกทางปลายอีกด้านหนึ่ง นำชิ้นสารใส่เข้าไปในท่อแก้วควอทซ์ทำการดูดเอาอากาศภายในท่อแก้วควอทซ์ออก (evacuate) ทางปั๊มโรตารี และบรรจุ (refill) แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์เข้าไปแทนที่ ทำการดูดเอาอากาศออกและบรรจุเข้าแทนที่กระทำเช่นนี้ประมาณ 10 ครั้งเพื่อให้แก๊สออกซิเจนเหลือน้อยที่สุด หลังจากนั้นจึงปล่อยให้แก๊สไฮโดรเจนไหลเข้าและปล่อยให้คายอัตรา 1 ฟองอากาศต่อวินาที โดยปรับให้ความดันภายในท่อแก้วควอทซ์มากกว่าความดันบรรยากาศปกติเล็กน้อย ที่ทำเช่นนี้เพื่อป้องกันอากาศจากภายนอกรั่ว (leak) ตามข้อต่อ (connector) เข้าสู่ระบบ อีกทั้งขณะที่อุณหภูมิของเตาสูงขึ้นจะทำให้ความดันของแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ในท่อแก้วควอทซ์เพิ่มขึ้น อันอาจทำให้ตัวคัปปลิง (O-ring vacuum coupling) ที่ยึดปลายทั้งสองของท่อหลุดออกจากท่อแก้วควอทซ์ได้ ลำดับต่อมาคือเลื่อนเตาให้อยู่ห่างจากชิ้นสารมากที่สุด แล้วจึงปล่อยให้กระแสไฟฟ้าให้กับเตา ตั้งอุณหภูมิที่เครื่องควบคุมอุณหภูมิเพื่อปรับให้อุณหภูมิของเตาเพิ่มขึ้นเป็นระยะจนถึง 500 C ภายในเวลาหนึ่งชั่วโมงปล่อยให้ทิ้งไว้ 15 นาที

เพื่อให้เตาอยู่ในสภาวะสมดุล ซึ่งความร้อนแล้วจึงเลื่อนเตาไปเพื่อให้ชิ้นสารอยู่ที่ตำแหน่งกลางเตา แอนนัลชิ้นสารเป็นเวลานาน 20 นาที จึงหยุดจ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับเตา ปล่อยให้เตาค่อย ๆ เย็นลงจึงสามารถนำเอาชิ้นสารออกมาทดลองในชั้นต่อไป

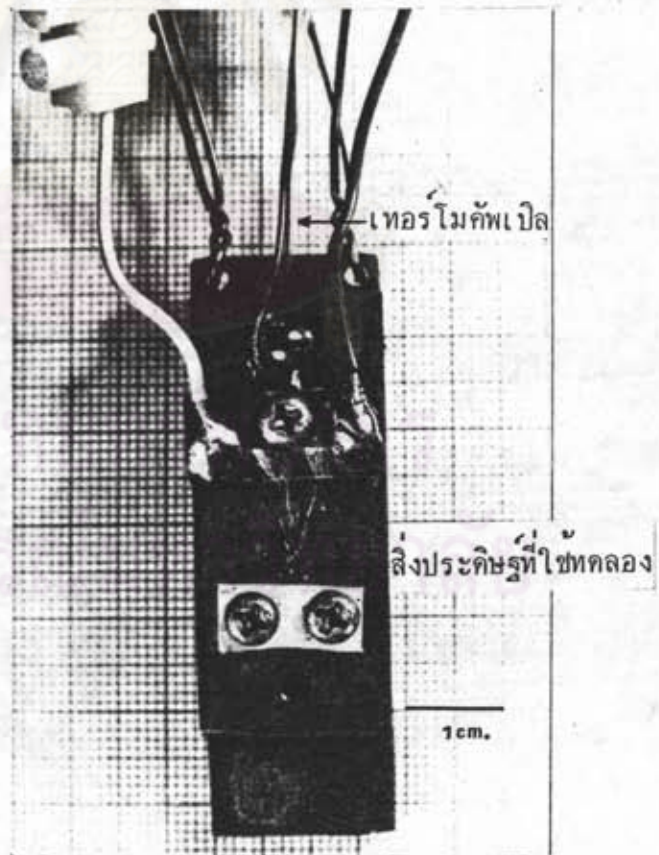
ผิวของชิ้นสารที่ได้จากการแอนนัลแล้วจะเป็นผ้า ไม่เรียบ ไม่สะท้อนแสง เหมือนก่อนที่จะแอนนัลเนื่องจากว่ามีส่วนประกอบ (component) บางอย่างหลุดออกมาจากผิวของสารกึ่งตัวนำ เช่น Se_2 และ In_2Se_3 ส่วน In ที่กติดบนชิ้นสารจะเป็นรูปครึ่งทรงกลม ผิวเป็นมันวาว มีรูพรุนบางเล็กน้อย ยึดติดแน่นกับสารกึ่งตัวนำได้ดีพร้อมที่นำไป เชื่อมต่อระหว่างจุดควยลวดทองในชั้นต่อไป

9.5.1 การเตรียมแผ่นรองชิ้นสาร

ก่อนที่นำเอาชิ้นสารไป เชื่อมต่อระหว่างจุดเข้าด้วยกัน เราจะต้องเตรียมแผ่นรองชิ้นสารซึ่งทำจากแผ่นทองแดงขนาด $4 \times 2 \times 0.5 \text{ cm}^3$ หากควยกรีสลบนแผ่นทองแดงแล้วปิดทับด้วยไมกาแผ่นบาง ๆ (ไมกาและกรีสเป็นตัวนำความร้อนที่ดีแต่เป็นฉนวนไฟฟ้า) พร้อมทั้งวางชิ้นสารลงบนแผ่นไมกาและยึดให้ติดแน่นโดยใช้เทฟลอนชิ้นเล็ก ๆ กดทับชิ้นสารไว้ และยึดให้เทฟลอนนี้ติดกับแผ่นทองแดงโดยการร้อยควยสลกรู นอกจากนี้แล้วยังมีแผ่นเบ.เคลไลต์ที่มีทองแดงฉาบอยู่หน้าเดียวขนาดพื้นที่เท่ากับ $2 \times 0.5 \text{ cm}^2$ ปิดทับบนแผ่นไมกาและยึดให้ติดแน่นโดยการร้อยควยสลกรูเข้ากับแผ่นทองแดง สำหรับทองแดงที่ฉาบอยู่บนแผ่นเบ.เคลไลต์จะถูกแบ่งให้แยกออกเป็นสองส่วน แต่ละส่วนเชื่อมต่อสายไฟออกไปเพื่อทำขั้วไฟฟ้า นำชิ้นสารที่ยึดติดอยู่บนแผ่นรองไป เชื่อมต่อระหว่างจุดเข้าด้วยกันด้วยลวดทองจากเครื่องเชื่อมลวดที่ใช้คลื่นเหนือเสียง (ultrasonic wire bonding) ให้เป็นไปตามรูปที่ 9.19 ร้อยต่อระหว่าง In หนึ่งจุดกับสารกึ่งตัวนำเราจะเรียกว่ารอยต่อพื้นที่เล็กส่วนรอยต่อระหว่าง In หลาย ๆ จุดที่เชื่อมต่อกันจะเรียกว่ารอยต่อพื้นที่ใหญ่ และโยงลวดทองแดงออกจากรอยต่อพื้นที่เล็กไป เชื่อมติดกับทองแดงที่เคลือบบนแผ่นเบ.เคลไลต์ส่วนหนึ่ง อีกส่วนหนึ่ง เชื่อมกับลวดทองที่ต่อออกมาจากรอยต่อพื้นที่ใหญ่ ดังรูปที่ 9.20

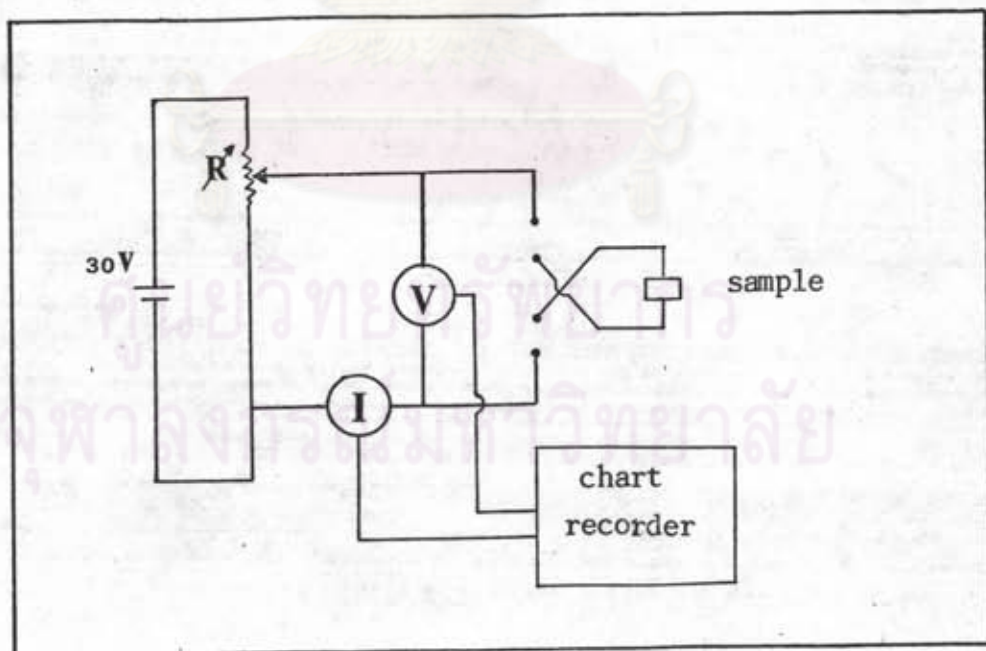


รูปที่ 9.19 ก แสดงการเชื่อมต่อจุดของ In บนชั้นสารกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$
 ข ภาพถ่ายแสดงของจริงที่ใช้ในการทดลอง



รูปที่ 9.20 แสดงชั้นสารที่วางอยู่บนแผ่นรองและมีการเชื่อมต่อระหว่างจุดของอินเดียม

ต่อจากนั้นจึงนำแผ่นรองชิ้นสาร ไปยึดติดกับแท่งทองแดงขนาดยาวซึ่งโยงด้วย
 ลวดสี่เส้นไปเกี่ยวไว้กับปากกระบอกเทอร์มอส เพื่อให้แท่งทองแดงแขวนอยู่ในกระบอก
 เทอร์มอสโดยปลายข้างหนึ่งจมอยู่ในไนโตรเจนเหลว ความร้อนจะถ่ายเทออกจากชิ้น
 สารผ่านไมกาผ่านกรีสและแผ่นรองสู่แท่งทองแดงเข้าสู่ไนโตรเจนเหลวด้วยขบวนการนำ
 ความร้อน เนื่องจากอุณหภูมิของไนโตรเจนเหลวเท่ากับ 77 K ดังนั้นชิ้นสารจะเย็น
 ลงตามไปด้วยซึ่งอ่านค่าอุณหภูมิของชิ้นสารได้จากเทอร์โมคัปเปิลชนิดโครเมล-อลูเมลที่ติด
 ไว้บนแผ่นรองใกล้กับชิ้นสาร อุณหภูมิที่อ่านได้ประมาณว่าเป็นอุณหภูมิของชิ้นสาร ในการ
 ทดลองจะปล่อยให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านเข้าทางรอยต่อพื้นที่ใหญ่ผ่านชิ้นสารถึงตัวนำและออก
 ทางรอยต่อพื้นที่เล็ก ซึ่งในที่นี้เราจะเรียกวัดการปล่อยกระแสไฟฟ้างี้ว่าไบอัสตรง
 แต่ทำให้กระแสไหลในทิศทางตรงกันข้ามจะเรียกว่าไบอัสกลับทาง การไบอัสให้กระแส
 ไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นโดยการปรับค่าความต้านทาน อ่านค่ากระแสและความต่างศักย์
 ผ่านทางแอมมิเตอร์และโวลต์มิเตอร์ ตามลำดับ ดังรูปที่ 9.21



รูปที่ 9.21 แสดงวงจรเพื่อวัดค่ากระแส-ความต่างศักย์ (I-V) ของ
 สิ่งประจักษ์ในรูปที่ 9.19

9.5.2 รายละเอียดในการทดลองและผลการทดลอง

เริ่มทำการทดลองวัดค่ากระแสกับความต่างศักย์ของสิ่งประดิษฐ์ที่ใช่ทดลองเพื่อศึกษาสมบัติของรอยต่อแบบโฮมมิก (ดังรูปที่ 9.19) ที่อุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว ทำการไบอัสตรงและปรับค่าความต้านทาน R เพื่อให้กระแสมีค่าเพิ่มขึ้น ทดลองสับสวิทช์ (switch) เพื่อกลับขั้วไฟฟ้าหรือเป็นการไบอัสกลับทางเพื่อหาว่าที่กระแสค่าเท่าใด ความต่างศักย์เนื่องจากการไบอัสตรงและไบอัสกลับทางเริ่มมีค่าไม่เท่ากันหรือเรียกอีกนัยหนึ่งว่าความต่างศักย์เริ่มแยกออกจากกัน เขียนกราฟระหว่างค่ากระแสและความต่างศักย์ของการไบอัสตรงและไบอัสกลับทาง ในช่วงกระแสตั้งแต่ค่าเป็นศูนย์จนถึงค่าที่ทำให้ความต่างศักย์ทั้งสองแยกออกจากกันบนเครื่องบันทึกแผนภูมิ กราฟที่ได้จะเป็นเส้นตรงดังรูปที่ 9.22 และ 9.26 ค่ากระแสที่ทำให้ความต่างศักย์ของการไบอัสตรงและไบอัสกลับทางเริ่มมีค่าไม่เท่ากันนี้จะเท่ากับกระแสชาร์ตสันที่รอยต่อพื้นที่เล็ก (ดังรายละเอียดในหัวข้อที่ 8.6) ดังนั้นถ้ากระแสค่าสูงกว่านี้เมื่อไบอัสตรง รอยต่อของพื้นที่เล็กจะเริ่มชักขวางการไหลของกระแส แต่ขณะเดียวกันถ้าสับสวิทช์เพื่อไบอัสกลับทาง รอยต่อของพื้นที่ใหญ่จะไม่ชักขวางการไหลของกระแส การชักขวางการไหลของกระแสที่รอยต่อพื้นที่เล็กเปรียบเสมือนเกิดความต่างศักย์ตกคร่อม ความต้านทานของรอยต่อซึ่งเป็นผลให้ความต่างศักย์ของการไบอัสตรงไม่เท่ากับขณะไบอัสกลับทาง ถ้าให้กระแสมีค่าสูงกว่ากระแสชาร์ตสันของรอยต่อพื้นที่เล็ก ความต่างศักย์ดังกล่าวนี้จะมีค่าต่างกันมากขึ้น

หลังจากนั้นอุณหภูมิของชิ้นสารจะค่อย ๆ สูงขึ้นจากอุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว เนื่องจากไนโตรเจนเหลวจะระเหยไปเรื่อย ๆ เราสามารถวัดค่ากระแสและความต่างศักย์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ซึ่งอุณหภูมิจะเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ จนถึงอุณหภูมิห้องได้ในทำนองเดียวกัน ขณะที่วัดค่ากระแสกับความต่างศักย์นั้นอุณหภูมิของชิ้นสารจะเปลี่ยนไปแต่ไม่มากนัก ดังนั้นเราจึงศึกษาของอุณหภูมิเฉลี่ยขณะทดลองวัดกระแสกับความต่างศักย์แต่ละค่าและพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่ากระแสที่จุดแยกของความต่างศักย์ระหว่างการไบอัสตรงกับการไบอัสกลับทางจะมีค่าสูงขึ้นเรื่อย ๆ



สำหรับที่อุณหภูมิห้องรอยต่อของ In กับสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ชนิดที่ (จากสารตัวอย่าง S3) จะแสดงผลในการชักขวางการไหลของกระแสเมื่อกระแสมีค่าสูงกว่า 1 mA หรือความหนาแน่นของกระแสเกินกว่า 0.2 A/cm^2

โดยประมาณ ดังนั้นรอยต่อระหว่างโลหะ In กับสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ชนิดที่ จะไม่แสดงผลในการชักขวางการไหลของกระแสที่ความหนาแน่นของกระแสไม่เกิน 0.2 A/cm^2 ที่อุณหภูมิห้อง รอยต่อที่ไม่ชักขวางการไหลของกระแสดังกล่าวนี้นี้ เราจะเรียกว่ารอยต่อแบบโอห์มมิก

ขั้นตอนนำค่าความต่างศักย์ที่ตกคร่อมสิ่งประดิษฐ์ที่ใช้ทดลอง (ดังรูปที่ 9.19) ขณะไบอัสตรงและไบอัสกลับทางของค่ากระแส 1 mA ที่อุณหภูมิต่าง ๆ มาเขียนกราฟระหว่างความต่างศักย์กับอุณหภูมิ รวมทั้งค่าความต่างศักย์ของกระแสค่าคงที่ 0.5 mA , 0.3 mA , 0.1 mA , 0.05 mA และ 0.01 mA ตามลำดับ ดังรูปที่ 9.23 ซึ่งจะเห็นได้ว่ารอยต่อแบบโอห์มมิกระหว่างโลหะ In กับสารกึ่งตัวนำจะอยู่ในช่วงที่กระแสและอุณหภูมิที่มีค่าอยู่ในบริเวณใกล้เคียงประเท้านั้น ถ้านำเอาค่าอุณหภูมิ (T_S) ณ จุดที่ความต่างศักย์เริ่มแยกออกจากกัน (ดังรูปที่ 9.23) ของกระแสที่ค่าต่าง ๆ ไปเขียนกราฟระหว่าง I/T_S^2 กับ $1/T_S$ ดังรูปที่ 9.24 ความชันของสมการเส้นตรงคือค่า ϕ_B/k จากความชันของสมการเส้นตรงดังกล่าวนี้สามารถคำนวณได้ว่าความสูงของกำแพงศักย์ของรอยต่อระหว่างโลหะอินเดียมกับสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ชนิดที่ (สวรหมายเลข S3) มีค่าเท่ากับ 0.28 eV

จากกราฟในรูปที่ 9.22 ถ้าพิจารณาเฉพาะเส้นตรงในส่วนที่ความต่างศักย์ยังไม่แยกออกจากกัน ความชันของเส้นตรงนี้คือค่าส่วนกลับของความต้านทาน ($\frac{1}{R}$) ของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 นั่นเอง ซึ่งจะเห็นว่าค่า $\frac{1}{R}$ นี้เปลี่ยนไปตามอุณหภูมิ จากหัวข้อที่ 7.2 สภาพนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำชนิดที่เปลี่ยนไปตามอุณหภูมิจะเป็นไปตามสมการ

$$\sigma = pe \mu_h \quad (9.9)$$

ถ้าสภาพเคลื่อนไคของโฮลในสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ชนิดที่ มีค่าเปลี่ยนไปตามอุณหภูมิไม่มากนักในช่วงอุณหภูมิที่ใช้ทดลอง^{12,17} ดังนั้นสมการที่ (9.9) จะกลายเป็น

$$\ln\left(\frac{1}{R}\right) = \ln C - \frac{E_a}{2k}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (9.10)$$

โดยที่ C คือค่าคงที่

ดังนั้นถ้าเราเอาค่าส่วนกลับของความต้านทาน $\left(\frac{1}{R}\right)$ ของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ชนิดพีไปเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{R}$ กับ $\frac{1}{T}$ ดังรูปที่ 9.25 ความชันของสมการเส้นตรงคือ $-\frac{E_a}{2k}$ จากค่าความชันนี้เราสามารถที่จะคำนวณได้ว่าพลังงานไอออไนซ์ของระดับพลังงานสิ่งเจือปนชนิดผู้รับ (E_a) ในสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ชนิดพี (จากสารตัวอย่าง S3) มีค่าเท่ากับ 414 meV และ 100 meV (ดังรูปที่ 9.25)

ในทำนองเดียวกันความสูงของกำแพงกั้นที่รอยต่อระหว่างโลหะ In กับสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ชนิดเอ็น (สารหมายเลข S8) มีค่าเท่ากับ 0.3 eV (ดังรูปที่ 9.28) รอยตอด้งกล่าวนี้จะเป็นแบบโอห์มมิกในช่วงกระแสและอุณหภูมิที่มีค่าอยู่ในบริเวณใต้เส้นประของรูปที่ 9.27 สำหรับที่อุณหภูมิห้องรอยตอจะยังเป็นชนิดโคโอห์มมิกเมื่อความหนาแน่นของกระแสไม่เกิน 0.2 A/cm^2 และพลังงานไอออไนซ์ของระดับพลังงานสิ่งเจือปนของ CuInSe_2 ชนิดเอ็น (จากสารตัวอย่าง S8) ที่คำนวณได้มีค่าเท่ากับ 410 meV และ 52 meV (ดังรูปที่ 9.29)

รอยตอแบบโอห์มมิกของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ทั้งชนิดพีและชนิดเอ็นโดยใช้โลหะ In ยังให้ผลไม่เป็นที่น่าพอใจกล่าวคือใช้ได้ในช่วงความหนาแน่นของกระแสและช่วงของอุณหภูมิไม่สูงนัก เพื่อที่จะให้โคโอห์มมิกที่ใช้งานได้ดีทั้งที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิที่ต่ำตลอดจนที่ความหนาแน่นของกระแสค่าสูง ๆ เราจะเลือกใช้โลหะผสมของอินเดียม โดยเริ่มจาก In-Pb (อัตราส่วน 60:40), In-Sn (50:50) และ In-Sn-Cd (44:42:14) ตามลำดับ โดยใช้เงื่อนไขในการทำรอยตอเหมือนเดิม

สำหรับรอยต่อระหว่างโลหะผสม In-Pb กับ CuInSe_2 ทั้งชนิดพีและชนิดเอ็นไม่เป็นรอยที่ดีเนื่องจาก In-Pb มักหลุดจากผิว CuInSe_2 ใ้คงายอีกทั้งโลหะผสม

ชนิดนี้แข็งแรงมาก การเชื่อมต่อกันระหว่างจุดเข้าด้วยกันโดยใช้ลวดทองและเป็นรอยต่อแบบโอห์มมิกที่กระแสต่ำมากคือความหนาแน่นของกระแสที่อุณหภูมิห้องไม่เกิน 0.07 A/cm^2 ส่วนรอยต่อระหว่าง In-Sn กับสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ทั้งชนิดพีและชนิดเอ็น ผลการทดลองที่ได้มีค่าไม่แน่นอนและทำซ้ำได้ไม่ดี In-Sn ที่ใช้ทำรอยต่อค่อนข้างอ่อน เปื่อยยุ่ยง่ายขณะเชื่อมต่อกันระหว่างจุดขั้วลวดทองจึงเป็นโลหะผสมที่ไม่เหมาะสมในการทดลอง

สำหรับโลหะผสม In-Sn-Cd เหมาะสมที่จะใช้ทำเป็นรอยต่อเนื่องจาก In-Sn-Cd ยึดติดแน่นกับสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ทำให้เชื่อมต่อกันระหว่างจุดขั้วลวดทองได้ง่าย จากการวัดกระแส-ความต่างศักย์ (I-V) โดยใช้กระแสเป็นพัลส์ (pulsed current) เพื่อหลีกเลี่ยงความร้อนที่จะเกิดขึ้นกับชิ้นสารที่ใช้ทดลอง ในขณะที่มีกระแสมีค่ามาก ๆ ไหลผ่าน ดังผลการทดลองในกราฟในรูปที่ 9.30 และ 9.31 จะเห็นได้ว่าไม่มีการแยกของความต่างศักย์ เกิดขึ้นถึงแม้กระแสจะสูงถึง 250 mA ที่ทุก ๆ อุณหภูมิตั้งแต่อุณหภูมิห้องและต่ำลงจนถึงอุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว แสดงว่าความสูงของกำแพงศักย์มีค่าน้อยมากจนไม่สามารถวัดได้ ดังนั้นโลหะผสม In-Sn-Cd จะใช้ทำรอยต่อแบบโอห์มมิกที่ติดกับสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ทั้งชนิดพีและชนิดเอ็น รอยต่อแบบโอห์มมิกของ CuInSe_2 ดังกล่าวนี้ใช้ได้กับความหนาแน่นของกระแสสูงถึง 50 A/cm^2 ที่อุณหภูมิห้องและต่ำลงไปถึงอุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว (77 K) จากการวัดค่าส่วนกลับของความต้านทานของ CuInSe_2 พบว่าพลังงานไอออไนซ์ของระดับผู้รับ (E_a) ของ CuInSe_2 ชนิดพี (จากสารตัวอย่าง S3 และ S7) มีค่าเท่ากับ 20 meV (ดังรูปที่ 9.31) ส่วนพลังงานไอออไนซ์ของระดับผู้ให้ (E_d) ของ CuInSe_2 ชนิดเอ็น (จากสารตัวอย่าง S8) ควรจะมีค่าต่ำกว่าพลังงานความร้อน (thermal energy, kT) ที่อุณหภูมิ 77 K ดังนั้นระดับพลังงานไอออไนซ์นี้ควรมีค่าประมาณ 6 meV (ดังรูปที่ 9.33) จากสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมขึ้น ถ้าเป็นชนิดพีพบว่าพลังงานไอออไนซ์ของระดับพลังงานสิ่งเจือปนที่คำนวณได้จะมีค่าเท่ากับ 414 meV , 100 meV และ 20 meV ตามลำดับ ส่วนในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นมีค่าเท่ากับ 410 meV , 52 meV และ 6 meV พลังงานไอออไนซ์ค่าเหล่านี้สอดคล้องกับค่าที่มีผู้อื่นรายงานไว้ (12, 19, 27) ซึ่งพบว่าพลังงานไอออไนซ์ที่มีค่าเท่ากับ 414 meV และ 410 meV ของสารกึ่งตัวนำชนิดพีและชนิดเอ็นตามลำดับนั้นคือระดับพลังงานไอออไนซ์ของระดับผู้รับ (E_a) อันเดียว

กัน (12,19) ดังนั้นจะเห็นได้ว่าสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่เตรียมได้มีทั้งระดับพลังงานผู้ให้ และระดับพลังงานผู้รับ ระดับพลังงานผู้ให้และผู้รับนี้เป็นผลมาจากข้อบกพร่องที่เกิดขึ้นเองภายในผลึก (intrinsic defects) ดังนั้น CuInSe_2 จึงเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดคอมเพนเสต^{12,16} (compensated semiconductor)

สำหรับความสูงของกำแพงศักย์ที่รอยต่อระหว่าง In-Sn-Cd กับ CuInSe_2 ทั้งชนิดอื่นและชนิดที่มีค่าน้อยมาก อาจเป็นเพราะว่าเกิดสารประกอบชนิดใหม่ที่เหมาะสมขึ้นที่ระหว่างรอยต่อ (interface) ซึ่งจะเป็นผลให้ความสูงของกำแพงศักย์มีค่าต่ำ การเกิดสารประกอบชนิดใหม่ขึ้นที่ระหว่างรอยต่อนี้ อาจเนื่องมาจากการแพร่ (diffusion) ของโลหะผสมของอินเดียมกับส่วนประกอบ (component) บางอย่างของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ที่แพร่ออกมาและทำปฏิกิริยากันในสภาวะอุณหภูมิสูงขณะแอนนัลที่อุณหภูมิ 500°C ผลการทดลองสามารถสรุปได้ดังปรากฏอยู่ในตารางที่ 9.3 และ 9.4

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

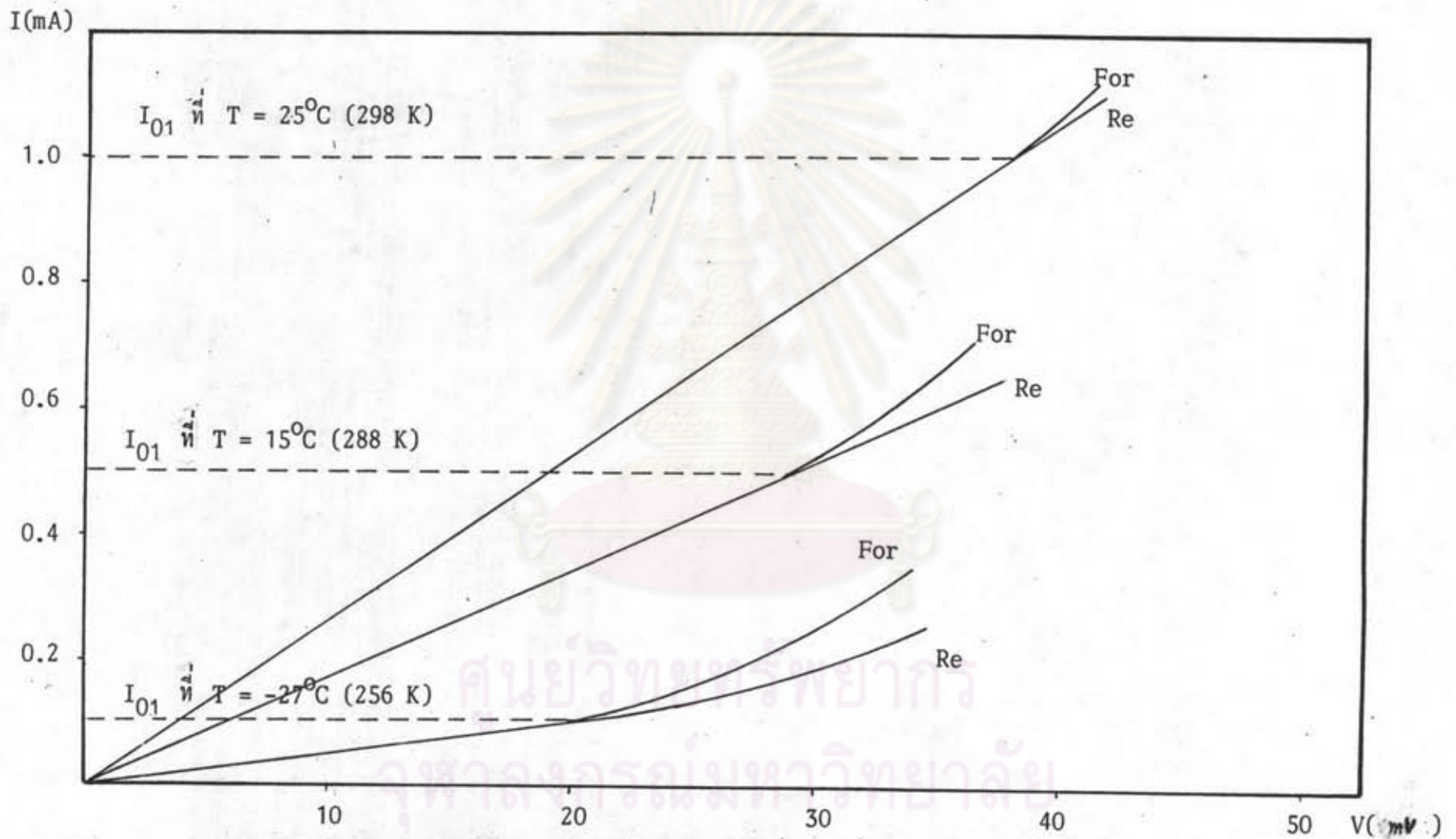
| โลหะที่ใช้ ทำรอยต่อ | ชนิดของ CuInSe ₂ | สมบัติของรอยต่อแบบโฮมมิก | | ลักษณะของโลหะที่ใช้ทำรอยต่อ (หลังจากแอนนัลที่อุณหภูมิ 500 C) |
|------------------------|-----------------------------|--|-----------------------------------|--|
| | | ความหนาแน่นของกระแส และอุณหภูมิที่ไซโต | ความสูงของกำแพงศักย์ ที่วัดได้ | |
| In | p | ค่าต่ำกว่า 0.2 A/cm ² ที่ อุณหภูมิห้อง ที่อุณหภูมิอื่น ๆ คูณได้ จากกราฟรูปที่ 9.23 และ 9.27 | 0.28 eV | เป็นรูปครึ่งทรงกลมผิวเป็นมันวาวมีรูพรุนเล็กน้อย ยึดติดแน่น กับผิวของสารกึ่งตัวนำ |
| | n | | 0.3 eV | |
| In-Pb (60:40) | p | มีค่าต่ำมากคือต่ำกว่า 0.07 A/cm ² ที่อุณหภูมิห้อง | - | ค่อนข้างแข็งและหลุดออกจากผิวของสารกึ่งตัวนำได้ง่าย |
| | n | | - | |
| In-Sn (50:50) | p | เป็นรอยต่อที่ไม่ดี | - | ค่อนข้างอ่อนมาก เปื่อยยุ่ยได้ง่ายขณะเชื่อมต่อระหว่าง จุดควยลวดทอง |
| | n | | - | |
| In-Sn-Cd (44:42:14) | p | ค่าสูงถึง 50 A/cm ² ที่ทุก ๆ อุณหภูมิ ตั้งแต่อุณหภูมิ ของไนโตรเจนเหลวขึ้นไป | ค่อนข้างน้อยมาก | เป็นรูปครึ่งทรงกลม ผิวเป็นมันวาวมีรูพรุนเล็กน้อย ยึดติดแน่นกับผิวของสารกึ่งตัวนำได้ดีและเชื่อมต่อระหว่าง จุดควยลวดทองได้ง่าย |
| | n | | | |

ตารางที่ 9.3 แสดงผลของการศึกษารอยต่อแบบโฮมมิกระหว่างโลหะผสมของอินเดียมกับสารกึ่งตัวนำ CuInSe₂

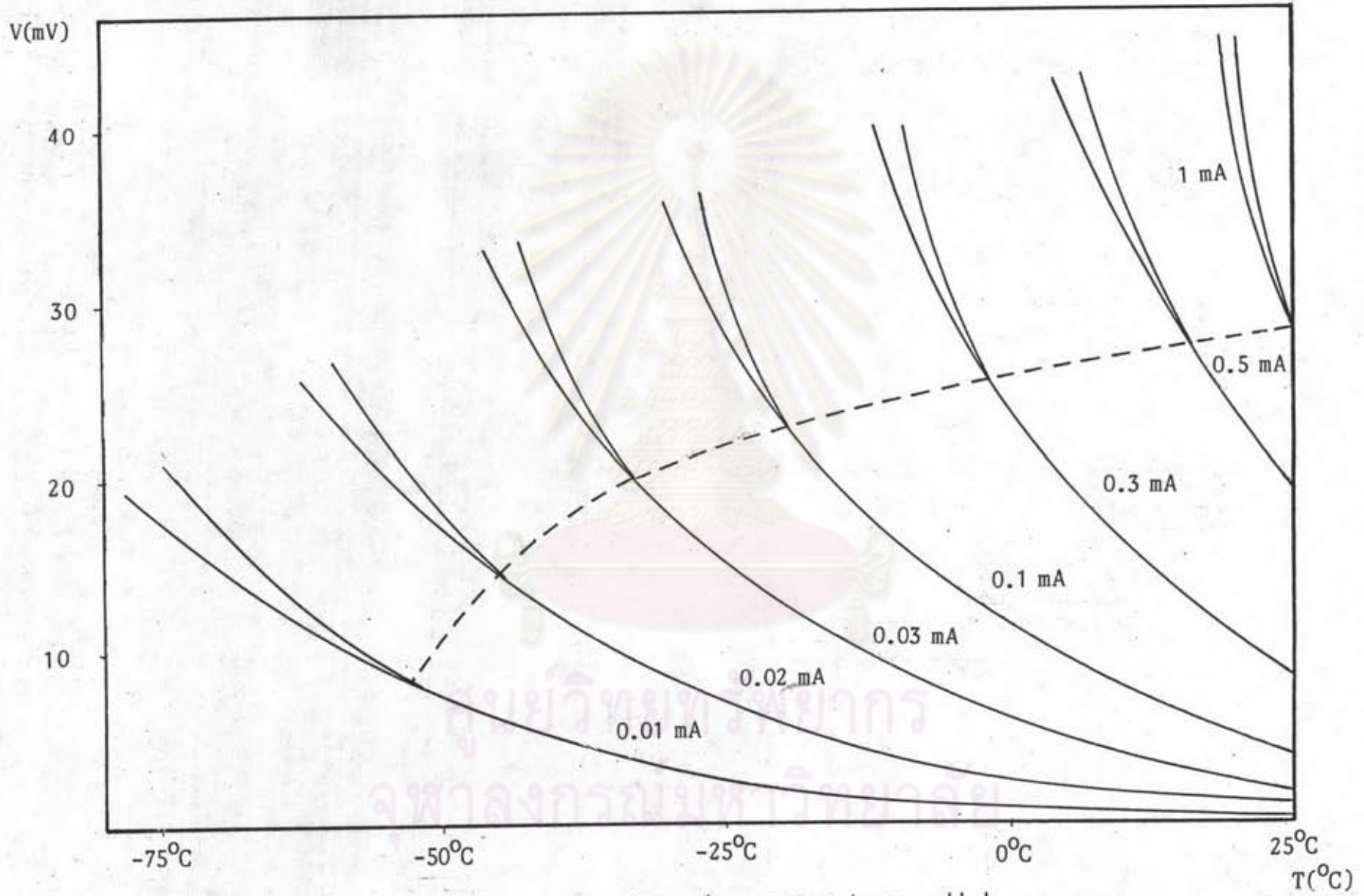
| ชนิดของ CuInSe_2 | พลังงานไอออไนซ์ของระดับสิ่งเจือปน | | | | |
|---------------------------|-----------------------------------|----------|----------|----------------------|----------|
| | ชนิดผู้รับ (E_a) | | | ชนิดผู้ให้ (E_d) | |
| | E_{a1} | E_{a2} | E_{a3} | E_{d1} | E_{d2} |
| p | 20 | 100 | 414 | - | - |
| n | - | - | 410 | 52 | 6 |

ตารางที่ 9.4 แสดงค่าพลังงานไอออไนซ์ของระดับสิ่งเจือปนที่เกิดขึ้นเองเนื่องจากความบกพร่องของผลึกของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 (พลังงานมีหน่วยเป็น meV)

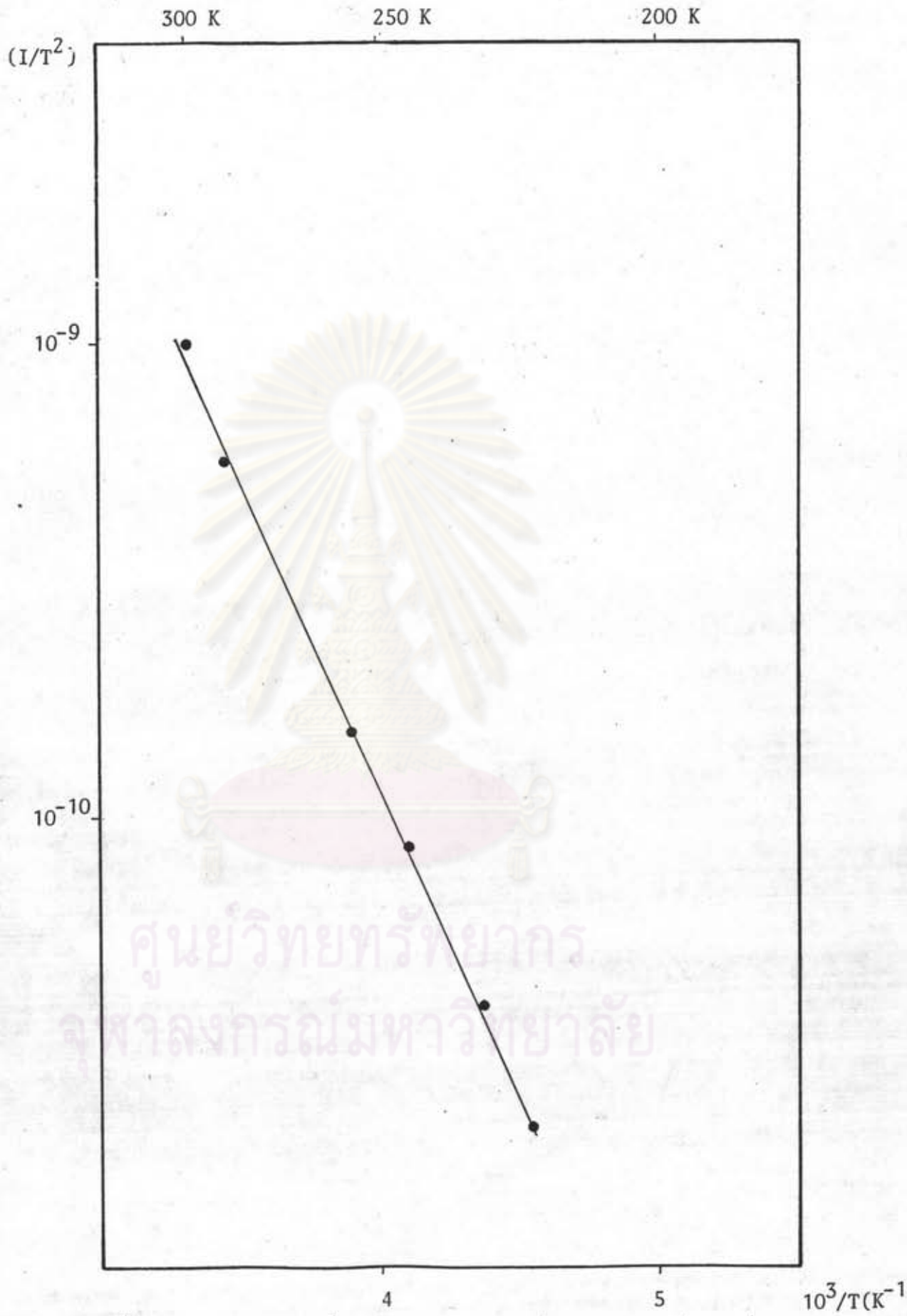
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 9.22 แสดงค่ากระแสรีซาร์ตสัน (I_{01}) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ จากกราฟระหว่าง
 ค่ากระแส-ความต่างศักย์ของรอยต่อระหว่าง In กับ $p\text{-CuInSe}_2$



รูปที่ 9.23 แสดงกราฟระหว่างค่าความต่างศักย์-อุณหภูมิที่กระแสที่ค่าต่าง ๆ ของรอยต่อระหว่าง In กับ p-CuInSe_2



รูปที่ 9.24 แสดงการหาค่าความสูงของกำแพงศักย์จากกระแสชาร์ตสันกับส่วนกลับของอุณหภูมิของรอยต่อระหว่าง In กับ p-CuInSe₂

$\frac{1}{R} \left(\frac{mA}{mV} \right)$

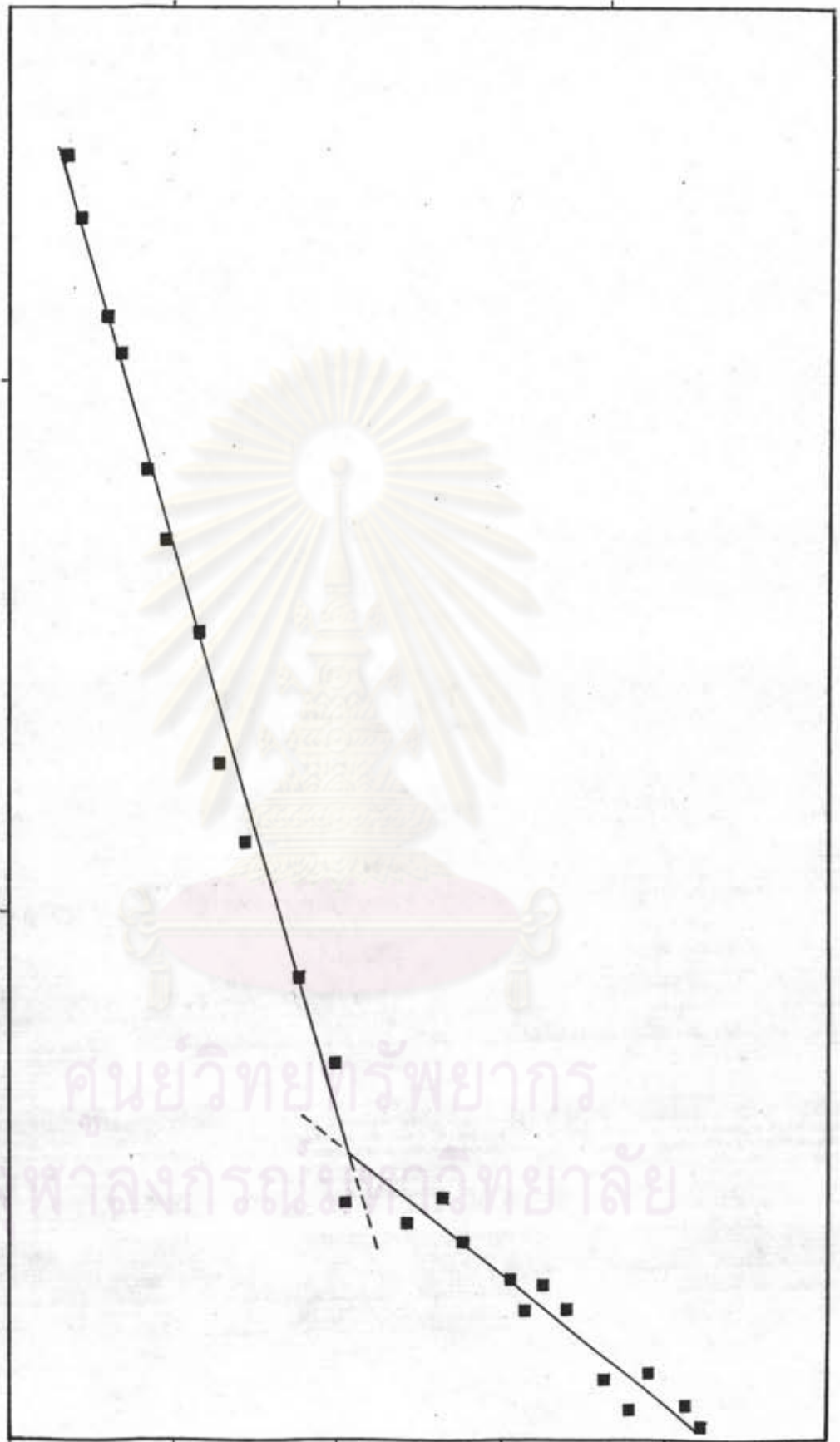
250 K

200 K

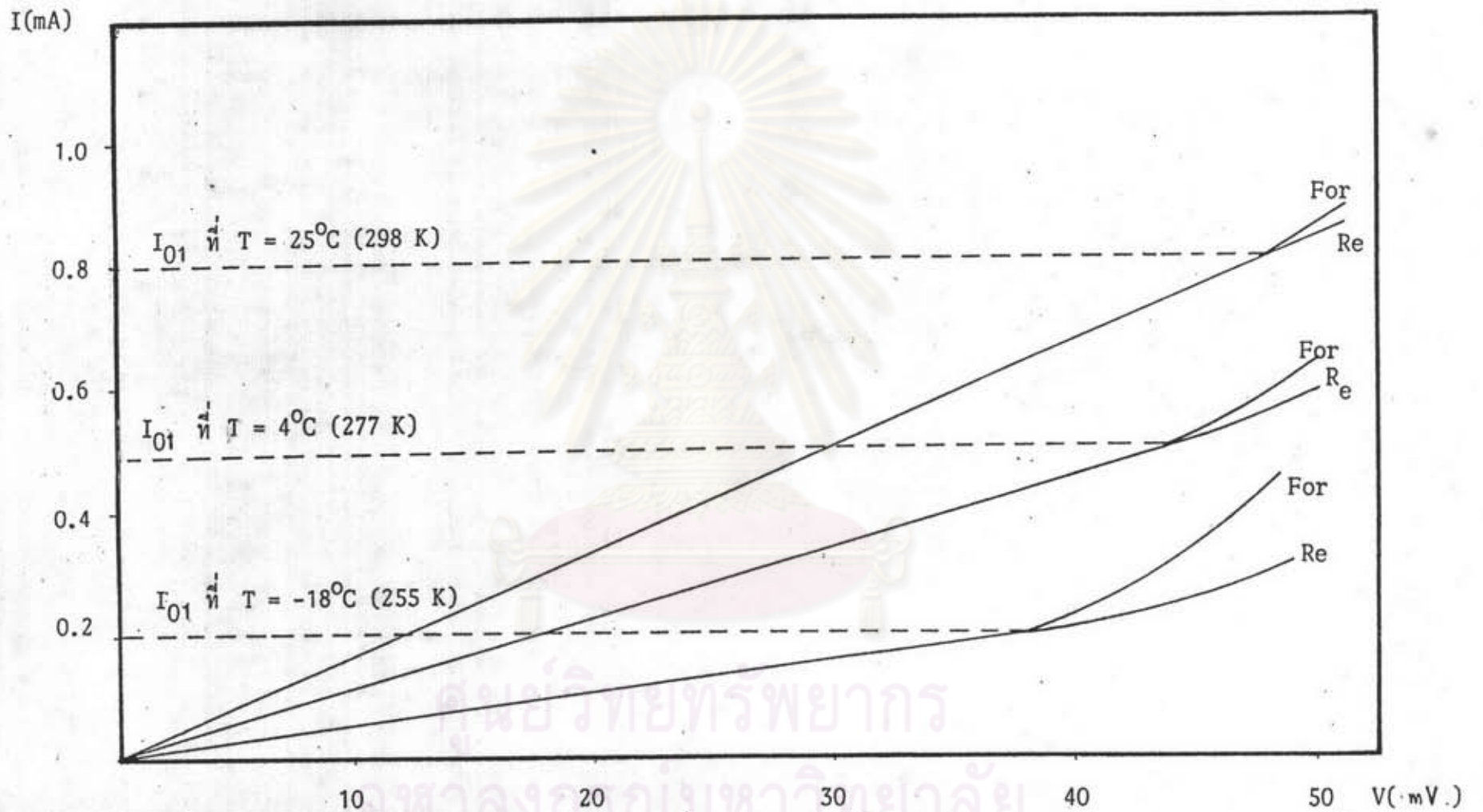
150 K

10^{-2}

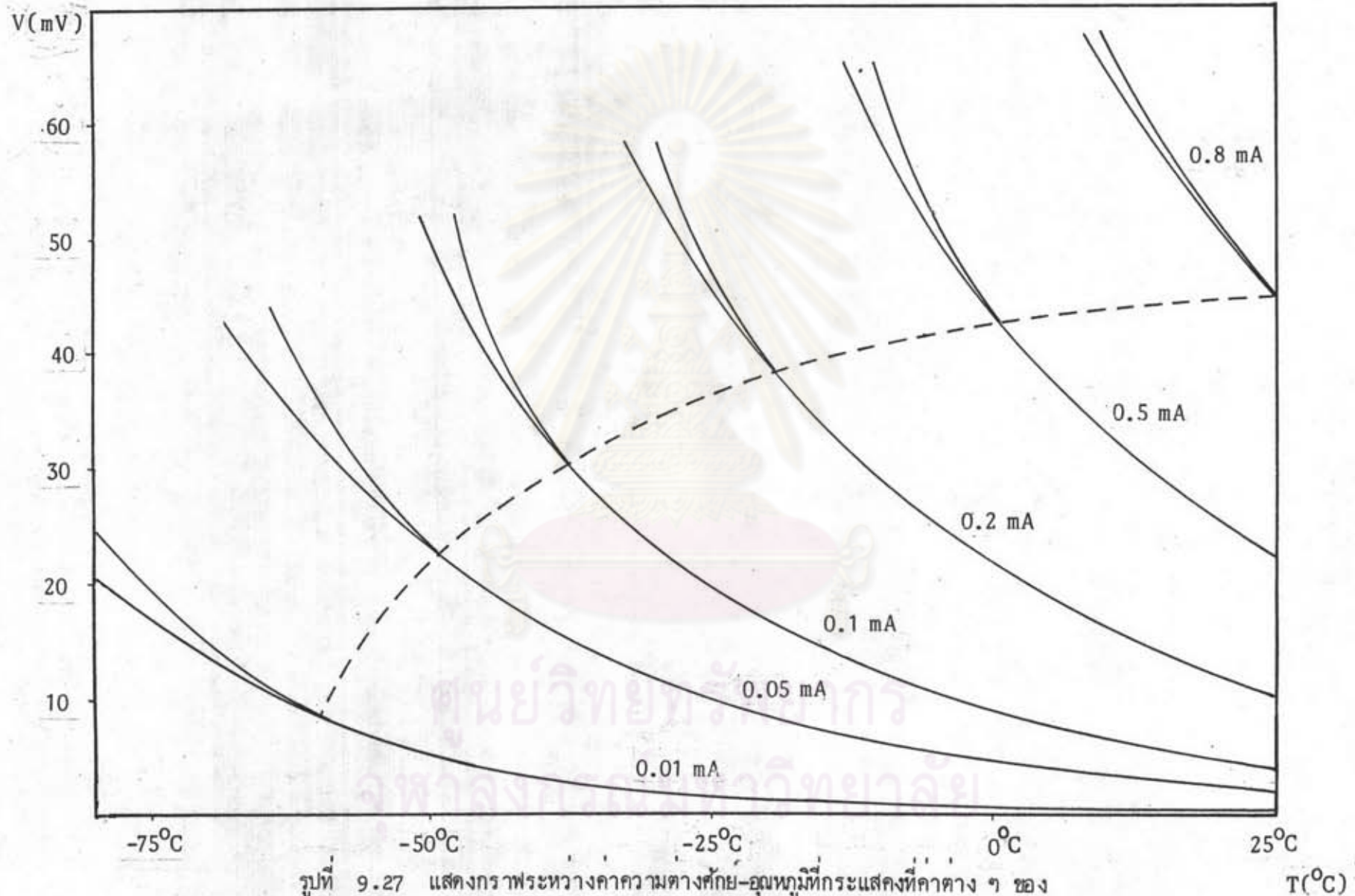
10^{-3}



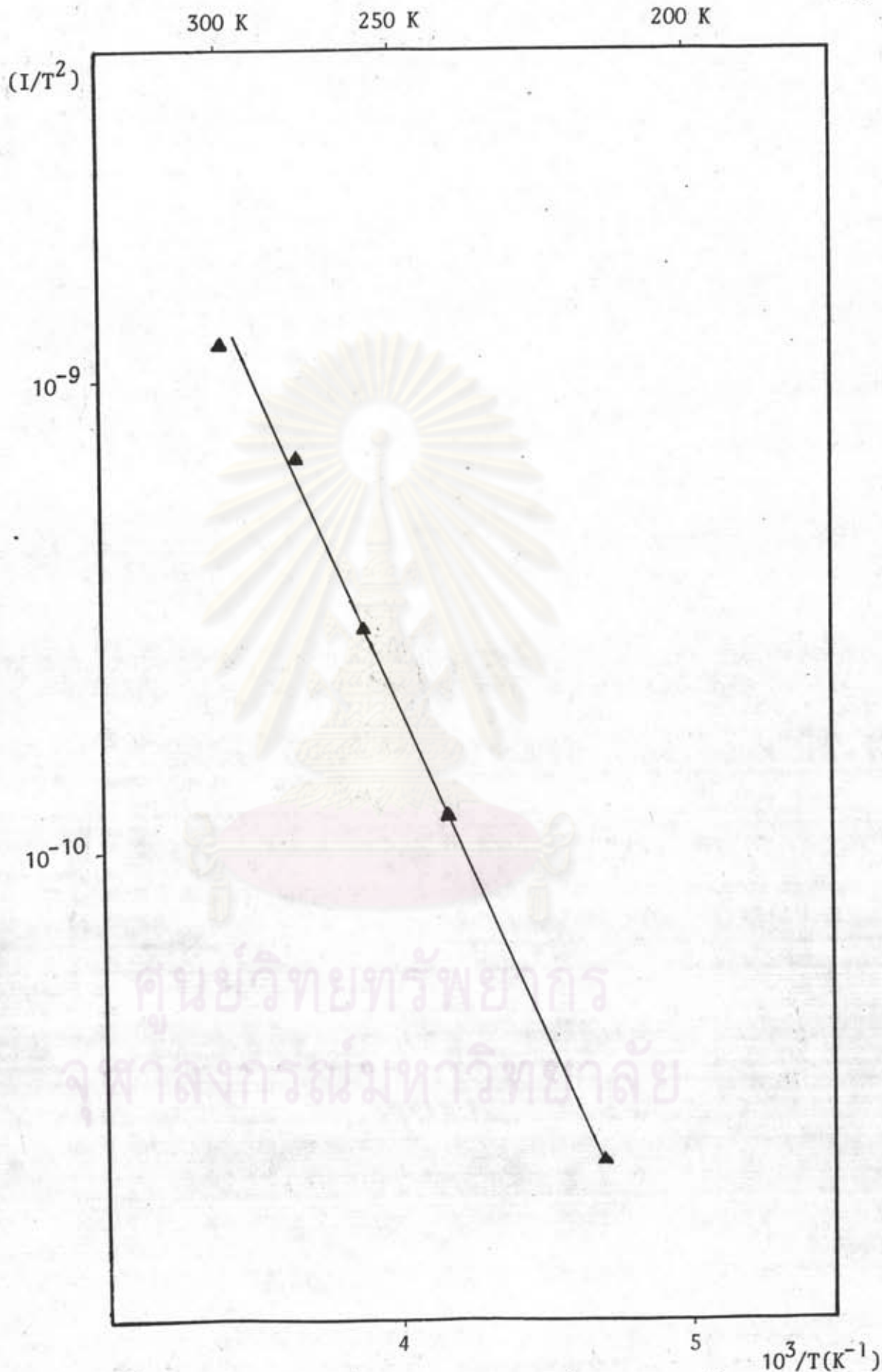
รูปที่ 9.25 แสดงการหาค่าพลังงานไอออไนซ์ของระดับพลังงานสิ่งเจือปน p-CuInSe₂ จากกราฟระหว่างส่วนกลับของความต้านทานของชิ้นสารกับส่วนกลับของอุณหภูมิ



รูปที่ 9.26 แสดงค่ากระแสรีซาร์คชั่น (I_{01}) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ จากกราฟระหว่าง
 ค่ากระแส-ความต่างศักย์ของรอยต่อระหว่าง In กับ n-CuInSe₂
 (For คือไบอัสตรงและ Re คือไบอัสกลับทาง)



รูปที่ 9.27 แสดงกราฟระหว่างค่าความต่างศักย์-อนุพัทธ์ที่กระแสที่ค่าต่าง ๆ ของรอยต่อระหว่าง In กับ $n\text{-CuInSe}_2$



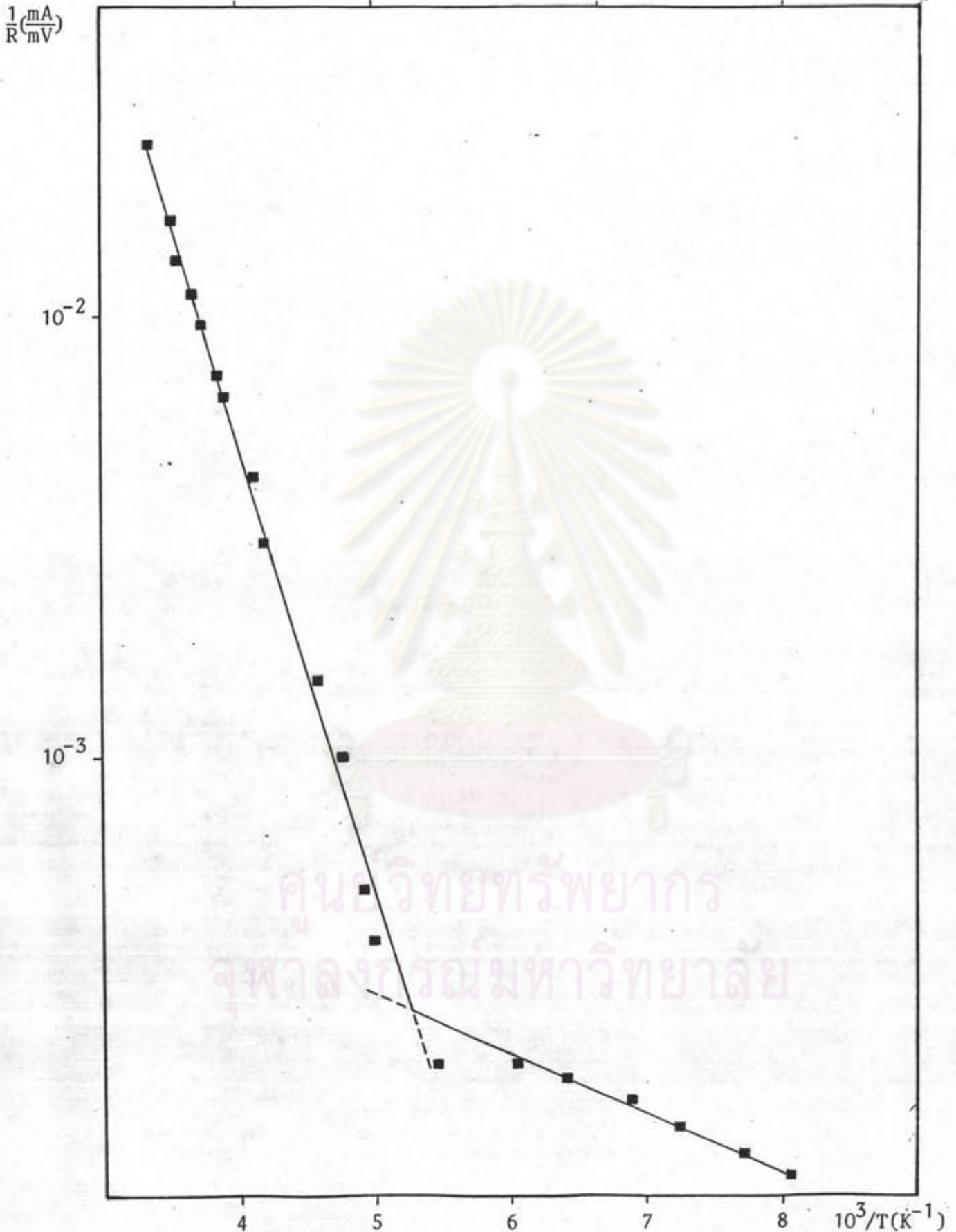
รูปที่ 9.28 แสดงการหาค่าความสูงของกำแพงศักย์จากกระแสชาร์ตสันกับสวนกลับของอนุภาคนิวตรอนของรอยต่อระหว่าง In กับ n-CuInSe₂

250 K

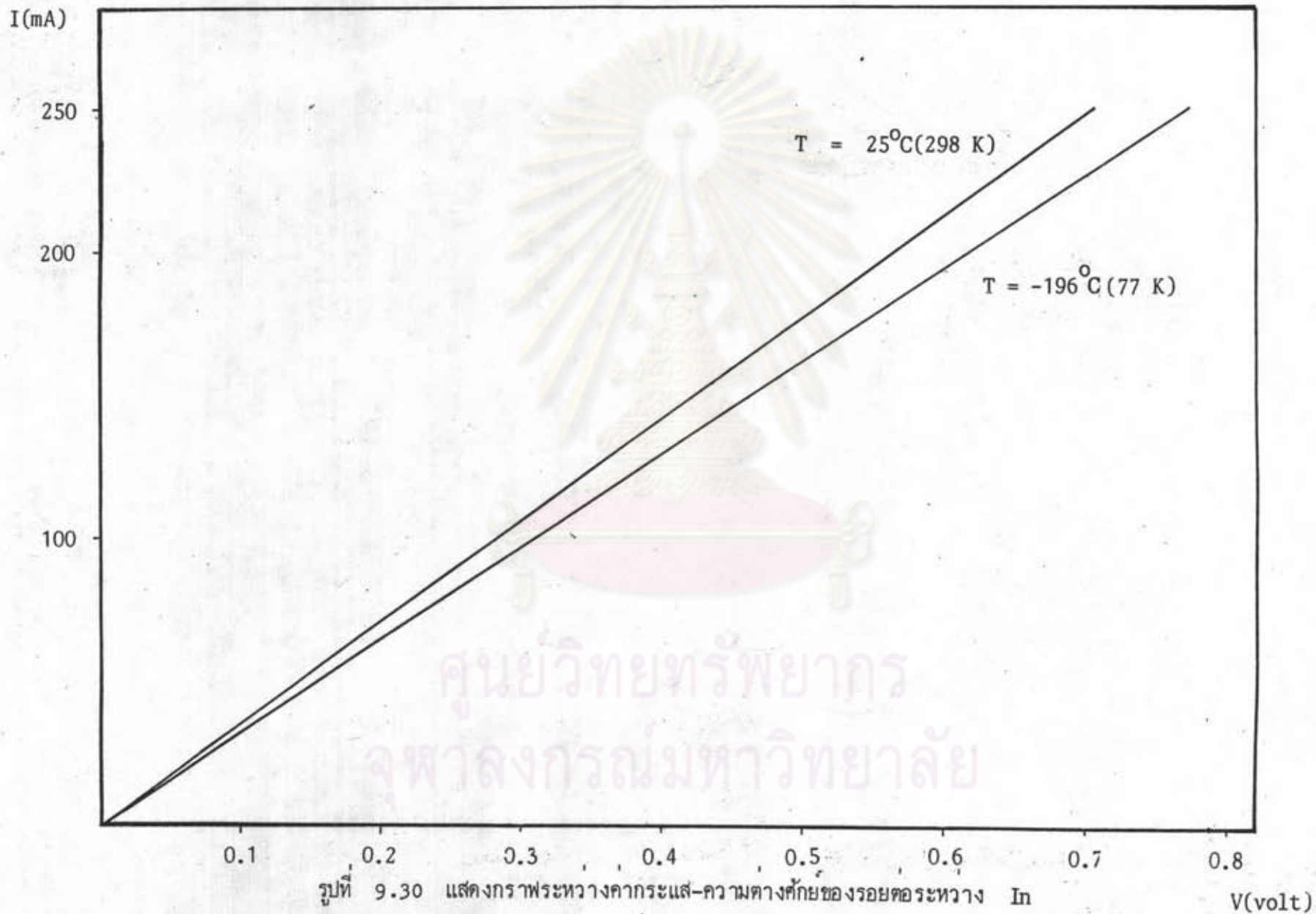
200 K

150 K

125 K

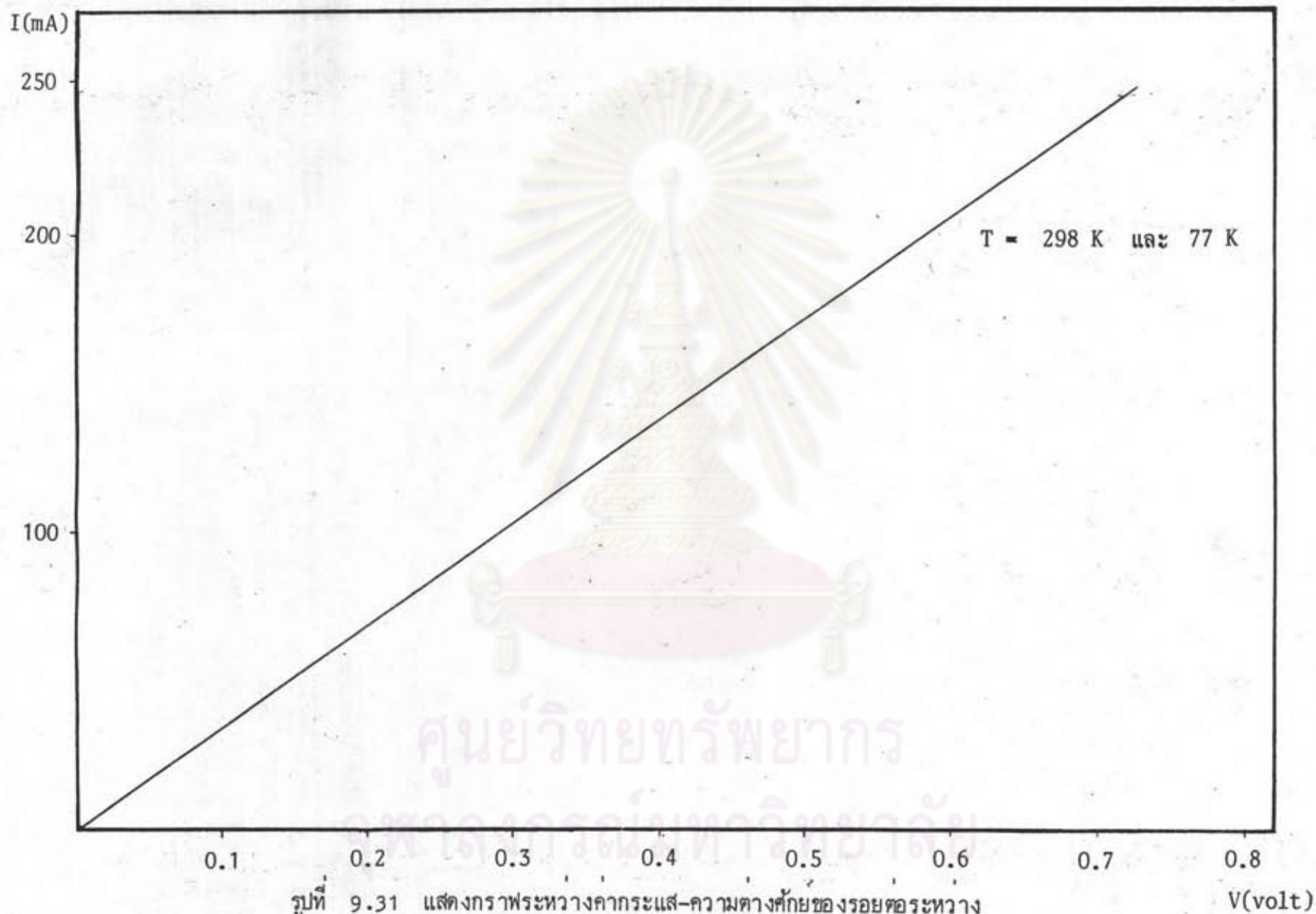


รูป 9.29 แสดงการหาค่าพลังงานไอออไนซ์ของระดับพลังงานสิ่งเจือปนของ n-CuInSe₂ จากกราฟระหว่างส่วนกลับของความต้านทานของชั้นสารกับส่วนกลับของอุณหภูมิ



รูปที่ 9.30 แสดงกราฟระหว่างคากระแส-ความตางศักยของรอยตอระหว่าง In กับ p-CuInSe₂ ที่อุณหภูมิ 298 K และ 77 K

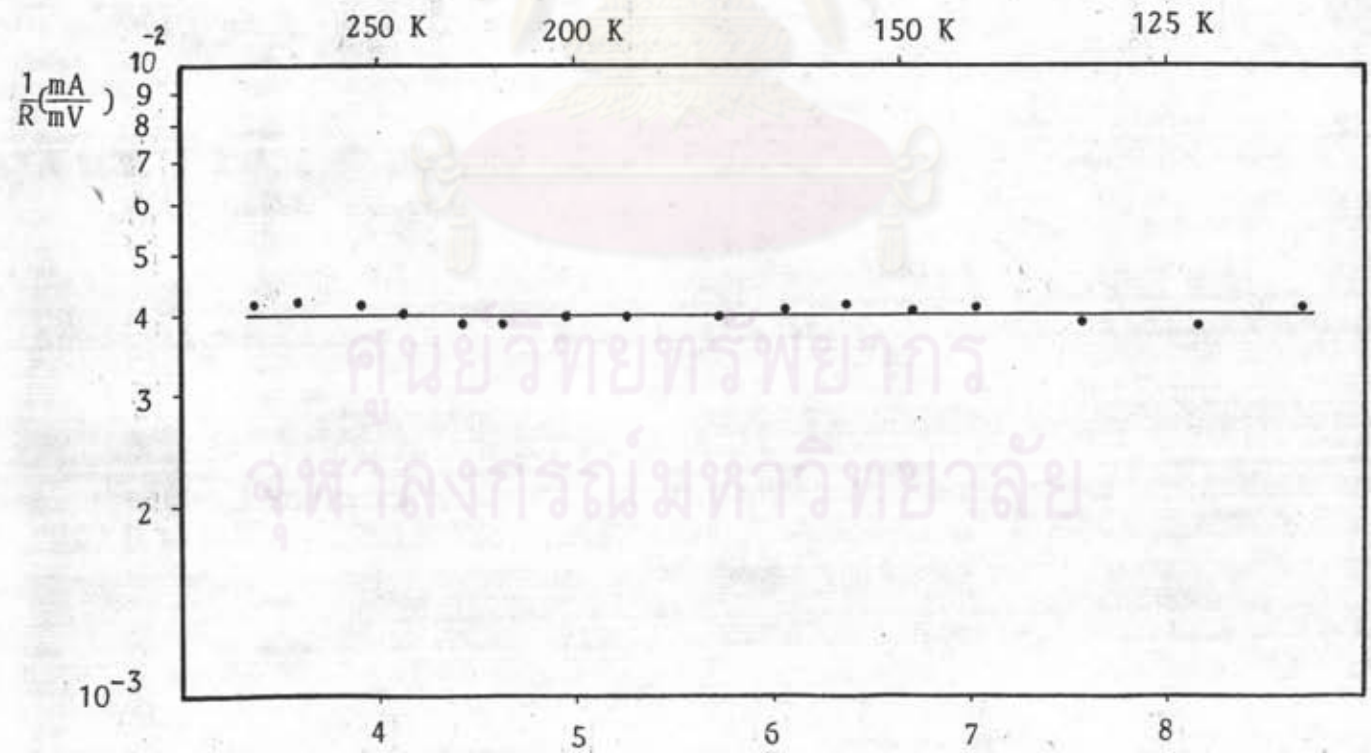
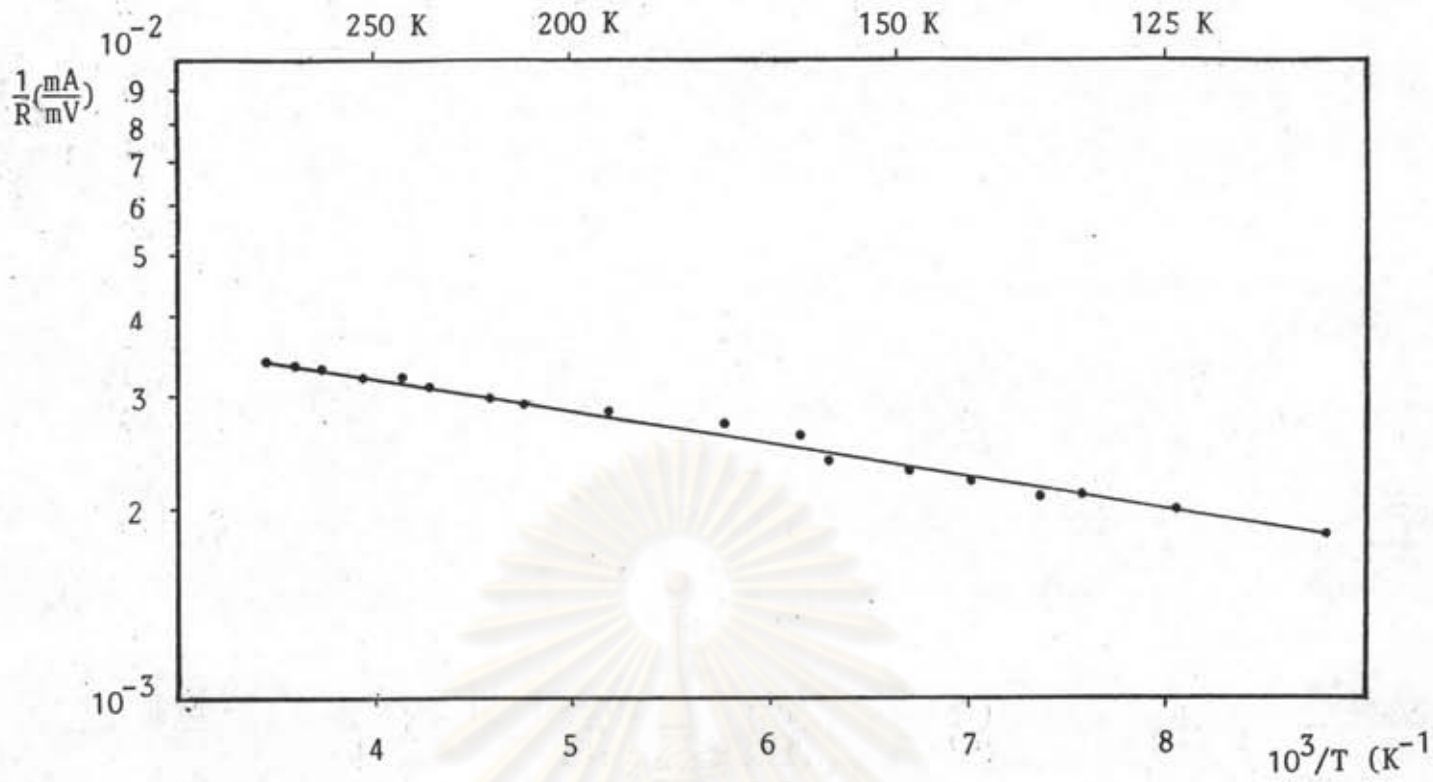
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 9.31 แสดงกราฟระหว่างค่ากระแส-ความต้งศักย์ของรอยต่อระหว่าง

In-Sn-Cd กับ n-CuInSe₂ ที่อุณหภูมิ 298 K และ 77 K

(ทับเป็นเส้นเดียวกัน)



รูปที่ 9.32 แสดงการหาค่าพลังงานไอออนไนซ์ของระดับพลังงานสิ่งเจือปน $10^3/T(K^{-1})$
 $p\text{-CuInSe}_2$ (บน) และ $n\text{-CuInSe}_2$ (ล่าง) จากกราฟระหว่าง
 ส่วนกลับของความต้านทานของชิ้นสารกับส่วนกลับของอุณหภูมิ