การปลูกผลึกและการศึกษาลักษณะเฉพาะของผลึกเดี่ยว $CuIn_3Se_5$

นาย ราม ติวารี

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2543

ISBN 974-346-630-4

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I19497180

GROWTH AND CHARACTERIZATION OF $CuIn_3Se_5$ SINGLE CRYSTALS

Mr. Ram Tiwari

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science in Physics

Department of Physics

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2000

ISBN 974-346-630-4

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การปลูกผลึกและการศึกษาลักษณะเฉพาะของผลึกเดี่ยว $CuIn_3Se_5$
โดย	นาย ราม ติวารี
ภาควิชา	ฟิสิกส์
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ขจรยศ อยู่ดี
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สมพงศ์ ฉัตราภรณ์

....

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

.....................................คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร. วันชัย โพธิ์พิจิตร)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....................................ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. ประไพพรรณ ฉันธิกุล)

.....................................อาจารย์ที่ปรึกษา
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ขจรยศ อยู่ดี)

.....................................อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สมพงศ์ ฉัตราภรณ์)

.....................................กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ กิรณันต์ รัตนธรรมพันธ์)

.....................................กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศจี วงศ์ไชยบูรณ์)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ราม ติวารี : การปลูกผลึกและการศึกษาลักษณะเฉพาะของผลึกเดี่ยว $CuIn_3Se_5$ (GROWTH AND CHARACTERIZATION OF $CuIn_3Se_5$ SINGLE CRYSTALS) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผศ.ดร.ขจรยศ อยู่ดี อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม : ผศ.สมพงศ์ ฉัตราภรณ์ ,183 หน้า. ISBN 974-346-630-4.

ผลึกเดี่ยวสารกึ่งตัวนำ $CuIn_3Se_5$ ปลูกจากสภาวะหลอมเหลว โดยวิธีแข็งตัวตามแนวทางของบริดจ์แมน-สโตคบาร์เกอร์แบบแนวนอน จากการศึกษาโครงสร้างผลึกโดยวิธี X-ray diffraction ระนาบบริเวณผิวหน้าเปิดเป็นระนาบ (112) สำหรับ ordered vacancy compound (OVC) และระนาบ (0012) สำหรับ layer structure compound ค่าคงที่แลตทิซมีค่า a = 5.7625 Å, c = 11.5575 Å สำหรับ OVC และ a = 12.1774 Å , c = 46.2016 Å สำหรับ layer structure compound จากการวิเคราะห์สัดส่วนอะตอมโดยวิธี energy-dispersive spectrometers พบว่าค่าปริมาณ Cu มีแนวโน้มลดลง และปริมาณ In มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจากปลายจุดที่เย็นก่อนไปยังปลายจุดที่เย็นหลัง

จากการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้องโดยวิธีแวนเดอเพาว์ พบว่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของผลึกมีค่ามากกว่า 500 ohm–cm สำหรับ OVC และประมาณ 5.7 ohm–cm สำหรับ layer structure compound จากการวัดปรากฏการณ์ฮอลล์ที่อุณหภูมิห้องพบว่า สภาพเคลื่อนที่ได้ของฮอลล์ที่อุณหภูมิห้อง มีค่าระหว่าง 4.45 ถึง 52.51 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ และผลึกที่ได้มีชนิดการนำไฟฟ้าเป็นทั้งชนิดพีและชนิดเอ็น ด้วยการวัดปรากฏการณ์ฮอลล์ จาก 11–300 K ของผลึกตัวอย่างหนึ่ง ซึ่งเป็นส่วนที่เย็นทีหลังและมีโครงสร้างเป็นแบบ layer structure พบว่าสภาพต้านทานไฟฟ้าลดลงในขณะที่สภาพเคลื่อนที่ได้ของฮอลล์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น แต่ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นพาหะกับอุณหภูมิมีค่าประมาณ 10^{16} cm^{-3} ซึ่งไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก ซึ่งแสดงสมบัติเป็นสารกึ่งโลหะ

ภาควิชา	ฟิสิกส์	ลายมือชื่อนิสิต	[illegible]
สาขาวิชา	ฟิสิกส์	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา	[illegible]
ปีการศึกษา	2543	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	สมพงศ์ ฉัตราภรณ์

4072363823 : MAJOR PHYSICS

KEY WORD : CRYSTALS GROWTH / CHARACTERIZATION $CuIn_3Se_5$

RAM TIWARI : GROWTH AND CHARACTERIZATION OF $CuIn_3Se_5$ SINGLE CRYSTALS. THESIS ADVISOR : ASSIST. PROF. KAJORNYOD YOODEE, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR : ASSIST. PROF.SOMPHONG CHATRAPHORN. , 183 pp. ISBN 974-346-630-4.

Single crystals of the $CuIn_3Se_5$ semiconducting compound were grown from the melt by the directional freezing method, using the horizontal Bridgman–Stockbarger technique. The top free surfaces of obtained crystals are analyzed by X–ray diffraction showing the (112) plane for ordered vacancy compounds (OVC) and the (0012) plane for layer structure compounds. The lattice constants a and c are 5.7625 Å and 11.5575 Å, respectively, for OVC and 12.1774 Å and 46.2016 Å, respectively, for layer structure compounds. From analysis of atomic compostion by energy–dispersive spectrometers for CIS samples from various parts of the crystals, the Cu content is found to decrease from the first-to-freeze end towards the last-to-freeze end, and the In content is found to increase from the first-to-freeze end towards the last-to-freeze end.

From resistivity measurements at room temperature by the Van der Pauw method, it was found that the resistivity of as grown crystals is more than 5×10^2 ohm–cm for OVC and about 5.7 ohm–cm for layer structure compounds. The Hall effect measurement at room temperature indicated that the Hall mobility of grown crystals are in the range from 4.45 $cm^2V^{-1}S^{-1}$ to 52.51 $cm^2V^{-1}S^{-1}$ with n or p type conductivity. Hall effect measurements were carried out from 11 K to 300 K on the last-to-freeze end of the crystal, which has a layer structure. It was found that resistivity decreases while Hall mobility increases while increasing the temperature. The carrier concentration is found to be almost constant at 10^{16} cm^{-3}, showing the property of a semimetal.

Department	Physics	Student's signature .... Ram Tiwari
Field of study	Physics	Advisor's signature .... Kajornyod Yoodee
Academic year	2000	Co-advisor's signature .... Somphong Chatraphorn

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงด้วยความกรุณาของ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ขจรยศ อยู่ดี และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สมพงศ์ ฉัตราภรณ์ ที่ได้ให้คำแนะนำ ติดตามและควบคุมการวิจัยอย่างใกล้ชิด รวมทั้งตรวจแก้ไขข้อเขียนวิทยานิพนธ์ อีกทั้งได้รับการสนับสนุนเป็นอย่างดีจาก อาจารย์ พงษ์ ทรงพงษ์ และอาจารย์ ชาญวิทย์ จิตยุทธการ ที่ให้คำแนะนำต่างๆ

ขอขอบคุณคณะวิจัยฟิสิกส์สารกึ่งตัวนำ ภาควิชาฟิสิกส์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้ให้คำแนะนำปรึกษาเกี่ยวกับวิชาการด้านฟิสิกส์สารกึ่งตัวนำ และให้ความช่วยเหลือด้านต่างๆ

ขอขอบคุณคณะกรรมการทุกท่าน ที่ได้สละเวลาอันมีค่ามาทำการสอบวิทยานิพนธ์นี้ และกรุณาแก้ไขในส่วนที่คลาดเคลื่อนให้ถูกต้อง

ขอขอบคุณสถาบันส่งเสริมการสอนวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (สสวท.) โดยเฉพาะอย่างยิ่งหัวหน้าสาขาฟิสิกส์ และผู้ร่วมงานในสาขาทุกท่าน ที่ให้โอกาสผู้เขียนได้ศึกษาและทำวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณ คุณธีรศักดิ์ ชินวสุ นิสิตวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ และ คุณวรรลบ แดงงาม เจ้าหน้าที่ประจำห้องปฏิบัติการวิจัยฟิสิกส์สารกึ่งตัวนำ ภาควิชาฟิสิกส์ ที่ให้ความช่วยเหลือในการทดลอง

ขอขอบคุณ คุณสหัชชา จิตตะยโศธร และคุณเตดาราม ติวารี ที่ให้ความช่วยเหลือในการพิมพ์และแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ จนสำเร็จลุล่วงอย่างดี

ขอขอบคุณ คุณบุญเหลือ เงาถาวรชัย เจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ซึ่งให้ความช่วยเหลือด้านการวิเคราะห์ SEM และ EDX

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ เพื่อนๆ พี่ และน้อง ที่ให้กำลังใจจนวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงอย่างดี

สารบัญ

สารบัญ(ต่อ)

บทที่ หน้า

สารบัญ(ต่อ)

บทที่ หน้า

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

ตารางที่ หน้า

สารบัญรูป

รูปที่ หน้า

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่ หน้า

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่ หน้า

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่ หน้า

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่ หน้า

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

สารกึ่งตัวนำเป็นกลุ่มของแข็งที่มีสมบัติเชิงไฟฟ้าในช่วงระหว่างฉนวนและโลหะ เป็นสารที่มีสมบัติเฉพาะกลุ่ม สามารถปรับความหนาแน่นและชนิดของพาหะนำไปใช้ได้โดยวิธีการเจือ (dope) มีผลตอบสนองเชิงไฟฟ้าเมื่อมีแสงหรือพลังงานความร้อนตกกระทบ (photo – electrie and thermo – electric effeet) จึงมีการนำสารกึ่งตัวนำมาพัฒนาเป็นอุปกรณ์กึ่งตัวนำอย่างแพร่หลาย เซลล์แสงอาทิตย์เป็นหนึ่งในอุปกรณ์เหล่านั้นซึ่งมีบทบาทสำคัญในการวิจัยแหล่งผลิตพลังงานทดแทนในปัจจุบันและอนาคต

เซลล์แสงอาทิตย์เป็นอุปกรณ์กึ่งตัวนำที่ใช้สำหรับ เปลี่ยนรูปพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง หลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์อาศัยการดูดกลืนพลังงานโฟตอนของแสงโดยกึ่งตัวนำ กระบวนการดูดกลืนพลังงานโฟตอนแบบหนึ่งที่เกิดขึ้นในสารกึ่งตัวนำก็คือ การกระตุ้นอิเล็กตรอนจากแถบเวเลนซ์ (valence band) ไปยังแถบการนำ (conduction band) มากขึ้น ทำให้เกิดอนุภาคโฮล (hole) ขึ้นในแถบเวเลนซ์ อนุภาคทั้งคู่ที่เกิดขึ้นนี้จะทำหน้าที่เป็นพาหะ (carrier) สำหรับนำกระแสไฟฟ้าต่อไป สำหรับคู่อิเล็กตรอนและโฮลที่เกิดขึ้นแล้วต้องทำการแยกตัวออกจากกันก่อก่อนที่จะเกิดการรวมตัวกัน (recombination) กลับสู่สภาพเดิม โดยสามารถแยกพาหะทั้งคู่ด้วยสนามไฟฟ้าจากรอยต่อ (junction) ในบริเวณที่มีการดูดกลืนแสง ซึ่งจะแยกอิเล็กตรอนและโฮลให้อยู่ในทิศทางตรงข้าม ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าไหลในวงจรภายนอกต่อไป

เซลล์แสงอาทิตย์จะมีประสิทธิภาพมาก หรือน้อยขึ้นอยู่กับสมบัติทางฟิสิกส์ของสารกึ่งตัวนำที่นำมาประดิษฐ์ คือจะต้องมีลักษณะโครงสร้างและขนาดช่องว่างแถบพลังงานอยู่ระหว่าง 1 ถึง 2 eV [1] และจะดีที่สุดที่ 1.5 eV ลักษณะแถบพลังงานแบบตรง (direct band gap) สามารถดูดกลืนแสงได้ดีกว่าแบบเฉียง (indirect band gap) ในสารกึ่งตัวนำ นอกจากนี้ยังขึ้นกับลักษณะการออกแบบอุปกรณ์กึ่งตัวนำที่สามารถแยกพาหะทั้งคู่ออกจากกันได้ดี ความต้านทานภายในต่ำพร้อมกับสามารถส่งพลังงานไฟฟ้าแก่วงจรภายนอกได้ดี

ในปัจจุบันสารกึ่งตัวนำที่นักวิจัยทั่วโลก ให้ความสนใจเป็นอย่างมากที่จะพัฒนาประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น และประสบความสำเร็จเบื้องต้น คือ สารประกอบชาลโคไพไรท์ (chalcopyrite compounds) [2,3,4] ในกลุ่ม I-III-VI_2 โดยเฉพาะอย่างยิ่ง $CuInSe_2$ [5] ซึ่งมีลักษณะแถบพลังงานเป็นแบบตรงและช่องว่างแถบพลังงานมีค่าประมาณ 1 eV ที่อุณหภูมิ 300 K [2] สามารถทำให้มีชนิดการนำไฟฟ้าได้ทั้งชนิดพีและชนิดเอ็น [2,3,4]

ได้ตามต้องการ เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางที่ประดิษฐ์ขึ้นจาก $CuInSe_2$ ได้รับการพัฒนาจนได้ประสิทธิภาพสูงประมาณ 16.9 % [6]

การวิจัยเซลล์แสงอาทิตย์แบบฟิล์มบางที่มีชั้นดูดกลืนเป็นสารประกอบกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$ หรือสารประกอบที่เกี่ยวข้อง พบว่าได้เซลล์แสงอาทิตย์ที่มีเสถียรภาพและประสิทธิภาพสูง จากการวิเคราะห์สัดส่วนของธาตุที่ระดับต่าง ๆ ของชั้นดูดกลืน พบว่า ชั้นบาง ๆ ที่ผิวบนสุดของชั้นดูดกลืนแสง มีสัดส่วนของธาตุที่เป็นองค์ประกอบแตกต่างไปจากสัดส่วนของธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลักของชั้นดูดกลืน กล่าวคือ มีสัดส่วนของธาตุทั้งสามเป็น Cu : In : Se = 1 : 3 : 5 สารประกอบ $CuIn_3Se_5$ เป็นสารประกอบชาลโคไพไรท์ที่บกพร่อง (defect chalcopyrite) ที่เรียกอีกอย่างหนึ่งว่า ordered vacancy compound (OVC) ในขณะที่ความเข้าใจเกี่ยวกับโครงสร้างสิ่งประดิษฐ์ของเซลล์แสงอาทิตย์แบบนี้ยังไม่สามารถสรุปได้อย่างชัดเจน โดยเฉพาะอย่างยิ่งเกี่ยวกับบทบาทและหน้าที่ของชั้น OVC ทั้งนี้ เนื่องจากความรู้เรื่องสมบัติต่าง ๆ ทางฟิสิกส์ของ OVC ยังมีน้อย แต่มีการคาดกันว่าสารประกอบนี้น่าจะมีประโยชน์สูงในการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ในอนาคต ในการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องศึกษาผลึกเดี่ยวคู่ไปกับฟิล์มบาง ในขณะเดียวกัน ความรู้เรื่องเฟสของสารประกอบไตรภาค (ternary compound) ในกลุ่มนี้พบว่าสามารถแยกตัวออกเป็นเฟสต่าง ๆ ได้หลายเฟส เป็นระบบที่ซับซ้อนมาก ขณะนี้การปลูกผลึกเดี่ยวของ $CuIn_3Se_5$ ให้มีความสมบูรณ์สูงทำได้ยากการวิจัยนี้อาศัยแนวทางความสำเร็จของการปลูกผลึกเดี่ยว Cu In Se_2 ที่ประสบความสำเร็จมาแล้วเป็นแนวทางเพื่อศึกษาวิธีการเตรียมผลึกเดี่ยวของ $CuIn_3Se_5$ ให้ได้ผลึกเดี่ยวที่มีขนาดใหญ่ระดับเซนติเมตรและให้มีความสมบูรณ์สูง การศึกษาสมบัติของผลึกเดี่ยว $CuIn_3Se_5$ หรือ CIS จะทำให้เราทราบแนวทางในการพัฒนาฟิล์มบางในอนาคตได้

จุดประสงค์ของงานวิจัย

1. ปลูกผลึกเดี่ยวสารกึ่งตัวนำ $CuIn_3Se_5$ โดยวิธีแข็งตัวตามแนวทาง (directional freezing method)

2. วิเคราะห์หาสัดส่วนองค์ประกอบและค่าคงที่ของผลึก

3. ตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

ขั้นตอนในการดำเนินการวิจัย

1. ศึกษาวิธีการปลูกผลึกเดี่ยวสารกึ่งตัวนำ CIS โดยวิธีของบริดจ์แมน – สโตคบาร์เกอร์ (Bridgman – Stockbargee method) แบบแนวนอน

2. ทำเตาและหาโปรไฟล์ของเตาหลอมสาร

3. เตรียมสารและหลอมสารปลูกผลึก CIS โดยวิธีไดเรกชั่นนัลฟรีซซิง (directional freezing) โดยเลือกวิธีของบริดจ์แมนแบบแนวนอน (horizontal Bridgman method)

4. นำผลึก CIS ที่ปลูกได้ไปหาปริมาณสารที่เป็นส่วนประกอบโดย energy dispersive spectrometer (EDS)

5. ตรวจสอบโครงสร้างของผลึก CIS ที่ปลูกได้ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction)

6. ตรวจสอบสมบัติเชิงไฟฟ้าของผลึก CIS ที่ปลูกได้ โดยการ ทดสอบชนิดการนำไฟฟ้าด้วยวิธีขั้วความร้อน วัดสภาพความต้านทานไฟฟ้าด้วยวิธีแวนเดอเพาว์ (Van der Pauw method) และวัดสภาพเคลื่อนที่ได้ของฮอลล์ด้วยระบบฮอลล์ (Hall effect system)

7. วิเคราะห์ข้อมูลที่ได้แต่ละขั้นตอน และสรุปผลการทดลอง

วิทยานิพนธ์ที่จัดทำขึ้นในครั้งนี้มีเนื้อหาทั้งหมด 5 บท โดยบทที่ 1 จะเป็นบทนำ บทที่ 2 จะเป็นเนื้อหาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก การหาค่าคงที่ของโครงสร้างผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ การหาส่วนประกอบด้วยวิธี energy–dispersive spectrometers (EDS) สมบัติเชิงไฟฟ้าความหนาแน่นของพาหะอิสระ การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้า และปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall effect) และผลจากการศึกษาของสารกึ่งตัวนำ $CuIn_3Se_5$ ทั้งชนิดฟิล์มบางและผลึก บทที่ 3 จะเป็นเนื้อหาเกี่ยวกับการปลูกผลึก CIS บทที่ 4 เป็นการนำเสนอผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง บทที่ 5 เป็นการสรุปผลการทดลองและกล่าวถึงปัญหาในการปลูกผลึก $CuIn_3Se_5$ รวมทั้งข้อเสนอแนะในการแก้ปัญหา

บทที่ 2

สมบัติของสารกึ่งตัวนำ และสารประกอบ ชาลโคไพไรท์บกพร่อง

ผลึกสารกึ่งตัวนำ $CuIn_3Se_5$ จัดเป็นสารกึ่งตัวนำกลุ่มชาลโคไพไรท์ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบระบบเตตระโกนอล (tetragonal system) [7] แตกต่างจากสารกึ่งตัวนำในกลุ่มที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบระบบคิวบิก (cubic system) จึงทำให้สมบัติเชิงแสงของสารกึ่งตัวนำชนิดนี้มีสมบัติพิเศษ คือ มีปรากฏการณ์ไบรีฟรินเจนซ์ (birefringent) [2] ซึ่งสามารถนำไปประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์เปลี่ยนความถี่แสงแบบไม่เชิงเส้น (non – linear optical device) ได้

ในบทนี้จะกล่าวถึงบางผลงานและแนวทางวิจัยในการปลูกผลึก $CuIn_3Se_5$ ที่ได้ทำกันมาแล้ว และทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับโครงสร้างผลึก $CuIn_3Se_5$

2.1 สารกึ่งตัวนำ

การศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของสารกึ่งตัวนำโดยทั่วไปอยู่ในแง่ของการศึกษาโครงสร้างทางผลึกโครงสร้างแถบพลังงาน สมบัติเชิงไฟฟ้า และสมบัติเชิงแสงเป็นต้น ที่อุณหภูมิห้องสสารต่าง ๆ มีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (resistivity , ρ) อยู่ในช่วง 10^{-6} - 10^{12} $\Omega-\mathrm{cm}$ จากค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าดังกล่าอาจจะจำแนกประเภทของสสารได้ดังนี้คือ สำหรับโลหะซึ่งเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดีมี $\rho = 10^{-6}$ $\Omega-\mathrm{cm}$ ส่วนสารกึ่งตัวนำมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าอยู่ในช่วง10^{-3}- 10^{6} $\Omega-\mathrm{cm}$ และฉนวนซึ่งเป็นตัวนำไฟฟ้าที่เลวมีค่า $\rho = 10^{12}$ $\Omega-\mathrm{cm}$ [8] ผลจากการศึกษาค้นคว้าได้ข้อสรุปที่เป็นสมบัติที่สำคัญของสารกึ่งตัวนำดังนี้

1. มีค่าสัมประสิทธิ์อุณหภูมิของความต้านทานเป็นลบ (negative temperature coefficient of resistance) กล่าวคือ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นความต้านทานของสารกึ่งตัวนำจะลดลง

2. มีปรากฏการณ์ยอมให้กระแสไฟฟ้าผ่านได้สะดวกในทิศเดียว (rectifying effects)

3. สามารถตอบสนองต่อแสง กล่าวคือ เมื่อมีแสงตกกระทบสารจะมีแรงเคลื่อนไฟฟ้า (photo - voltage) เกิดขึ้น และความต้านทานไฟฟ้า (resistance) เปลี่ยนแปลงได้

4. ให้กำลังไฟฟ้าเนื่องจากความร้อนมีค่าสูง (high thermoelectric power)

5. สามารถเติมอะตอมสิ่งเจือปนที่เรียกว่า การโดป (doping) ทำให้ความต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงและปรับระดับพลังงานเฟอร์มิ (Fermi level) ของสารกึ่งตัวนำได้

สมบัติเหล่านี้ สามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎีแถบพลังงาน สำหรับสารกึ่งตัวนำที่เป็นผลึกอะตอมของสารจะเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ ทำให้สนามศักย์ในผลึกมีลักษณะเป็นคาบ (periodic potential) พฤติกรรมของอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่อยู่ในผลึกที่มีสนามศักย์สามารถอธิบายได้ด้วยกลศาสตร์ควอนตัมโดยใช้ทฤษฎีบลอค (Bloch's theorem) [9] ตามแบบจำลองอย่างง่าย ๆ ของโครนิกและแพนนี (Kronig and Penny model) แสดงให้เห็นถึงการเกิดแถบพลังงาน โดยที่อิเล็กตรอนทั้งหมดในผลึกจะมีระดับพลังงานอยู่ในแถบพลังงานเท่านั้น และช่องว่างแถบพลังงานที่เกิดขึ้นอิเล็กตรอนไม่สามารถมีค่าระดับพลังงานอยู่ในช่วงนี้ได้

จากลักษณะแถบพลังงานดังกล่าว จึงมีความสำคัญต่อการเข้าใจสมบัติของสารกึ่งตัวนำ โดยเฉพาะอย่างยิ่งแถบพลังงานแถบบนสุดที่มีอิเล็กตรอนอยู่ซึ่งเรียกว่า แถบเวเลนซ์ (valance band) และแถบพลังงานที่อยู่ถัดขึ้นไปเรียกว่า แถบการนำ (conduction band) แถบพลังงานทั้งสองนี้จะถูกคั่นด้วยช่องว่างแถบพลังงาน (energy gap) แคบที่มีขนาดประมาณไม่เกิน 3 eV

ที่อุณหภูมิสูงขึ้น อิเล็กตรอนจากแถบเวเลนซ์มีโอกาศที่จะกระโดดขึ้นไปยังแถบพลังงานที่อยู่สูงถัดไปได้เนื่องจากพลังงานความร้อน (thermal energy) ทำให้เกิดที่ว่างขึ้นในแถบเวเลนซ์ เมื่อผ่านสนามไฟฟ้าเข้าไปในสารนี้จะทำให้เกิดการนำไฟฟ้าขึ้น จากทั้งอิเล็กตรอนในแถบการนำและโฮลในแถบเวเลนซ์ จึงเป็นที่แน่ชัดว่าความกว้างของช่องว่างแถบพลังงานมีความสำคัญมากในการเข้าใจถึงสมบัติของสารกึ่งตัวนำ

สารกึ่งตัวนำดังกล่าวนี้ มีอยู่เป็นจำนวนมากทั้งนี้เป็นธาตุเดี่ยว และเป็นสารประกอบแบบผลึก (crystal) พหุผลึก (polycrystal) หรือ อสัณฐาน (amorphous) ทั้งที่พบได้ในธรรมชาติและที่ผลึกขึ้น

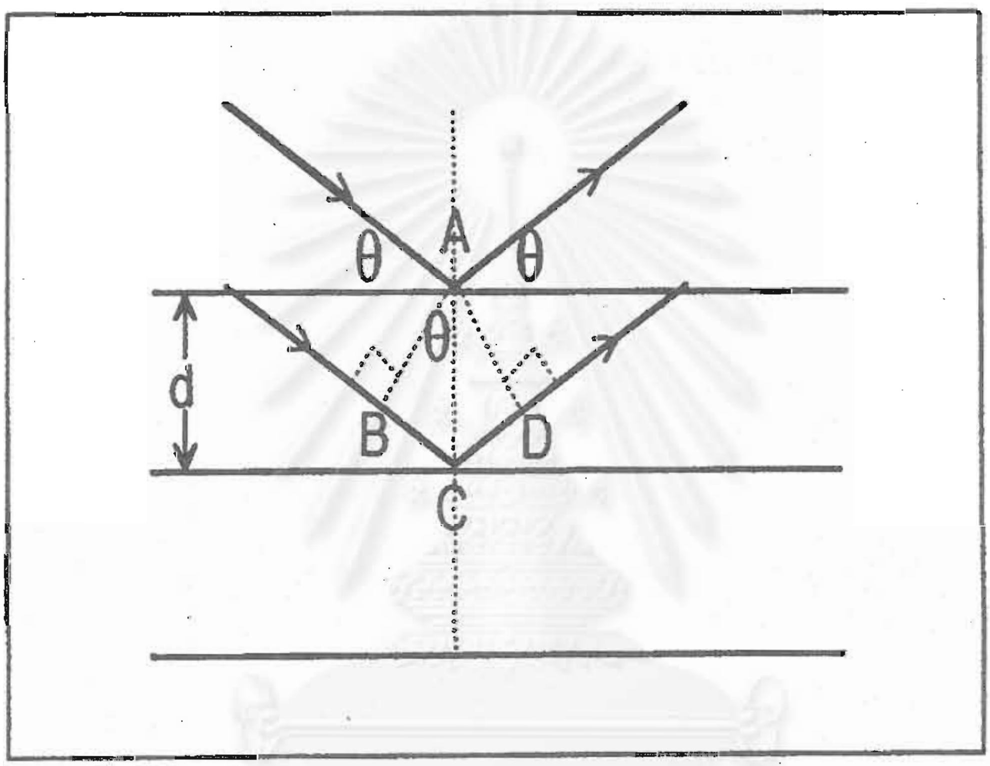
2.2 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เนื่องจากระนาบผลึก [10]

รังสีเอกซ์จัดเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่สามารถทะลุผ่านตัวกลางต่าง ๆ ได้ดี โดยช่วงความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่เหมาะสมสำหรับหาค่าคงที่ โครงผลึกควรจะมีค่าอยู่ระหว่าง 0.5 – 3 อังสตรอม เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผลึกจะเกิดการเลี้ยวเบน เพราะอิเล็กตรอนของอะตอมในผลึกสั่นเนื่องจากสนามแม่เหล็กไฟฟ้า แล้วให้พลังงานออกมาในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความถี่เดียวกันกับรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบ โดยเปรียบเสมือนอิเล็กตรอนในอะตอมจะทำหน้า

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ที่เป็นต้นกำเนิดรังสีเอกซ์ความถี่เดียวกับรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้ามาในอะตอม ขบวนการนี้เปรียบเสมือนว่ารังสีเอกซ์ตกกระทบลงบนระนาบแล้วสะท้อนนั้นเอง

เมื่อให้รังสีเอกซ์ตกกระทบลงบนระนาบของโครงสร้างผลึกที่จุด A และ C ทำมุม θ และสะท้อนออกมาเป็นมุม θ ซึ่งระยะห่างระหว่างระนาบเป็น d เรียกมุม θ ว่ามุมของแบรกก์ (Bragg angle) ตามแผนภาพ 2.1



รูปที่ 2.1 แผนภาพแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากระนาบในผลึกตามเงื่อนไขของแบรกก์

หน้าคลื่นของรังสีเอกซ์ที่สะท้อน จากระนาบต่างกันจะทำให้เกิดความแตกต่างของระยะทางเดินของคลื่นเท่ากับ BC + CD หรือเท่ากับ 2d sinθ และในกรณีที่เกิดการเสริมกันของคลื่น 2d sinθ จะมีค่าเป็นจำนวนเต็ม n เท่าของยาวคลื่น λ

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

เมื่อ n = 1,2...

d_{hkl} เป็นระยะห่างของระนาบที่ hkl

2.2.1 ความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างของระนาบกับค่าคงที่แลตทิซ [10,11]

ในทางผลึกศาสตร์ (crystallography) ผลึกประกอบด้วยชุดระนาบต่างๆ (various set of planes) โดยเขียนสัญลักษณ์แทนระนาบแต่ละชุดได้ดังนี้ระนาบ (hkl) เมื่อ h,k และ l คือดัชนีมิลเลอร์ (Miller indicies) ระยะห่างระหว่างระนาบในชุดเดียวกัน คือ d_{hkl} ขึ้นอยู่กับดัชนีมิลเลอร์ และค่าคงที่โครงผลึก (a,b,c,α,β,γ,)

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

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

จาก 2.1 และ 2.2 พิจารณา 1st order จะได้

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

ส่วนผลึกที่มีโครงสร้างแบบชาลโคไพไรท์ จัดอยู่ในระบบเตตระโกนนอล (tetragonal system : a = b ≠ c , $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) ซึ่งจะได้

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

จาก 2.1 เมื่อให้ n = 1 แล้วแทนใน 2.4 จะได้

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

2.2.2 ความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นสะท้อนของระนาบต่าง ๆ ในโครงผลึก [10,11]

เนื่องจากระนาบต่าง ๆ ในโครงผลึกจะเป็นข้อมูลที่แสดงถึงชนิดของโครงสร้างผลึก และรายละเอียดในหน่วยเซลล์ ตำแหน่งและชนิดของอะตอมต่าง ๆ ที่อยู่ในหน่วยเซลล์ จะมีอิทธิพลต่อความเข้มสัมพันธ์ของเส้นการสะท้อน และทิศทางการสะท้อนของรังสีเอกซ์ ความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นการสะท้อนจะเป็นไปตามความสัมพันธ์ดังนี้

$$I \alpha \left|F\right|^2 pL \qquad (2.6)$$

โดยแฟคเตอร์พหุคูณ (p) คือ จำนวนของระนาบที่ต่างกันแต่เกิดการสะท้อนที่มุมแบรกก์ (θ) เดียวกัน ค่าแฟคเตอร์ พหุคูณนี้ขึ้นอยู่กับความสมมาตรของผลึก (crystal symmetry) และดัชนีมิลเลอร์ของระนาบสะท้อน (Miller indicies of reflecting plane) ส่วนแฟคเตอร์ลอเรนต์ – โพลาไรเซชัน (L) มีค่าขึ้นอยู่กับมุมของแบรกก์ (θ) ดังสมการ

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

และแฟคเตอร์โครงสร้างผลึก (F) คือคลื่นลัพธ์ของรังสีเอกซ์ที่สะท้อนหรือการกระเจิงออกมาจากอะตอมทั้งหมดของหน่วยเซลล์ทั้งหมดของผลึก ดังนั้นแฟคเตอร์โครงสร้างผลึกจึงขึ้นอยู่กับชนิดของผลึก ตลอดจนตำแหน่งของอะตอมต่าง ๆ ภายในหน่วยเซลล์นั้น ๆ ด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าจะขึ้นอยู่กับสมบัติการกระเจิงของอะตอมที่เรียกว่า แฟคเตอร์การกระเจิงของอะตอม (atomic scattering factor ; f) อีกด้วย

$$F = \sum_{n}^{N} f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lZ_n)}$$

โดย f_n คือแฟคเตอร์การกระเจิงของอะตอมตัวที่ n

(x_n , y_n และ z_n) คือตำแหน่งของอะตอมตัวที่ n

N คือจำนวนอะตอมทั้งหมดในหน่วยเซลล์

ซึ่งจะได้ตารางค่า h , k และ l (Miller indicies) ที่ทำให้ค่าแฟคเตอร์โครงสร้างผลึก (F) ไม่เป็นศูนย์ สำหรับโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ แบบชาลโคไพไรท์ และ OVC [10,12] ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ตารางแสดงความสัมพันธ์ของระนาบในโครงผลึกแบบซิงค์เบลนด์ ชาลโคไพไรท์ และ OVC [10,12]

hkl		
Zinc blende	Chalcopyrite	O V C
111	112	002
200	200	100
	004	101
220	220	102
	204	110
311	312	112
	116	103
222	224	104
400	400	202
	008	210
331	332	211
	316	214
420	420	212
	404	213
	208	204
422	424	220
	228	214
511	512	222
333	336	300
	1110	301
440	440	302
	408	310
531	532	312
	516	215
	3110	303
600	600	107
	0012	314
620	620	322
	604	305
	2012	323
533	536	400
	3310	324
	101	402
	103	410
	105	411
	130	306
	202	332
	211	325
	213	413
	301	414
	323	422
	325	424
	402	431
	413	336

2.2.3 การคำนวณค่าคงที่แลตทิซ

การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยความยาวลื่นของรังสีเอกซ์ที่ใช้เป็นรังสี $Cu - k_\alpha$ มีค่าอยู่ระหว่าง 0.5 - 3 อังสตรอม ซึ่งความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนออกมาจากระนาบต่าง ๆ ของโครงผลึกจะถูกบันทึกลงเป็นกราฟแปรกับค่ามุมสะท้อน 2θ

ในกรณีที่โครงสร้างผลึกเป็นแบบชาลโคไพไรท์จาก 2.5 จะได้

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

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 ของความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนออกมาจากระนาบต่าง ๆ เขียนในรูปเมตริกซ์ (Matrix) จะได้ดังนี้

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

ซึ่งจะได้เมตริกซ์ข้างบนนั้นอยู่ในรูป

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

ดังนั้น $X^TXZ = X^TQ$ จะได้

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

เมตริกซ์ข้างบนอย่างง่ายจะเป็น

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

จะได้

$$A = \frac{gm - fn}{dg - ef} \tag{2.11}$$

$$C = \frac{dn - em}{dg - ef} \tag{2.12}$$

เพราะฉะนั้นจะได้

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

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

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

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

เราสามารถเขียนความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าดัชนีมิลเลอร์ ค่าคงที่แลตทิซ $(a,b,c,\alpha,\beta,\gamma)$ และระยะห่างระหว่างระนาบสำหรับซิงค์ออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบ Wurtzite structure โครงผลึกประกอบด้วย 2 hexagonal closed – pack ซ้อนกัน ชุดแรกจะจับกันโดย cation (Zn) และชุดที่สองจะจับกันโดย anion (O) ซึ่งมี $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 120^0$, $\gamma = 90^0$ ได้ดังนี้ [20]

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \qquad (2.17)$$

จากสมการที่ 2.1 เมื่อ $n = 1$ แทนในสมการที่ 2.17 จะได้ความสัมพันธ์ที่ใช้หาค่าคงที่ผลึก (a,c)

$$\frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \qquad (2.18)$$

จากสมการที่ 2.18 สามารถใช้วิธีกำลังสองน้อยที่สุด (least square method) คำนวณหาค่าคงที่ผลึก (a,c) โดยอาศัยค่ามุมแบรกก์ (θ) ที่ระนาบ (hkl) ต่าง ๆ ที่ปรากฏเขียนได้ดังสมการ

$$\frac{1}{a^2} = \frac{\sum_i (l_i^2)^2 \sum_i \frac{4}{3}(h_i^2 + h_i k_i + k_i^2) D_i - \sum_i \frac{4}{3}(h_i^2 + h_i k_i + k_1^2) l_i^2 \sum_i l_i^2 D_i}{\sum_i \left(\frac{4}{3}(h_i^2 + h_i k_i + k_i^2) \right)^2 \sum_i (l_i^2)^2 - \left(\sum_i \frac{4}{3}(h_i^2 + h_i k_i + k_i^2) l_i^2 \right)^2} \qquad (2.19)$$

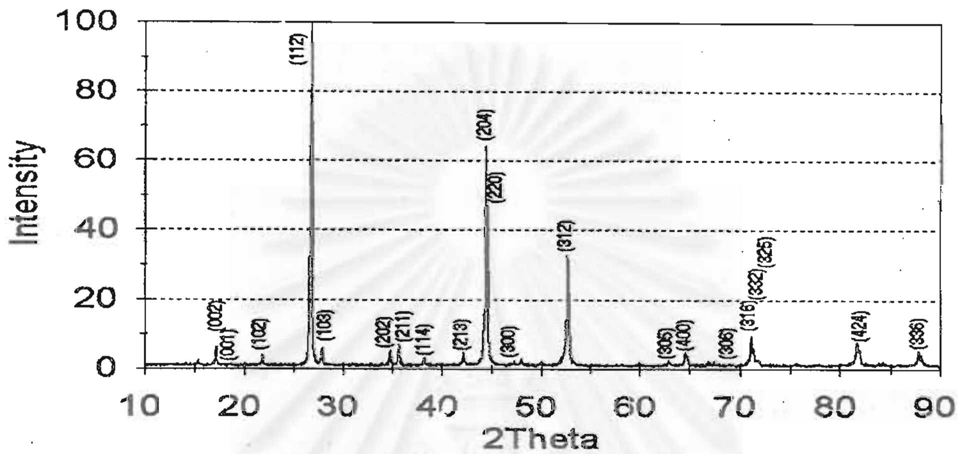
$$\frac{1}{c^2} = \frac{\sum_i \left(\frac{4}{3}(h_i^2 + h_1 k_1 + k_i^2) \right)^2 \sum_i (l_i^2) D_i - \sum_i \frac{4}{3}(h_i^2 + h_i k_i + k_i^2) l_i^2 \sum_i \frac{4}{3}(h_i^2 + h_i k_i + k_i^2) D_i}{\sum_i \left(\frac{4}{3}(h_i^2 + h_i k_i + k_i^2) \right)^2 \sum_i (l_i^2)^2 - \left(\sum_i \frac{4}{3}(h_i^2 + h_i k_i + k_i^2) l_i^2 \right)^2}$$

(2.20)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เมื่อ $D_i = \dfrac{4\sin^2\theta_i}{\lambda^2}$

ตัวอย่างแพทเทิร์นการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction pattern) ของผลึก CIS 3/6



รูปที่ 2.2 แผนภาพแสดงแพทเทิร์นการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ CIS 3/6

2.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด(scanning electron microscope) และ energy dispersive spectrometer (EDS)

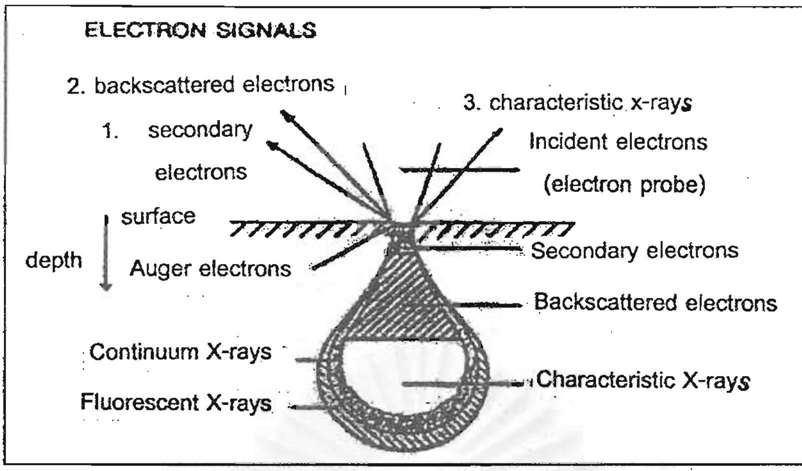
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (scanning electron microscope - SEM) เป็นเครื่องมือวิทยาศาสตร์ที่ช่วยในการมองเห็น ใช้ส่องดูวัตถุที่มีขนาดเล็กขยายให้เห็นลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของตัวอย่างให้ภาพลักษณะสามมิติ (stereographic image) โดยทั่วไปกล้องจุลทรรศน์ธรรมดา (optical microscope) มีความสามารถในการแจกแจงรายละเอียด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

โครงสร้างพื้นฐานและองค์ประกอบที่ทำให้เกิดการมองเห็นของ SEM จะคล้ายกับกล้องจุลทรรศนธรรมดาแบบสเตอริโอ (stereo microscope) แต่กลไกการทำงานจะแตกต่างกัน แหล่งกำเนิดแสงในการเกิดภาพของกล้องสเตอริโอ จะเป็นแสงจากธรรมชาติหรือหลอดไฟ

เมื่อส่องกระทบตัวอย่าง และสะท้อนเข้าสู่เลนส์ที่เป็นแก้วหรือกระจก ผ่านตัวกลางอากาศ โดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) และเลนส์ใกล้เตา (eyepiece lens) จะทำหน้าที่ขยายภาพ การปรับเปลี่ยนกำลังขยายและความคมชัดของภาพควบคุมด้วยระบบกล และเรตินาของตาเราเป็นฉากรับภาพ ส่วนในกล้อง SEM จะมีแหล่งกำเนิดแสงเป็นอิเล็กตรอน (electron gun) ที่ถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าในสภาพสุญญากาศ เพื่อให้อิเล็กตรอนมีพลังงานสูงและมีพฤติกรรมคล้ายคลื่นแสง สามารถบังคับให้คลื่นอิเล็กตรอนมีขนาดความยาวคลื่นที่สั้นมาก ๆ ได้ เช่น ถ้าใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าเร่งอิเล็กตรอน 20 kv จะได้ลำแสงอิเล็กตรอนที่มีความยาวคลื่นประมาณ 0.08 $\mathring{A}$ เป็นต้น เลนส์รวมแสง (condenser lens) และเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) เป็นระบบเลนส์สนามแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) ซึ่งควบคุมโดยระบบไฟฟ้า จะทำหน้าที่ในการบีบลำแสงอิเล็กตรอนให้เป็นรูปกรวย (electronprobe) ที่เล็กที่สุดเท่าที่จะทำได้ ให้โฟกัสลงบนตัวอย่าง จากนั้นลำแสงรูปกรวยจะถูกบังคับด้วยสนามแม่เหล็กไฟฟ้า ที่ชุดควบคุมการสแกน (scanning coil) ให้เคลื่อนที่ไปบนผิวตัวอย่างในระนาบ x – y เป็นพื้นที่สี่เหลี่ยมผืนผ้าคล้ายระบบสแกนของโทรทัศน์ ในขณะเดียวกันสัญญาอิเล็กตรอนทุติยภูมิที่เกิดขึ้นเมื่อลำแสงรูปกรวยเคลื่อนที่ไปบนผิวตัวอย่างจะถูกรวบรวมโดยอุปกรณ์วัดสัญญาณ(Collector& scintillator) ซึ่งจะทำหน้าที่เปลี่ยนสัญญาณอิเล็กตรอนให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าแล้วผ่านท่อนำแสง (light pipe) ไปยังเครื่องขยายแสง (photo – multiplier tube) ถูกส่งต่อไปยังหลอดภาพปรากฏเป็นสัญญาณภาพขึ้นบนจอรับภาพ (cathode ray tube)

ภาพไมโครกราฟที่ปรากฏบนจอภาพ ของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนั้นเกิดจากกระบวนการควบคุมการสแกนลำอิเล็กตรอนที่มีขนาดปลายลำเล็กมาก ให้เคลื่อนที่บนระนาบ x – y ของพื้นผิวตัวอย่าง อันตรกิริยา (interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนจากลำอิเล็กตรอนกับอะตอมธาตุในชิ้นตัวอย่างจะทำให้เกิดสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signals) ขึ้น ตามสมบัติของธาตุองค์ประกอบในชิ้นตัวอย่างนั้น สัญญาณอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเปลี่ยนให้เป็นสัญญาณภาพด้วยอุปกรณ์วัดที่เหมาะสม และส่งผ่านสัญญาณให้ระบบแสดงภาพบนจอแคโทเรย์

เมื่อลำอิเล็กตรอน (electron probe) พลังงานสูงซึ่งเปรียบเสมือนแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนปฐมภูมิตกกระทบผิวของชิ้นตัวอย่าง อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะทำอันตรกิริยากับอะตอมธาติองค์ประกอบของชิ้นตัวอย่าง ผลจากการถ่ายโอนพลังงานที่ชั้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่าง ๆ จะทำให้เกิดจากการปลดปล่อยอนุภาครวมทั้งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ตามสมบัติทางกายภาพเฉพาะธาตุองค์ประกอบนั้น ๆ อนุภาคและคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปลดปล่อยออกมาจากผลของอันตรกิริยานี้เรียกรวมกันว่า สัญญาณอิเล็กตรอน ดังแสดงในรูป 2.3

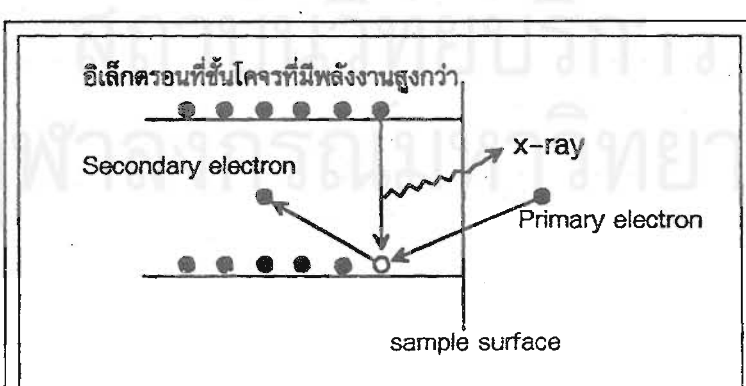


รูปที่ 2.3 แผนภาพแสดงสัญญาณอิเล็กตรอนที่เกิดอันตรกิริยาบนผิวชิ้นตัวอย่าง [13]

อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) เป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่เกิดจากผลการถ่ายโอน พลังงานจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิ และหลุดจากแรงยึดเหนี่ยวของอะตอม มีพลังงานต่ำเพียง 3 –5 อิเล็กตรอนโวลต์ อันตรายกิริยานี้จะเกิดได้ดีกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนที่ผิวต่ำ ภาพที่เกิดจากสัญญาณอิเล็กตรอนกลุ่มนี้เรียกว่า ภาพอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron image)

อิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (backscattered electron) เป็นกลุ่มอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นตัวอย่างไปเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออกมาจึงมีพลังงานสูงใกล้เคียงกับพลังงานของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ เกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง ภาพที่เกิดจากสัญญาณอิเล็กตรอนกลุ่มนี้เรียกว่า backscattered electron imaged

รังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะธาตุ (characteristic X-ray)

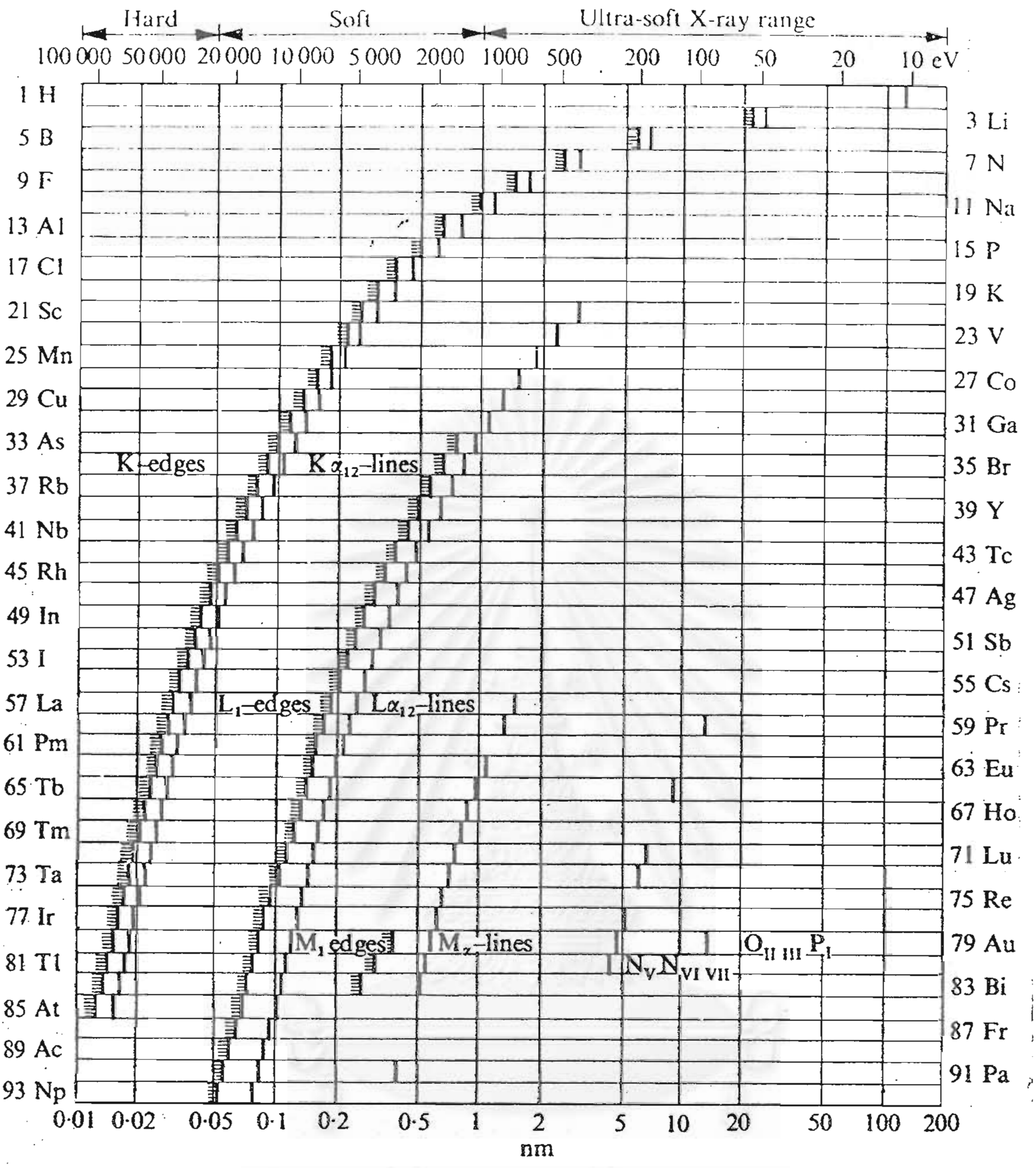


รูปที่ 2.4 แผนภาพแสดงการเกิดรังสีเอกซ์เรืองแสง

เมื่อคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นเฉพาะอะตอมของธาตุที่ถูกกระตุ้น (excited atom) เกิดจากการที่อิเล็กตรอนในชั้นโคจร K , L หรือ M ของอะตอมได้รับการถ่ายโอนพลังงานจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิ และอิเล็กตรอนของชั้นโคจรหลุดออกมาอะตอมนั้นจะรักษาสมดุลของโครงสร้างด้วยการบรรจุอิเล็กตรอนจากชั้นโคจรถัดออกไปเข้ามาแทนที่เต่เนื่องจากอิเล็กตรอนในชั้นโคจรถัดออกไปมีพลังงานสูงกว่าชั้นโคจรที่ถูกกระตุ้นให้อิเล็กตรอนหลุดออกไป ดังนั้นก่อนที่อิเล็กตรอนชั้นโคจรถัดไปจะเข้ามาแทนที่จะต้องลดระดับพลังงานมาด้วยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าออกมาให้เหลือพลังงานเท่ากับโคจรที่จะแทนที่ คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้จึงมีความยาวคลื่อนเฉพาะระดับพลังงานของอะตอมธาตุนั้นๆ คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้ก็คือรังสีเอกซ์ที่ตัวอย่างปล่อยออกมานั้นเอง ภาพจากสัญญาณอิเล็กตรอนกลุ่มนี้จะเป็นภาพ x-ray image นอกจากด้านภาพแล้วสัญญาณกลุ่มนี้ยังใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณของธาตุที่เป็นส่วนประกอบของตัวอย่าง

การวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณของธาตุที่เป็นส่วนประกอบ (quantitative analysis) การตรวจวัด สมบัติการแผ่รังสี X-ray โดยวัตถุเมื่อถูกกระตุ้นด้วย อิเล็กตรอน , รังสีเอกซ์ หรือประจุอนุภาคเป็นพื้นฐานเบื้องต้นของเทคนิคการวิเคราะห์ spectrochemical ทั้งหลาย ลักษณะสำคัญของการวิเคราะห์ คือ ตำแหน่งการกระตุ้นเป็นจุดเล็กๆ บนพื้นผิวชิ้นงาน รังสีเอกซ์ ที่ถูกกระตุ้นในชิ้นงานส่วนประกอบของสารที่อยู่ในชิ้นงานสามารถคำนวณได้ โดยการเปรียบเทียบค่าความเข้มของ เส้นลักษณะเฉพาะ (characteristic line) K , L , M หรือ N ของตัวอย่าง กับค่ามาตรฐาน และค่ามาตรฐานนี้โดยทั่วไปได้จากธาตุบริสุทธิ์ ซึ่งการทดลองจะกระทำภายใต้สภาวะที่เหมือนกัน ค่าเส้นลักษณะเฉพาะ K ,L, M และ N ของค่ามาตรฐานจะเป็นไปตามกราฟข้างล่าง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.5 แผนภาพแสดงเส้นหลัก K, L, M และ N ของธาตุต่างๆ [14]

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ข้อมูลสำหรับการวิเคราะห์สารตัวอย่างเพื่อหาปริมาณของธาตุที่เป็นส่วนประกอบ มักจะอยู่ในรูปของอัตราส่วนความเข้ม k (intensity ratio) ซึ่งเท่า peak count rate เหนือ background ของเส้นลักษณะเฉพาะของสาร A จากตัวอย่าง หารด้วย ค่ามาตรฐานของสาร A ที่เป็นตัวอย่างทั้งหมดที่คำนวณได้จากการทดลองภายใต้สภาวะที่เหมือนกัน

$$K = \frac{I_a^A}{I_A^A} \qquad (2.21)$$

โดยค่าอัตราส่วนความเข้ม k คลาดเคลื่อนได้จากสาเหตุดังต่อไปนี้

1) กระแส probe มีค่าขึ้น ๆ ลง ๆ
2) ตำแหน่ง probe เปลี่ยนไป
3) ผิวชิ้นงานขรุขระ
4) ค่ามาตรฐานไม่เหมือนกัน หรือไม่เหมาะสม
5) เกิดการรบกวนของ lines
6) ความยาวคลื่นเปลี่ยนเมื่อ chemical เปลี่ยน
7) ผลจาก fluorescent
8) ชิ้นงานสกปรก
9) องค์ประกอบเปลี่ยนไป
10) ค่าของความสัมพันธ์ความเข้มไม่เป็นเส้นตรอง

อุปกรณ์ที่นิยมใช้ติดเข้ากับ SEM เพื่อใช้วัดรังสีเอกซ์เรียกว่า energy dispersive spectrometer (EDS) ประกอบด้วย หัววัดรังสีกึ่งตัวนำที่เป็นผลึก Si(Li) ซึ่งจะทำงานภายใต้อุณภูมิเย็นจัด โดยที่แท่งทองแดงเป็นตัวนำความเย็นจากถังเก็บไนโตรเจนเหลวไปยังหัววัดรังสีผลึก Si(Li) จะทำหน้าที่เปลี่ยนพลังงานรังสีเอกซ์ให้เป็นสัญญาณไฟฟ้า เข้าสู่เครื่องวัดที่เรียกว่า multichannel analyzer ซึ่งจะเก็บสัญญาณไฟฟ้าไว้ในหน่วยความจำสเปกตรัมและผลการวิเคราะห์จะแสดงออกบนจอคอมพิวเตอร์หรือจะพิมพ์ออกทางเครื่องพิมพ์ EDS สามารถวิเคราะห์ได้ตั้งแต่ ธาตุโซเดียม (11Na) จนถึง ธาตุยูเรเนียม (92U)

EDS เป็นวิธีการที่ใช้วิเคราะห์หาปริมาณของธาตุที่อยู่ในตัวอย่าง ซึ่งเป็นการวิเคราะห์เชิงปริมาณ โดยนำข้อมูลโฟตอนรังสีเอกซ์ของตัวอย่างซึ่งถูกวัดโดยหัววัด ในหน่วยของจำนวนนับต่อวินาที (Count per second) ที่ระดับพลังงานต่างๆ ซึ่งข้อมูลที่วัดได้จะอยู่ในรูปของยอด (Peak) ต้องทำการคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟของยอดที่เราสนใจ โดยที่แต่ละยอดที่ทำการคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟนั้นก็คือปริมาณของธาตุที่อยู่ในตัวอย่างนั่นเอง ในการวัดเราทำการปลูกผลึก CIS ที่มีสัดส่วนสม่ำเสมอเพื่อใช้เป็นสารมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์เปรียบเทียบหาสัดส่วนของ $CuIn_3Se_5$ ผลึกที่เตรียมขึ้นมาได้เป็น $CuInSe_2$ มีอัตราส่วนเปอร์เซ็นต์อะตอม เป็น Cu : In : Se เท่ากับ 24.4 : 23.7 : 51.9

จากนั้นนำผลึกที่เตรียมขึ้นมาได้ไปวัดโฟตอนรังสีเอกซ์และทำการคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟของยอดต่างๆ ที่เราสนใจ คือ Cu-K Line, In-L line และ Se-K line ซึ่งเป็นแบบมาตรฐานสากล ใช้พื้นที่ใต้กราฟของยอดที่คำนวณได้นี้เทียบอัตราส่วนเปอร์เซ็นต์อะตอมของ Cu, In และ Se ภายใต้เงื่อนไขเดียวกัน เพื่อคำนวณหาปริมาณของ Cu, In และ Se ในตัวอย่าง $Cu\,In_3\,Se_5$

2.4 สมบัติเชิงไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ

2.4.1 สารกึ่งตัวนำชนิดอินทรินสิก

สารกึ่งตัวนำชนิดนี้จะเริ่มนำไฟฟ้าได้เมื่ออิเล็กตรอนถูกกระตุ้นด้วยพลังงานความร้อนและกระโดดขึ้นไปอยู่ที่แถบนำ และทิ้งตำแหน่งว่างหรือโฮลไว้ในจำนวนเท่ากันที่แถบวาเลนซ์ ถ้ากำหนดให้ $N_C(E)dE$ เป็นจำนวนสถานะในแถบนำต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร ที่มีพลังงานอยู่ระหว่าง E ถึง E + dE ดังนั้นความหนาแน่นของอิเล็กตรอนอิสระในแถบนำ ที่มีค่าพลังงานอยู่ระหว่าง E และ E+dE ที่อุณหภูมิใดๆ คือ

$$dn = N_c(E)f(E)dE \tag{2.22}$$

โดยที่ $N_C(E)$ คือ ความหนาแน่นของสถานะในหนึ่งหน่วยปริมาตร โดยรวม spin ด้วย และ f(E) คือ ฟังชั่นเฟอร์มิ-ไดแรก ซึ่งแสดงความน่าจะเป็นของการเข้าครอบครองสถานะที่มีพลังงาน E

$$N_c(E) = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{8\pi^2 m_c^*}{h^2}\right)^{3/2}(E-E_c)^{1/2} \tag{2.23}$$

เมื่อ m^*_C คือ มวลยังผล (effective mass) ของอิเล็กตรอนในแถบนำ

h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck constant)

E_C คือ สถานะพลังงานที่ขอบล่างสุดของแถบนำ

ดังนั้นความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในแถบนำทั้งหมดจะได้เท่ากับ

$$n = \int_{E_c}^{E_t} dn$$

$$n = \int_{E_c}^{E_t} N_c(E)f(E)dE \tag{2.24}$$

เมื่อ E_t คือ สถานะพลังงานที่ขอบบนสุดของแถบนำ

เนื่องจากฟังก์ชั่น f(E) ที่บริเวณยอดของแถบนำมีค่าน้อยมากหรือเมื่อ E มีค่ามากๆ ค่าของ f(E) จะมีค่าเข้าใกล้ศูนย์ ดังนั้น จึงสามารถขยายขอบบนของการอินทิเกรตได้เป็น ∞ จะได้

$$n = \int_{E_c}^{\infty} N_c(E) f(E) dE \tag{2.25}$$

แทนค่า 2.22 และ 2.23 ใน 2.25 จะได้

$$n_i = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{8\pi^2 m_c^*}{h^2}\right)^{3/2} \int_{E_c}^{\infty} \frac{(E-E_c)^{1/2}}{\exp\left[(E-E_{F_i})IkT\right]+1} \tag{2.26}$$

ถ้าพิจารณาระดับพลังงานที่สูงกว่าพลังงานความร้อนมากๆ $\frac{E-E_{F_i}}{kT} >> 1$ แล้ว

$$n_i = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_{F_i}}{kT}\right) \tag{2.27}$$

เมื่อ $N_c = 2\left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2}\right)^{3/2}$ เรียกว่า effective density of states ของอิเล็กตรอน

ในทำนองเดียวกัน เราสามารถหาความหนาแน่นของโฮลในแถบวาเลนซ์ได้ดังนี้

$$\rho_i = N_V \exp\left(-\frac{E_{F_i} - E_V}{kT}\right) \tag{2.28}$$

เมื่อ $N_V = 2\left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2}\right)^{3/2}$ เรียกว่า effective density of states ของโฮล

E_V คือ สถานะพลังงานที่ขอบบนสุดของแถบวาเลนซ์

m_h^* คือ มวลยังผลของโฮลในแถบวาเลนซ์

เนื่องจากสารกึ่งตัวนำอินทรินสิกจะมีจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับจำนวนของโฮลดังนั้น

$$n_i^2 = n_i\rho_i = N_cN_V\exp\left(-\frac{E_c - E_V}{kT}\right)$$

$$n_i^2 = n_i\rho_i = N_cN_V\exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \qquad (2.29)$$

$$n_i = \rho_i = (N_CN_V)^{1/2}\exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \qquad (2.30)$$

เมื่อแทนค่า N_C และ N_V ลงในสมการ 2.30 ได้

$$n_i = \rho_i = \frac{2}{h^3}(2\pi kT)^{3/2}\left(m_e^*m_h^*\right)^{3/4}\exp\left[-\frac{E_g}{2kT}\right] \qquad (2.31)$$

เมื่อ E_g คือ ขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน (E_C- E_V)

ระดับพลังงานเฟอร์มิสามารถคำนวณได้จากเงื่อนไขความเท่ากันของจำนวน อิเล็กตรอนในแถบนำ และ จำนวนโฮลในแถบวาเลนซ์ จะได้

$$E_{F_i} = \frac{1}{2}E_g + \frac{1}{2}kT\ln\left(\frac{N_V}{N_c}\right) \qquad (2.32)$$

หรือ

$$E_{F_i} = \frac{1}{2}E_g + \frac{3}{4}kT\ln\left(\frac{m_h^*}{m_e^*}\right) \qquad (2.33)$$

ถ้า E_C- E_F>> kT หรือ E_F- E_V >> kT จะทำให้ สมการ 2.27 และ 2.28 ถูกต้องเสมอไม่ว่าจะเป็นสารกึ่งตัวนำแบบใดก็ตาม และ ผลคูณของความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและของโฮลจะขึ้นกับเฉพาะค่าคงที่วัสดุ คือ m^*_e, m^*_h, E_g และ ขึ้นกับอุณหภูมิ T เท่านั้น

2.4.2 **สารกึ่งตัวนำชนิดเอกซ์ทรินสิก** (extrinsic semiconductor)

เมื่อมีการเติมสิ่งเจือปนลงไปในผลึกสมบูรณ์ของสารกึ่งตัวนำ อะตอมของสิ่งเจือปนเหล่านี้จะก่อให้เกิดระดับพลังงานของสิ่งเจือปน (impurity energy level) ขึ้นในช่องว่างแถบพลังงาน การเติมสิ่งเจือปนลงไปในสารกึ่งตัวนำทำให้เกิดสารกึ่งตัวนำสองชนิด ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของสิ่งเจือปน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ถ้าสิ่งเจือปนเป็นชนิดผู้รับ ผลึกที่มีสิ่งเจือปนชนิดนี้เรียกว่า สารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) แต่ถ้าเจือปนที่เติมลงไปเป็นชนิดผู้ให้เรียกว่า สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type)

หากสิ่งเจือปนที่ปรากฏในสารกึ่งตัวนำมีทั้งชนิดผู้ให้ และ ผู้รับ สารกึ่งตัวนำนี้จะมีชนิดการนำไฟฟ้า (conductivity type) แบบใดนั้นขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของพาหะข้างมาก ว่าเกิดจากสิ่งเจือปนชนิดใด สารเจือปนที่เติมลงไปจะทำให้ระดับพลังงานเฟอร์มี ของสารกึ่งตัวนำนั้น ปรับระดับเข้าสู่สภาวะสมดุลเชิงความร้อน ซึ่งในการคำนวณความหนาแน่นของพาหะอิสระทั้งอิเล็กตรอน และ โฮล จะหาได้ในทำนองเดียวกับสารกึ่งตัวนำชนิดอินทรินสิกตราบใดก็ตามที่ยังอยู่ในสภาวะ nondegenerate นั้นคือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในแถบนำจะเป็น

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right) \qquad (2.34)$$

เมื่อ $$N_c = 2\left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2}\right)^{3/2}$$

และความหนาแน่นของโฮลในแถบวาเลนซ์จะเป็น

$$\rho = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right) \qquad (2.35)$$

เมื่อ $$N_V = 2\left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2}\right)^{3/2}$$

ดังนั้นภายใต้สภาวะ nondegenerate เรายังคงมีความสัมพันธ์

$$n_i^2 = n\rho = N_c N_V \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \qquad (2.36)$$

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จากสมการ 2.36 จะเห็นว่าผลคูณของความหนาแน่นของพาหะอิสระทั้งสองชนิด มีค่าคงที่ที่อุณหภูมิใดอุณหภูมิหนึ่ง โดยไม่ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานเฟอร์มี ถ้าความหนาแน่นพาหะชนิดใดเพิ่มขึ้นพาหะอีกชนิดหนึ่งจะต้องลดลง ดังนั้นในสารกึ่งตัวนำที่เป็นจริง (real crystal) จึงมีพาหะข้างมาก (majority carriers) และ พาหะข้างน้อย (minority carriers)

จากเงื่อนไขความเป็นกลางทางไฟฟ้าของระบบ ประจุลบทั้งหมดที่เกิดจากอิเล็กตรอนและผู้รับที่ถูกไอออไนซ์ (ionized acceptors) ต้องเท่ากับประจุบวกทั้งหมดที่เกิดจากโฮล และผู้ให้ที่ถูกไอออไนซ์ (ionized conors) ดังสมการ

$$n + N_A^- = \rho + N_D^+ \qquad (2.37)$$

$$n + (N_A - n_a) = \rho + (N_D + n_d)$$

$$n + N_A + n_d = \rho + N_D + n_a \qquad (2.38)$$

เมื่อ N_D = ความหนาแน่นของผู้ให้

N_D^+ = ความหนาแน่นของผู้ให้ที่ถูกไอออไนซ์

N_d = ความหนาแน่นของผู้ให้ที่ไม่ถูกไอออไนซ์

N_A = ความหนาแน่นของผู้รับ

N_A^- = ความหนาแน่นของผู้รับที่ถูกไอออไนซ์

n_a = ความหนาแน่นของผู้รับที่ไม่ถูกไอออไนซ์

สำหรับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นที่อยู่ในสภาวะ nondegenerate ซึ่ง (E_c- $E_F \geq 3kT$) ที่มี N_D เป็นผู้ให้ และ N_A เป็นผู้รับที่ชดเชย เมื่อรวมสมการความเป็นกลางทางไฟฟ้า $n + n_d = N_D - N_A$ เข้ากับสมการความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในแถบการนำ $n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right)$ แล้วจะได้

$$n_d = \frac{N_D}{1 + \beta \exp\left(\frac{E_D - E_F}{kT}\right)} \qquad (2.39)$$

$$n_a = \frac{N_A}{1 + \beta \exp\left(\frac{E_F - E_A}{kT}\right)} \qquad (2.40)$$

โดยที่ β คือ แฟคเตอร์การเสื่อมสลายของระดับผู้ให้ (factor to take account of the degeneracy of the donor level) และจะเท่ากับ ½ สำหรับผู้ให้ที่ง่ายดาย

E_D คือ ระดับพลังงานของผู้ให้

E_A คือ ระดับพลังงานของผู้รับ

เราสามารถแยกพิจารณาลักษณะการแปรผันตามอุณหภูมิของพาหะได้เป็น 2 กรณีดังนี้

2.4.2.1 กรณีความหนาแน่นของสิ่งเจือปนมีน้อยหรืออุณหภูมิสูง

1. กรณี $N_D - N_A << N_c$ คือ E_F จะอยู่ระหว่าง E_D และ E_{fi} โดยอยู่ค่อนไปทาง E_{fi} ดังนั้น n_d จะน้อยกว่า N_D มากจนตัด n_d ออกได้ และความหนาแน่นของผู้รับจะถูกไอออไนซ์จนหมด [15] ด้วยพลังงานเนื่องจากความร้อน พาหะอิสระเกิดจากสองส่วน คือ มาจากสารอินทรินสิก และมาจากอะตอมของสิ่งเจือปนทั้งหมด จากเงื่อนไขความเป็นกลางทางไฟฟ้า จะได้

$$n + N_A = p + N_D \qquad (2.41)$$

จากสมการ 2.36 จะได้

$$n_n = \frac{1}{2}\left[N_D - N_A + \sqrt{(N_D - N_A)^2 + 4n_i^2}\right] \qquad (2.42)$$

$$p_n = \frac{n_i^2}{n_n} \qquad (2.43)$$

โดยที่ n_n คือ พาหะข้างมากของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น

p_n คือ พาหะข้างน้อยของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น

2.กรณี $N_A - N_D << N_C$ คือ E_F อยู่ระหว่าง E_A และ E_{Fi} โดยอยู่ค่อนไปทาง E_{Fi} ซึ่งสามารถทำได้ทำนองเดียวกันกับ กรณี 1 จะได้ว่า

$$p_p = \frac{1}{2}\left[N_A - N_D + \sqrt{(N_A - N_D)^2 + 4n_i^2}\right] \qquad (2.44)$$

$$n_p = \frac{n_i^2}{P_p} \qquad (2.45)$$

โดยที่ P_p คือ พาหะข้างมากของสารกึ่งตัวนำชนิดพี

n_p คือ พาหะข้างน้อยของสารกึ่งตัวนำชนิดพี

ในช่วงอุณหภูมิสูงมากจนกระทั่งความหนาแน่นพาหะส่วนใหญ่มาจากสารอินทรินสิก มากกว่าอะตอมสิ่งเจือปนมากๆ ($|N_D - N_A| << n_i$) ช่วงนี้จะมีการเพิ่มขึ้นของพาหะอิสระแปร ตามการเพิ่มของอุณหภูมิอย่างรวดเร็วแบบ เอกซ์โปเนนเชียล เรียกช่วงนี้ว่าเป็นช่วง อินทรินสิก (intrinsic region) แล้วสมการ 2.42 และ 2.44 จะกลายเป็น

$$n_n \approx n_i + \frac{1}{2}(N_D - N_A) \tag{2.46}$$

$$p_p \approx n_i + \frac{1}{2}(N_A - N_D) \tag{2.47}$$

ในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำว่าช่วงอินทรินสิก พาหะที่มาจากอินทรินสิกจะมีน้อยกว่าพาหะที่มาจากอะตอมของสิ่งเจือปนมากๆ ($N_D - N_A >> n_i$) พาหะข้างมากในช่วงนี้จะมีค่าคงที่ เรียกช่วงนี้ว่า ช่วงเอกซ์ทรินสิก (extrinsic region) หรือ ช่วงอิ่มตัว (saturation region) สมการ 2.42 และ 2.44 จะกลายเป็น

$$n_n \approx N_D - N_A \tag{2.48}$$

$$P_p \approx N_A - N_D \tag{2.49}$$

2.4.2.2 กรณีความหนาแน่นของสิ่งเจือปนมีมากหรืออุณหภูมิต่ำ

1. กรณี $N_D > N_A$ พลังงานเนื่องจากความร้อนไม่สามารถจะไอออไนซ์ อะตอมสิ่งเจือปนได้หมด ดังนั้น n_d ในสมการ 2.38 จึงตัดทิ้งไม่ได้ แต่โฮลในแถบวาเลนซ์ และ na มีค่าน้อยมากจึงตัดทิ้งได้ ดังนั้นสมการ 2.38 จะกลายเป็น [15,16]

$$n + N_A + n_d = N_D \tag{2.50}$$

แทนค่า 2.39 ลงใน 2.50 และให้ $\beta = ½$ จะได้

$$n = N_D - N_A - \frac{N_D}{1 + \frac{1}{2}\exp\left(\frac{E_D - E_F}{kT}\right)}$$

$$n = N_D - N_A - \frac{2N_D}{2 + \exp\left(\frac{E_D - E_F}{kT}\right)}$$

$$2n + n\exp\left(\frac{E_D - E_F}{kT}\right) = N_D\exp\left(\frac{E_D - E_F}{kT}\right) - 2N_A - N_A\exp\left(\frac{E_D - E_F}{kT}\right)$$

ให้ $N_C' = \frac{1}{2}N_C\exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right)$ และ $E_d = E_C - E_D$

$$2n^2 + n(2N_A + 2N_C') - 2(N_D - N_A)N_C' = 0$$

$$n^2 + n(N_A + N_C') - (N_D - N_A)N_C' = 0 \qquad (2.51)$$

ดังนั้นเราจะได้

$$n = -\frac{N_A - N_C'}{2} + \frac{1}{2}\left[(N_A + N_C')^2 - 4\,(N_D - N_A)\,N_C'\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (2.52)$$

ที่อุณหภูมิต่ำๆ $E_d >> kT$ แล้ว N_C' จะมีค่าน้อยมากดังนั้นจากสมการ 2.52 เรากระจายเทอมที่สองด้านขวามือด้วยอนุกรมไบโนเมียล (binomial series) จะได้ [16]

$$\left[(N_A + N_C')^2 + 4(N_D - N_A)N_C'\right]^{\frac{1}{2}} = (N_A + N_C')\left[1 + \frac{4N_C'(N_D - N_A)}{N_A - N_C'}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$= (N_A + N_C')\left[1 + \frac{2N_C'(N_D - N_A)}{(N_A + N_C')^2}\cdots\right]$$

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

$$= (N_A + N_C') + \frac{2N_C'(N_D - N_A)}{N_A + N_C'} + \ldots \quad (2.53)$$

แทนสมการ 2.53 ลงใน 2.52 จะได้

$$n = \frac{N_C'(N_D - N_A)}{N_A + N_C'} \quad (2.54)$$

ถ้า $N_A >> N_C'$ สมการที่ 2.54 จะกลายเป็น

$$n = \frac{N_C'(N_D - N_A)}{N_A} = \frac{N_D - N_A}{2N_A} N_C \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \quad (2.55)$$

แต่ถ้า N_A มีค่าน้อยมากๆ นั่นคือ $N_D >> N_C' >> N_A$ จากสมการ 2.51 นำ N_D หารตลอดจะได้

$$\frac{n^2}{N_D} - N_C' = 0$$

$$n^2 = N_C' N_D = \frac{1}{2} N_D N_C \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right)$$

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} (N_D N_C)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_d}{2kT}\right) \quad (2.56)$$

ดังนั้นในช่วงอุณหภูมิต่ำๆ ความหนาแน่นของพาหะอิสระ จะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของสิ่งเจือปนชนิดผู้ให้ที่ถูกไอออไนซ์ ซึ่งจะเป็นไปตามสมการที่ 2.55 หรือ 2.56 ขึ้นอยู่กับเงื่อนไขของการชดเชย (compensation) [15] ช่วงนี้เรียกว่า ช่วงฟรีซเอาท์ (freeze-out region)

2. กรณี $N_A > N_D$ คิดทำนองเดียวกันกับ 1 สมการ 2.42 จะกลายเป็น

$$p + n_a = N_A - N_D \quad (2.57)$$

แทนสมการ 2.40 ลงใน 2.57 จะได้

$$p = \frac{N'_V(N_A - N_D)}{N_D + N'_V} \tag{2.58}$$

โดยที่ $N'_V = \frac{1}{2}N_V \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$

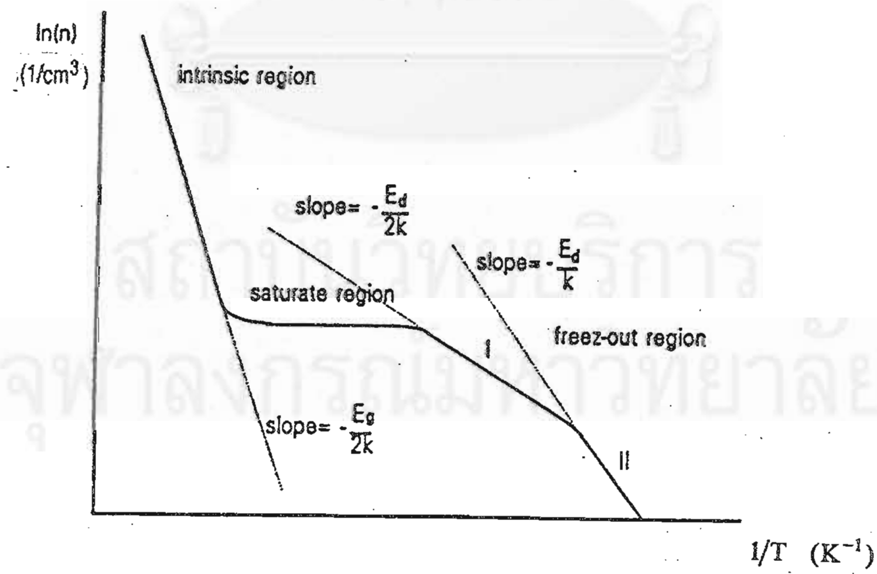
$$E_a = E_A - E_V$$

ถ้า $N_D >> N'_V$ สมการ 2.58 จะกลายเป็น

$$p = \frac{N_A - N_D}{2N_D} N_V \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \tag{2.59}$$

แต่ถ้า N_D มีค่าน้อยมากๆ คือ $N_A >> N'_V >> N_D$ จะได้ว่า

$$p = \frac{1}{\sqrt{2}}(N_A N_V)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_a}{2kT}\right) \tag{2.60}$$



รูปที่ 2.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของพาหะอิสระกับส่วนกลับของอุณหภูมิ

ในรูป 2.6 กราฟช่วงอุณหภูมิต่ำๆ พบว่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในแถบการนำจะน้อยกว่าความหนาแน่นของสิ่งเจือปนชนิดผู้ให้ เนื่องจากโอกาสที่อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นด้วยพลังงานความร้อนมีค่าน้อย และความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในแถบการนำจะเพิ่มตามอุณหภูมิ ช่วงนี้เรียกว่า ช่วงฟรีซเอาท์ (freeze-out region) สำหรับช่วงอุณหภูมิปานกลางความหนาแน่นของอิเล็กตรอนได้มาจากอะตอมของสิ่งเจือปนที่ถูกไอออไนซ์หมด ($n = N_D$) เรียกช่วงนี้ว่า ช่วงเอกซ์ทรินสิกหรือ saturation region และในช่วงอุณหภูมิสูงๆ อิเล็กตรอนส่วนใหญ่เป็นของสารกึ่งตัวนำชนิดอินทรินสิกโดย เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ เรียกช่วงนี้ว่า ช่วงอินทรินสิก

2.4.3 **สภาพเคลื่อนที่ได้** (mobility) [18,19]

โดยทั่วไปแล้วโครงสร้างผลึกจะมีความไม่สมบูรณ์ของโครงผลึกรูปแบบต่างๆ เช่นการไม่เป็นระเบียบของสนามพลังงานศักย์ในของแข็งซึ่งเกิดจากการสั่นของโครงสร้างผลึก (โฟนอน) และเจือปนที่แตกตัวเป็นไอออน การชนเข้ากับสิ่งเหล่านี้ย่อมทำให้ความเร็วของการเคลื่อนที่ของพาหนะถูกจำกัด ดังนั้นที่สภาวะคงตัว (steady state) ความเร็วเฉลี่ยของพาหะคือ

$$\langle v \rangle = q\varepsilon \frac{\langle \tau \rangle}{m^*} \qquad (2.61)$$

เมื่อ $\langle \tau \rangle$ คือเวลาอิสระเฉลี่ยที่ไม่มีการชน (relaxation time)

m^* คือมวลยังผลพาหะ (effective mass)

ε คือสนามไฟฟ้า

q คือประจุของพาหะ

$\langle v \rangle$ คือความเร็วเฉลี่ย

และจากนิยามของความหนาแน่นกระแส (current density , J)

$$J = nq \langle v \rangle$$

$$J = \frac{nq^2 \langle \tau \rangle}{m^*}\varepsilon \qquad (2.62)$$

จากกฎของโอห์ม (Ohm's law) สภาพนำไฟฟ้า (conductivity , σ) คือ อัตราส่วนของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ต่อ สนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไป และสภาพต้านทานไฟฟ้า (resistivity , ρ) คือส่วนกลับของสภาพนำไฟฟ้า จะได้

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m^*}{nq^2 < \tau >} \tag{2.63}$$

จากความเร็วเฉลี่ยจะแปรผันตรงกับสนามไฟฟ้าจะได้

$$< v > = \mu\varepsilon \tag{2.64}$$

เมื่อ μ คือสภาพเคลื่อนที่ได้ และพิจารณาสมการ 3.41 จะได้

$$\mu = \frac{q < \tau >}{m^*} \tag{2.65}$$

$$\mu = \frac{1}{nq\rho} \tag{2.66}$$

สภาพนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำที่มีทั้งอิเล็กตรอนและโฮลเป็นพาหะนำไฟฟ้าคือ[20]

$$\sigma = nq\mu_e + pq\mu_h \tag{2.67}$$

โดยที่ n คือความหนาแน่นของอิเล็กตรอน

p คือความหนาแน่นของโฮล

μ_e คือสภาพเคลื่อนที่ได้ของอิเล็กตรอน

μ_h คือสภาพเคลื่อนที่ได้ของโฮล

เมื่อ

$$\mu_e = \frac{q < \tau_e >}{m_e^*}$$

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

โดยที่ $<\tau_e>$ คือเวลาอิสระเฉลี่ยที่ไม่มีการชนของอิเล็กตรอน

m_e^* คือมวลยังผลของอิเล็กตรอน (effective mass)

และ $$\mu_h = \frac{q<\tau_h>}{m_h^*}$$

โดยที่ $<\tau_h>$ คือเวลาอิสระเฉลี่ยที่ไม่มีการชนของโฮล

m_h^* คือมวลยังผลของโฮล (effective mass)

เวลาอิสระเฉลี่ยที่ไม่มีการชนนี้เป็นฟังก์ชันของโมเมนตัม และถูกกำหนดจากการถูกกระเจิงของพาหะด้วยศูนย์กลางการกระเจิงชนิดต่างๆ ศูนย์กลางการกระเจิงที่สำคัญได้แก่การไม่เป็นระเบียบของสนามพลังงานศักย์ในของแข็งซึ่งเกิดจากการสั่นของโครงผลึก (โฟนอน) และ สารเจือที่แตกตัวเป็นไอออน

เนื่องจากกลไกการกระเจิงทั้งสองเป็นอิสระต่อกัน ความน่าจะเป็นของการเกิดการกระเจิงทั้งหมดจะเท่ากับผลรวมของความน่าจะเป็นของการเกิดการกระเจิงของแต่ละชนิดนั้น ความน่าจะเป็นของการกระเจิงจะแปรผกผันกับเวลาเฉลี่ยปลอดการชน $<\tau>$ ดังนั้น

$$\frac{1}{<\tau>} = \frac{1}{<\tau_L>} + \frac{1}{<\tau_I>} \tag{2.68}$$

เมื่อ $<\tau_L>$ คือเวลาเฉลี่ยปลอดการชนของการกระเจิงด้วยโฟนอน

$<\tau_I>$ คือเวลาเฉลี่ยปลอดการชนของการกระเจิงด้วยสารเจือปนที่แตกตัวเป็นไอออน

เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น จะทำให้โครงผลึกสั่นมากขึ้น ดังนั้น การชนของพาหะกับโครงผลึกก็จะมากขึ้นด้วย ทำให้ $<\tau_L>$ มีค่าลดลง ซึ่งจะได้ $<\tau_L>$ แปรผันตรงกับ $T^{-\frac{3}{2}}$

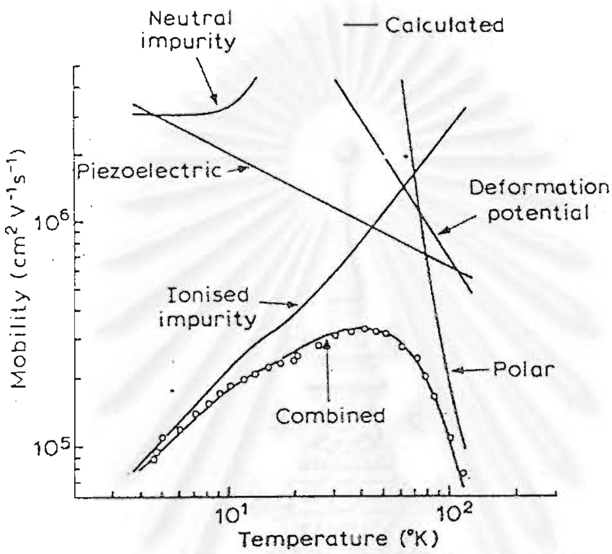
ส่วนทางด้านอิเล็กตรอนถ้าพลังงานอันเนื่องจากความร้อนสูงขึ้นจะทำให้ความน่าจะเป็นของการกระเจิงอันเนื่องจากแรงคูลอมบ์มีค่าน้อยลง ดังนั้น $<\tau_I>$ จึงมากขึ้น จะได้ $<\tau_I>$ แปรผันตรงกับ $T^{-\frac{3}{2}}$

สารกึ่งตัวนำชนิดหนึ่งๆ อาจมีกลไกการกระเจิงของพาหะได้หลายแบบเกิดขึ้นได้โดยมีอุณหภูมิเป็นตัวแปรสำคัญ ซึ่งทำให้ระยะเวลาอิสระเฉลี่ยแปรเปลี่ยนไปด้วยรูปแบบต่างๆ ตามตาราง 2.2

ตารางที่ 2.2 ตารางแสดงค่าเวลาอิสระเฉลี่ยและสภาพเคลื่อนที่ได้ของพาหะที่ได้จากการกระเจิงชนิดต่างๆ [19]

Scattering Mechanism	Temperature dependent	Mobility
Ionized impurity	$\frac{3}{2}$	$\mu = \frac{128\sqrt{2\pi}\varepsilon^2(k_BT)^{3/2}}{N_iZ^2\|e\|^3\sqrt{m^*}} \cdot \ln\left[1+\left(\frac{28\pi\varepsilon k_BT}{2Ze^2N_c^{1/3}}\right)^2\right]^{-1}$
Deformation potential	$-\frac{3}{2}$	$\mu = \frac{2\sqrt{2\pi}\rho\hbar^4s^2\|e\|}{3E_1^2(m^*)^{5/2}(k_BT)^{3/2}}$
Piezoelectric potential	$-\frac{3}{2}$	$\mu = \frac{16\sqrt{2\pi}\rho\hbar^2s^2\varepsilon^2\|e\|}{3(eh_{pz})^2(m^*)^{3/2}(k_BT)^{3/2}}$ เมื่อ h_{pz} คือ Piezoelectric constant
Polar optical phonon	-	$\mu = \frac{16\sqrt{2\pi}\hbar^2\sqrt{k_BT}\left(\exp\left(T_{po}/T\right)-1\right)\chi\left(T_{po}/T\right)}{3ek_BT_{po}(m^*)^{3/2}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty}-\frac{1}{\varepsilon}\right)}$
Non polar optical phonon	$-\frac{3}{2}(k_BT >> \hbar\omega_0)$	$\mu = \frac{2\sqrt{2\pi}\rho\hbar^4\|e\|\omega_0^2}{3D_0^2(m^*)^{5/2}(k_BT)^{3/2}}$
Alloy potential	$-\frac{1}{2}$	$\mu = \frac{2\sqrt{2\pi}\hbar^4\|e\|}{3N_0\alpha(1-\alpha)(E_a-E_b)^2(m^*)^{5/2}\sqrt{k_BT}}$
Potential well	$-\frac{1}{2}$	$\mu = \frac{eE_B(m^*)^{1/2}}{2\pi^2\sqrt{2\pi}\hbar^2N\sqrt{k_BT}}$
Potential barrier	$-\frac{1}{2}$	$\mu = \frac{3e\hbar^4}{4\pi\sqrt{2\pi}Na^6V_0^2(m^*)^{5/2}\sqrt{k_BT}}$
Potential space charge	$-\frac{1}{2}$	$\mu = \frac{2\sqrt{2}e}{3\sqrt{\pi}N\sigma_{sc}\sqrt{m^*k_BT}}$
Dipole	$\frac{1}{2}$	$\mu = \frac{16\sqrt{2\pi}\hbar^2\varepsilon^2\sqrt{k_BT}}{(m^*)^{3/2}eNq_d^2}$

ตัวอย่างสำหรับสารกึ่งตัวนำที่มีการศึกษาอย่างมากคือ GaAs ซึ่งมี ionized impurity scattering เป็นกลไกเด่นในช่วงอุณหภูมิต่ำ ($T < 15$ K) ในอุณหภูมิช่วงกลาง ($15 \text{ K} < T < 40$ K) มี piezoelectric scattering เป็นกลไกที่เด่น และ ในช่วงอุณหภูมิสูง ($T > 40$K) กลไกที่เด่นคือ polar optical phonon scattering และผลรวมของกลไกย่อยๆ เหล่านี้แสดงออกในรูปของสภาพเคลื่อนที่ได้ของพาหะที่ขึ้นกับอุณหภูมิดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 กราฟแสดงกลไกย่อยและกลไกรวมที่เกิดขึ้นภายใน GaAs ที่อุณหภูมิต่างๆ [21]

2.4.4 การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้า [20,21]

1. วิธีวัดโดยตรง (direct method)

วิธีนี้ใช้วัดสารตัวอย่างรูปทรงกระบอกโดยต้องทราบขนาดที่แน่นอน เมื่อวัดค่าความต้านทาน (R) แล้วจึงคำนวณค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (ρ) ได้จาก

$$\rho = \frac{RA}{L} \qquad (2.69)$$

โดยที่ A คือ พื้นที่หน้าตัดของสารตัวอย่าง

L คือ ความยาวของสารตัวอย่าง

ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

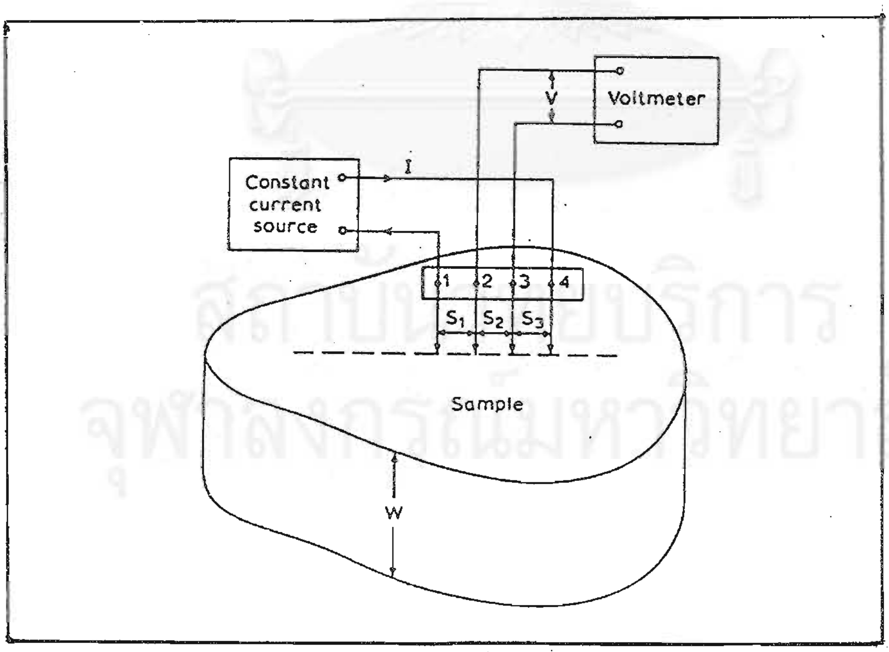
ค่าสภาพต้านทานที่วัดด้วยวิธีนี้จะรวมเอาค่าความต้านทานของรอยต่อ (contact resistance) ระหว่างสารกึ่งตัวนำกับขั้วสัมผัส (probe) ที่ใช้นั้นเข้าไปด้วยเราสามารถลดผลของความต้านทานที่รอยต่อได้ โดยเขียนกราฟระหว่างค่าสภาพต้านทานไฟฟ้ากับความต่างศักย์ไฟฟ้า ซึ่งจากกราฟค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าค่อยๆ ลดลงจนกระทั่งคงที่เมื่อเพิ่มความต่างศักย์ไฟฟ้า ค่าคงที่นี้คือ ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่แท้จริงของสารกึ่งตัวนำ

2. วิธีวัดด้วยขั้วปลายแหลมสองขั้ว (two point probe method)

วิธีนี้จะขจัดปัญหาเรื่องความต้านทางที่รอยต่อออกไปได้ถ้าพื้นที่หน้าตัดของสารกึ่งตัวนำที่ใช้วัดมีขนาดคงที่และกระแสไฟฟ้าที่ใช้ต้องมีค่าไม่สูงเกินไป เพื่อป้องกันการเปลี่ยนแปลงของสภาพต้านทานไฟฟ้าจากความร้อน และโวลต์มิเตอร์ต้องมีค่าอิมพิแดนซ์สูง (high impedance) การวัดจะกระทำโดยการวางขั้วสัมผัสของโวลต์มิเตอร์ไปบนแท่งสารกึ่งตัวนำที่ตำแหน่งต่างๆ โดยให้ห่างจากรอยต่อของโลหะที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้าพอสมควร เพื่อหลีกเลี่ยงการบิดเบี้ยว (distorted) ของเส้นสมศักย์ (equipotential lines) ที่บริเวณปลายทั้งสองข้างของแท่งสารกึ่งตัวนำ

3. วิธีวัดด้วยขั้วปลายแหลมสี่ขั้วตามแนวเส้นตรง (linear four-point probe method)

วิธีนี้จะไม่ก่อให้เกิดการเสียหายกับชิ้นสารกึ่งตัวนำที่นำมาวัด โดยใช้ขั้วสัมผัสสี่ขั้ว วางเรียงกันในแนวเส้นตรงเดียวกัน ให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านขั้วสัมผัสคู่นอก ส่วนคู่สัมผัสคู่ใน ทำหน้าที่วัดความต่างศักย์ที่เกิดขึ้น ดังรูป 2.8



รูปที่ 2.8 แผนภาพแสดงตำแหน่งของขั้วสัมผัสวิธีวัดปลายแหลมสี่ขั้วแนวเส้นตรง

ถ้าหากคิดว่าสารตัวอย่างเป็นแบบเซมิ-อินฟินิต (semi-infinte) จะได้ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าเป็น

$$\rho = \frac{2\pi\left(\frac{V}{I}\right)}{\left[\frac{1}{s_1}+\frac{1}{s_3}-\frac{1}{s_1+s_2}-\frac{1}{s_2+s_3}\right]} \qquad (2.70)$$

เมื่อ V คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้า

I คือ กระแสไฟฟ้า

ถ้าระยะห่างระหว่างขั้วสัมผัสมีค่าเท่ากัน (S_1=S_2=S_3=S_4) สมการที่ 2.70 จะกลายเป็น

$$\rho = 2\pi s\frac{V}{I} \qquad (2.71)$$

นอกจากจะใช้กับสารตัวอย่างที่เป็นแผ่นบาง (sheet) โดยที่มีรูปร่างเป็นสี่เหลี่ยมหรือวงกลมได้แล้ว ยังใช้ได้กับสารตัวอย่างที่มีรูปร่างเป็นทรงกระบอกตันหรือครึ่งทรงกระบอก ได้อีกด้วย

4. วิธีวัดด้วยขั้วสัมผัสที่ไม่อยู่ในแนวเส้นตรงเดียวกัน (non-colinear probe spacing method)

การจัดวางตำแหน่งของขั้วสัมผัสที่ไม่อยู่ในแนวเดียวกัน แต่เป็นรูปสี่เหลี่ยมแบบต่างๆ ตามลักษณะชิ้นสารตัวอย่างหรือตามความเหมาะสมที่ผู้วัดเห็นสมควรมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

4.1 รูปสี่เหลี่ยมจัตุรัส (square array)

วิธีนี้มีการหาแฟคเตอร์ค่าแก้ที่เหมาะสม เพื่อใช้สารตัวอย่างที่เป็นแผ่นบางรูปร่างต่างๆ ได้มีสมการพื้นฐานที่ใช้ในการคำนวณคือ

$$\rho = \frac{2\pi s}{2-\sqrt{2}}\frac{V}{I} \qquad (2.72)$$

I19497180

4.2 รูปสี่เหลี่ยมคางหมู (delta four-point probe)

เป็นวิธีหาสภาพต้านทานไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำที่เป็นชั้นบางๆ (thin layer) ซึ่งมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าสูงกว่าแผ่นรองรับ (substrate) ช่วงของสภาพต้านทานไฟฟ้าที่วัดได้จะขึ้นอยู่กับความหนาของชั้นบางๆ กับระยะห่างระหว่างขั้วสัมผัส และความหนากับสภาพต้านทานไฟฟ้าของแผ่นรองรับ

4.3 ขั้วสัมผัสอยู่ด้านบน-ด้านล่าง (over-under probe)

วิธีการวางตำแหน่งของขั้วสัมผัสระหว่างคู่ที่ให้กระแสไฟฟ้ากับคู่ที่วัดความต่างศักย์ไฟฟ้าจะอยู่คนละด้านของสารกึ่งตัวนำที่เป็นชั้นบางๆ

4.4 วิธีแวนเดอเพาว์ (Van der Pauw method)

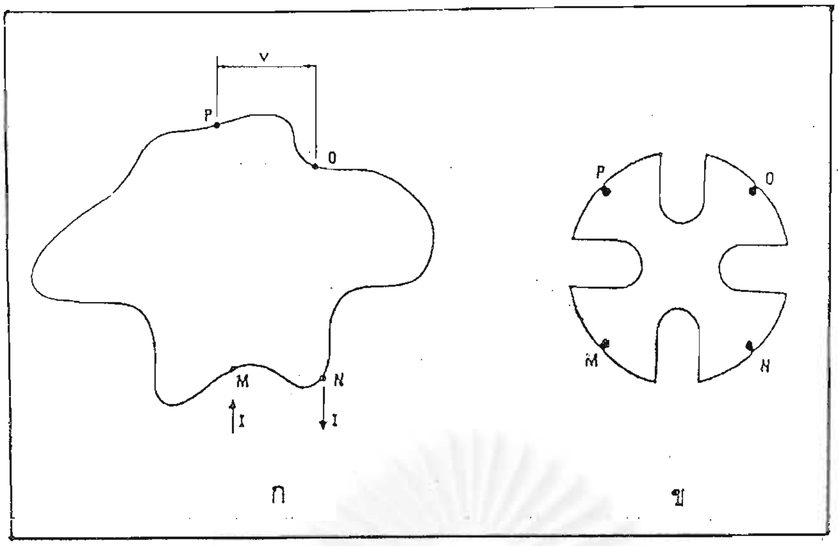
วิธีนี้ใช้กับสารตัวอย่างที่เป็นแผ่นบางรูปร่างไม่แน่นอน มีความหนาสม่ำเสมอ โดยการวางขั้วสัมผัสให้อยู่ที่ขอบสารตัวอย่างซึ่งมีเงื่อนไขตามหัวข้อที่จะกล่าวต่อไป

2.4.5 การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วยวิธีแวนเดอเพาว์ [20,21]

ในการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วยวิธีของแวนเดอเพาว์ จะให้ค่าถูกต้องแม่นยำจะต้องเป็นไปตามเงื่อนไขดังนี้

1. ขั้วสัมผัสจะต้องอยู่ที่ขอบของสารกึ่งตัวนำ
2. จุดสัมผัสต้องมีขนาดเล็กมากเมื่อเทียบกับขนาดของเส้นรอบรูปของสารตัวอย่าง
3. สารตัวอย่างต้องมีความหนาเท่ากันตลอด
4. เนื้อสารตัวอย่างจะต้องสม่ำเสมอไม่มีรูหรือรอยแยกใดๆ

เมื่อเพิ่มความยาวของเส้นรอบรูปของสารตัวอย่าง จะช่วยลดความคลาดเคลื่อนในการวัดได้ ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 ก. แผนภาพแสดงตำแหน่งของจุดสัมผัสบนชิ้นสารตัวอย่าง
ข. แผนภาพแสดงการเพิ่มความยาวของเส้นรอบรูป

จากรูปที่ 2.9 ถ้าให้กระแสไฟฟ้า I_{MN} ผ่านเข้าทางจุด M ออกทางจุด N เราสามารถวัดความต่างศักย์ $V_{PO} = V_P - V_o$ ซึ่งจะหาค่าความต้านทานไฟฟ้า (R) ของสารตัวอย่างได้ดังสมการ

$$R_{MN,PO} = \frac{V_P - V_O}{I_{MN}} \qquad (2.73)$$

ถ้าเปลี่ยนให้กระแสไฟฟ้าเข้าทางจุด N ออกทางจุด O ก็จะได้ความสัมพันธ์เช่นเดียวกับสมการที่ 2.73 คือ

$$R_{NO,PM} = \frac{V_M - V_P}{I_{NO}} \qquad (2.74)$$

เราสามารถหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (ρ) ได้จากสมการ 2.73 และ 2.74 ตามความสัมพันธ์ดังนี้คือ

$$\exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} R_{MN,OP}\right) + \exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} R_{NO,PM}\right) = 1 \qquad (2.75)$$

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{MN,OP} + R_{NO,PM}}{2} f\left(\frac{R_{MN,OP}}{R_{NO,PM}}\right) \qquad (2.76)$$

โดยที่ d คือ ความหนาของชิ้นสารตัวอย่าง

f คือ ฟังก์ชันของ ($R_{MN,OP} / R_{NO,PM}$) เรียกว่า แฟคเตอร์ค่าแก้ (correcting factor)

2.4.6 ปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall effect) [22,23]

จากสมการที่ (2.63) และ (2.65) ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าสามารถเขียนในเทอมของสภาพเคลื่อนได้และความหนาแน่นพาหะอิสระด้วยความสัมพันธ์

$$\rho = \frac{1}{ne\mu_e} \qquad (2.77)$$

กรณีกระแสไฟฟ้าเกิดจากพาหะสองชนิดคืออิเล็กตรอนและโฮลซึ่งมีปริมาณใกล้เคียงกัน ดังนั้นสภาพต้านทานไฟฟ้าที่แท้จริงคือ

$$\rho = \frac{1}{e\left(n_e\mu_e + n_p\mu_p\right)} \qquad (2.78)$$

เมื่อ n_e และ n_p คือความเข้มของอิเล็กตรอนและโฮลอิสระ

นั่นคือหากทราบสภาพต้านทานไฟฟ้า และสภาพเคลื่อนได้ เราก็จะสามารถคำนวณความหนาแน่นพาหะข้างมากได้จากสมการ ฟังก์ชั่นการแจกแจงของ เฟอร์มีไดแรก (Fermi-Dirac distrivution function) คือ

$$n \cong \frac{1}{e\rho\mu_e} \qquad (2.79)$$

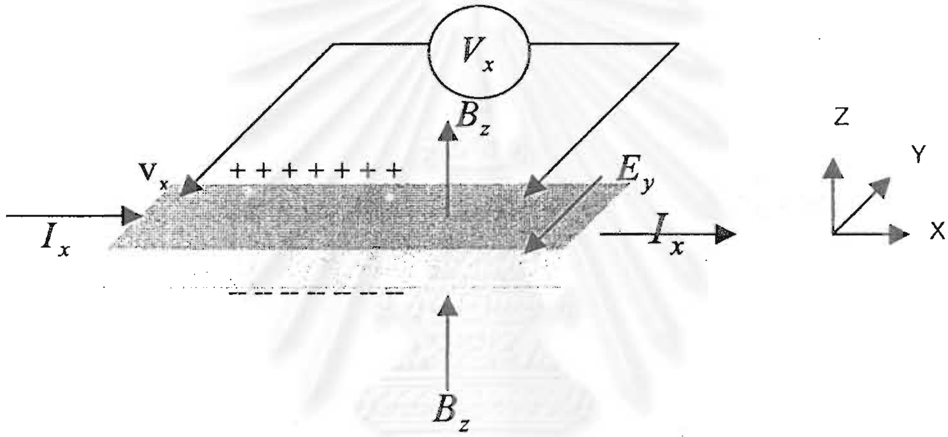
สำหรับกรณีที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n

และ

$$p \cong \frac{1}{ep\mu_h} \qquad (2.80)$$

สำหรับกรณีที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด p

เราสามารถทราบค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า และสภาพเคลื่อนได้จากหลายๆวิธี วิธีที่สะดวกและใช้กันอย่างกว้างขวางคือวัดจากปรากฏการณ์ฮอลล์ ปรากฏการณ์ฮอลล์ได้รับการค้นพบในปี 1879 โดย E.H.Hall ในขณะที่กำลังศึกษาพฤติกรรมของแรงที่เกิดขึ้นบนโลหะที่มีกระแสไหลผ่านภายใต้สนามแม่เหล็ก เมื่อทำการวัดความต่างศักย์ในแนวขวางเขาสังเกตได้ว่า มีการเบี่ยงเบนแนวการไหลของกระแสโดยสนามแม่เหล็กไปในแนวด้านข้างของโลหะ เมื่อประยุกต์ใช้กับสารกึ่งตัวนำ สามารถใช้อธิบายสมบัติไฟฟ้าเกี่ยวกับสภาพเคลื่อนที่ได้ของสารกึ่งตัวนำได้ดี



รูปที่ 2.10 แผนภาพแสดงปรากฏการณ์ฮอลล์บนแผ่นสารตัวอย่าง

พิจารณาชิ้นสารกึ่งตัวนำแบบ n ที่มีรูปทรงดังรูปที่ (2.10) โดยสารกึ่งตัวนำนี้มีขนาดความกว้างตามแนวแกน Y เป็น W มีความหนาตามแนวแกน Z เป็น h และมีความยาวตามแนวแกน X เป็น L ซึ่งมีกระแสไฟฟ้า I ไหลผ่านในแนว X หรืออาจมองว่ามีกลุ่มโฮลไหลไปทางขวาด้วยความเร็ว v_x กระแสที่ไหลผ่านชิ้นสารกึ่งตัวนำเขียนได้ในเทอมของ

$$I = nev_x Wh \qquad (2.81)$$

โดยพื้นที่หน้าตัด (A) มีค่าเท่ากับ Wh ตารางหน่วย

ถ้าทราบความต่างศักย์ (V_x) ระหว่างปลายทั้งสอง สามารถคำนวณหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจาก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กฎของโอห์ม

$$R = \frac{\rho L}{A} = \frac{V_x}{I} \tag{2.82}$$

$$\rho = \frac{V_x}{I} * \frac{Wh}{L} \tag{2.83}$$

ปรากฏการณ์ฮอลล์เกิดขึ้นเมื่อมีสนามแม่เหล็กที่กระทำกับชิ้นสารในแนวดิ่งอย่างสม่ำเสมอ อันตรกิริยาจากสนามแม่เหล็กมีผลทำให้แนวกระแสของโฮลเบี่ยงเบนไปด้วยแรงลอเรนซ์ (Lorents force)

$$F = e(v_x \times B_z) \tag{2.84}$$

กลุ่มโฮลที่ถูกเบี่ยงจะสะสมในบริเวณขอบด้านใน และหากไม่มีการสูญเสียประจุในแนวแกน Y จนกระทั่งการสะสมประจุเข้าสู่สมดุล จะได้ค่าสนามไฟฟ้า (E_y) หรือสนามฮอลล์ที่เกิดขึ้น ในสภาวะคงตัวนี้คือ

$$F_E = F_B \tag{2.85}$$

$$eE_y = e(v_x \times B_z) \tag{2.86}$$

$$E_y = v_x B_z = \frac{1}{ne} * \frac{I}{Wh} B_x \tag{2.87}$$

โดยค่าของ V_x ได้มาจากสมการที่ (2.81)
หากพิจารณาสมการที่ (2.87) จะพบว่า สนามฮอลล์ที่เกิดขึ้นเป็นปฏิภาคกับความหนาแน่นกระแสและสนามแม่เหล็ก สามารถเขียนได้ในรูปของ

$$E_y = R_H J_x B_z \tag{2.88}$$

เมื่อ $$R_H = \frac{E_y}{J_x B_z} \tag{2.89}$$

โดยความหนาแน่นกระแส

$$J_x = \frac{I_x}{Wh} \tag{2.90}$$

เรียก R_H ว่าสัมประสิทธิ์ฮอลล์(Hall coefficient) ซึ่งมีนิยามว่าเป็นสนามไฟฟ้าฮอลล์ที่เกิดจากกระแสพาหะขนาด 1 หน่วย ไหลผ่านภายในสนามแม่เหล็กขนาด 1 หน่วย ในสภาวะที่มีทั้งโฮลและอิเล็กตรอนในปริมาณใกล้เคียงกัน สัมประสิทธิ์ฮอลล์ในกรณีนี้คือ

$$R_H = \frac{\left[\left(p - b^2 n\right) + \left(\mu_n B\right)^2 \left(p - n\right)\right]}{e\left[\left(p + bn\right)^2 + \left(\mu_n B\right)^2 \left(p - n\right)^2\right]} \tag{2.91}$$

เมื่อ $b = \dfrac{\mu_n}{\mu_p}$

จากสมการ (2.91) วิเคราะห์ได้ว่าสัมประสิทธิ์ฮอลล์จะขึ้นอยู่กับความเข้มสนามแม่เหล็กเป็นสำคัญ ในขอบเขตสนามแม่เหล็กความเข้มต่ำ $\left(B << 1/\mu_n\right)$ สัมประสิทธิ์ฮอลล์มีค่า

$$R_H \cong \frac{\left(p - b^2 n\right)}{e\left(p + bn\right)^2} \tag{2.92}$$

หรือ

$$R_H \cong -\frac{1}{n_i e}\frac{(b-1)}{(b+1)} \tag{2.93}$$

เมื่อ $n \cong p \cong n_i$

และในขอบเขตสนามแม่เหล็กความเข้มสูง $\left(B >> 1/\mu_n\right)$ สัมประสิทธิ์ฮอลล์มีค่า

$$R_H \cong \frac{1}{e(p-n)} \tag{2.94}$$

เราอาจทราบความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากสนามไฟฟ้าฮอลล์ โดยการอินทิเกรตสนามไฟฟ้าฮอลล์ตลอดความกว้างของแผ่นสารและเรียกความต่างศักย์นี้ว่า "ความต่างศักย์ฮอลล์(Hall voltage)" นั่นคือ

$$V_H = \int_0^W E_y dy \tag{2.95}$$

$$V_H = \int \frac{1}{ne} \cdot \frac{IB}{Wh} dy \tag{2.96}$$

$$V_H = \frac{1}{ne} \cdot \frac{IB}{h} \tag{2.97}$$

สัมประสิทธิ์ฮอลล์ที่ได้จากการวัดคือ

$$R_H = \frac{V_H}{I} \cdot \frac{h}{B} \tag{2.98}$$

ความเข้มของอิเล็กตรอนตามนิยามคือ

$$n = \frac{1}{eR_H} = \frac{I}{V_H} \cdot \frac{B}{qh} \tag{2.99}$$

โดยทั่วไปกลไกการกระเจิงของพาหะในสารกึ่งตัวนำจะเป็นกลไกที่ขึ้นอยู่กับพลังงานของพาหะซึ่ง

$$\tau = \tau(E) \tag{2.100}$$

เมื่อคิดผลจากการกระเจิงที่ขึ้นกับพลังงานของพาหะสัมประสิทธิ์ฮอลล์จะเขียนได้ในรูปของ

$$R_H = \frac{r}{pe} \qquad \text{(กรณี p-type)} \tag{2.101}$$

และ

$$R_H = \frac{r}{ne} \qquad \text{(กรณี n-type)} \tag{2.102}$$

เมื่อ r คือตัวประกอบฮอลล์(Hall scattering factor) ซึ่งได้นิยามจากสมการ

$$r = \frac{<\tau>^2}{<\tau^2>} \tag{2.103}$$

r มีค่าอยู่ระหว่าง 1 ถึง 2 ขึ้นอยู่กับกลไกการกระเจิงของพาหะ เช่น การกระเจิงเนื่องจากโครงผลึกจะมีค่า r = 3π/8 = 1.18 หรือ การกระเจิงเนื่องจากสารเจือปนที่ไอโอไนซ์ จะมีค่า r = 315π/512 = 1.93 สัมประสิทธิ์ฮอลล์แปรค่าตามสนามแม่เหล็กและอุณหภูมิ และมีค่าใกล้ 1 เมื่อชิ้นสารอยู่ภายใต้สนามแม่เหล็กความเข้มสูงมาก ดังนั้นเราทราบค่าของ r จากการทดลองด้วยความสัมพันธ์

$$r = \frac{R_H(B)}{R_H(B=\infty)} \tag{2.104}$$

ในทางปฏิบัติสนามแม่เหล็กที่ใช้วัดโดยทั่วไปจะมีค่าอยู่ระหว่าง 5 ถึง 10,000 เกาส์ ซึ่ง r ในช่วงนี้ก็จะเปลี่ยนแปลงไม่มาก ซึ่งอาจประมาณได้ว่าคงที่

จากสมการ (2.77) และ (2.102) นิยามสภาพเคลื่อนได้ของฮอลล์ (μ_H) โดย

$$\mu_H = \left|\frac{R_H}{\rho}\right| = r\mu \tag{2.105}$$

หรือ

$$\mu_H = \frac{V_H}{I} \cdot \frac{h}{B} \cdot \frac{1}{\rho} \tag{2.106}$$

สภาพเคลื่อนได้ของฮอลล์แตกต่างจากสภาพเคลื่อนได้จากการนำไฟฟ้า(conductivity mobility) ด้วยอัตราส่วนของ r ซึ่งมีค่ามากกว่า 1 โดยทั่วไปเพื่อลดความซับซ้อนเมื่อคำนวณความเข้มพาหะจึงมักประมาณว่า r มีค่าเท่ากับ 1 ความเข้มพาหะที่คำนวณจากปรากฏการณ์ฮอลล์จึงอาจเรียกว่าเป็น Hall carrier concentration ซึ่งอาจสูงกว่าความเข้มพาหะที่แท้จริงถึง 30 %

การวัดปรากฏการณ์ฮอลล์ด้วยสารตัวอย่างรูปทรง อาจเกิดปัญหาความคลาดเคลื่อนของการวัดความต่างศักย์ และขีดจำกัดทางขนาด เนื่องจากขั้วสัมผัสเชื่อมโดยตรงกับส่วนของเนื้อสาร ในทางปฏิบัติรูปทรงของสารตัวอย่างที่ใช้วัดปรากฏการณ์ฮอลล์มีได้ 2 ลักษณะคือ

- แบบแท่ง รูปทรงที่ประยุกต์จากรูป (2.10) โดยการเพิ่มแขนสำหรับวางขั้วไฟฟ้าซึ่งอาจมีได้ 6 หรือ 8 แขน เรียกการวัดสารตัวอย่างด้วยรูปทรงลักษณะนี้ว่า เทคนิคการวัดแบบฮอลล์บาร์(Hall bar technique) ดังรูปที่ (2.11)

- แบบแผ่น ชิ้นสารเป็นรูปทรงแผ่นแบบใดๆ ที่สมมาตร เนื้อสารสม่ำเสมอและไม่มีรูในของเขตของแผ่นสาร เช่นแผ่นกลม หรือแผ่นสี่เหลี่ยม การวัดปรากฏการณ์ฮอลล์ในลักษณะเช่นนี้เรียกว่า van de Puaw technique เป็นเทคนิคที่ไม่ซับซ้อนและเตรียมรูปทรงของชิ้นสารได้ง่าย

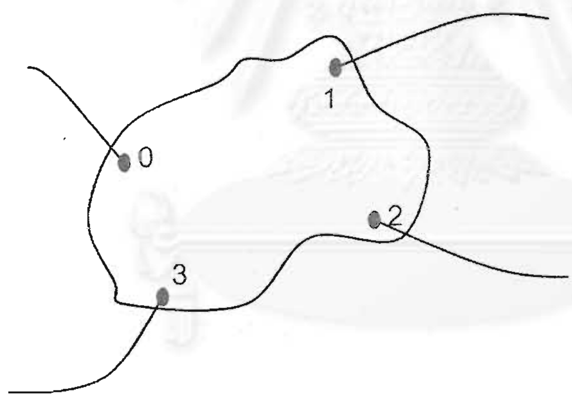
รูปที่ 2.11 แผนภาพแสดงรูปทรงสารตัวอย่างแบบฮอลล์บาร์ ชนิด 6 และ 8 แขน

2.4.7 การวัดปรากฏการณ์ฮอลล์ด้วยเทคนิคของแวนเดอเพาว์ [24]

เทคนิคนี้ได้รับการพัฒนาขึ้นมาจากพื้นฐานของวิชาคณิตศาสตร์ conformal mapping โดยแวนเดอร์เพาว์ (van de Pauw) สาระสำคัญของเทคนิคนี้อยู่ที่การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าของแผ่นสารตัวอย่างรูปทรงใดๆ ซึ่งสามารถทำได้อย่างแม่นยำโดยไม่จำเป็นต้องทราบลักษณะของรูปแบบการกระจายของเส้นทางเดินของกระแสที่ไหลภายในแผ่นสาร ถ้าสารตัวอย่างประพฤติตามเงื่อนไขต่อไปนี้

1. ขั้วสัมผัสวางอยู่ที่ขอบของชิ้นสาร
2. ขนาดของขั้วสัมผัสต้องมีขนาดเล็กมากเมื่อเทียบกับเส้นรอบรูปของชิ้นสาร
3. สารตัวอย่างต้องมีความหนาเท่ากันตลอด
4. เนื้อสารตัวอย่างต้องไม่มีรูหรือรอยแยกใดๆ

พิจารณาชิ้นสารรูปร่างแบบแผ่นแบนใดๆ และมีขั้วสัมผัสเล็กๆ 0,1,2,3 กระจายอยู่ที่บริเวณขอบของแผ่นซึ่งสอดคล้องกับเงื่อนไขข้างต้น



รูปที่ 2.12 แผนภาพแสดงสารตัวอย่างแผ่นแบนรูปทรงใดๆ

เมื่อจ่ายกระแสไฟฟ้าเข้าและออกที่ขั้ว 0 , 1 และวัดความต่างศักย์ระหว่างขั้ว 2 , 3 และนิยาม

$$R_{0123} = \frac{V_{23}}{I_{01}} \qquad (2.107)$$

ในทำนองเดียวกันเมื่อจ่ายกระแสเข้าและออกทางขั้ว 1 , 2 และวัดความต่างศักย์ระหว่างขั้ว 3 , 0 นิยาม

$$R_{1230} = \frac{V_{30}}{I_{12}} \tag{2.108}$$

จากการนิยามข้างต้น (สมการ (2.107) และสมการ (2.108)) ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าสามารถเขียนได้ในรูปฟังก์ชันดังนี้

$$\exp\left[-\frac{\pi R_{0123} d}{\rho}\right] + \exp\left[-\frac{\pi R_{1230} d}{\rho}\right] = 1 \tag{2.109}$$

ในที่นี้ d คือค่าของความหนาของแผ่นสารตัวอย่าง

โดยการใช้ความรู้เกี่ยวกับ conformal mapping ของสนามไฟฟ้าในสองมิติ แวนเดอร์พาวได้พิสูจน์ว่าสมการ (2.109) ยังคงเป็นจริงสำหรับแผ่นสารรูปร่างใดๆ และหากทราบ d , R_{0123} และ R_{1230} ก็สามารถหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าได้ อย่างไรก็ตามสมการ (2.109) อาจลดรูปได้เป็น

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \cdot \left[\frac{R_{0123} + R_{1230}}{2}\right] \cdot f\left(\frac{R_{0123}}{R_{1230}}\right) \tag{2.110}$$

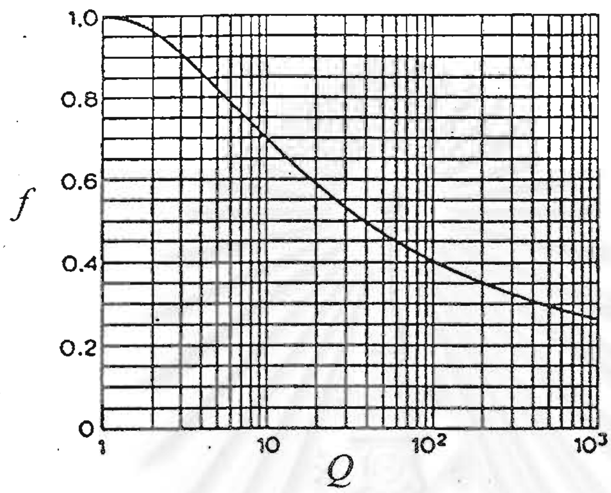
และ f คือค่าปรับแก้ (correction factor) ที่ขึ้นกับค่าอัตราส่วนของ $Q = R_{0123} / R_{1230}$ ด้วยความสัมพันธ์

$$\frac{Q-1}{Q+1} = \frac{f}{\ln 2} \cdot \cosh^{-1}\left[\frac{1}{2}\exp\left(\frac{\ln 2}{f}\right)\right] \tag{2.111}$$

หรือ

$$\cosh\left[\left(\frac{Q-1}{Q+1}\right)\cdot\frac{\ln 2}{f}\right] = \frac{1}{2}\exp\left(\frac{\ln 2}{f}\right) \tag{2.112}$$

ในที่นี้ $Q \geq 1$ และ $\cosh(x) = \dfrac{e^{x}+e^{-x}}{2}$



รูปที่ 2.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของค่าปรับแก้ f และ ค่า Q

ค่าปรับแก้จะมีค่ามากน้อยเพียงใดนั้นขึ้นอยู่กับความมีสามาตรทางไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าทั้งสี่ซึ่งอยู่ในเทอมของ Q ความสัมพันธ์ของค่าปรับแก้ f และ ค่า Q แสดงเป็นกราฟดังรูปที่ (2.13) ในกรณีที่แผ่นสารมีรูปทรงสมมาตรตามแนวแกนขั้วไฟฟ้า 0 , 2 และ 1 , 3 แล้วจะได้

$$R_{0123} = R_{1230} \quad \text{และ} \quad f = 1 \tag{2.113}$$

จากสมการที่ (2.110) สภาพต้านทานไฟฟ้าในกรณีดังกล่าวคือ

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2}\cdot R_{0123} \tag{2.114}$$

เงื่อนไขเช่นนี้โดยทั่วไปถือว่าเป็นลักษณะการวัดที่ดี และให้ผลการวัดที่คลาดเคลื่อนน้อยที่สุด ซึ่งเกิดขึ้นได้หากเลือกตำแหน่งการวางขั้วไฟฟ้าที่เหมาะสมบนชิ้นสาร หรือเลือกรูปทรงเลขาคณิตของชิ้นสารที่เหมาะสม เช่น รูปสี่เหลี่ยมจัตุรัส รูปวงกลม รูปกากบาทหรือรูปใบไม้ เป็นต้น รูปทรงแต่ละแบบให้ความเหมาะสมกับการวัดที่แตกต่างกัน เช่นการเลือกรูปทรงแผ่นสี่เหลี่ยมจัตุรัส มักเหมาะสมกับการศึกษาสารพวกผลึก เนื่องจากง่ายต่อการเตรียม ในขณะที่รูปวงกลม รูปกากบาทหรือรูปใบไม้เหมาะกับการวัดสารจำพวกฟิล์มบาง

ในกรณีของการวัดสภาพเคลื่อนได้ของฮอลล์ หากกระบวนการวัดกระทำภายใต้สนามแม่เหล็กความเข้ม B ที่กระทำตั้งฉากกับระนาบแผ่นสาร กระแสไฟฟ้าจ่ายเข้าในแนวทะแยงมุมขั้ว 0 , 2 และวัดความต่างศักย์จากขั้ว 1 , 3 จะได้

$$R_{0213} = \frac{V_{13}}{I_{02}} \tag{2.115}$$

สัมประสิทธิ์ฮอลล์จากเทคนิคของแวนเดอร์พาว คือ

$$R_H = \frac{d}{B} \cdot \Delta R_{0213} \tag{2.116}$$

เมื่อ ΔR_{0213} คือผลต่างระหว่างค่า R_{0213} ในขณะที่มีสนามแม่เหล็กและไม่มีสนามแม่เหล็ก

หรือ

$$R_H = \frac{d}{\left(B^+ + B^-\right)} \cdot \Delta R_{0213} \tag{2.117}$$

เมื่อ ΔR_{0213} คือผลต่างระหว่างค่า R_{0213} ในขณะที่มีสนามแม่เหล็กทางบวกและสนามแม่เหล็กทางลบ

และสภาพเคลื่อนได้ของฮอลล์คำนวณได้จาก

$$\mu = \frac{R_H}{\rho} \tag{2.118}$$

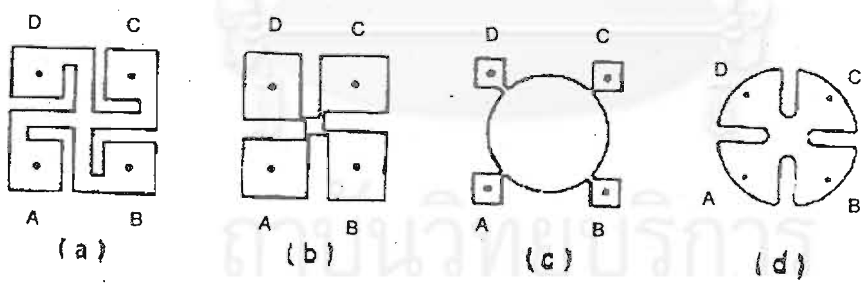
ถ้าเป็น R_H จากสมการ (2.116) จะได้

$$\mu = \frac{d}{\rho B} \cdot \Delta R_{0213} \tag{2.119}$$

ถ้าเป็น R_H จากสมการ (2.117) จะได้

$$\mu = \frac{d}{\rho\left(B^{+} + B^{-}\right)} \cdot \Delta R_{0213} \tag{2.120}$$

ในทางปฏิบัติการเตรียมชิ้นสารให้มีรูปทรงตามเงื่อนไขทั้ง 4 ข้อดังกล่าวอาจเป็นไปได้ยาก โดยเฉพาะขนาดและตำแหน่งของขั้วสัมผัสซึ่งมักไม่เป็นจุดและไม่อยู่ที่ขอบของชิ้นสารตามทฤษฎี จึงทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนของผลการวัด แวนเดอร์พาวได้สรุปไว้ว่าความคลาดเคลื่อนของการวัดขึ้นอยู่กับระยะห่างจากเส้นขอบของขั้วสัมผัสเป็นสำคัญ ในทางปฏิบัติการหลีกเลี่ยงปัญหาเช่นนี้อาจทำได้โดยเพิ่มส่วนที่เป็นกิ่งแขนงออกไปดังรูปที่ (2.14) กิ่งแขนงทำให้พื้นที่ขั้วสัมผัสมีมากขึ้น ในขณะเดียวกันก็ทำหน้าที่เป็นขั้วสัมผัสอุดมคติของแผ่นสารบริเวณเล็กๆได้อย่างดี



รูปที่ 2.14 แผนภาพแสดงรูปทรงมาตราฐานสำหรับเทคนิคการวัดแบบแวนเดอเพาว์

2.4.7.1 **ขั้วสัมผัสแบบโอห์มมิก** (Ohmic contact) [21]

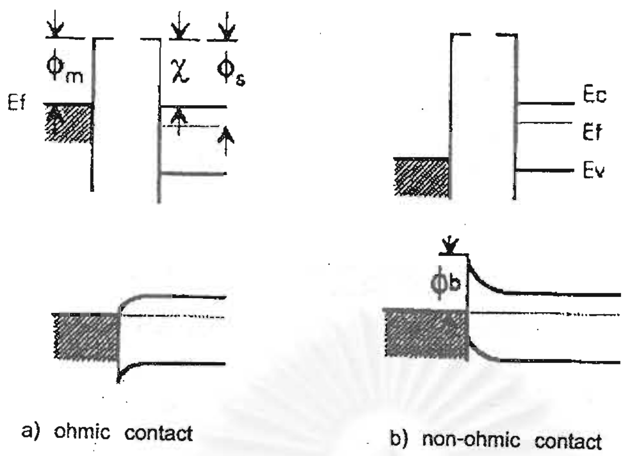
ความถูกต้องของการวัดปรากฏการณ์ฮอลล์นอกจากจะขึ้นอยู่กับวิธีการวัดและรูปทรงของชิ้นสารแล้ว สิ่งสำคัญอีกประการหนึ่งก็คือ การทำขั้วสัมผัสแบบโอห์มมิก (ohmic contact) คำจำกัดความของขั้วสัมผัสแบบโอห์มมิก อาจมีหลายแบบซึ่งสรุปเป็นข้อสำคัญคือ

1. เป็นแหล่งจ่ายหรือแหล่งรับพาหะทั้งสองชนิดอย่างสมบูรณ์
2. เป็นแหล่งจ่ายพาหะซึ่งมีความต้านทานภายในรวมกันแล้วน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับความต้านทานภายในของตัวเนื้อสารกึ่งตัวนำ
3. เป็นแหล่งจ่ายพาหะซึ่งมีความต้านทานภายในเป็นไปตามกฎของโอห์มในตลอดช่วงของความหนาแน่นกระแสที่สนใจอยู่

เมื่อนำขั้วสัมผัสที่เป็นโลหะมาเข้าคู่กับสารกึ่งตัวนำบริเวณรอยต่อจะเกิดการโค้งงอของแถบพลังงาน(band bending) เพื่อทำให้เกิดสมดุลของระดับพลังงานเฟอร์มิของทั้งสองข้างของรอยต่อ พิจารณาค่าเวิร์กฟังก์ชัน (work function : ϕ) ซึ่งนิยามว่าผลต่างระหว่างพลังงานศักย์ระดับเฟอร์มีกับระดับสุญญากาศของสารกึ่งตัวนำหรือของโลหะ และค่าอิเล็กตรอนแอฟฟินิตี้(electron affinity : χ) ซึ่งนิยามว่าผลต่างพลังงานศักย์ระหว่างขอบล่างของแถบนำกับระดับสุญญากาศ ถ้าเวิร์กฟังก์ชันของสารกึ่งตัวนำ(ϕ_s) มากกว่าของโลหะ(ϕ_m) แล้วจะเกิดกำแพงศักย์ขึ้นตรงรอยต่อ ดังรูป2.15 ข. โดยมีความสูงของกำแพงศักย์หลังสภาวะสมดุลคือ

$$\phi_b = \phi_m - \chi \tag{2.122}$$

กำแพงศักย์ที่เกิดขึ้นจะต้านการผ่านไปมาของพาหะ ในกรณีที่เวิร์กฟังก์ชันของสารกึ่งตัวนำมีค่าน้อยกว่าหรือเท่ากันกับของโลหะดังรูป 2.15 ก. รอยต่อเช่นนี้จะให้สมบัติโอห์มมิกได้ดีเนื่องจากพาหะสามารถผ่านไปมาได้สะดวก



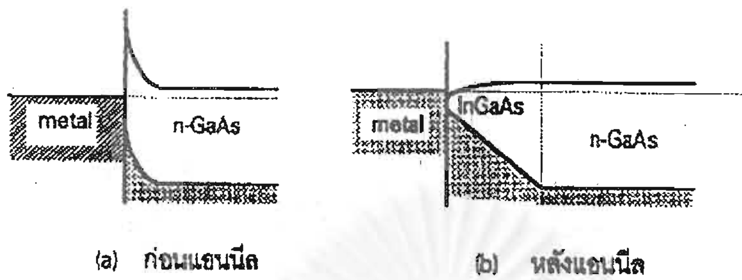
รูปที่ 2.15 แผนภาพแสดงรอยต่อของสารกึ่งตัวนำและขั้วไฟฟ้าลักษณะต่างๆ

สิ่งที่ควรทำเมื่อต้องการขั้วสัมผัสแบบโอห์มมิก

1. เลือกโลหะขั้วสัมผัสที่มีค่าเวอร์กฟังก์ชันสอดคล้องกันกับสารกึ่งตัวนำ อย่างไรก็ตามเป็นการยากที่จะเลือกขั้วไฟฟ้าให้ได้ค่าเวิร์กฟังก์ชันตามต้องการ รอยต่อโอห์มมิกส่วนใหญ่จึงมักเกิดกำแพงศักย์รวมอยู่ด้วย คู่สัมผัสที่ดีควรมีกำแพงศักย์ที่ต่ำหรือบางมากพอที่พาหะจะกระโดดข้ามหรือทะลุผ่านไปมาได้ง่ายโดยไม่มีความแตกต่าง

2. การโด๊ปอย่างหนักบริเวณผิวที่จะต่อกับโลหะ(n^{++} สำหรับทำขั้วสัมผัสกับ n-type semiconductor , p^{++} สำหรับ p-type semiconductor) ผลของการทำเช่นนี้จะทำให้กำแพงศักย์ที่เกิดขึ้นระหว่างรอยต่อขั้วสัมผัสจะบางมากจนพาหะสามารถทะลุผ่านไปมาได้ง่าย การโดปอาจทำโดยวิธีการแพร่โดยความร้อน หรือผ่านกระบวนการ ion – implantation

3. เลือกโลหะที่เหมาะสมเมื่อเกิดเป็นอัลลอยด์กับเนื้อสารแล้วมีแถบพลังงานแคบขึ้น ซึ่งจะช่วยลดความสูงของกำแพงศักย์ที่รอยต่อและปรับปรุงสมบัติของผิวสัมผัสให้ดีขึ้นเช่น เทคนิคการทำขั้วสัมผัสสำหรับ GaAs จะเลือกใช้โลหะอินเดียมซึ่งทำให้ได้อัลลอยด์ของ InGaAs ซึ่งมีแถบพลังงานแคบบริเวณรอยต่อใน เทคนิคนี้ทำในระบบแอนนีลขั้วสัมผัส ซึ่งจะให้ความร้อนเพื่อให้เกิดการก่อตัวของอัลลอยด์และเร่งปฏิกิริยาด้วยก๊าซที่ไม่ทำปฏิกิริยากับสาร เช่น ไนโตรเจน หรือ ไฮโดรเจน เป็นต้น



รูปที่ 2.16 แผนภาพแสดงการเปลี่ยนแปลงบริเวณรอยต่อของ In และ GaAs หลังการแอนนีล

4. เลือกใช้เทคนิคอื่น เช่น การขูดผิวหน้าของสารกึ่งตัวนำก่อนการวางโลหะขั้วไฟฟ้า หรือ การใช้ขั้วไฟฟ้าแบบอิเล็กโตรไลต์ เป็นต้น

2.4.7.2 **การทดลองวัดโดยเทคนิคของแวนเดอเพาว์** (van de Pauw technique) [24]

เมื่อวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าและสภาพเคลื่อนได้ของฮอลล์โดยวิธีแวนเดอเพาว์ จะมีวิธีวางขั้วไฟฟ้าของเครื่องมือวัดทั้ง 4 ขั้วและวัดข้อมูลจากชิ้นสารตัวอย่างที่เป็นไปได้ทั้งหมด 20 แบบ ซึ่งได้แสดงในตารางที่ (2.4) สภาพต้านทานไฟฟ้าคำนวณได้จากข้อมูลจากการวัดในรูปแบบตั้งแต่ 1-8 ในตารางที่ 2.4a สภาพต้านทานไฟฟ้าจากทุกๆกรณี หาได้จากสมการ (2.110) ได้ดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ตารางแสดงสมการคำนวณสภาพต้านทานไฟฟ้าจากการวัดโดยวิธีแวนเดอเพาว์

forward	reverse
$\rho_{1,3} = \frac{\pi d}{\ln(2)}\left(\frac{R_1+R_3}{2}\right)f\left(\frac{R_1}{R_3}\right)$	$\rho_{2,4} = \frac{\pi d}{\ln(2)}\left(\frac{R_2+R_4}{2}\right)f\left(\frac{R_2}{R_4}\right)$
$\rho_{3,5} = \frac{\pi d}{\ln(2)}\left(\frac{R_3+R_5}{2}\right)f\left(\frac{R_3}{R_5}\right)$	$\rho_{4,6} = \frac{\pi d}{\ln(2)}\left(\frac{R_4+R_6}{2}\right)f\left(\frac{R_4}{R_6}\right)$
$\rho_{5,7} = \frac{\pi d}{\ln(2)}\left(\frac{R_5+R_7}{2}\right)f\left(\frac{R_5}{R_7}\right)$	$\rho_{6,8} = \frac{\pi d}{\ln(2)}\left(\frac{R_6+R_8}{2}\right)f\left(\frac{R_6}{R_8}\right)$
$\rho_{7,1} = \frac{\pi d}{\ln(2)}\left(\frac{R_7+R_1}{2}\right)f\left(\frac{R_7}{R_1}\right)$	$\rho_{8,2} = \frac{\pi d}{\ln(2)}\left(\frac{R_8+R_2}{2}\right)f\left(\frac{R_8}{R_2}\right)$
$\rho_{mean} = \frac{\left[\rho_{1,3}+\rho_{2,4}+\rho_{3,5}+\rho_{4,6}+\rho_{5,7}+\rho_{6,8}+\rho_{7,1}+\rho_{8,2}\right]}{8}$	

เมื่อ $R_i = \frac{V_i}{I_i}$ โดย i คือ 1..8 และ f คือ ค่า correction factor หาได้จากสมการ (2.111) หรือรูปที่ 2.7

สำหรับรูปแบบ 9-20 จากตารางที่ 2.4b – 2.4d คือข้อมูลการวัดสำหรับการคำนวณสภาพเคลื่อนได้ของฮอลล์ จากสมการที่ (2.120) สามารถหาสภาพเคลื่อนได้ของฮอลล์ที่ได้จากการวัดทุกรูปแบบดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 ตารางแสดงสมการคำนวณสภาพเคลื่อนได้ของฮอลล์จากการวัดโดยวิธีแวนเดอเพาว์

forward	reverse
$\mu_{13,17} = \frac{d}{\rho_{mean}}\left[\frac{R_{13}-R_{17}}{B^+ + B^-}\right]$	$\mu_{14,18} = \frac{d}{\rho_{mean}}\left[\frac{R_{14}-R_{18}}{B^+ + B^-}\right]$
$\mu_{15,19} = \frac{d}{\rho_{mean}}\left[\frac{R_{15}-R_{19}}{B^+ + B^-}\right]$	$\mu_{16,20} = \frac{d}{\rho_{mean}}\left[\frac{R_{16}-R_{20}}{B^+ + B^-}\right]$
$\mu_{mean} = \frac{\left[\mu_{13,17}+\mu_{14,18}+\mu_{15,19}+\mu_{16,20}\right]}{4}$	

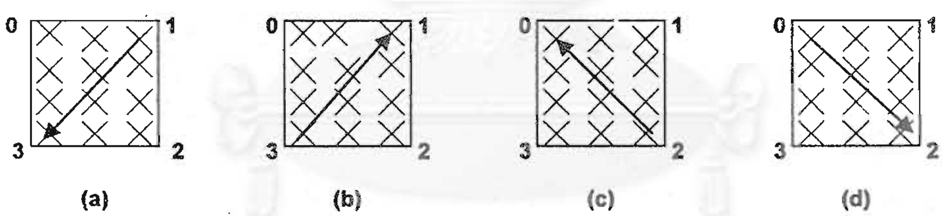
เมื่อ $R_j = \dfrac{V_j}{I_j}$ โดย j คือ 13..20 และค่า μ_{mean} หาโดยการที่ไม่คิดเครื่องหมายของ μ แต่ละตัว

2.4.7.3 การสรุปชนิดของสารกึ่งตัวนำ

เมื่อมีกระแสไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กผ่านเข้าไปในสารตัวอย่าง จะทำให้เกิดแรงกระทำขึ้นซึ่งเรียกว่า แรงลอเรนซ์ (Lorenze force) โดยการใช้กฎมือขวาจะทราบได้ว่าทิศทางของแรงที่กระทำนั้นจะอยู่ในทิศใด จำเป็นสำหรับการวัดปรากฏการณ์ฮอลล์ ทำให้ทราบเครื่องหมายของความต่างศักย์ที่วัดได้ว่าเป็นอย่างไร สามารถนำไปตรวจสอบชนิดของสารกึ่งตัวนำได้ว่าเป็นชนิดใด (ชนิด เอ็น หรือ ชนิด พี) การวัดนี้จะใช้กับรูปแบบที่ 13-16 ในตารางที่ 2.4 เนื่องจากเป็นค่าความต่างศักย์ที่สนามแม่เหล็กพุ่งเข้า และรูปแบบที่ 17-20 ตารางที่ 2.4 เช่นกัน เนื่องจากเป็นค่าความต่างศักย์ที่สนามแม่เหล็กพุ่งออก มีรายละเอียดดังนี้

กรณีสารกึ่งตัวนำชนิด พี (p-type)

X สนามแม่เหล็กพุ่งเข้า



รูปที่ 2.17 แผนภาพแสดงรูปแบบของแรงเมื่อมีสนามแม่เหล็กพุ่งเข้า กรณี p-type

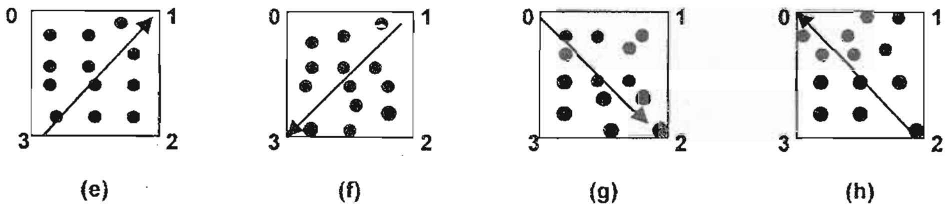
(a) กระแสเข้าขั้ว 2 ออก ขั้ว 0 วัดความต่างศักย์ ขั้ว 1 เทียบกับขั้ว 3 $(V_1 - V_3)$ ได้ -

(b) กระแสเข้าขั้ว 0 ออก ขั้ว 2 วัดความต่างศักย์ ขั้ว 1 เทียบกับขั้ว 3 $(V_1 - V_3)$ ได้ +

(c) กระแสเข้าขั้ว 3 ออก ขั้ว 1 วัดความต่างศักย์ ขั้ว 0 เทียบกับขั้ว 2 $(V_0 - V_2)$ ได้ +

(d) กระแสเข้าขั้ว 1 ออก ขั้ว 3 วัดความต่างศักย์ ขั้ว 0 เทียบกับขั้ว 2 $(V_0 - V_2)$ ได้ –

- สนามแม่เหล็กพุ่งออก



รูปที่ 2.18 แผนภาพแสดงรูปแบบของแรงเมื่อมีสนามแม่เหล็กพุ่งออก กรณี p-type

(e) กระแสเข้าขั้ว 2 ออก ขั้ว 0 วัดความต่างศักย์ ขั้ว 1 เทียบกับขั้ว 3 $(V_1 - V_3)$ ได้ +

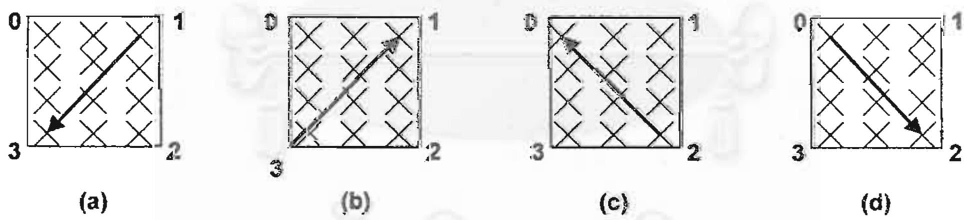
(f) กระแสเข้าขั้ว 0 ออก ขั้ว 2 วัดความต่างศักย์ ขั้ว 1 เทียบกับขั้ว 3 $(V_1 - V_3)$ ได้ -

(g) กระแสเข้าขั้ว 3 ออก ขั้ว 1 วัดความต่างศักย์ ขั้ว 0 เทียบกับขั้ว 2 $(V_0 - V_2)$ ได้ -

(h) กระแสเข้าขั้ว 1 ออก ขั้ว 3 วัดความต่างศักย์ ขั้ว 0 เทียบกับขั้ว 2 $(V_0 - V_2)$ ได้ +

กรณีสารกึ่งตัวนำชนิด เอ็น (n-type)

X สนามแม่เหล็กพุ่งเข้า



รูปที่ 2.19 แผนภาพแสดงรูปแบบของแรงเมื่อมีสนามแม่เหล็กพุ่งเข้า กรณี n-type

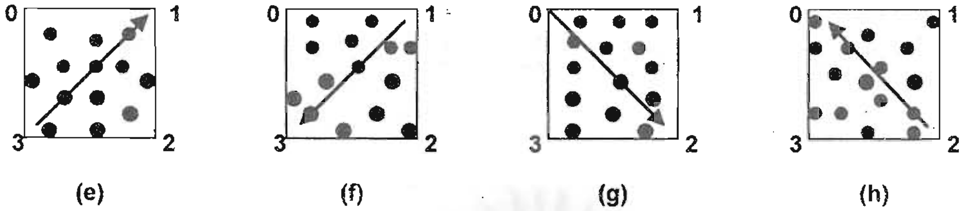
(a) กระแสเข้าขั้ว 2 ออก ขั้ว 0 วัดความต่างศักย์ ขั้ว 1 เทียบกับขั้ว 3 $(V_1 - V_3)$ ได้ +

(b) กระแสเข้าขั้ว 0 ออก ขั้ว 2 วัดความต่างศักย์ ขั้ว 1 เทียบกับขั้ว 3 $(V_1 - V_3)$ ได้ -

(c) กระแสเข้าขั้ว 3 ออก ขั้ว 1 วัดความต่างศักย์ ขั้ว 0 เทียบกับขั้ว 2 $(V_0 - V_2)$ ได้ -

(d) กระแสเข้าขั้ว 1 ออก ขั้ว 3 วัดความต่างศักย์ ขั้ว 0 เทียบกับขั้ว 2 $(V_0 - V_2)$ ได้ +

- สนามแม่เหล็กพุ่งออก



รูปที่ 2.20 แผนภาพแสดงรูปแบบของแรงเมื่อมีสนามแม่เหล็กพุ่งออก กรณี n-type

(e) กระแสเข้าขั้ว 2 ออก ขั้ว 0 วัดความต่างศักย์ ขั้ว 1 เทียบกับขั้ว 3 $(V_1 - V_3)$ ได้ -

(f) กระแสเข้าขั้ว 0 ออก ขั้ว 2 วัดความต่างศักย์ ขั้ว 1 เทียบกับขั้ว 3 $(V_1 - V_3)$ ได้ +

(g) กระแสเข้าขั้ว 3 ออก ขั้ว 1 วัดความต่างศักย์ ขั้ว 0 เทียบกับขั้ว 2 $(V_0 - V_2)$ ได้ +

(h) กระแสเข้าขั้ว 1 ออก ขั้ว 3 วัดความต่างศักย์ ขั้ว 0 เทียบกับขั้ว 2 $(V_0 - V_2)$ ได้ -

เมื่อ เครื่องหมาย ⟶ คือทิศทางของแรงลอเรนซ์

จากกรณีข้างต้นทั้งหมด สามารถตรวจสอบชนิดของสารกึ่งตัวนำได้โดยการพิจารณาจากเครื่องหมายของความต่างศักย์ โดยการนำค่าความต่างศักย์จากสนามแม่เหล็กพุ่งเข้า (V_{Bi}) ลบด้วยค่าความต่างศักย์จากสนามแม่เหล็กพุ่งออก (V_{Bo}) ในลักษณะรูปแบบที่ตรงกัน ดังนั้นจะได้

กรณีสารกึ่งตัวนำ p-type

i. $V_{Bi} - V_{Bo}$ จะได้เครื่องหมายเป็น –

ii. $V_{Bi} - V_{Bo}$ จะได้เครื่องหมายเป็น +

iii. $V_{Bi} - V_{Bo}$ จะได้เครื่องหมายเป็น +

iv. $V_{Bi} - V_{Bo}$ จะได้เครื่องหมายเป็น –

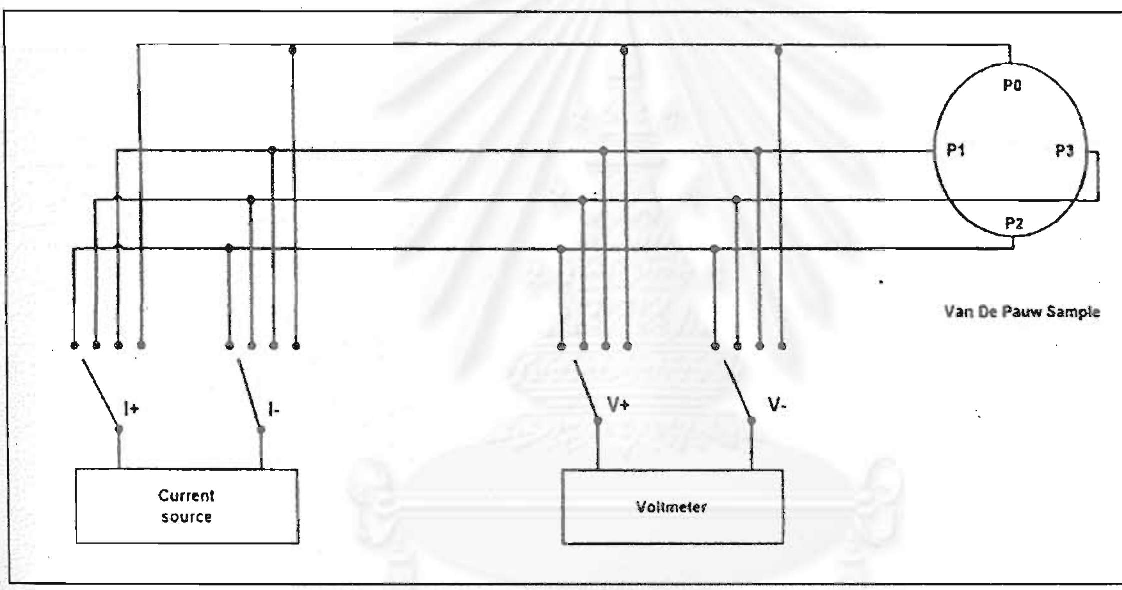
กรณีสารกึ่งตัวนำ n-type

i. $V_{Bi} - V_{Bo}$ จะได้เครื่องหมายเป็น +

ii. $V_{Bi} - V_{Bo}$ จะได้เครื่องหมายเป็น –

iii. $V_{Bi} - V_{Bo}$ จะได้เครื่องหมายเป็น –

iv. $V_{Bi} - V_{Bo}$ จะได้เครื่องหมายเป็น +



รูปที่ 2.21 แผนภาพแสดงระบบวัดโดยเทคนิคของแวนเดอร์เพาว์

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.5 ตารางแสดงรูปแบบการวัดโดยเทคนิคของแวนเดอร์เพาว์ [24]

Configuration	Forward				Measurement parameter
	I+	I-	V+	V-	
1	p0	p1	p2	p3	I1,V1
3	p1	p2	p3	p0	I3,V3
5	p2	p3	p0	p1	I5,V5
7	p3	p0	p1	p2	I7,V7

Configuration	Reverse				Measurement parameter
	I+	I-	V+	V-	
2	p1	p0	p2	p3	I2,V2
4	p2	p1	p3	p0	I4,V4
6	p3	p2	p0	p1	I6,V6
8	p0	p3	p1	p2	I8,V8

ก) รูปแบบของการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าทั้งหมด

Configuration	Forward				Measurement parameter
	I+	I-	V+	V-	
9	p2	p0	p1	p3	I9,V9
11	p3	p1	p0	p2	I11,V11

Configuration	Reverse				Measurement parameter
	I+	I-	V+	V-	
10	p0	p2	p1	p3	I10,V10
12	p1	p3	p0	p2	I12,V12

ข) รูปแบบของการวัดสภาพเคลื่อนที่ได้ของฮอลล์ขณะไม่มีสนามแม่เหล็ก

Configuration	Forward				Measurement parameter
	I+	I-	V+	V-	
13	p2	p0	p1	p3	I13,V13
15	p3	p1	p0	p2	I15,V15

Configuration	Reverse				Measurement parameter
	I+	I-	V+	V-	
14	p0	p2	p1	p3	I14,V14
16	p1	p3	p0	p2	I16,V16

ค) รูปแบบของการวัดสภาพเคลื่อนที่ได้ของฮอลล์ขณะมีสนามแม่เหล็กพุ่งเข้า (+B)

Configuration	Forward				Measurement parameter
	I+	I-	V+	V-	
17	p2	p0	p1	p3	I17,V17
19	p3	p1	p0	p2	I19,V19

Configuration	Reverse				Measurement parameter
	I+	I-	V+	V-	
18	p0	p2	p1	p3	I18,V18
20	p1	p3	p0	p2	I20,V20

ง) รูปแบบของการวัดสภาพเคลื่อนที่ได้ของฮอลล์ขณะมีสนามแม่เหล็กพุ่งออก (-B)

2.5 การปลูกผลึกและผลจากการศึกษาสมบัติของ $CuIn_3Se_5$

จากการวิจัยเซลล์แสงอาทิตย์แบบฟิล์มบางที่มีชั้นดูดกลืนเป็นสารประกอบกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$ ที่มีเสถียรภาพและประสิทธิภาพสูง [6,22] ในการวิเคราะห์สัดส่วนของธาตุที่ระดับต่างๆของชั้นดูดกลืนพบว่า ชั้นบางๆที่ผิวบนสุดของชั้นดูดกลืนแสง มีสัดส่วนของธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลักของชั้นดูดกลืน กล่าวคือมีสัดส่วนของธาตุทั้งสามเป็น Cu:In:Se = 1:3:5 สารประกอบ $CuIn_3Se_5$ [25,26] เป็นสารประกอบชาลโคไพไรท์ที่บกพร่อง (defect chalcopyrite) ในขณะที่ความเข้าใจเกี่ยวกับโครงสร้างสิ่งประดิษฐ์ของเซลล์แสงอาทิตย์แบบนี้ยังไม่สามารถสรุปได้อย่างชัดเจน โดยเฉพาะอย่างยิ่งเกี่ยวกับบทบาทและหน้าที่ของชั้น defect chalcopyrite ทั้งนี้เนื่องจากความรู้เรื่องสมบัติต่างๆทางฟิสิกส์ของ defect chalcopyrite ยังมีน้อย แต่มีการสันนิษฐานกันว่า สารประกอบนี้น่าจะมีประโยชน์สูงในการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ และควรจะมีความสัมพันธ์ใกล้ชิดกับ $CuInSe_2$ จึงจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องศึกษาผลึกเดี่ยวคู่ไปกับฟิลม์บาง อย่างไรก็ตามความรู้ในการอธิบายลักษณะและสมบัติต่างๆของ $CuIn_3Se_5$ ยังมีน้อยมาก การศึกษาวิจัยเกี่ยวกับเรื่องนี้จึงเป็นเรื่องที่ น่าสนใจเป็นอย่างยิ่ง ซึ่งจากรายงานผลการวิจัยของกลุ่มวิจัยพบว่า

1. การปลูกผลึก CIS โดยใช้เทคนิคของบริดจ์แมนแบบแนวตั้ง (vertical Bridgman technique) ของ R.D.Tomlinson และเพื่อน [27] ใช้สารเริ่มต้นในการปลูกผลึกที่มีความบริสุทธิ์ 99.99999% บรรจุในหลอดแก้ว (silica ampoule) เผาให้ร้อนที่ 1100°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนที่จะนำไปวางในเตาหลอม 2 โซน อุณหภูมิในโซนร้อนเท่ากับ 1050 $^{\circ}$C และในโซนเย็นเท่ากับ 900°C ช่วงอุณหภูมิของทั้งสองโซนเป็น 20°C ต่อเซนติเมตร ทำการเลื่อนหลอดสารในอัตรา 1 มม.ต่อ ชม. จนสารทั้งหมดมาอยู่ที่โซนเย็นแล้วทำให้เย็นที่อัตรา 1°C ชม. จนถึง 750°C จากนั้นลดอุณหภูมิในอัตรา 2°C ต่อ ชม. จนถึง 650°C แล้ว ลดในอัตรา 3°C ต่อ ชม. จนถึง 400°C และสุดท้ายลดในอัตรา 6°C ต่อ ชม. จนถึงอุณหภูมิห้อง ผลที่ได้จะได้ผลึกเดียวที่มีความยาวประมาณ 8 เซนติเมตร ผลึกที่ได้บริเวณตรงกลางมีคุณภาพดีที่สุด คือมีเฟสที่ต่างกันน้อยมาก มีส่วนประกอบ Cu 23.9% , In 26.0% และ Se 50.1% ซึ่งมีอัตราส่วนของ Cu / In เป็น 0.92 และปริมาณ Cu จะเพิ่มขึ้นจาก first to freeze end (FTFE) ไปหา last to freeze end (LTFE) เป็นสารประกอบ $CuInSe_2$ มีโครงสร้างเป็น tetragonal

2. การปลูกผลึก $CuInSe_2$ โดยใช้วิธี horizontal Bridgman – Stockbarger ของนายคำเผย ชัยวงส์ [28] ใช้สารเริ่มต้นในการปลูกที่มีความบริสุทธิ์

99.9999% บรรจุในหลอดแก้วสองชั้น เผาโดยเพิ่มอุณหภูมิในอัตรา 50°C ต่อ ชม. จนถึง 200°C แล้วเปลี่ยนเป็น 230°C ต่อ วัน จนถึง 315°C จากนั้นเพิ่มในอัตรา 50°C ต่อ ชม. จนถึง 1100°C ค้างไว้ที่อุณหภูมินี้ 24 ชม. จากนั้นเลื่อนหลอดสารให้ปลายด้านนอกอยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 1050°C แกรเดียนอุณหภูมิเตา 19.68°C ต่อ เซนติเมตร ทำการลดอุณหภูมิในอัตรา 35°C ต่อ วัน จนถึง 900°C แล้วเลื่อนหลอดสารกลับเข้าที่เดิม จากนั้นลดในอัตรา 100°C ต่อวัน จนถึง 600°C จากนั้นหยุดจ่ายไฟให้เตาปล่อยให้เตาเย็นลงตามธรรมชาติ ผลึกที่ปลูกได้จะแข็งแต่เปราะสีเทาดำ เป็นผลึกเดี่ยวที่มีพื้นที่กว้างประมาณหนึ่งตารางเซนติเมตร และมีชนิดการนำไฟฟ้าเป็นชนิดพีมีโครงสร้างแบบ tetragonal

3. H.Z. Xiao และคณะ [29] ได้สังเคราะห์ฟิล์มผลึกเดี่ยว $CuIn_3Se_5$ บน GaAs (001) โดยวิธี hybrid sputtering ผลของการศึกษาพบว่า ผลึกของ $CuIn_3Se_5$ มีตำแหน่ง บกพร่องตามกำหนด (ordered point defect structure) มี $E_g \geq 1.18$ eV มีสัมประสิทธิ์ การดูดกลืนแสงประมาณ 15,000 cm^{-1} ที่พลังงานของโฟตอน 1.35 eV มีสภาพความต้านทานมากกว่า 10^5 $\Omega.cm$

4. A.N. Tiwari และคณะ [25] ได้ทำการปลูกชั้น $CuIn_3Se_5$ บน $CuInSe_2$ / Si (111) โดยวิธี MBE (Moleculer beam epitaxy) ได้ทำการวัด XRD และหาค่าคงที่ของแลตทิซ a = 5.75 Å , c = 11.52 Å มี E_g = 1.3 eV รวมทั้งได้ผลจากการวัดการกระเจิงของรามาน (Raman scattering) ได้โมดของการสั่นของ Se ที่ 153 cm^{-1}

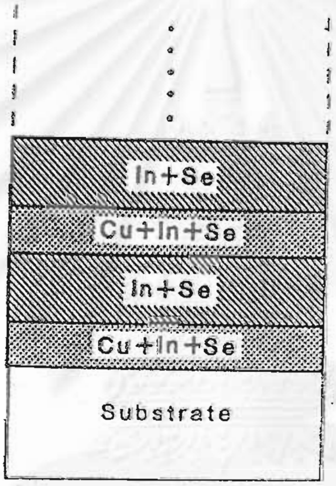
5. T. Negami และคณะ [30] ได้เตรียมฟิล์ม $CuIn_3Se_5$ โดยใช้การระเหยสามแหล่ง (three – source coevaporation) ได้เนื้อสารสม่ำเสมอ และเป็น OVC (ordered vacancy chalcopyrite) มีค่าคงที่ของแลตทิซ a = 5.742 Å , c = 11.486 Å มี E_g = 1.23 eV มีพาหะการนำไฟฟ้าชนิด n ค่าสภาพนำไฟฟ้าเฉพาะต่ำ 3.7×10^{-7} $(\Omega.cm)^{-1}$

ในการเตรียมฟิล์มของ Negami และคณะ ได้อาศัยข้อมูลจากการทดลองของ Schmid และคณะ [26] ซึ่งรายงานการพบชั้น OVC ชนิด $CuIn_3Se_5$ บนผิวของ $CuInSe_2$ ซึ่งเตรียมโดยใช้ระเหยสามหัวเช่นกัน และได้แสดง pn junction ระหว่างชั้น $CuIn_3Se_5$ ชนิด n – type ซึ่งอยู่บน กับ $CuInSe_2$ ชนิด p – type ซึ่งอยู่ล่าง สำหรับการวิจัยของ Negami และคณะอยู่บนความคิดที่ว่า $CuIn_3Se_5$ เป็นสารประกอบที่สำคัญในการทำให้เซลล์แสงอาทิตย์ $CuInSe_2$ มีประสิทธิภาพสูง ในการเตรียมฟิล์ม $CuIn_3Se_5$ ทั้งบนกระจกที่ไม่เคลือบและที่เคลือบโมลิดินัม (Mo – coated glass substrates) ในการ

เคลือบฟิล์มโดยใช้การระเหยสามแหล่ง ทำโดยการควบคุมแต่ละแหล่งของธาตุ Cu, In, Se ที่อุณหภูมิของ substrate 500°C คงที่ การเคลือบเป็นไปโดยปฏิกิริยาของชั้น $CuInSe_2$ และ In_2Se_3 ดังนี้

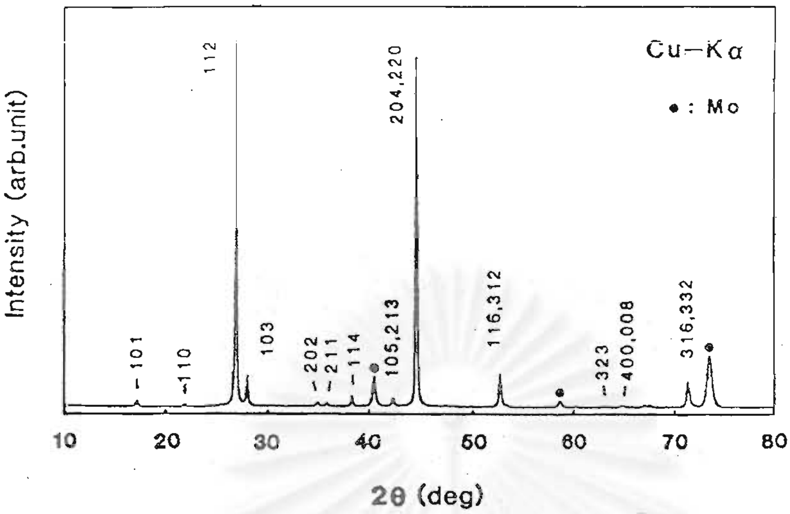
$$CuInSe_2 + In_2Se_3 \rightarrow CuIn_3Se_5 \qquad (1)$$

และมีการเรียงชั้นของ $CuInSe_2$ และ In_2Se_3 เป็นช่วงๆโดยควบคุมหัวของ Cu ดังรูปที่ 2.22 เพื่อเป็นชั้นของฟิล์ม $CuIn_3Se_5$



รูปที่ 2.22 แผนภาพแสดงลำดับการเคลือบของ $CuInSe_2$ / In_2Se_3 สำหรับการเตรียม $CuIn_3Se_5$

ผลที่ได้จากเคลือบฟิล์ม $CuIn_3Se_5$ เมื่อวัดสัดส่วนของอะตอมองค์ประกอบ Cu : In : Se ได้ผลบนฐานที่ไม่เคลือบและเคลือบโมลิดินัมเป็น 12.3 : 32.9 : 54.8 และ 10.9 : 33.9 : 55.2 ตามลำดับ และผลจากการตรวจโครงสร้างผลึกโดย XRD โดยใช้ Cu - Kα ได้ diffraction pattern ของฟิล์ม $CuIn_3Se_5$ ดังรูปที่ 2.23



รูปที่ 2.23 แพทเทิร์นการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง $CuIn_3Se_5$ บนกระจกเคลือบโมลิดินัม

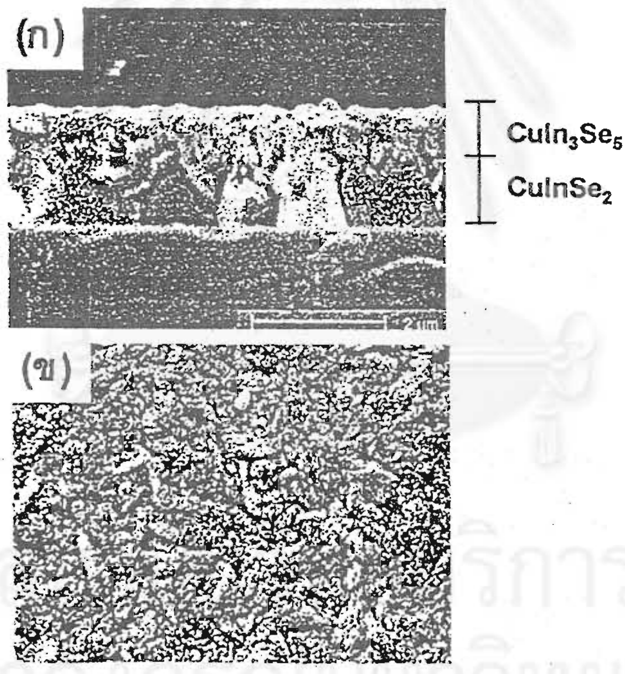
ค่าคงที่แลตทิซที่ได้จากการหาคลาดเคลื่อนจากค่าที่ได้รายงานของผลึก $CuIn_3Se_5$ ก่อนหน้านี้น้อยมากซึ่ง Negami และคณะให้เหตุผลว่า เป็นผลจากเฟสของ $CuIn_3Se_5$ มีช่วงขององค์ประกอบกว้างมากในแผนภาพระบบเฟสเชิงคู่เทียม

6. A.J. Nelson และคณะ [31] ได้ทำการปลูก OVC $CuIn_3Se_5$ บน GaAs (100) โดยใช้หัวแหล่งกำเนิดแบบ molecular beam epitaxy (MBE) จาก Cu_2Se และ In_2Se_3 สามารถสร้างสารประกอบเฟส 1 - 3 – 5 ได้โดยทดสอบผลจาก SEM และ XRD ผลบกพร่องของโครงสร้างในชั้นโดยทั่วไปเป็น stacking faults มี E_g = 1.28 eV จากการกระเจิงรามานได้ strong polarized peak ที่ 152 cm^{-1}

7. Takayuki Negami และคณะ [32] ได้ทำการเตรียมฟิล์มบาง polycrystalline $Cu(In_{1-x}Ga_x)_3Se_5$ เตรียมโดยหัวแหล่งกำเนิดสี่หัว จาก XRD วิเคราะห์ได้ว่า ฟิล์มที่ $x \leq 0.5$ เป็น OVC และฟิล์มที่มี $x \geq 0.5$ เป็นโครงสร้าง Zinc blende E_g มีค่าเพิ่มขึ้นแบบเชิงเส้นจาก 1.23 eV (x = 0) ถึง 1.85 eV (x = 1) มีสภาพนำไฟฟ้า 10^{-6} / $(\Omega.cm)^{-1}$ สำหรับ $x \leq 0.3$ และเป็น 10^{-7} / $(\Omega.cm)^{-1}$ สำหรับ $x \geq 0.3$

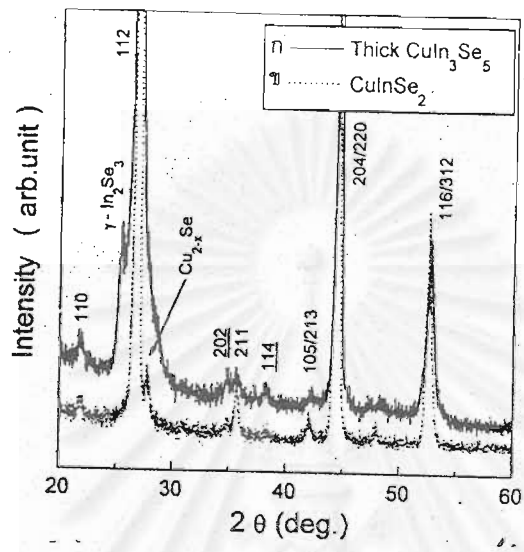
8. Se Han Kwon และคณะ [33] ได้ปลูกฟิล์มชั้นของ $CuIn_3Se_5$ บนชั้น $CuInSe_2$ จากระบบระเหยหลายแหล่ง เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ $CuInSe_2$ โดยใช้กระบวนการสามขั้นตอน (three – stage process) โดยระเหย In – Se, Cu – Se และ In – Se ตามลำดับ จะได้ $CuIn_3Se_5$ เป็น defect chalcopyrite และได้ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้ากับสมบัติทางแสง ได้เซลล์ที่มีชั้น $CuIn_3Se_5$ บน In_2Se_3 / $CuInSe_2$ ซึ่งมีประสิทธิภาพ 8.46 % และมี active area 0.2 cm^2

ในการเตรียมฟิล์มของ Se Han Kwon และคณะ โดยใช้ระบบสามขั้นตอน คือ ใช้หัวของธาตุ In – Se, Cu – Se และ In – Se ผลจากการถ่ายภาพ SEM ของภาคตัดขวางและผิวหน้าของฟิล์ม CIS ที่หนา 2 μm ได้ภาพของฟิล์มที่มี 2 ชั้น โดยมีชั้นล่างเป็นเม็ดใหญ่และชั้นบนเป็นเม็ดเล็ก โดยมีความหนาของชั้นล่างและชั้นบนคือ 1.2 และ 0.8 μm ตามลำดับดังรูป 2.24ก และภาพของขนาดเม็ดเล็กๆของชั้นบนดังรูป 2.24ข



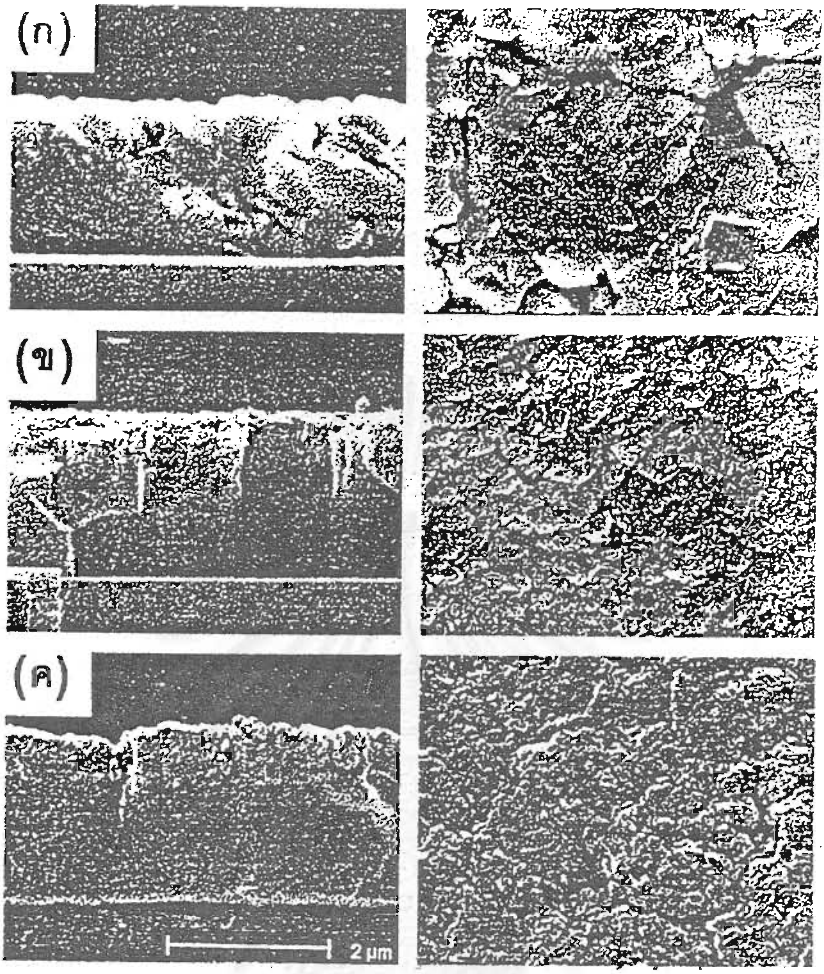
รูปที่ 2.24 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกวาดของฟิล์ม $CuInSe_2$ ที่มี $CuIn_3Se_5$ เป็นชั้นหนา

จากผลของ XRD แพทเทิร์นของรังสีเอกซ์ฟิล์มทั้งสองชั้นได้ดังรูปที่ 2.25



รูปที่ 2.25 แพทเทิร์นการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์ม $CuInSe_2$
โดยรูป ก เป็นเส้นทึบของ $CuIn_3Se_5$
และรูป ข เป็นเส้นประ ไม่มี $CuIn_3Se_5$ [33]

จากแพทเทิร์นที่ได้ Se Han Kwon และคณะ ได้หาค่าคงที่แลตทิซของ $CuIn_3Se_5$ ได้ a = 5.75 Å, c = 11.52 Å ซึ่งพวกเขากล่าวว่าใกล้เคียงกับของ $CuInSe_2$ ซึ่งมีค่า a = 5.78 Å และ c = 11.62 Å และมียอดของแพทเทิร์นของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ CIS ทั้งสองหลายยอดที่ทับกัน และมีระนาบ (202) กับ (114) ที่มีใน $CuIn_3Se_5$ เท่านั้น และพวกเขายังได้เตรียมฟิล์มที่กำหนดความหนาต่างๆของชั้น $CuIn_3Se_5$ โดยควบคุมเวลาของการระเหย ได้ภาพภาคตัดขวางจากด้านบนดังรูปที่ 2.26



รูปที่ 2.26 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกวาดของฟิล์ม $CuInSe_2$
ภาพ ก ไม่มี $CuIn_3Se_5$
ภาพ ข มี $CuIn_3Se_5$ เป็นชั้นบาง และ
ภาพ ค มีชั้น $CuIn_3Se_5$ เป็นชั้นหนา [33]

ในการหาค่า E_g พวกเขารายงานว่า CIS ที่มีชั้น $CuIn_3Se_5$ และไม่มีชั้น $CuIn_3Se_5$ มีค่า E_g เท่ากับ 1.24 และ 1.04 eV ตามลำดับ

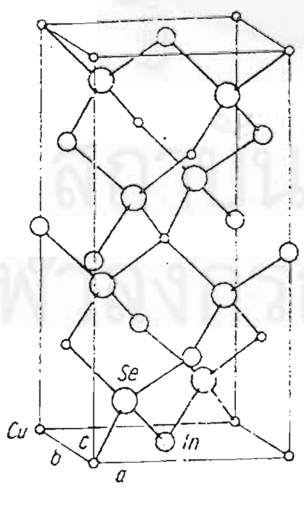
9. G. Marin และคณะ [23] ได้ทำการทดลองศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการดูดกลืนแสงของ $CuIn_3Se_5$ หา E_g ในช่วงอุณหภูมิ 10 – 300 °K โดยใช้โมเดลของ Elliot [34] แล้วนำผลไปเปรียบเทียบ semiempirical relation ของ Manoogian – Woolley [35]

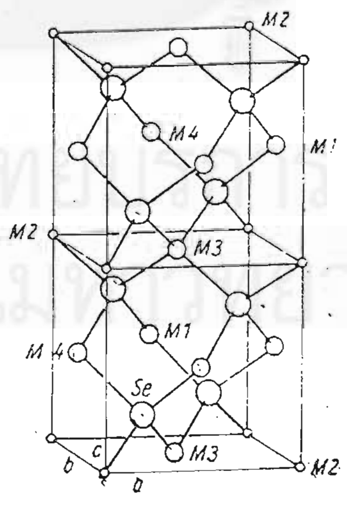
10. J.C.W. Folmer และคณะ [36] ศึกษาสมบัติต่างๆของสารในกลุ่ม $(Cu_2Se)_x(InSe_3)_{1-x}$ อย่างละเอียด โดยสังเคราะห์สารโดยตรง ผลจาก XRD และ SEM รวมทั้งสมบัติ photoelectro chemisty ได้พบสารแบบ hexagonal สามเฟสในค่า

x ต่ำ (0.25 < x < 0.09) ทั้งหมดเป็นแบบ Se close packing ยังมี cubic stacking ในกรณี Cu – poor คือ x = 0.5 ถึง x = 0.23 โดยที่จะเห็นได้ว่า กรณีของ $CuIn_3Se_5$ มี x = 0.25 จึงเป็น cubic stacking ได้ค่า E_g ระหว่าง 0.9 - 1.3 eV

11. U.C. Boehnke และคณะ [7] ได้ศึกษาความสัมพันธ์เฟสของระบบสารประกอบเชิงสาม Cu–In–Se โดยทำให้เย็นทันทีจากอุณหภูมิ 750 °C เป็นการศึกษาเฉพาะบริเวณ $CuInSe_2$ - In_2Se_3 - In_4Se_3 มีเพียงสี่เฟสที่สม่ำเสมอ จากการศึกษาโดย XRD และ EMPA และ optical microscopy การสังเกต differential thermal analysis (DTA) จะได้แผนภาพ T–x ของ Cu_2Se - In_2Se_3 ตัดระหว่าง 47 และ 100 mol % In_2Se_3 และศึกษาในรายละเอียดของเฟส $CuInSe_2$, $Cu_3In_5Se_9$, $Cu_7In_{19}Se_{32}$, $Cu_2In_4Se_7$, $CuIn_3Se_5$ $CuIn_5Se_8$ รวมทั้งระนาบและผลของ XRD ไว้อย่างสมบูรณ์

12. W. Honle และคณะ [17] ได้ปลูกผลึกและสรุปโครงสร้างของผลึก Quenched Cu–In–Se phases จนได้สมบัติต่างๆและรายละเอียดเกี่ยวกับ $Cu_{0.39}In_{1.20}Se_{2.00}$ โดยในการศึกษานี้เตรียมตัวอย่างของสารประกอบจากการหลอมธาตุบริสุทธิ์ของ Cu, In, Se ที่ 1000°C และ แอนนิล 20 วันที่ 750°C แล้วทำให้อุณหภูมิลดลงอย่างรวดเร็วจนถึงอุณหภูมิห้อง โดยการจุ่มลงในน้ำ จนถึงอุณหภูมิห้อง จากการศึกษาส่วนประกอบของผลึกโดยการวิเคราะห์ ICP ได้อัตราส่วน Cu : In : Se เป็น 0.39 : 1.20 : 2.00 รวมทั้งหาโครงสร้างผลึกจาก XRD ได้ระนาบต่างๆและมียอดสูงสุดที่ระนาบ (112) และได้สร้างโมเดลดังรูปที่ 2.27





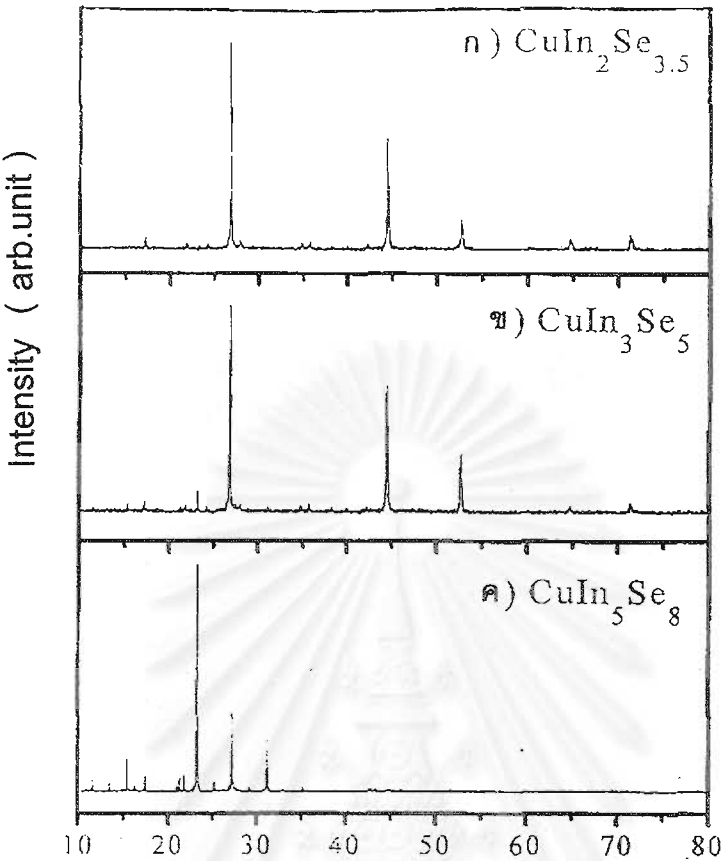
รูปที่ 2.27 แผนภาพแสดงโครงสร้าง ก. เป็นโมเดลของ $CuInSe_2$ และ ข. เป็นโมเดลของ $Cu_{0.40}In_{1.20}Se_{2.00}$

จากรูปที่ 2.27 ตำแหน่งการเป็นอะตอมของ Cu ที่มี SOF (site occupancy factors) เป็น 0.94 m2 เป็นอะตอมของ Cu มี SOF เป็น 0.68 m3 เป็นอะตอมของ In มี SOF เป็น 0.56 m4 เป็นอะตอมของ In มี SOF เป็น 1.00 โดยมีเงื่อนไขต่างๆกันไปในการที่จะเป็น Cu, In, Se

13. B. Schumann และคณะ [37] ได้ศึกษาสารประกอบใกล้เคียงกับ $CuIn_3Se_5$ คือ $CuIn_{2.0}Se_{3.5}$ ได้ค่าระนาบ (hkl) และค่าคงที่แลตทิซใกล้กันมาก ในขณะเดียวกัน G. -Marin และคณะ [12] ทำการศึกษา XRD และสมบัติเชิงแสงของสารกึ่งตัวนำในระบบ $Cu(In_{1-x}Ga_x)_3Se_5$ และได้ค่า E_g ของส่วนประกอบต่างๆของผลึกที่สังเคราะห์ได้ หาค่า a และ c ของ tetragonal chalcopyrite–related พบว่ามีค่าเปลี่ยนแปลง 5.7541 และ 11.538 Å สำหรับ x = 0 ไปเป็น 5.4995 และ 10.946 สำหรับ x = 1 เมื่ออะตอม In ถูกแทนที่อย่างสม่ำเสมอโดย Ga มีอะตอมเล็กกว่า In

14. J.M. Merino และคณะ [38] ได้ศึกษาผลของเงื่อนไขการปลูกผลึกที่มีต่อสมบัติทางโครงสร้างผลึกของ $CuIn_2Se_{3.5}$, $CuIn_3Se_5$ และ $CuIn_5Se_8$ พบว่า polycrystalline ของสารประกอบดังกล่าวที่ถูกสังเคราะห์ในระบบสุญญากาศตามระบบเย็นตัวแบบต่างๆกันจะให้เฟสต่างกัน จาก XRD และ Rietveld refinement ของแผนภาพได้ข้อสรุปคือ สมบัติที่แตกต่างกันสำหรับสองกลุ่มแรกได้โครงสร้างที่แตกต่างกันเป็น stannite (S.G.: $I\bar{4}2m$) และP – chalcopyrite (S.G.: $P\bar{4}2c$) เมื่อหาการเปลี่ยนแปลงของระยะแขน พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงของ stannite tetragonal distortion สูงกว่า P – chaleopyrite

ผลที่ได้จาก XRD ของแต่ละสารประกอบมีแพทเทิร์นการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังรูปที่ 2.28

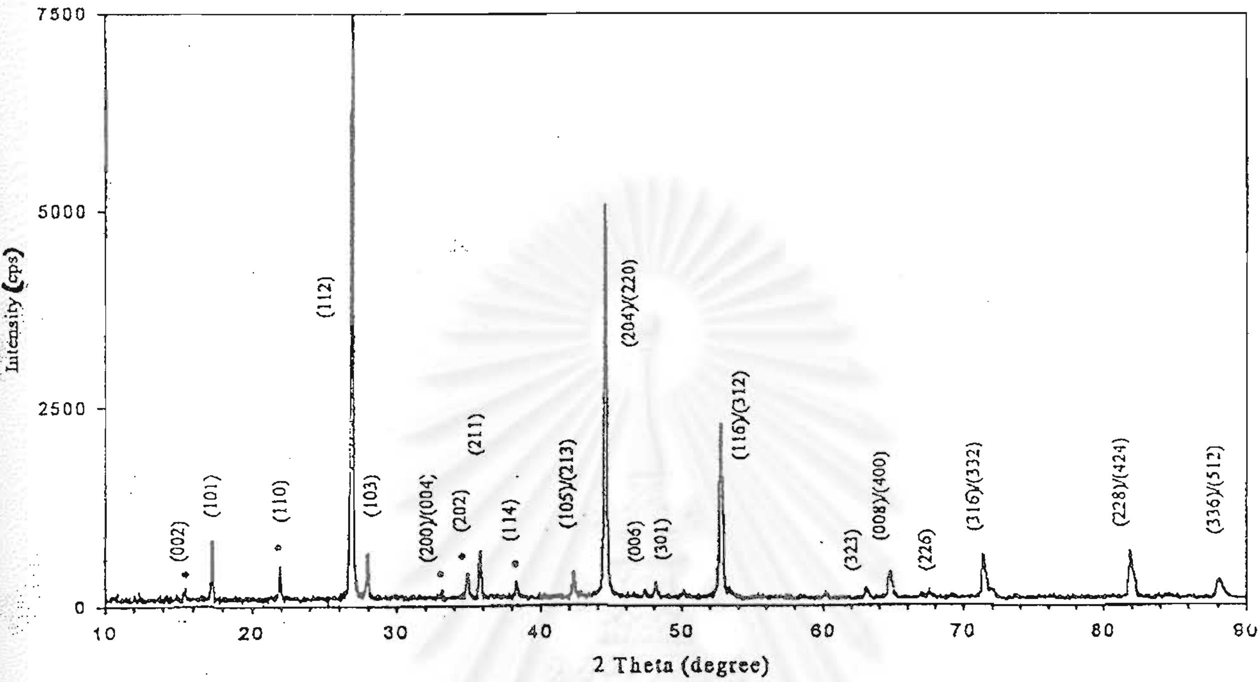


รูปที่ 2.28 กราฟแสดง รูปแพททเทิร์น XRD ก) $CuIn_2Se_{3.5}$ ข) $CuIn_3Se_5$ ค) $CuIn_5Se_8$

จากผลของ XRD ที่ได้ Marino และคณะสรุปว่า สองซิลิไนด์แรกมีแพทเทิร์นของยอดที่มุม 2θ เดียวกัน ซึ่งแตกต่างจากอันสุดท้าย

15. H.P. Wang และคณะ [39] ศึกษาผลึกเดี่ยวของ $CuInSe_2$ และ $CuIn_3Se_5$ พบว่าสารประกอบ $CuIn_3Se_5$ ที่ถูกพบว่าเป็น OVC (ordered vacancy compound) ซึ่งปลูกโดยวิธี horizontal Bridgman ได้ยอดต่าง ๆ จาก XRD ค่างคงที่แลตทิซ a = 5.759 Å , c = 11.524 Å ผลการทดลองฮอลล์ ได้การนำไฟฟ้าชนิด n มีความหนาแน่นพาหะประมาณ 10^9 cm^{-3} และค่าเคลื่อนที่ได้ของฮอลล์ 200 cm^2/Vs พบว่า $CuIn_3Se_5$ มีความนำแสงสูงที่ความยาวคลื่น 600 – 1100 nm จากผลการทดลองได้ว่า ปลายที่เย็นก่อน FTFE จากตัวอย่างที่ได้ 8 – 10 cm มีอัตราส่วนของ Atom Cu : In : Se เป็น 15.7 : 31.6 : 52.7 มี Cu : In = 0.50 และปลายเย็นหลัง LTFE มีอัตราส่วนของ Cu : In : Se เป็น 5.3 : 38.1 : 56.6 และมี Cu : In = 0.14 การสังเคราะห์ที่เนื้อสารต่อเนื่อง โดยเริ่มต้นจากอัตราส่วนของ Atom 1 : 3 : 5 การเย็นตัวทำให้ Cu ขาดหายไปในปลาย LTFE และจับเป็นชั้นๆ

ผลจาก XRD ของผลึก $CuIn_3Se_5$ ได้ดังรูปที่ 2.29



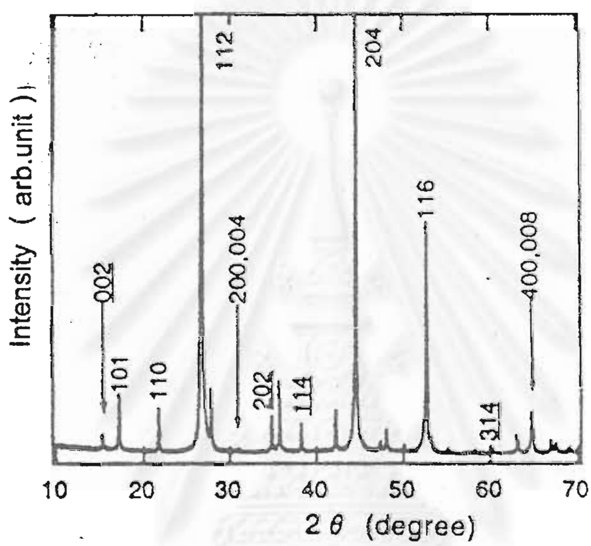
รูปที่ 2.29 กราฟแสดงแพทเทิร์น XRD ของ $CuIn_3Se_5$

16. จากการศึกษา ของ T. Wada และคณะ [40] ได้ศึกษาฟิล์มของ Cu (In,Ga) Se_2 (CIGS) โดยในการศึกษาเตรียมชั้นดูดกลืนโดย PVD (physical vapar deposition) ใช้แผนการเชิงคู่เทียม แล้วเปลี่ยนเลื่อนไปของ PVD ต่างๆ เช่น In เกิน และ Se ขาด แล้วได้แสดงลำดับของการ staking เป็นชั้นของอะตอม Se สรุปว่า โครงสร้างผลึก Cu In_3 Se_5 คือ Stanite ได้ Stacking of Se เป็น ccp

17. ในการศึกษาของ H.P. Wang และ คณะ [41] $CuIn_3Se_5$ เป็น OVC ที่ผลิตโดยวิธีของ Bridgman ทั้งแนวตั้งและแนวนอน ศึกษาสมบัติต่าง ๆ จาก XRD และ EPMA ได้ β เฟสของ $CuIn_3Se_5$ จากแผนภาพเฟส Cu_2Se - In_2Se_3 และได้ศึกษาสมบัติเชิงแสงโดยการแพร่ของ Na ที่ 200 °C ใช้เวลาต่าง ๆ กัน ได้ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าลดลง โดยค่าความหนาแน่นพาหะเพิ่มขึ้นและค่า μ_H ลดลง

18. จากการศึกษาของ T. Hanada และคณะ [42] พบว่าผลึกของ $CuIn_3Se_5$ มี space group เป็น $I\bar{4}2m$ ซึ่งมีความหมายว่า ผลึกของ $CuIn_3Se_5$ ไม่สามารถเตรียมได้จากเติมอะตอมบางส่วนในสารประกอบชาลโคไพไรท์และสูตรของสารประกอบ

$CuIn_3Se_5$ เขียนได้เป็น $ABIn_2Se_4$ เมื่ออะตอม Se และ In เติมเต็ม 8i และ 4d ตามลำดับ ส่วน Cu และ In ที่อยู่กับที่จะถูก occupy แบบสถิติ A(2a) และ B(2b) ตามลำดับ และพวกเขาเสนอว่า $CuIn_3Se_5$ ไม่ใช่ทั้ง OVC และ ชาลโคไพไรท์บกพร่อง แต่เป็นสารประกอบกึ่งตัวนำที่โครงสร้างของมันมี vacancy และไม่มีความสัมพันธ์กับ $CuInSe_2$ ในการเตรียมสารพวกเขาได้เตรียมจากผง Cu_2Se และ In_2Se_3 บรรจุในหลอดซิลิกาแล้วปิดสนิท นำไปหลอมที่ 1150°C และคงที่ไว้ที่ 1050°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผลของ XRD ได้แพทเทิร์นดังรูปที่ 2.30



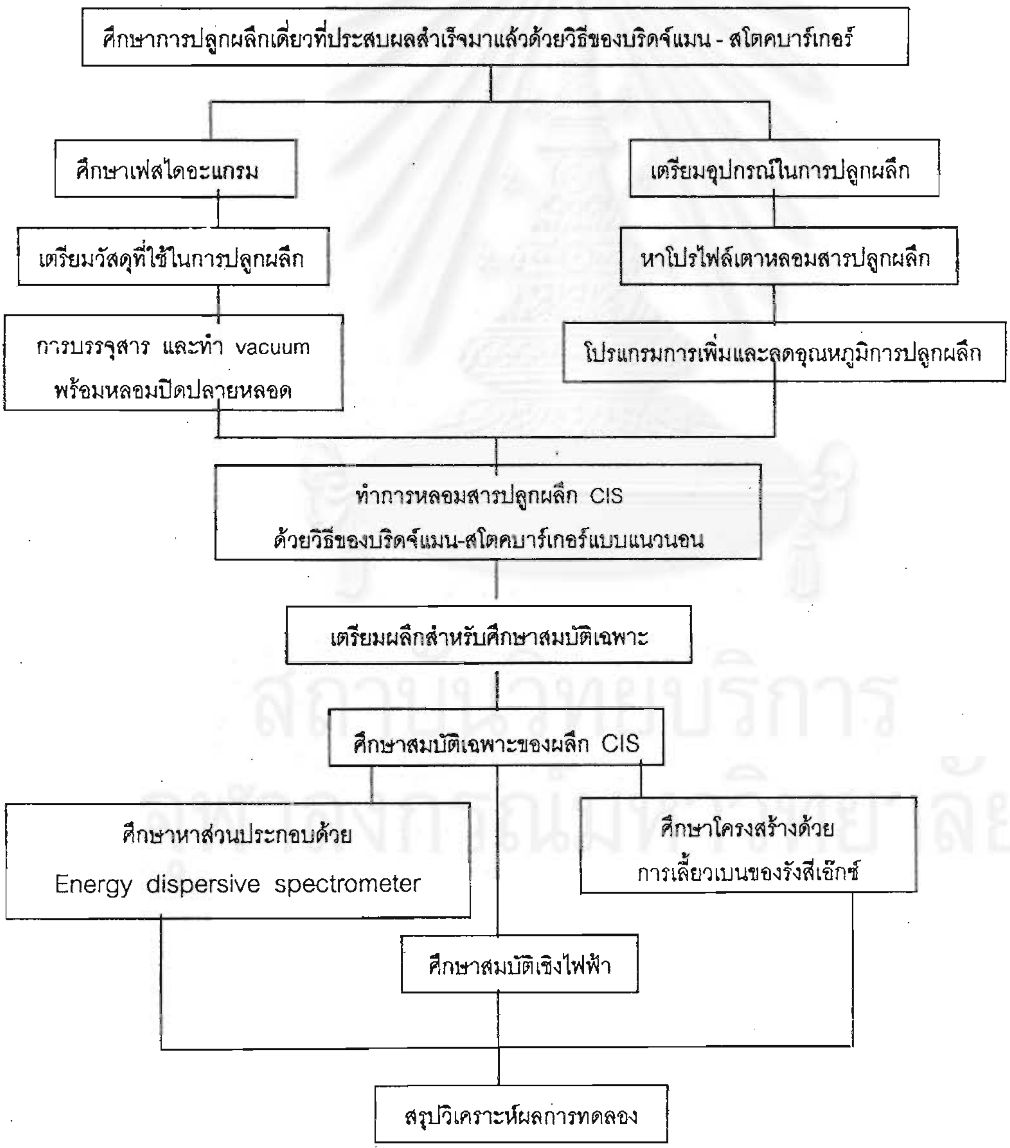
รูปที่ 2.30 แพทเทิร์น XRD ของ $CuIn_3Se_5$ แอนนีลที่ 700°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง

ผลจากการศึกษาของพวกเขาพบว่า โครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอลและมีค่าคงที่แลตทิซ a = 5.754 Å, c = 11.518 Å สำหรับค่า (hkl) ที่ถูกขีดเส้นในรูปเป็นการสะท้อนที่ต้องห้ามสำหรับผลึก CIS เป็นการบอกว่าการสมมาตรเปลี่ยนไปจากชาลโคไพไรท์ ซึ่งมี space group : $I\bar{4}2d$ เมื่อเทียบกับกลุ่มวิจัยอื่นๆ ที่เสนอว่า $CuIn_3Se_5$ มีโครงสร้างเป็น OVC และกลุ่มของ W. Honle และคณะ [17] สรุปไว้ว่า $CuIn_3Se_5$ อยู่ใน space group $P\bar{4}2c$ มีโครงสร้างเป็นแบบ พี – ชาลโคไพไรท์ (P – chalcopyrite) แต่กลุ่มของ T. Hanada และคณะสรุปว่า $CuIn_3Se_5$ อยู่ใน space group $I\bar{4}2m$ เป็นโครงสร้างแบบสแตนไนท์ (stanite structure)

บทที่ 3

การทดลอง

การศึกษาวิจัยในครั้งนี้เป็นวิธีการปลูกผลึกเดี่ยวสารกึ่งตัวนำ $CuIn_3Se_5$ ประยุกต์ขึ้นมาจากการปลูกผลึกคอปเปอร์อินเดียมไดซีลีไนด์ ($CuInSe_2$) [28] ที่ประสบผลสำเร็จมาแล้ว โดยวิธีแข็งตัวตามแนวทาง (directional freezing) โดยเลือกใช้วิธีของ บริดจ์แมน-สโตคบาร์เกอร์แบบแนวนอน (horizontal Bridgman Stockbarger method) ผลึกที่ได้จะนำไปศึกษาลักษณะเฉพาะต่อไป คือ ตรวจสอบลักษณะโครงสร้างด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ หาส่วนประกอบด้วย EDS ตรวจสอบสมบัติเชิงไฟฟ้าด้วยวิธีของแวนเดอเพาว์ และการวัดด้วยระบบฮอลล์ แผนผังขั้นตอนการทดลองแสดงในรูปที่ 3.1

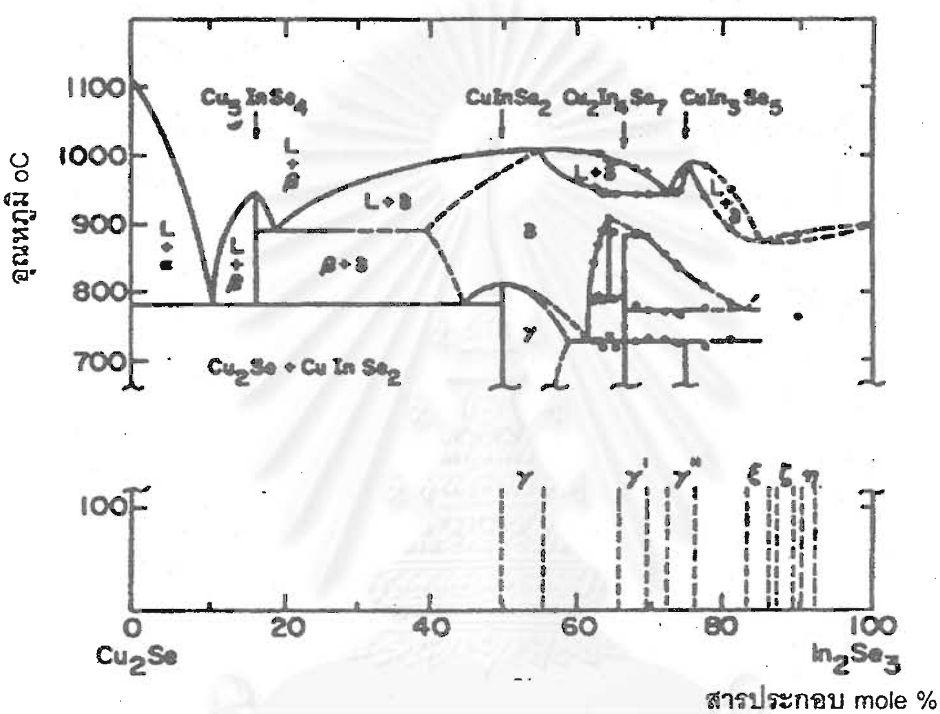


รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงแผนผังขั้นตอนการทดลอง

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.1 ศึกษาเฟสไดอะแกรม

สารประกอบกึ่งตัวนำ $CuIn_3Se_5$ สังเคราะห์ขึ้นโดยตรง (direct synthesis) ระหว่างธาตุ Cu, In และ Se ด้วยสัดส่วนอะตอม 1 : 3 : 5 จากการศึกษาสารประกอบระหว่างธาตุทั้งสามในสัดส่วนต่าง ๆ พบว่า ที่สัดส่วนดังกล่าวหรือปริมาณสัมพันธ์ (stoichiometry) และสัดส่วนใกล้เคียงกัน (near - stoichiometry) มีแผนภาพเฟสเชิงคู่เทียมระหว่าง Cu_2Se_3 กับ In_2Se_3 ดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 กราฟแผนภาพเฟสเชิงคู่เทียม $Cu_2Se - In_2Se_2$

จากรูปแผนภาพเฟสเชิงคู่รูปที่3.2มีการหลอมตัวของสาร OVC ที่อุณหภูมิประมาณ 1000°C

ในการหลอมสาร $CuIn_3Se_5$ ใช้วิธีเดียวกับการศึกษาสารประกอบ $CuInSe_2$ ของ BeeKer และ Wagner [43] โดยใช้วิธี DTA (differential thermal analysis) ซึ่งมีการเปลี่ยนเฟสต่าง ๆ ไปตามอุณหภูมิ และการทดลองปลูกผลึกตัวอย่างเป็นไปตามขั้นตอนของ Haupt และ Hess [44] คือ

1. หลอดที่บรรจุสารทำจากแก้วควอทซ์ปลายหลอดเป็นรูปกรวย

2. ใช้ผลึกพหุพันธ์ (polycrystal) เป็นสารตั้งต้น

3. อุณหภูมิที่ใช้หลอมสารจะต้องสูงกว่าจุดหลอมเหลวของสารตั้งต้นประมาณ100°C และใช้เวลาในการหลอมเหลวอย่างน้อย 24 ชั่วโมง

4. ลดอุณหภูมิของเตาลงอย่างช้า ๆ ด้วยอัตราที่เหมาะสมจนต่ำกว่าอุณหภูมิที่จะให้เกิดการเปลี่ยนเฟส (phase transition temperature) คือประมาณ 600°C

ผลึกกึ่งตัวนำที่ได้ทำการปลูกจนสำเร็จโดยทีมวิจัยต่างๆจะมีสมบัติแข็งเปราะสีเทาดำ และมีปัญหาที่เกิดขึ้นจากการใช้วิธีไดแรกชันนัลฟรีซซิง คือ

1. มีรอยแยกขนาดเล็ก (microcrack) และขนาดใหญ่ (bulkcrack)
2. เกิดช่องว่าง (Void)
3. สารประกอบที่ได้ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (inhomogeneity) ทางด้านองค์ประกอบ (composition)

จากแผนภาพเชิงคู่จะเห็นว่าสัดส่วนปริมาณสัมพันธ์ (stoichiometry) จุดหลอมเหลวของ $CuIn_3Se_5$ มีค่าประมาณ 1000°C จากจุดหลอมเหลวที่ได้นี้ในขั้นตอนต่อไปจะเป็นการทำเตาที่จะหลอมสาร และทำโปรไฟล์ของอุณหภูมิในเตาแบบต่าง ๆ เพื่อหาจุดที่เหมาะสมต่อไป

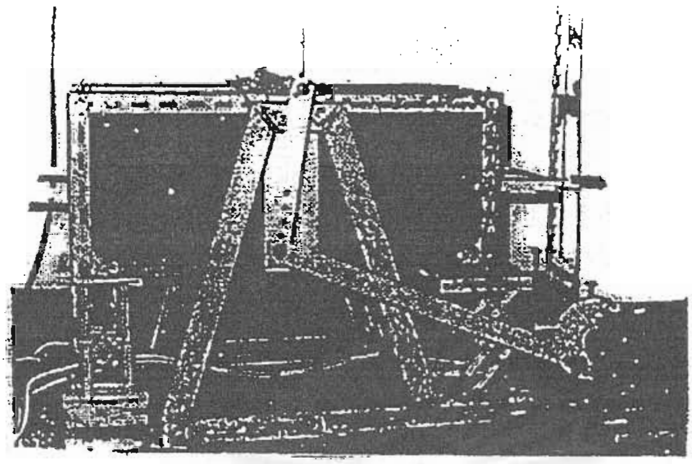
เมื่อพิจารณาแผนภาพเฟสเชิงคู่เทียม ในการเพิ่มอุณหภูมิในขณะทำการปลูกผลึก $CuIn_3Se_5$ ในช่วงอุณหภูมิ 220 - 320°C จะต้องทำการเพิ่มอุณหภูมิอย่างช้าเนื่องจากในช่วงนี้ Se จะมีความดันไอเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิสูงกว่า 217°C ซึ่งจะทำให้ความดันในหลอดแก้วสูงเกินทำให้หลอดแตกได้ และในช่วงขณะทำการลดอุณหภูมิจะต้องทำการลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็วในช่วงแรก (ในช่วงอุณหภูมิมากกว่า 1030°C) เพื่อหลีกเลี่ยงการเกิด second phase เพื่อให้ได้ผลึกที่มีสัดส่วนตามปริมาณสัมพันธ์ และหลังจากนั้นจะต้องลดอุณหภูมิอย่างช้า ๆ เพื่อลดรอยแยก และรอยแตกร้าวของผลึก

3.2 เตรียมอุปกรณ์ที่ใช้ในการปลูกผลึก

3.2.1. เตาหลอมสาร

เตาที่ใช้ในการหลอมสารเตรียมผลึกกึ่งตัวนำ $CuIn_3Se_5$ เป็นเตาโซนเดี่ยวชนิดท่อ (single zone tube furnance) โดยมีเพลาเหล็กใส่ไว้บริเวณตรงกลางของเตาด้านบน ปลายทั้งสองข้างของเพลายึดอยู่กับโครงของเตาโดยให้เตาสามารถโยกเอียงได้ และปลายอีกด้านของเพลายึดอยู่กับคานที่ต่ออยู่กับมอเตอร์ที่ใช้ในการหมุนโยกเตา และเตาหลอมสารนี้ใช้กับระบบไฟฟ้า 220- 240 V

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่3.3 ภาพถ่ายเตาหลอมซึ่งประกอบด้วยกลไกที่ทำให้เตาสามารถเอียงตัวขึ้นลงได้ โดยอาศัยมอเตอร์เป็นเครื่องขับเคลื่อน

วัสดุที่ใช้ทำเตานี้ประกอบด้วย

1) ท่อเซรามิกขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 51 mm ยาว 800 mm หนา 3 mm

2) ลวดความร้อน แคลตัล (kantal wire) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1.2 mm ความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะ 1.26 Ω/m ใช้พันรอบท่อเซรามิกในช่วงกลางของท่อให้ยาว 28 cm และมีความต้านทานรวมประมาร 30 Ω

3) ใยเซรามิก (ceramic fiber) ใช้ทำเป็นฉนวนเก็บความร้อนให้กับเตา

4) แผ่นแอสเบสทอส (asbestos) เจาะรูตรงกลางขนาดเท่ากับท่อเพื่อยึดปลายท่อเซรามิกไว้กับโครงเตา

5) กล่องอลูมิเนียมขนาด 31 x 31 x 80 cm^3 ใช้บรรจุท่อเซรามิก และใยเซรามิก

6) เหล็กฉาก ใช้ทำโครงเตา

7) มอเตอร์ใช้ในการโยกเตา

3.2.2 ระบบควบคุมการทำงานของเตา ประกอบด้วย

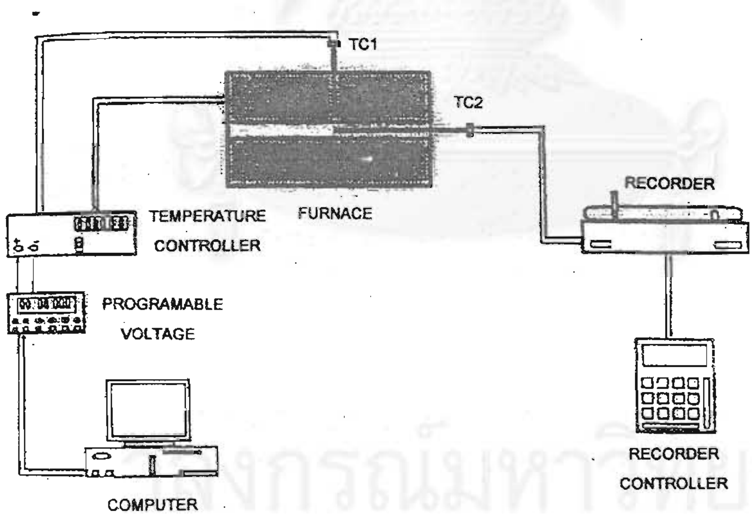
3.2.2.1 เทอร์โมคัพเปิล ซึ่งจะอยู่ตรงกลางเตาทำหน้าที่รับความร้อนจากขดลวดแคนตัล แล้วเปลี่ยนเป็นความต่างศักย์ส่งไปยังระบบควบคุมอุณหภูมิ โดยเทอร์โมคัพเปิล ที่ใช้ได้แก่

1) ชนิด นิเกิล – โครเมียม กับ นิเกิล – อลูมิเนียม (nickel – chromium vs. nickel - aluminium) หรือเรียกว่า type K

2) ชนิด แพลททินัม กับ แพลททินัม - โรเดียม 13 % (platinum vs. platinum – 13 % rhodium) หรือเรียกว่า type R

3.3.2.2 เครื่องมือควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller) ทำหน้าที่ควบคุมอุณหภูมิหรือควบคุมความต่างศักย์ โดยเปรียบเทียบความต่างศักย์ที่รับจากเทอร์โมคัพเปิล กับความต่างศักย์ของเครื่องควบคุมอุณหภูมิที่ได้จากการปรับตั้งไว้เครื่องควบคุมอุณหภูมิจะสั่งให้วงจรควบคุมการจ่ายไฟฟ้าให้หยุดจ่ายไฟฟ้าให้กับขดลวดแคนตัว (kantal wire) และเมื่อความต่างศักย์ที่รับจากเทอร์โมคัพเปิลต่างจากความต่างศักย์ที่ตั้งไว้เครื่องควบคุมอุณหภูมิก็จะสั่งให้วงจรควบคุมการจ่ายไฟฟ้าจ่ายไฟฟ้าให้กับขดลวดแคนตัลต่อไป

3.3.2.3 เครื่องโปรแกรมความต่างศักย์ (programable voltage) ทำหน้าที่ตั้งค่าความต่างศักย์ให้กับเครื่องควบคุมอุณหภูมิ โดยเครื่องโปรแกรมความต่างศักย์สามารถเก็บโปรแกรมความต่างศักย์ที่เราตั้งไว้แล้วคอยป้อนค่าความต่างศักย์ให้กับเครื่องควบคุมอุณหภูมิเป็นช่วง ๆ ตามเวลาที่ต้องการจะตั้งค่าให้กับเครื่องควบคุมอุณหภูมิได้



รูปที่ 3.4 แผนภาพแสดงระบบควบคุมการทำงานของเตา

ระบบที่ใช้ในการปลูกผลึกกึ่งตัวนำ $CuIn_3Se_5$ ครั้งนี้เป็นแบบที่แสดงในรูปที่ 3.4 ประกอบด้วย

1. เตาหลอมสาร (furnace)

2. เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller)

3. เครื่องโปรแกรมแรงดันไฟฟ้า (programable voltage)

4. คอมพิวเตอร์ (computer)

5. เครื่องบันทึก (recorder)

6. เครื่องควบคุมการทำงานของเครื่องบันทึก (recorder controller)

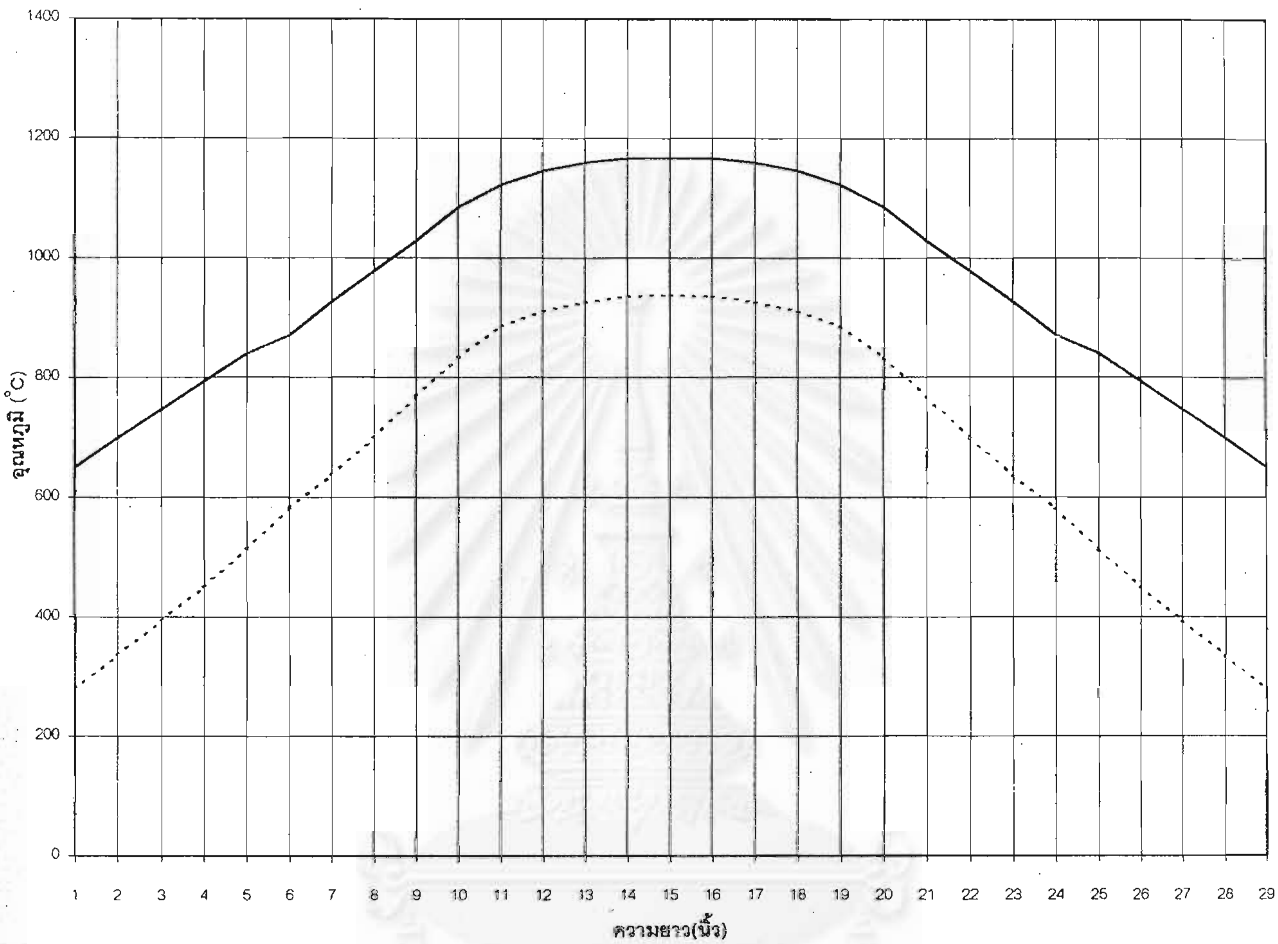
7. TC1 เป็นเทอร์โมคัพเปิล type K

8. TC2 เป็นเทอร์โมคัพเปิล type R

9. มอเตอร์ (motor)

3.3 การหาโปรไฟล์เตาหลอมสารปลูกผลึก CIS

เมื่อสร้างเตาเสร็จแล้ว จะต้องหาโปรไฟล์เตาโดยการจ่ายไฟให้เตา ปรับตั้งอุณหภูมิเตาที่เครื่องควบคุมอุณหภูมิไว้คงที่ค่าหนึ่ง จากนั้นวัดค่าอุณหภูมิที่ตำแหน่งต่าง ๆ ของเตาโดยการนำเทอร์โมคัพเปิล type R ซึ่งต่อกับเครื่องวัดศักย์ไฟฟ้า วัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ตำแหน่งต่าง ๆ ภายในท่อเตาหลอมสาร เริ่มจากปลายเตาด้านหนึ่งไปยังอีกด้านหนึ่ง โดยให้ระยะห่างระหว่างจุดในการวัดห่างกันหนึ่งนิ้ว จากนั้นนำค่าความต่างศักย์ที่วัดได้ไปเปลี่ยนเป็นอุณหภูมิจากตารางเทียบค่า แล้วนำค่าอุณหภูมิ กับตำแหน่งของเตาไปเขียนกราฟ จะได้โปรไฟล์เตาที่จะหลอมสารปลูกผลึก ซึ่งมีแกรเดียนเตาที่อุณหภูมิ 1203 $^{\circ}$C ตำแหน่ง 3 – 11 นิ้ว เป็น 45.63 $^{\circ}$C ต่อนิ้ว และมีแกรเดียนเตาที่อุณหภูมิ 960 $^{\circ}$C ตำแหน่ง 3 – 11 นิ้ว เป็น 43.38 $^{\circ}$C ต่อนิ้ว สำหรับเตาที่สร้างขึ้นในการเผาหลอดที่ 5 และ 6 มีโปรไฟล์เตาที่จะหลอมสารปลูกผลึกซึ่งมีแกรเดียนเตาที่อุณหภูมิ 1168 $^{\circ}$C ตำแหน่ง 3 – 11 นิ้ว เป็น 44 $^{\circ}$C ต่อนิ้ว และมีแกรเดียนเตาที่อุณหภูมิ 960 $^{\circ}$C ตำแหน่ง 3 – 11 นิ้ว เป็น 44.25 $^{\circ}$C ต่อนิ้ว สำหรับหลอดที่ 3 และ 4 ส่วนหลอดที่ 2 มีแกรเดียนโปรไฟล์เตาที่อุณหภูมิ 1168 $^{\circ}$C ตำแหน่ง 3 – 11 นิ้ว เป็น 44 $^{\circ}$C ต่อนิ้ว และมีแกรเดียนเตาที่อุณหภูมิ 938 ตำแหน่ง 3 –11 นิ้ว และ 57.75 $^{\circ}$C ต่อนิ้ว กราฟแสดงโปรไฟล์ของเตาสำหรับการปลูกผลึกหลอดที่สอง แสดงดังรูป 3.5 และหลังจากเริ่มทำการปลูกผลึกครั้งใหม่ เตาขาดจึงทำการสร้างเตาใหม่อีกสองครั้ง คือของหลอดที่ 3 และ 4 กับหลอดที่ 5 และ 6 ซึ่งมีโปรไฟล์ของเตาดังรูป ในภาคผนวก



รูปที่ 3.5 กราฟแสดงโปรไฟล์ของอุณหภูมิภายในเตา สำหรับการปลูกผลึก หลอดที่ 2 ตั้งให้อุณหภูมิกลางเตาเป็น 1168°C เป็นเส้นทึบ และ 938°C เป็นเส้นประ

3.4 วัสดุที่ใช้ในการปลูกผลึก

3.4.1 สารที่ใช้ในการปลูกผลึก

1) ทองแดง (Cu)

2) อินเดียม (In)

3) ซีลีเนียม (Se)

3.4.2 สารที่ใช้ในการทำความสะอาด

1) น้ำดีไอออไนซ์ (deionized water)

2) อะซีโตน (acetone)

3) เมทานอล (methanol)

4) กรด อะควา — รีเจีย (aqua - regia) เตรียมจาก $HCl + HNO_3$ ในอัตราส่วน 3 : 1 โดยปริมาตร

5) กรดกัดแก้ว เตรียมจาก $HF + HNO_3$ (hydrofluoric acid 48 % + nitric acid 65 %) ในอัตราส่วน 1:1 โดยปริมาตรแล้วเจือจาง 50%

6) แก๊สไนโตรเจน

7) อลูมิเนียมฟอยล์ (aluminium foil)

3.4.3 หลอดแก้วควอทซ์ (quartz) หนาประมาณ 1 mm

1) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางด้านในประมาณ 10 mm ยาว 25 cm

2) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางด้านนอกประมาณ 13 mm ยาว 25 cm

3.4.4 การเตรียมหลอดแก้วควอทซ์

1. นำหลอดแก้วควอทซ์มาตัดเป็นท่อให้ยาวประมาณ 25 cm

2. ทำความสะอาดหลอดแก้วควอทซ์ที่ตัดไว้ตามลำดับดังนี้

1) ล้างด้วยอะซีโตน (acetone)

2) ล้างด้วยเมทานอล (methanol)

3) ล้างด้วยน้ำดีไอออไนซ์ (deionized water)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4) เป่าแห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน (nitrogen gas)

5) อบที่เตาอุณหภูมิ 70 ^{o}C นาน 1 ชั่วโมง

3. ปิดผนึกปลายหลอดด้านหนึ่งด้วย เครื่องเชื่อมแก๊สออกซิเจน – อะเซติ – ลีน ให้เป็นรูปกรวยมุมเอียงประมาณ 30 องศา

4. ทำคอคอดให้ห่างจากปลายปิดประมาณ 10 cm เพื่อให้ง่ายในการหลอมหลอดปิดซึ่งจะลดปัญหาการรั่วในขณะหลอมปิดปลายอีกข้าง และเพื่อให้รอยหลอมปิดมีปริมาณของแก้ว ควอทซ์หนาซึ่งจะทำให้หลอดปิดปลายอีกข้าง และเพื่อให้รอยหลอมปิดมีปริมาณของแก้ว ควอทซ์หนาซึ่งจะทำให้หลอดมีความแข็งแรงทนต่อความดันไอของ Se ในขณะที่ทำการหลอมสาร

5. ทำความสะอาดหลอดแก้วที่ปิดปลายด้านหนึ่งแล้วตามลำดับดังนี้

1. ล้างหลอดแก้วควอทซ์ด้วย น้ำดีไอออไนซ์เพื่อขจัดฝุ่นละอองสิ่งสกปรกออกให้หมด

2. เติมอะซีโตนลงไปจนเต็มหลอดแล้วแช่ทิ้งไว้ 5 – 10 นาที รินออกเล็กน้อยแล้วเขย่าหลอดสักครู่จึงค่อย ๆ รินเอาอะซีโตนออกอีกเล็กน้อย แล้วเติมเมทานอลลงไปแทนที่จนมีปริมาตรเท่าเดิม เขย่าหลอดแล้วรินเอาอะซีโตนที่เจือจางออกเล็กน้อยแล้วเติมเมทานอลเข้าไปแทนที่ ทำซ้ำแบบเดิมประมาณ 10 ครั้ง จะทำให้อะซีโตนเจือจางลงเรื่อย ๆ แล้วจึงรินทิ้งให้หมด

3. เติมกรด อะควา – รีเจีย (Aqua – Regia, HCl + HNO_3 ด้วยอัตราส่วน 3 : 1 โดยปริมาตร) เจือจาง (65 %) เข้าไปจนเต็มหลอดทิ้งไว้ประมาณ 1 วัน หรือ อะควา - รีเจียเข้มข้นเข้าไปจนเต็มหลอดทิ้งไว้ประมาณ 10 นาที รินออกเล็กน้อยแล้วเขย่าหลอดสักครู่รินออกเล็กน้อยเติมน้ำดีไอออไนซ์เข้าไปแทนที่จนมีปริมาตรเท่าเดิม ทำซ้ำแบบเดิมประมาณ 10 ครั้ง จึงรินทิ้ง

4. เติมสารละลายกรดของ HF + HNO3 (hydrofluoric acid 48 % + Nitric acid 65 % ด้วยอัตรา 1: 1 โดยปริมาตร) เจือจาง (ความเข้มข้นประมาณ 50 %) ลงไปจนเต็มหลอด ทิ้งไว้ประมาณ 5 นาที รินออกเล็กน้อยแล้วเขย่าหลอดสักครู่รินออกเล็กน้อยเติมน้ำดีไอออไนซ์เข้าไปแทนที่จนมีปริมาตรเท่าเดิม ทำซ้ำแบบเดิมประมาณ 10 ครั้ง จนเชื่อว่ากรดเจือจางแล้วจึงรินทิ้ง ตามด้วยการล้างด้วยน้ำดีไอออไนซ์หลาย ๆ ครั้งจนแน่ใจว่าไม่มีกรดหลงเหลืออยู่

ข้อควรระวัง สารละลายกรด HF + HNO_3 ก็คือกรดกัดแก้วนั่นเอง ดังนั้นเวลาทำการประสมกรดทั้งสองชนิดเข้ากันควรใช้ภาชนะที่ทำด้วยพลาซติกเป็นภาชนะบรรจุ

5. เป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน หรือนำไปอบแห้งด้วยตู้อบอุณหภูมิประมาณ 70°C เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง

6. หุ้มหลอดแก้วควอทซ์ด้วยอลูมินัมฟอยล์ (aluminum foil) เพื่อป้องกันฝุ่นละอองก่อนที่จะบรรจุธาตุลงไป

ข้อควรระวัง สารเคมีนำมาใช้ในการล้างหลอดนี้เป็นอันตราย ผู้ใช้ต้องสวมถุงมือและหน้ากากป้องกันไอพิษ อากาศในสถานที่ ๆ ทำการล้างหลอดควรถ่ายเทได้สะดวก สถานที่ ๆ เหมาะก็คือในตู้ดูดควัน (fume hood)

3.5 การเตรียมการบรรจุสาร และทำสุญญากาศหลอดบรรจุสาร

1. ขั้นตอนของการเตรียมการเป็นดังนี้ นำธาตุทองแดง อินเดียม และ ซีลีเนียม ที่มีความบริสุทธิ์สูงมาคำนวณหาน้ำหนักให้ได้ตามสัดส่วนอะตอมของ Cu : In : Se เป็น 1 : 3 : 5 แล้วชั่งธาตุเตรียมไว้บรรจุใส่หลอดแก้วควอทซ์ต่อไป ซึ่งน้ำหนักสารจะได้ตามตาราง

ตารางที่ 3.1 ตารางแสดงน้ำหนักของธาตุต่าง ๆ ที่คำนวณได้และพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับการหลอมผลึก $CuIn_3Se_5$

ธาตุ	ความบริสุทธิ์ (%)	น้ำหนักอะตอม	น้ำหนักธาตุในหลอดที่ 2,3 (g) น้ำหนักรวม 17 g	น้ำหนักธาตุในหลอดที่ 4 (g) น้ำหนักรวม 15 g	น้ำหนักธาตุในหลอดที่ 5,6 (g) น้ำหนักรวม 12 g	จุดหลอมเหลว ($^{\circ}$C)	จุดเดือด ($^{\circ}$C)	ลักษณะของธาตุ
Cu	99.9999	63.546	1.3456	1.1873	0.9499	1083	2567	เป็นก้อนโลหะแข็ง เหนียว เป็นมันวาว สีเหลืองแดง
In	99.9999	114.820	7.2942	6.4361	5.1488	156.4	2050	เป็นก้อนโลหะอ่อน เหนียว สีบรอนซ์
Se	99.9999	78.960	8.3602	7.3766	5.9013	217	688	เป็นก้อนเล็กๆ เปราะ สีเทาดำ

2. บรรจุธาตุลงในหลอดแก้วควอทซ์โดยเรียงลำดับจาก ซีลีเนียม , อินเดียม และทองแดง เพื่อให้ซีลีเนียมอยู่ห่างจากคอคอดเนื่องจากมีจุดหลอมเหลวและจุดเดือดต่ำ อาจจะ

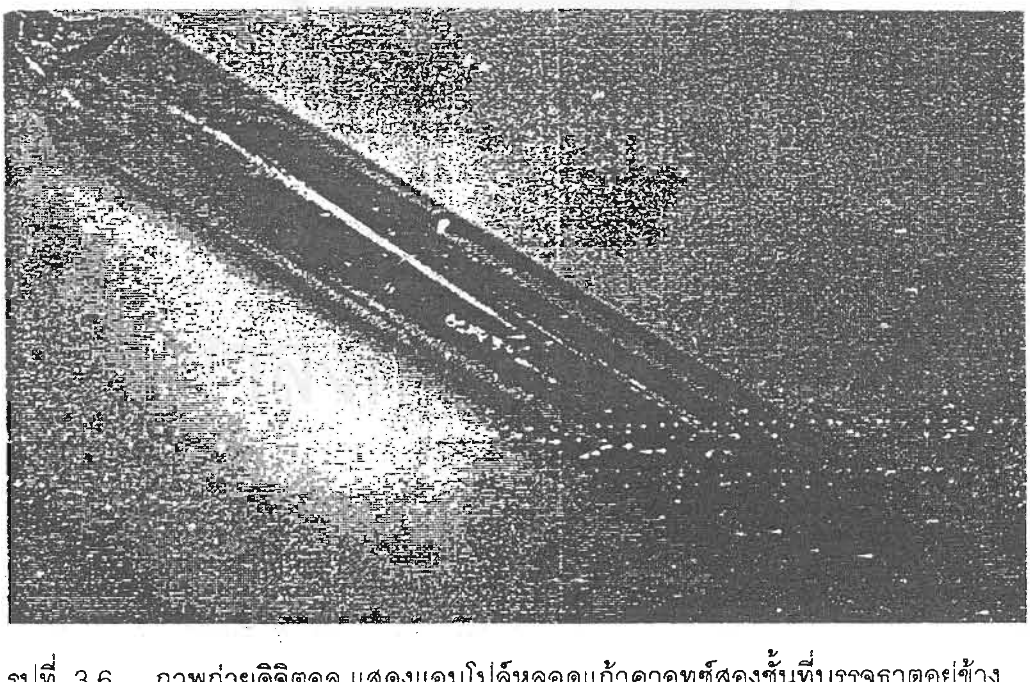
ระเหยได้เมื่อได้รับความร้อนขณะทำการหลอมปิดคอคอดด้วยไฟจากเครื่องเชื่อมแก๊สออกซิเจน - อะเซติลีน

3 นำหลอดแก้วควอทซ์ที่บรรจุธาตุแล้วไปดูดอากาศออกให้เป็นสุญญากาศ ประมาณ 10^{-6} torr ตามลำดับดังนี้

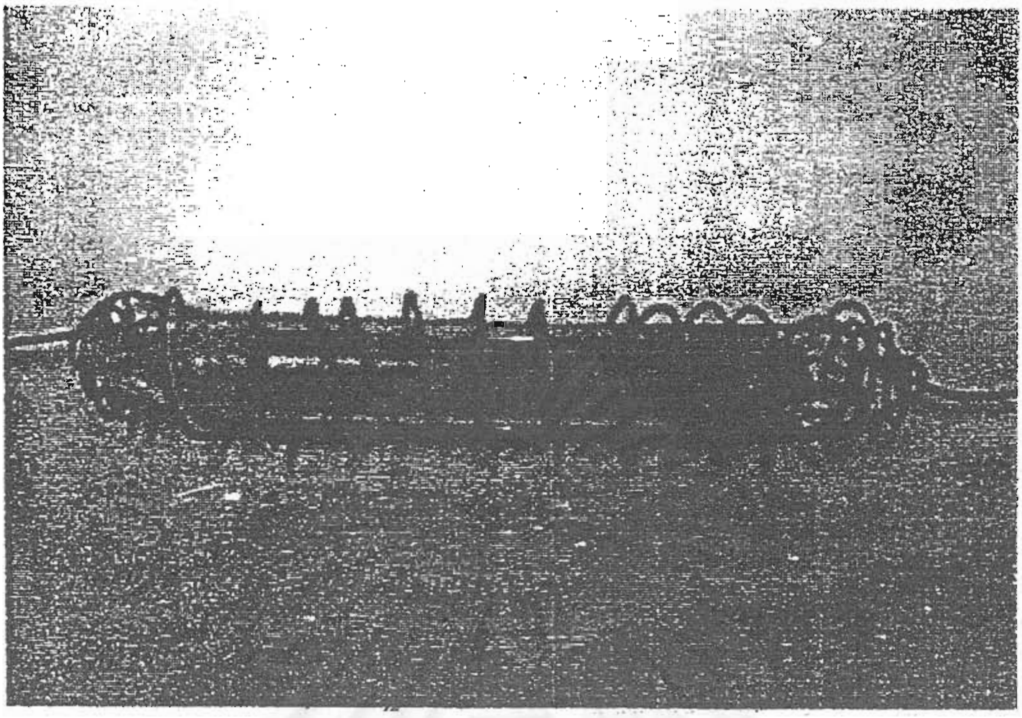
4 หลอมปิดปลายหลอดอีกข้างที่ตรงคอคอด โดยใช้ไฟจากเครื่องเชื่อมแก๊สออกซิเจน – อะเซติลีน ลนรอบ ๆ บริเวณคอคอดให้เนื้อแก้วควอทซ์หลอมอย่างช้าจนติดเป็นรูปกรวยเนื้อเดียวกันและหนาพอที่จะทนแรงดันไอของซีลีเนียมเมื่อทำการหลอมสาร

5 ทำความสะอาดด้วย อะซีโตน , เมทานอลและน้ำดีไอออไนซ์ตามลำดับ

6 หุ้มหลอดแก้วควอทซ์อีกชั้นด้วยหลอดแก้วควอทซ์ ที่มีขนาดใหญ่กว่า เนื่องจากหลอดแก้วควอทซ์ที่บรรจุธาตุเรียบร้อยแล้วนี้ อาจแตกร้าวได้ง่ายขณะที่กำลังหลอมอยู่ในเตาที่อุณหภูมิสูงหรือในขณะที่ลดอุณหภูมิลง ดังนั้นเพื่อป้องกันไม่ให้อากาศภายนอกเข้าไปทำปฏิกิริยากับผลึกที่ปลูกได้ในหลอดขณะที่แตกร้าว จึงนำหลอดนี้ไปบรรจุในหลอดแก้วควอทซ์ที่ใหญ่กว่าซึ่งได้ผ่านการทำความสะอาดตามวิธีดังกล่าวมาข้างต้น และหลอมปิดปลายด้านหนึ่งเรียบร้อยแล้ว นำหลอดแก้วควอทซ์สองชั้น (หลอดข้างในกลายเป็นแอมโปล์ที่บรรจุธาตุเรียบร้อย แล้วจึงหลอมปิดแล้ว) เข้าสู่ระบบปั๊มป์แบบการแพร่ด้วยโรตารีจนความดันภายใจหลอดต่ำลงถึงอันดับ 5 x 10^{-6} torr แล้วจึงหลอมปิดให้กลายเป็นแอมโปล์อีกครั้ง ก็จะได้หลอดแก้วควอทซ์ที่เป็นแอมโปล์สองชั้นซึ่งมีธาตุบรรจุอยู่พร้อมที่จะนำเอาไปใส่เตาหลอม เพื่อปลูกผลึกกึ่งตัวนำ $CuIn_3Se_5$ ต่อไป



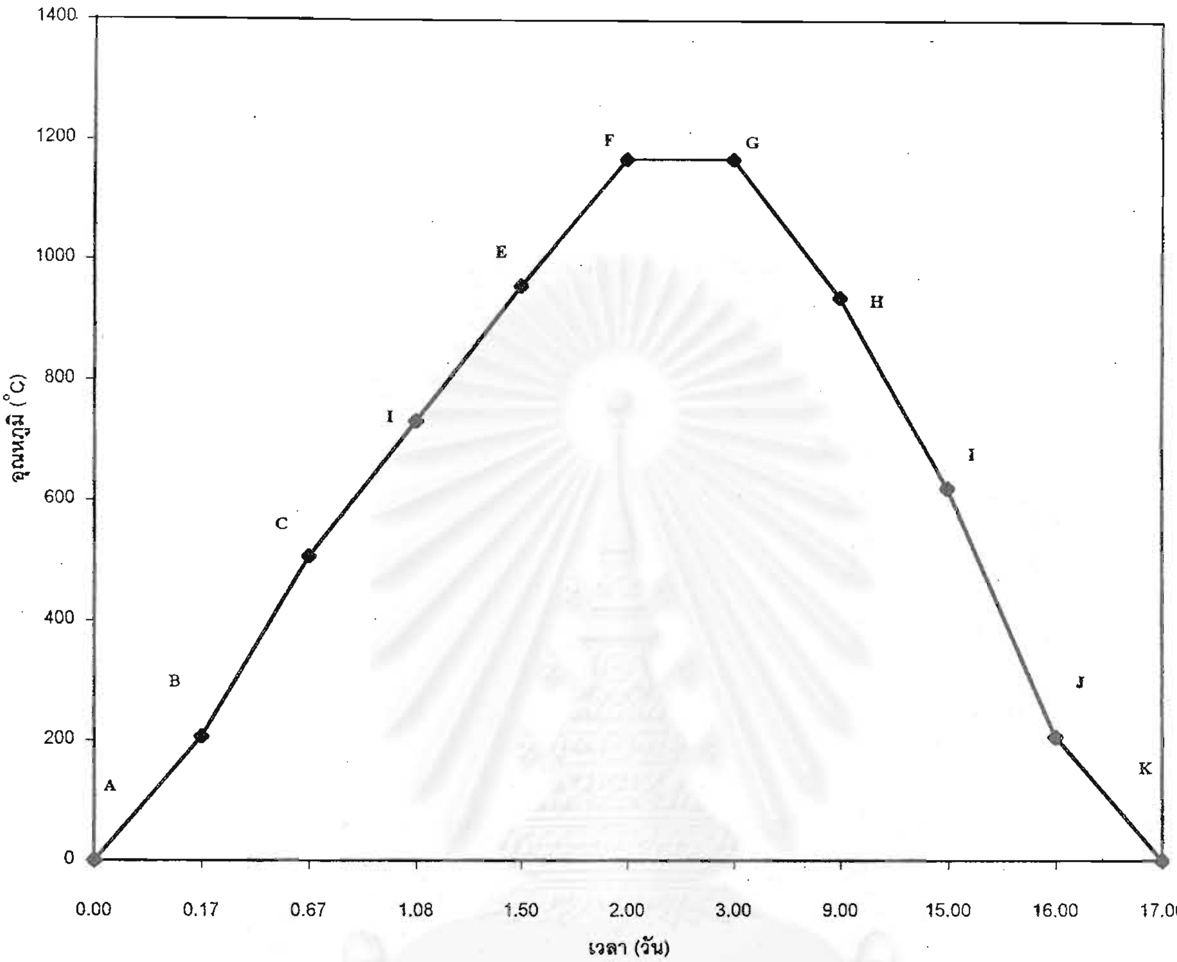
รูปที่ 3.6 ภาพถ่ายดิจิตอล แสดงแอมโปล์หลอดแก้วควอทซ์สองชั้นที่บรรจุธาตุอยู่ข้างในพร้อมที่จะนำไปหลอมได้



รูปที่ 3.7 ภาพถ่ายดิจิตอลแสดงแอมโปล์หลอดแก้วควอทซ์สองชั้นพันด้วยลวด พร้อมที่จะนำไปหลอมได้

3.6 โปรแกรมอุณหภูมิการปลูกผลึก $CuIn_3Se_5$

การปลูกผลึก $CuIn_3Se_5$หลอดที่ 2 (CIS 2) มีสารรวม 17 g โปรแกรมอุณหภูมิที่จุด A - B จะเพิ่มอุณหภูมิในอัตรา 21.75°C / ชั่วโมง ที่จุด B - C จะเพิ่มอุณหภูมิในอัตรา 24.9°C / ชั่วโมง ที่จุด C – D จะเพิ่มอุณหภูมิในอัตรา 22.6°C / ชั่วโมง ที่จุด D – E เพิ่มอุณหภูมิในอัตรา 22.4°C / ชั่วโมง ที่จุด E – F จะเพิ่มอุณหภูมิในอัตรา 17.67°C / ชั่วโมง ที่จุด F – G อุณหภูมิสูงสุดคงที่ และโยกเตาทุกๆ 2 ชั่วโมง โยก $\frac{1}{2}$ ชั่วโมงแล้วหยุดค้างไว้ในลักษณะที่เตาอยู่ในแนวเอียง เพื่อให้สารมีการผสมกันอย่างสมบูรณ์มากที่สุด ก่อนถึงจุดช่วงการเปลี่ยนลดอุณหภูมิ 1 ชั่วโมงให้หยุดโยกเตาแล้วตั้งเตาในแนวระดับ เมื่อถึงจุด E ดึงเลื่อนหลอดแก้วควอทซ์ออกมาอย่างรวดเร็วให้ อุณหภูมิของหลอดอยู่ที่ 938°C จะทำให้ผลึกที่มีการแยกการเย็นตัวของสารยาวไปตามยาวของหลอดควอทซ์ เรียกปลายหลอดด้านนี้ว่า เย็นก่อน FTEF และปลายที่อยู่ด้านในเตาเรียกว่า ปลายเย็นที่หลัง LTFE แล้วลดอุณหภูมิลงจาก G – H ในอัตรา 1.6°C / ชั่วโมง เมื่อถึงจุด H ดึงหลอดกลับให้กึ่งกลางหลอดอยู่ที่กึ่งกลางเตา แล้วลดอุณหภูมิจาก H – I ในอัตรา 2.2°C / ชั่วโมง จาก I – J ลดในอัตรา 17.2°C / ชั่วโมง จึงดับเตา ดังรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.8 กราฟแสดงการโปรแกรมอุณหภูมิเตาหลอมสำหรับการปลูกผลึก CIS 2

หลังจากได้ผลึกที่ปลูกในหลอดที่ 2 จากการศึกษา มีรอยแยกมากมาย ทั้งรอยแยกขนาดเล็ก (micro cracks) และขนาดใหญ่ (bulk cracks) และมีผลึกแฝด (twin crystal) เนื่องจากการลดอุณหภูมิเร็วไป จึงมีการการปลูกผลึกหลอดที่ 3 และหลอดที่ 4 โปรแกรมอุณหภูมิ จะคล้ายกับหลอดที่ 2 แต่เพิ่มเวลาในการลดอุณหภูมิให้ช้าลงไปอีก 4 วัน ตามโปรแกรมเตาที่ตั้งไว้ ดังรูปในภาคผนวก เพื่อให้สารส่วนที่เย็นช้าจับตัวเป็นชั้นได้ดีขึ้น และป้องกันการเกิดรอยแยก ส่วนการปลูกผลึกหลอดที่ 5 และ 6 โปรแกรมอุณหภูมิ จะคล้ายกับหลอดที่ 2 แต่เพิ่มอุณหภูมิสูงสุดเป็น 1203°C และปริมาณสารในทั้งสองหลอดลดลงเหลือ 12 g มี 60% โดยปริมาตร เพื่อศึกษาผลของการปลูกผลึกเมื่ออุณหภูมิสูงกว่าจุดหลอมเหลวของ $CuIn_3Se_5$ มากๆ และลดความดัน เนื่องจากน้ำหนักสาร ดังรูปในภาคผนวก

3.7 การปลูกผลึกกึ่งตัวนำ $CuIn_3Se_5$ ด้วยวิธีของบริดจ์แมน – สโตคบาร์เกอร์

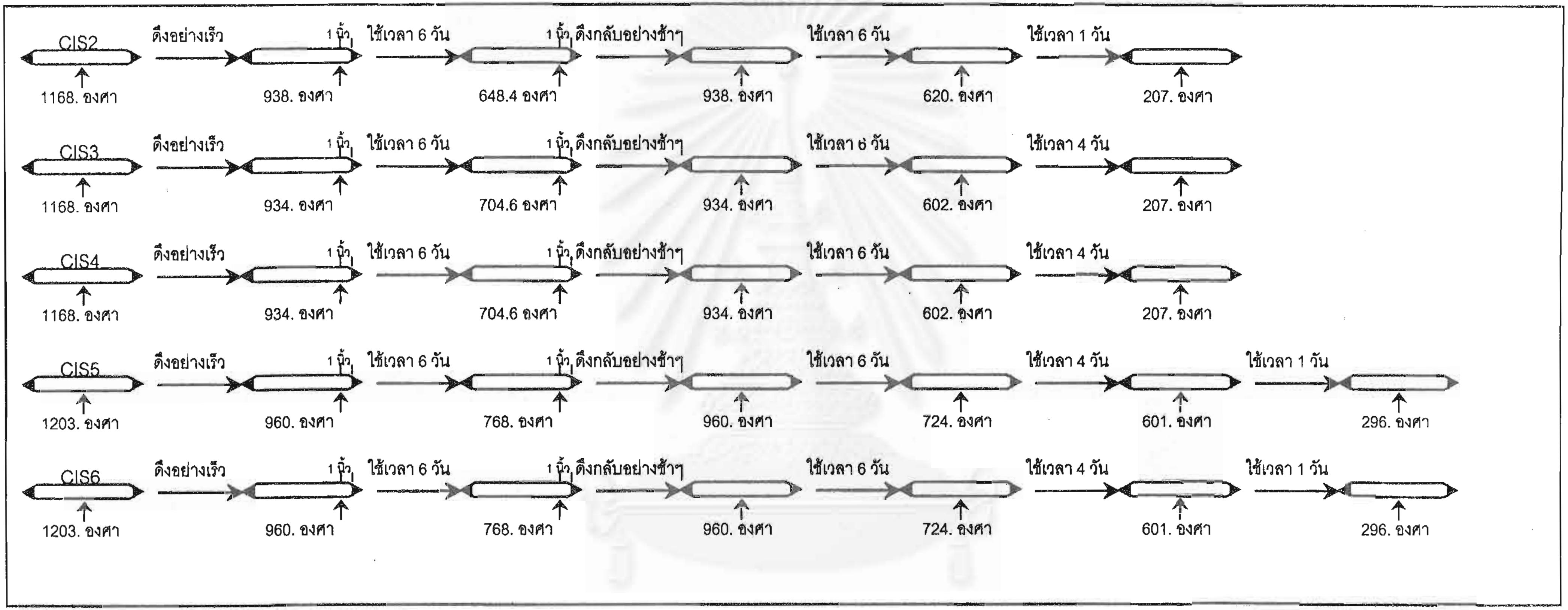
นำหลอดแก้วควอทซ์ที่บรรจุสารที่ผ่านขั้นตอนการเตรียมสาร และบรรจุมาเรียบร้อยแล้ว มาพันด้วยลวดแคนตัลเพื่อป้องกันไม่ให้หลอดแก้วควอทซ์สัมผัสกับผิวของท่อเตา แล้วนำหลอดแก้วควอทซ์ที่พันด้วยลวดแคนตัลใส่เข้าไปภายในเตา โดยให้อยู่ในตำแหน่งกึ่งกลางของเตา แล้วใช้ลวดแคนตัวซึ่งยึดหลอดแก้วควอทซ์ไว้ไม่ให้เคลื่อนเวลาทำการโยกเตาในขั้นตอนการผสมสารขณะที่สารทั้งหมดหลอมเหลว หลังจากนั้นตั้งโปรแกรมการเพิ่ม และลดอุณหภูมิเตาโดยเครื่องควบคุมแล้วส่งโปรแกรมที่ตั้งไว้ไปยังหน่วยความจำระบบควบคุมการทำงานของเตา หลังจากนั้นทำการหลอมสาร และปลูกผลึกกึ่งตัวนำตามโปรแกรมที่ได้ตั้งไว้ต่อไป โดยโปรแกรมการปลูกผลึกกึ่งตัวนำเป็นไปตามหัวข้อ 3.6

1. การปลูกผลึกของหลอดที่ 2 (CIS 2) มีสารรวม 17 g ประมาณ 85 % โดยปริมาตร โปรแกรมอุณหภูมิที่จุด A – B จะเพิ่มอุณหภูมิในอัตรา51.75 °C / ชั่วโมง ที่จุด B – C จะเพิ่มอุณหภูมิในอัตรา 24.9 °C / ชั่วโมง ที่จุด C – D จะเพิ่มอุณหภูมิในอัตรา 22.6 °C / ชั่วโมง ที่จุด D – E เพิ่มอุณหภูมิในอัตรา 22.4 °C / ชั่วโมง ที่จุด E – F จะเพิ่มอุณหภูมิในอัตรา 17.67 °C / ชั่วโมง ที่จุด F – G อุณหภูมิสูงสุดคงที่ และโยกเตาทุกๆ 2 ชั่วโมง โยก $\frac{1}{2}$ ชั่วโมง แล้วหยุดค้างไว้ในลักษณะที่เตาอยู่ในแนวเอียง เพื่อให้สารมีการผสมกันอย่างสมบูรณ์มากที่สุด ก่อนถึงจุดช่วงการเปลี่ยนลดอุณหภูมิ 1 ชั่วโมงให้หยุดโยกเตาแล้วตั้งเตาในแนวระดับ เมื่อถึงจุด E ดึงเลื่อนหลอดแก้วควอทซ์ออกมาอย่างรวดเร็วให้ ของหลอดอยู่ที่ 938 °C จะทำให้ผลึกที่มีการแยกการเย็นตัวของสารยาวไปตามยาวของหลอดควอทซ์ เรียกปลายหลอดด้านนี้ว่า เย็นก่อน FTEF และปลายที่อยู่ด้นในเตาเรียกว่า ปลายเย็นที่หลัง LTFE แล้วลดอุณหภูมิลงจาก G – H ในอัตรา 1.6 °C / ชั่วโมง เมื่อถึงจุด H ดึงหลอดกลับให้กึ่งกลางหลอดอยู่ที่กึ่งกลางเตา แล้วลดอุณหภูมิจาก H – I ในอัตรา 2.2 °C / ชั่วโมง จาก I – J ลดในอัตรา 17.2 °C / ชั่วโมง แล้วดับเตาปล่อยให้เย็นจึงดึงหลอดออกมา

2. การปลูกผลึกหลอดที่ 3 และหลอดที่ 4 จะคล้ายกับหลอดที่ 2 แต่ปริมาณสารในหลอดที่ 3 มี 17 g มีเนื้อสาร 85 % โดยปริมาตร แต่หลอดที่ 4 มีสารรวม 15 g ปริมาณ 71 % โดยปริมาตร และเพิ่มเวลาในการลดอุณหภูมิให้ช้าลงไปอีก 4 วัน ตามโปรแกรมเตาที่ตั้งไว้

3. การปลูกผลึกหลอดที่ 5, 6 จะคล้ายกับหลอดที่ 2 แต่ปริมาณสารในทั้งสองหลอดมี 12 g มี 60 % โดยปริมาตร แล้วโปรแกรมของเตาอุณหภูมิสูงสุดเป็น 1203 °C โดยลดลงตามโปรแกรมเตาที่ตั้งไว้

ผลการเย็นตัวในช่วงเวลา และตำแหน่งต่างๆ ของหลอดสารที่ได้ทำการเผาหลอมภายในเตาปลูกผลึกสารกึ่งตัวนำ CIS ทั้งหมดจะแสดงตามแผนภาพรูปที่ 3.9



รูปที่ 3.9 แผนภาพแสดงช่วงเวลาในการเย็นตัวของผลึกสารกึ่งตัวนำ CIS ต่างๆ โดย CIS 2 คือหลอดที่ 2 CIS 3 คือหลอดที่ 3 CIS 4 คือหลอดที่ 4 CIS 5 คือหลอดที่ 5 CIS 6 คือหลอดที่ 6

3.8 การเตรียมผลึกเพื่อศึกษาสมบัติเฉพาะ

ผลึกสารกึ่งตัวนำที่ได้จากการปลูกผลึกจะมีลักษณะเป็นแท่งยาวตามความยาวของหลอดแก้วควอทซ์ โดยผิวหน้าจะเรียบเป็นมันมีสีเทาดำขนานแนวระดับด้านล่างจะโค้งตามหลอดแก้วควอทซ์ ซึ่งผลึกที่ได้นี้จะนำมาแบ่งเป็นท่อน ๆ ตามความยาวของผลึกจากส่วนที่เย็นก่อน (first to freez end) ไปหาส่วนที่เย็นทีหลัง (last to freez end) เพื่อนำไปศึกษาสมบัติเฉพาะเป็นส่วน ๆ ไป และเปรียบเทียบกับส่วนอื่น ๆ เพื่อหาจุดที่จะได้ผลึกที่มีสมบัติตามต้องการต่อไป

3.8.1 การตัดผลึกด้วยเครื่องสตริงซอ (string saw)

นำแท่งผลึกกึ่งตัวนำ มาวางบนแท่นไม้แล้วหยดด้วยเทียนไขเพื่อยึดหลักไว้กับแท่นไม้แล้วนำแท่นไม้ไปวางยึดไว้กับแท่นของเครื่องสตริงซอ ซึ่งสามารถปรับเลื่อนตำแหน่งสารให้ไปในทิศทางที่ต้องการได้ จากนั้นตัดผลึกให้เป็นแผ่นหนาประมาณ 1 มิลลิเมตรขนานกับผิวหน้าด้านเรียบของผลึก จะได้ผลึกเป็นแผ่น ๆ ที่มีผงซิลิกอนคาร์ไบด์ และน้ำมันเครื่องติดอยู่ จากนั้นให้ทำความสะอาดแผ่นผลึกตามลำดับดังนี้

1) แช่ในทินเนอร์เดือดประมาณ 5 นาที โดยทำซ้ำ 2 ครั้ง

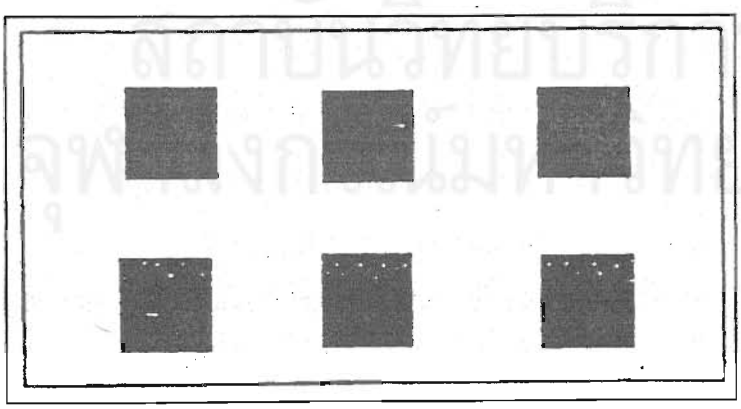
2) แช่ในอะซีโตนเดือดประมาณ 5 นาที โดยทำซ้ำ 2 ครั้ง

3) แช่ในเมทานอลเดือดประมาณ 5 นาท โดยทำซ้ำ 2 ครั้ง

4) ล้างด้วยน้ำกลั่นหลาย ๆ ครั้งจนสะอาด

5) เป่าแห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน

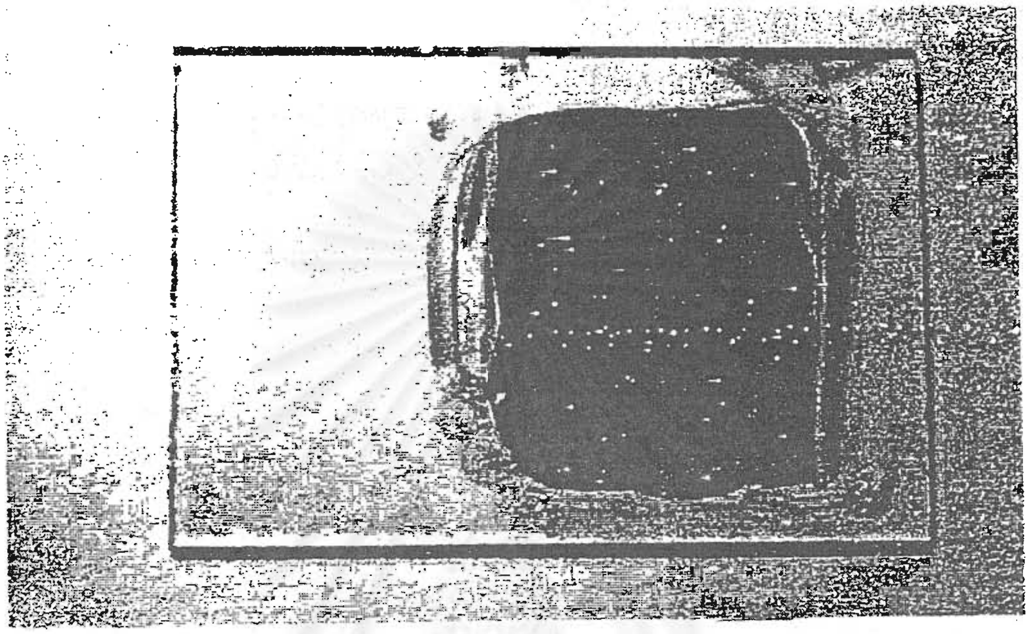
จะได้แผ่นผลึกกึ่งตัวนำเป็นแผ่น ๆ ตามรูป



รูปที่ 3.10 แผนภาพแผ่นผลึกที่ตัดด้วยเครื่องสตริงซอ หนาประมาณ 1 mm และพื้นที่ประมาณ 1 cm^2

3.8.2 การเตรียมผลึกเพื่อศึกษาลักษณะโครงสร้าง

นำผลึกสารกึ่งตัวนำพอประมาณบดด้วยครกหินให้ละเอียดเป็นผงจากนั้นนำผงผสมน้ำดีไอออไนซ์แต้มบนแผ่นสไลด์ สี่เหลี่ยมจัตุรัส x ขนาด 1.5 x 1.5 cm^2 ปล่อยให้แห้งตามรูป 3.11



รูปที่ 3.11 ภาพถ่ายดิจิตอล แผ่นสไลด์แต้มสารตัวอย่าง

3.8.3 การเตรียมผลึกเพื่อศึกษาหาส่วนประกอบ

1. นำชิ้นผลึกที่ได้จากการตัดด้วยเครื่องสตริงซอ ที่ทำความสะอาดแล้วมาขัดผิวหน้าทั้งสองด้านให้เรียบด้วยกระดาษทรายน้ำเบอร์ 1200 โดยวางกระดาษทรายน้ำลงบนแผ่นกระจกที่มีความกว้างพอเหมาะแล้วเทน้ำดีไอออไนด์ลงไปเล็กน้อย จากนั้นวางชิ้นผลึกที่ต้องการขัดลงไปที่กระดาษทรายน้ำ แล้วใช้นิ้วมือที่สวมถุงมือยางกดลงไปบนชิ้นผลึกเบา ๆ และขัดโดยหมุนวนให้เป็นเลขแปดขัดไปเรื่อย ๆ จนผิวผลึกเรียบสม่ำเสมอ แล้วให้กลับด้านผลึกอีกด้านมาขัดในลักษณะเดียวกันจนเรียบ แล้วล้างด้วยน้ำดีไอออไนด์ให้สะอาด

2. นำผลึกที่ขัดแล้วในข้อ1 มาขัดด้วยผงขัดแกมมาอลูมินา (gamma alumina) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1 micron โดยวางแผ่นกระดาษกรองลงบนกระจกแล้วโรยผงขัดแกรมมาอลูมินาลงบนกระดาษกรอง แล้วฉีดน้ำดีไอออไนด์ให้ผงขัดแกมมาอลูมินาเปียกจากนั้นนำผลึกที่จะขัดวางลงบนผงขัดแล้วใช้นิ้วมือที่สวมถุงยางกดเบา ๆ บนผลึกขัดหมุนวนเป็นเลขแปดทำซ้ำไปจนผลึกเรียบเป็นมัน แล้วนำไปล้างด้วยน้ำดีไอออไนด์ให้สะอาด

3. นำผลึกที่ขัดแล้วในข้อ 2 มาขัดด้วยผงขัดแอลฟาอลูมินา (alpha aulmina) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 0.3 micron โดยวางแผ่นเซคาโรสลงบนกระจก แล้วโรยผง

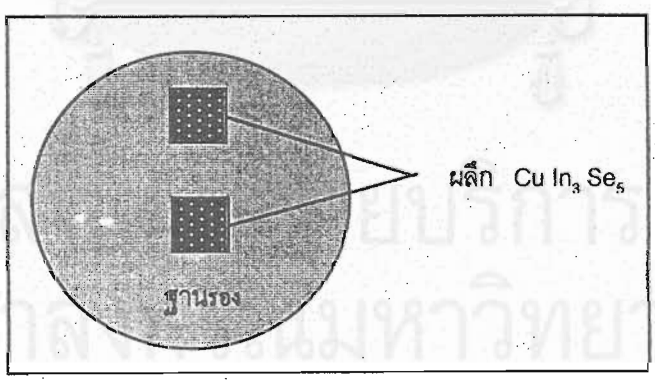
ขัดแอลฟาอลูมินาลงบนแผ่นเซคาโรสแล้วฉีดน้ำดีไอออไนด์ให้ผงขัดแอลฟาอลูมินาเปียก จากนั้นนำผลึกที่จะขัดขวางลงบนผงขัดแล้วใช้นิ้วที่สวมถุงยางกดเบา ๆ บนผลึกขัดหมุนวนเป็นเลขแปดทำซ้ำไปจนผลึกเรียบเป็นมันเงา แล้วนำไปล้างด้วยน้ำดีไอออไนด์ให้สะอาด

4. นำผลึกที่ขัดแล้วในข้อ 3 มาขัดด้วยผงขัดแอลฟาอลูมินา (alpha alumina) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 0.05 micron โดยวางแผ่นเซคาโรสลงบนกระจก แล้วโรยผลขัดแอลฟาอลูมินาลงบนแผ่นเซคาโรสแล้วฉีดน้ำดีไอออไนด์ให้ผงขัด แอลฟาอลูมินาเปียกจากนั้นนำผลึกที่จะขัดวางลงบนผงขัดแล้วใช้นิ้วมือที่สวมถุงยางกดเบา ๆ บนผลึกขัด หมุนวนเป็นเลขแปดทำซ้ำไปจนผลึกเรียบเป็นมันเงา แล้วนำไปล้างด้วยน้ำดีไอออไนด์ให้สะอาด

5. ทำความสะอาดผลึกที่ขัดแล้วในข้อ 4 ในเครื่องอัลตราโซนิก (ultra sonic) ตามลำดับดังนี้

1) ล้างคราบไขมัน โดยแช่ผลึกในไตรคลอโรเอธิลีน (trichlor oethelene) นานประมาณ 3 นาที
2) แช่ผลึกในอะซิโตน (acetone) นานประมาณ 3 นาที
3) แช่ผลึกในเมทานอล (methanol) นานประมาณ 3 นาที
4) ล้างด้วยน้ำดีไอออไนด์
5) เป่าแห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน

นำแผ่นผลึกที่ขัดและทำความสะอาดเรียบร้อยแล้วมาติดที่ฐานรอง โดยใช้ผงคาร์บอนผสมกับอะซีโตนติดแผ่นผลึกเข้ากับฐานรองตามรูป 3.12



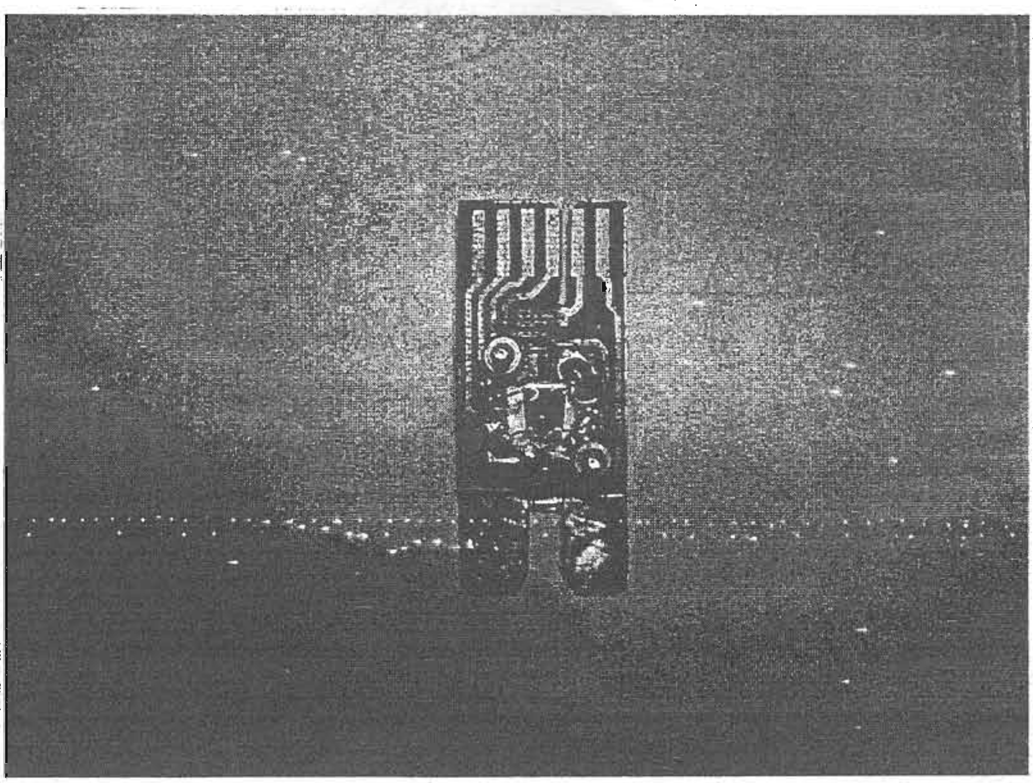
รูปที่ 3.12 แผนภาพตัวอย่างที่จะนำไปหาส่วนประกอบ

3.8.4 การเตรียมผลึกเพื่อศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า

3.8.4.1 การทำรอยต่อแบบโอห์มมิกทอง

เตรียมโดยการนำผลึกที่ผ่านการตัดเป็นแผ่น ๆ ด้วยเครื่องสตริงซอแล้วมาตัดให้เป็นรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัส จากนั้นทำการขัดผิว และทำความสะอาดเหมือนกับการเตรียมผลึกเพื่อศึกษาหาส่วนประกอบ แล้วนำแผ่นผลึกไปกัดผิวหน้า (etching) เพื่อกำจัดความบกพร่องที่ผิวหน้าของแผ่นผลึกสารกึ่งตัวนำ เนื่องจากเมื่อมีรอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำผลของความบกพร่องที่เกิดขึ้นตรงรอยต่อนี้จะทำให้เกิดความต้านทานไฟฟ้าสูง ซึ่งจะไปขัดขวางการไหลของกระแสไฟฟ้าทำให้ผลการตรวจวัดผิดพลาด โดยสารที่จะนำมากัดผิวหน้าแผ่นผลึกกึ่งตัวนำนี้คือ กรดกัดทองซึ่งได้จากการผสมระหว่าง HCl กับ HNO_3 ในอัตราส่วน 3 ต่อ 1 โดยปริมาตร แล้วนำไปเจือจาง 50 %

การกัดผิวหน้าแผ่นผลึกสารกึ่งตัวนำจะกระทำโดยการนำแผ่นผลึกแช่ในสารละลายกรดกัดทองที่เตรียมไว้นานประมาณ 2 ถึง 3 นาที จากนั้นให้ทำความสะอาดผลึกสารกึ่งตัวนำ โดยวิธีล้างด้วยน้ำดีไอออไนด์ หลาย ๆ ครั้งจนสะอาด แล้วเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจนต่อจากนั้นให้นำผลึกสารกึ่งตัวนำไปทำขั้วทอง โดยวิธีระเหยทองไปเคลือบบนแผ่นผลึกสารกึ่งตัวนำในระบบสุญญากาศให้ทองมีพื้นที่ประมาณ 0.5 x 0.5 mm^2 และหนาประมาณ 500 นาโนเมตร เมื่อทำขั้วทองโดยวิธีระเหยทองเสร็จเรียบร้อยแล้วให้นำผลึกสารกึ่งตัวนำไปติดกับฐานรองชิ้นแผ่นผลึก (substrate holder) ตามรูปที่ 3.13



รูปที่ 3.13 ภาพฐานรองชิ้นผลึกสำหรับศึกษาสมบัติไฟฟ้า

3.8.4.2 การทำรอยต่อแบบโอห์มมิก Ni - Au

ขั้นตอนการทำเหมือนแบบ 3.8.3.1 แต่ก่อนระเหยทองทำการระเหย Ni ก่อนหนาประมาณ 150 นาโนเมตร แล้วจึงระเหยทองแบบเดิม

3.8.4.3 การทำรอยต่อแบบโอห์มมิก In

นำชิ้นสารที่เตรียมใน 4.9.3.1 มาเชื่อมสี่มุมด้วยลวด In ออกมา

3.8.4.4 การทำรอยต่อแบบโอห์มมิกขัดมุม

นำชิ้นสารที่เตรียมขัดแผ่นผลึกด้วยกระดาษทราย ทั้งสี่มุมแล้วป้ายด้วยการนำไฟฟ้า (silver paint)

3.8.4.5 การกัดผิวหน้าแผ่นผลึกกึ่งตัวนำ

เมื่อทำการขัดผิวหน้าผลึกตามข้อ 3.8.4.1 แล้วจากนั้นนำมาทำการกัดผิวหน้าผลึก (etching) เพื่อขจัดความบกพร่องที่อยู่บริเวณผิวหน้าผลึกออกไป โดยสารที่จะนำมากัดผิวหน้าแผ่นผลึกกึ่งตัวนำนี้คือ สารละลายโบรมีนเมทานอล (bromine methanol) ซึ่งได้จากการผสมระหว่าง Br_2 กับ methanol ในอัตราส่วน 0.5 ต่อ 100 โดยปริมาตร ซึ่งการกัดผิวหน้าแผ่นผลึกสารกึ่งตัวนำจะกระทำโดยการนำแผ่นผลึกแช่ในสารละลายที่เตรียมไว้นานประมาณ 1 นาที จากนั้นให้ทำความสะอาดผลึกสารกึ่งตัวนำ โดยวิธีล้างด้วยน้ำดีไอออไนด์หลาย ๆ ครั้งจนสะอาด แล้วเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน การกัดผิวหน้าผลึกนี้จะต้องกระทำอย่างระมัดระวังเนื่องจากแผ่นผลึกบางมาก

3.8 การศึกษาสมบัติเฉพาะของ CIS

3.9.1 การศึกษาโครงผลึกโดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X–ray diffraction)

ผลึกสารกึ่งตัวนำ CIS ที่ปลูกได้จะถูกบดเป็นผงแล้วอัดลงในเบ้า ตามหัวข้อการเตรียมผลึกเพื่อศึกษาสมบัติเฉพาะ จากนั้นนำแผ่นสไลด์ที่แต้มสารตัวอย่าง ใส่ในเครื่อง X – ray diffractometry เครื่องวิเคราะห์ Philips 40KV,30MA เมื่อส่งรังสีเอกซ์ (Cu – k_a) ที่มีความยาวคลื่นเท่ากับ 1.5415 อังสตรอม ไปยังผลึก รังสีเอกซ์จะตกกระทบอะตอมซึ่งจัดเรียงตัวอยู่บนระนาบของโครงสร้างผลึก อะตอมเหล่านี้จะทำให้รังสีเอกซ์กระเจิงออกมา โดยความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนออกมาจากระนาบต่าง ๆ ของผลึก CIS จะถูกบันทึกลงเป็นกราฟที่แปรกับค่ามุมสะท้อน (2θ) และจากผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้จะนำไปคำนวณหาค่าคงที่โครงผลึก CIS ต่อไป

จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เนื่องจากระนาบโครงผลึก เราสามารถอ่านค่ามุมแบรกก์ (θ) จากยอดของระนาบ (h k l) ต่าง ๆ ที่ปรากฏในแพทเทิร์นการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และค่าดัชนีมิลเลอร์ (h k l) หาได้จากการเทียบค่ากับแพทเทิร์นการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึกที่มีโครงสร้างแบบชาลโคไพไรท์ ชนิด OVC ที่ทราบค่าแล้ว โดยจากบทที่ 2 หัวข้อ 2.2 การคำนวณหาค่าคงที่แลตทีซด้วยวิธีกำลังสองน้อยที่สุด จะได้สูตรการหาค่า a และ c ของระบบเตตระโกนอล (tetragonal system) คือ

$$a = \sqrt{\frac{\sum_i\left(h_i^2+k_i^2\right)\sum_i\left(l_i^2\right)^2-\left(\sum_i\left(h_i^2+k_i^2\right)l_i^2\right)^2}{\sum_i\left(l_i^2\right)^2\sum_i\left(h_i^2+k_i^2\right)D_i-\sum_i\left(h_i^2+k_i^2\right)l_i^2\sum_i\left(l_i^2\right)D_i}} \qquad (3.1)$$

$$c = \sqrt{\frac{\sum_i\left(h_i^2+k_i^2\right)\sum_i\left(l_i^2\right)^2-\left(\sum_i\left(h_i^2+k_i^2\right)l_i^2\right)^2}{\sum_i\left(l_i^2\right)^2\sum_i\left(h_i^2+k_i^2\right)D_i-\sum_i\left(h_i^2+k_i^2\right)l_i^2\sum_i\left(l_i^2\right)D_i}} \qquad (3.2)$$

เมื่อ $D_i = \dfrac{4\sin^2\theta_i}{\lambda^2}$

สมการที่ (3.1) และ (3.2) ใช้ในการหาค่าคงที่แลตทิซ ของ OVC คือ $CuIn_3Se_5$ แต่สำหรับโครงสร้างที่เป็น lager structuse ต้องใช้สมการที่ (3.3) และ (3.4) ซึ่งมีโครงสร้างเป็นระบบเฮกซะโกนอล (hexagonal system) คำนวณหาค่าคงที่ผลึก a กับ c ได้จาก

$$\frac{1}{a^2} = \frac{\sum_i\left(l_i^2\right)\sum_i\frac{4}{3}\left(h_i^2+h_ik_i+k_i^2\right)D_i-\sum_i\frac{4}{3}\left(h_i^2+h_ik_i+k_i^2\right)l_i^2\sum_i l_i^2D_i}{\sum_i\left(\frac{4}{3}\left(h_i^2+h_ik_i+k_i^2\right)\right)^2\sum_i\left(l_i^2\right)^2-\left(\sum_i\frac{4}{3}\left(h_i^2+h_ik_i+k_i^2\right)l_i^2\right)^2} \qquad (3.3)$$

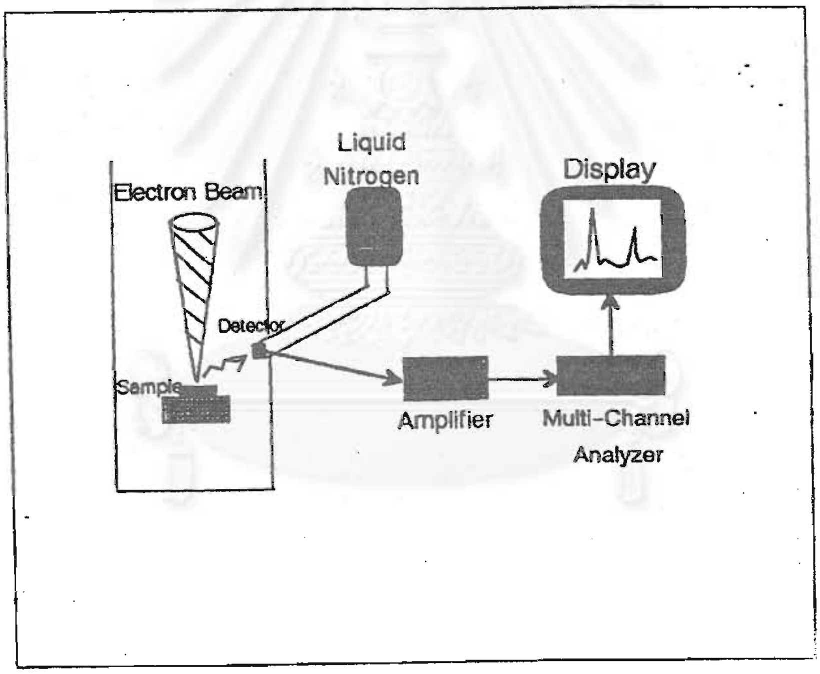
$$\frac{1}{c^2} = \frac{\sum_i\left(\frac{4}{3}\left(h_i^2+h_ik_i+k_i^2\right)\right)^2\sum_i\left(l_i^2\right)D_i-\sum_i\frac{4}{3}\left(h_i^2+h_ik_i+k_i^2\right)l_i^2\sum_i\frac{4}{3}\left(h_i^2+h_ik_i+k_i^2\right)D_i}{\sum_i\left(\frac{4}{3}\left(h_i^2+h_ik_i+k_i^2\right)\right)^2\sum_i\left(l_i^2\right)^2-\left(\sum_i\frac{4}{3}\left(h_i^2+h_ik_i+k_i^2\right)\left(l_i^2\right)\right)^2} \qquad (3.4)$$

เมื่อ $D_i = \dfrac{4\sin^2\theta_i}{\lambda^2}$

3.9.2 การศึกษาหาส่วนประกอบของ CIS

การศึกษาวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณของธาตุที่เป็นส่วนประกอบของผลึก CIS โดยนำตัวอย่างที่เตรียมไว้ติดกับฐานรอง แล้วนำไปใส่ในเครื่อง SEM ที่มีอุปกรณ์วัดรังสีเอกซ์ เรียกว่า energy dispersive spectrometer (EDS) มีแผนภาพการทำงานดังรูป 3.19 ซึ่งมีหัววัดรังสีเป็นผลึกกึ่งตัวนำ Si(Li) ซึ่งจะทำงานภายใต้อุณหภูมิต่ำ จึงต้องหล่อเย็นด้วยไนโตรเจนเหลว จากนั้นจะกระตุ้นผลึกตัวอย่างด้วยอิเล็กตรอน ตำแหน่งการกระตุ้นจะเป็นจุดเล็ก ๆ บนพื้นผิวผลึก CIS เมื่อชิ้นสารถูกกระตุ้นจะให้รังสีเอกซ์ออกมา รังสีที่ออกมานี้จะถูกบันทึกลงเป็นกราฟความสัมพันธ์ ระหว่างจำนวนรังสีที่จับได้พลังงาน ผลจากกราฟจะนำไปคำนวณหาปริมาณสารแต่ละชนิดต่อไป

ตัวอย่างที่จะนำมาศึกษาจะต้องมีสภาพผิวเรียบ และนำไฟฟ้าได้ ถ้าผลึกที่จะนำมาวิเคราะห์ปริมาณมีค่าความต้านทานสูงจะต้องทำการฉาบผิวด้วย carbon ก่อน

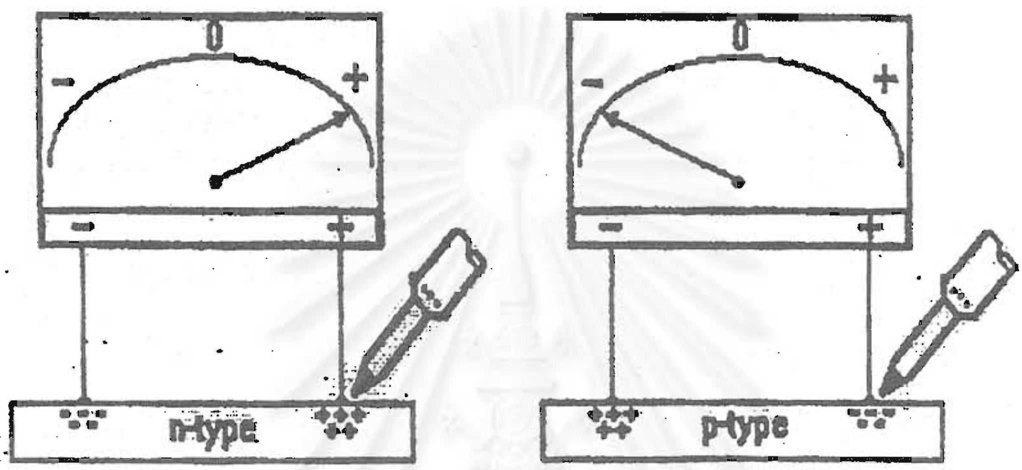


รูปที่ 3.14 แผนภาพแสดงโครงสร้างของระบบ EDS

3.9.3 การศึกษาสมบัติเชิงไฟฟ้าของ CIS

3.9.3.1 การตรวจสอบชนิดการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำด้วยวิธีขั้วความร้อนนี้เป็นวิธีที่สะดวก และรวดเร็ว มีขั้นตอนในการปฏิบัติดังนี้คือ นำผลึกกึ่งตัวนำที่เป็นชิ้นผลึก หรือก้อนผลึกที่ต้องการจะตรวจสอบมาวางบนแผ่นโลหะเหล็กกล้าไร้สนิม ต่อขั้วลบของโวลต์มิเตอร์เข้ากับแผ่นโลหะ ส่วนขั้วบวกของโวลต์มิเตอร์ต่อเข้ากับชิ้นผลึก จากนั้นจี้หัวแร้ง

บัดกรีไปที่บริเวณเหนือชิ้นผลึกที่ต่อเข้าขั้วบวกของโวลต์มิเตอร์ ถ้าเข็มของโวลต์มิเตอร์ชี้ไปทางบวกแสดงว่า ชิ้นผลึกนั้นเป็นชนิดเอ็น เนื่องจากอิเล็กตรอนซึ่งเป็นพาหะข้างมากเมื่อได้รับพลังงานความร้อนจะแพร่กระจายมายังขั้วที่เย็นกว่า ซึ่งเป็นขั้วลบของโวลต์มิเตอร์ทำให้เข็มของโวลต์มิเตอร์ชี้ไปทางบวก ถ้าชิ้นสารนั้นเป็นชนิดพี เข็มของโวลต์มิเตอร์จะชี้ไปทางลบ เนื่องจากโฮลซึ่งเป็นพาหะข้างมากเมื่อได้รับพลังงานความร้อนจะแพร่กระจายมายังขั้วที่เย็น ซึ่งเป็นขั้วลบของโวลต์มิเตอร์ทำให้เข็มของโวลต์มิเตอร์ชี้ไปทางลบ ดังแสดงในรูป 3.20



รูปที่ 3.15 แผนภาพแสดงการตรวจสอบชนิดการนำไฟฟ้าด้วยขั้วความร้อน

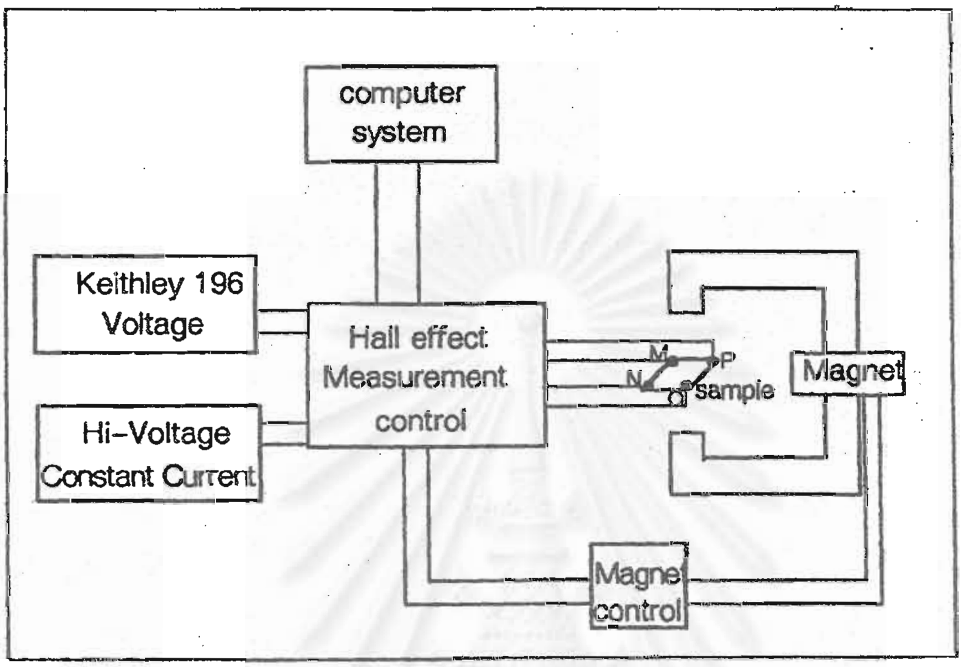
3.9.3.2 การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าวิธีแวนเดอเพาว์ และสภาพเคลื่อนที่ได้ด้วยระบบฮอลล์

โดยเครื่องมือที่ใช้ในการวัดหาสมบัติเชิงไฟฟ้า จากปรากฏการของฮอลล์นี้เป็นระบบฮอล์ของนายสมฤทธิ์ [45] ซึ่งเป็นระบบวัดและเก็บข้อมูลที่ควบคุมด้วยคอมพิวเตอร์ โดยเมื่อผลึกที่เตรียมไว้สำหรับวัดสมบัติเชิงไฟฟ้าที่ทำขั้วทอง และติดที่ฐานรองเรียบร้อยแล้วมาใส่ในเครื่อง จากนั้นทำการจ่ายไฟให้กับตัวอย่างตามวิธีการของแวนเดอร์เพาว์ และระบบฮอลล์ค่าที่วัดได้คือกระแสที่ให้กับตัวอย่าง และความต่างศักย์ที่ขั้วของตัวอย่างตามเงื่อนไขของวิธีการแบบแวนเดอเพาว์ซึ่งสูตรที่ใช้ในการหาสภาพต้านทานไฟฟ้า (ρ) คือ

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2}\frac{R_{MN,OP}+R_{NO,PM}}{2} f\left(\frac{R_{MN,OP}}{R_{NO,PM}}\right) \qquad (3.5)$$

เมื่อ $$\frac{Q-1}{Q+1} = \frac{f}{\ln 2}\cosh^{-1}\left[\frac{1}{2}\exp\left(\frac{\ln 2}{f}\right)\right]$$

$$Q = \frac{R_{MN,PO}}{R_{NO,PM}}$$



รูปที่ 3.16 แผนภาพระบบวัดปรากฏการณ์ของฮอลล์

ในการวัดสภาพเคลื่อนที่ได้ของฮอลล์ด้วยระบบฮอลล์สมการที่ใช้ในการคำนวณคือ

$$\mu_H = \frac{V_H h}{I B_\rho} \qquad (3.6)$$

เมื่อ μ_H = สภาพเคลื่อนที่ได้ของฮอลล์ (Hall mobility)

V_H = ความต่างศักย์ฮอลล์ (Hall voltage)

h = ความหนาของสารตัวอย่าง

I = กระแสไฟฟ้าไหลผ่านสารตัวอย่าง

B = สนามแม่เหล็กที่ ใส่ให้กับสารตัวอย่าง

ρ = สภาพความต้านทานของสารตัวอย่าง

บทที่ 4

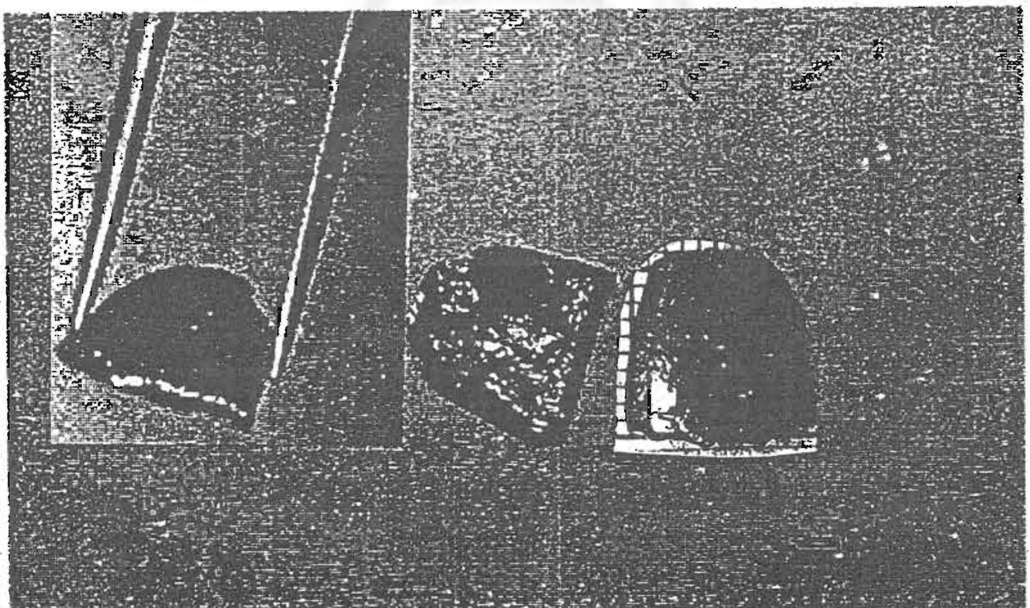
ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 ลักษณะของแท่งสารที่ได้จากการปลูกผลึก

เนื่องจากในขณะที่ทำการปลูกผลึก $CuIn_3Se_5$ หลอดที่ 1 เตาขาดและเมื่อนำสารตัวอย่างออกมามีรอยร้าว จึงไม่นำมาวิเคราะห์และเมื่อทุบหลอดควอทซ์ตั้งแต่หลอดที่ 2 ออกมา ลักษณะของผลึกที่ปลูกได้ความยาวประมาณ 4 นิ้ว มีลักษณะทั่วไปดังนี้

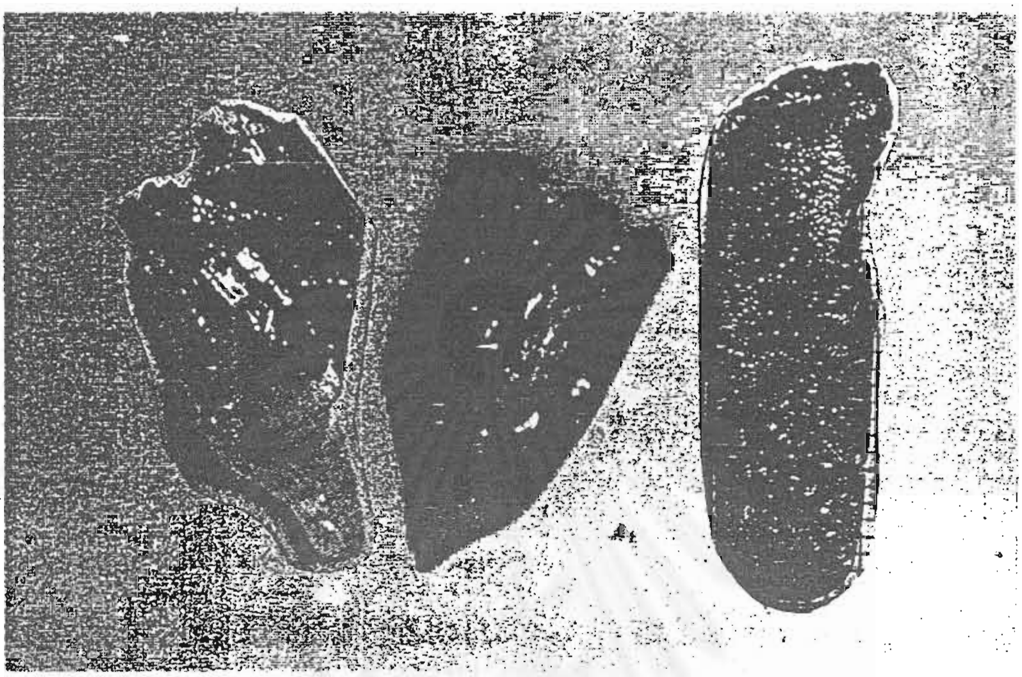
4.1.1 ลักษณะทั่วไปของหลอดที่ 2 (CIS 2)

เมื่อพิจารณาจากปลายหลอดที่เย็นก่อน (first to freeze end : FTFE) ลักษณะของแท่งสารแข็งแน่นเรียบด้านไม่ติดหลอดมีรูพรุนเล็กน้อย หักยาก ผิวด้านบน (free surfaee) ค่อนข้างเรียบ เมื่อตัดด้วย เครื่องสตริงซอ (String saw) จะตัดได้ช้ามากเนื่องจากแข็ง มีขนาดและลักษณะ ตลอดตามแนวยาวของแท่งสารตามรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 ภาพถ่ายของแท่งสารปลาย FTFEของ CIS 2 จะแตกเป็นชิ้นเล็กๆ

ลักษณะของแท่งสารปลายเย็นหลัง (last to freeze end : LTFE) ลักษณะทั่วไปของแท่งสารคือเหนียวติดหลอด และปลายที่แตกหรือหักออกมามีลักษณะเป็นชั้น ๆ เหมือนแผ่นไมก้า (Layer) เมื่อหักออกปลายจะมีแผ่นเล็ก ๆ หลุดออกมา



รูปที่ 4.4 ภาพถ่ายของแท่งสารปลาย LTFE จะเหนียวและติดหลอด

4.1.2 ลักษณะทั่วไปของหลอดที่ 3 (CIS 3)

โดยทั่วไปเมื่อเทียบกับ CIS 2 จากปลาย FTFE ไปยังปลาย LTFE ลักษณะของ CIS 3 จะคล้ายกันแต่ปลาย LTFE ของ CIS 3 จะมีลักษณะที่เป็นชั้น ๆ ชัดเจนขึ้นและเหนียวขึ้น

4.1.3 ลักษณะทั่วไปของหลอดที่ 4 (CIS 4)

ปลาย FTFE คล้ายกับ CIS 2 , CIS 3 แต่ความเป็นชั้นเริ่มตั้งแต่ความยาวครึ่งหนึ่งของหลอดเมื่อส่องดูด้วยกล้องจุลทรรศน์จะเห็นเป็นชั้นชัดเจนและรอยแยกลดลง

4.1.4 ลักษณะทั่วไปของหลอดที่ 5 และ 6 (CIS 5 และ CIS 6)

ลักษณะทั่วไปเหมือน CIS 4 ปลาย LTFE จะเป็นชั้นแตกออกมาง่าย สรุปได้ว่าเมื่อเทียบตั้งแต่ CIS 2 ไปยัง CIS 6 การจับตัวเป็นชั้น ๆ ของปลาย LTFE ชัดเจนขึ้นโดยมีรอยแยกลดลงด้วย เนื่องจาก

1. ปริมาณสารตั้งต้นจากหลอดที่ 2 ไปยังหลอดที่ 6 ลดลงโดยปริมาตรหลอดเท่าเดิมเนื่องจากความยาวหลอด 4 นิ้ว เท่ากันหมด

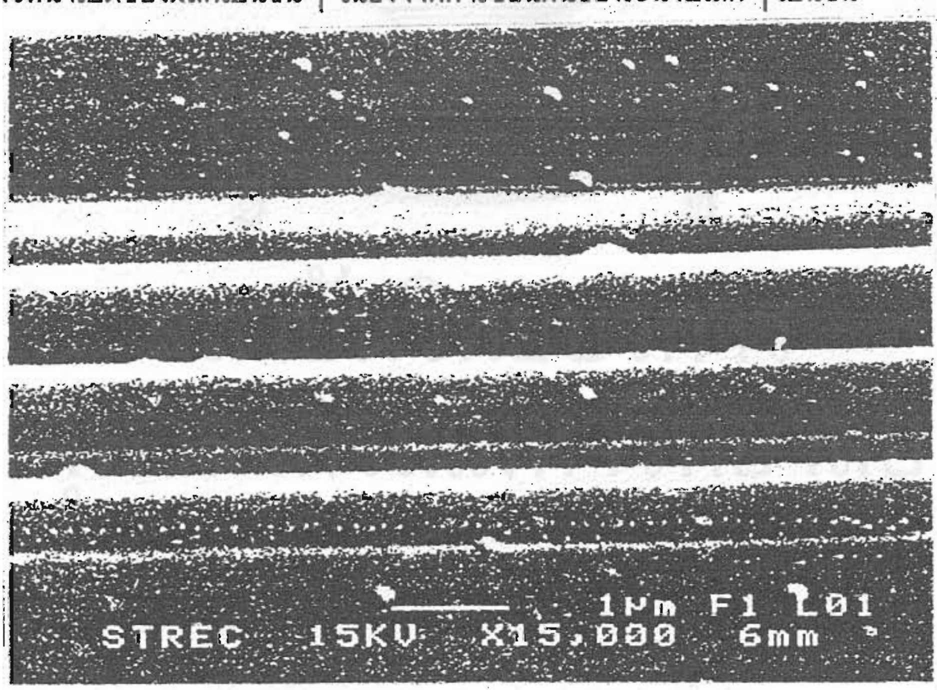
2. โปรแกรมการลดอุณหภูมิของการปลูกผลึกใช้เวลามากขึ้น ทำให้การจับตัวเป็นชั้นชัดเจนขึ้น

4.2 ผลการศึกษาส่วนประกอบของผลึก CIS

ในงานวิจัยครั้งนี้ได้ปลูกผลึกขึ้นมาจำนวน 5 หลอด แต่ละหลอดแบ่งเป็นส่วนๆแล้วนำไปศึกษา หาส่วนประกอบของสารในแต่ละส่วนโดยการวิเคราะห์ผลึกด้วยเทคนิคการใช้ EDX (energy dispersive x – ray analysis) โดยผลที่ได้จะเป็นรูปของสเปคตรัม (spectrum) ของ x – ray ที่ถูกจับได้โดย EDS (energy dispersive spectrometer)

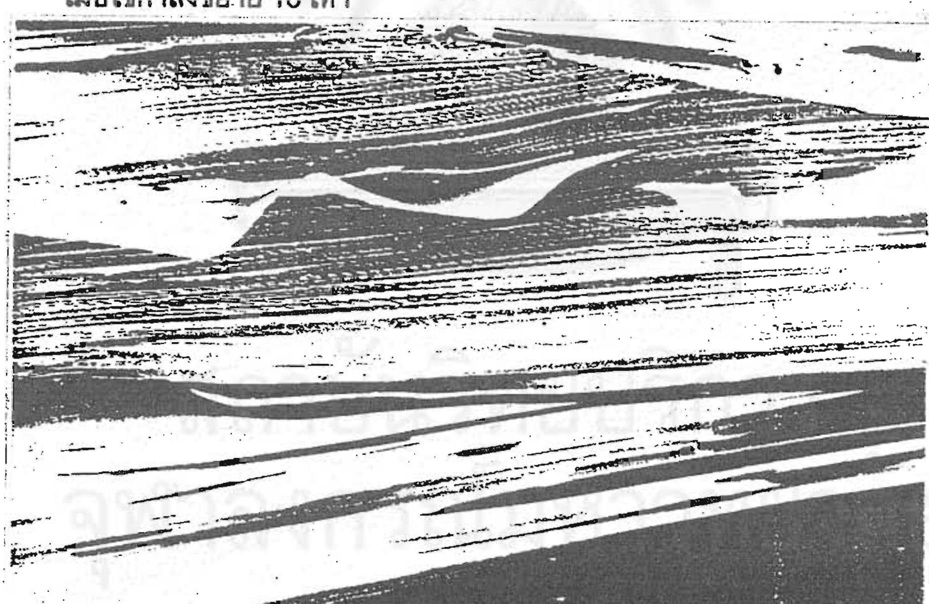
โดยการคำนวณหาปริมาณส่วนประกอบของสารต่างๆ จะเลือกสเปคตรัม x - ray ที่ระดับพลังงานสูงมาคำนวณ และตัดสเปคตรัมที่มีการซ้อนทับกัน (overlap) ทิ้ง ซึ่งการวิจัยครั้งนี้ได้เลือกสเปคตรัมมาคำนวณดังนี้ Cu ใช้ K line , Se ใช้ K line และ In ใช้ L line

จากภาพถ่ายผิวหน้าของผลึก ส่วนปลาย LTFE ของ CIS ต่าง ๆ ที่ได้จากการทำ SEM พบว่า ผิวหน้าเปิดของผลึกเป็นชั้น ๆ เนื่องจากการซ้อนกันของระนาบเล็ก ๆ เป็นชั้น

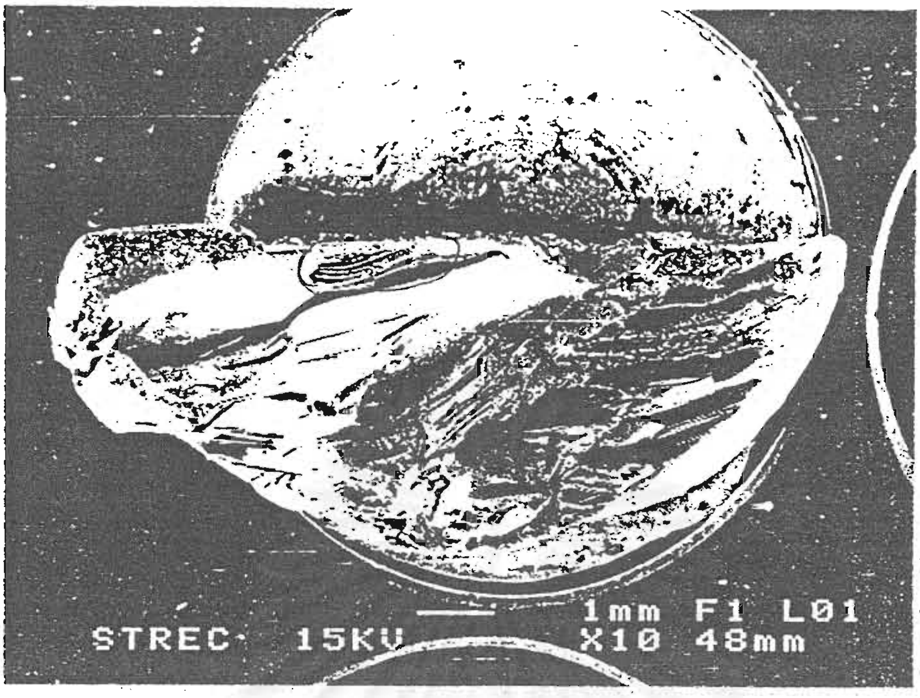


รูปที่ 4.5 ภาพถ่าย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกวาด แสดงสภาพผิวหน้าเปิดของผลึกกึ่งตัวนำ CIS 4/1 ที่มีการซ้อนกันของระนาบเล็กๆ เมื่อใช้กำลังขยาย 15,000 เท่า

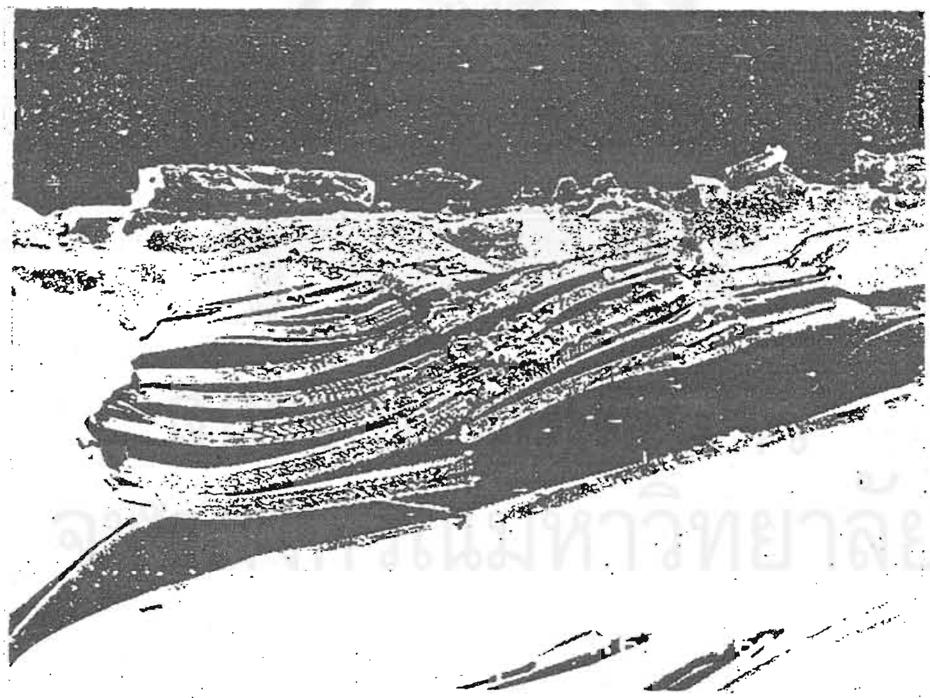
รูปที่ 4.6 ภาพถ่าย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกวาด แสดงสภาพผิวหน้าเปิดของผลึกกึ่งตัวนำ CIS 4/4 ที่มีการซ้อนกันของระนาบ เล็กๆมีลักษณะเป็นชั้น (layer structure) เมื่อใช้กำลังขยาย 10 เท่า



รูปที่ 4.7 ภาพถ่าย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกวาด แสดงสภาพผิวหน้าเปิดของผลึกกึ่งตัวนำ CIS 4/4 ที่มีการซ้อนกันของระนาบเล็กๆมีลักษณะเป็นชั้น (layer structure) ซ้อนกันเหมือนกระดาษ เมื่อใช้กำลังขยาย 250 เท่า

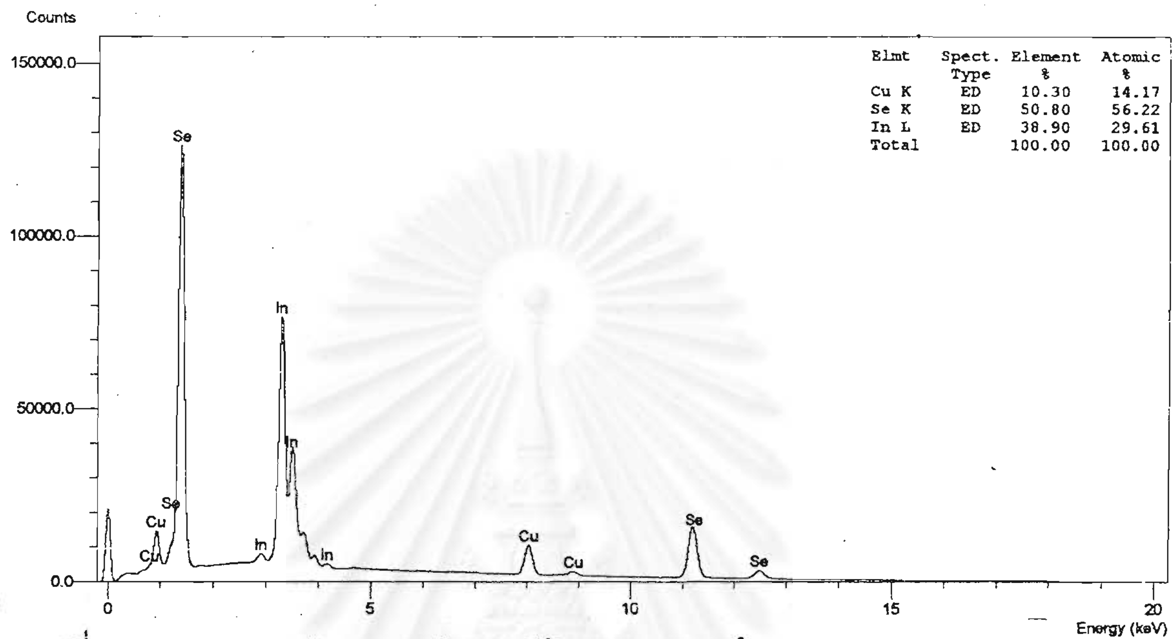


รูปที่ 4.8 ภาพถ่าย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกวาด แสดงสภาพผิวหน้าเปิดของผลึกกึ่งตัวนำ CIS 4/5 ที่มีการซ้อนกันของระนาบเล็กๆ มีลักษณะเป็นชั้น (layer structure) เมื่อใช้กำลังขยาย 10 เท่า

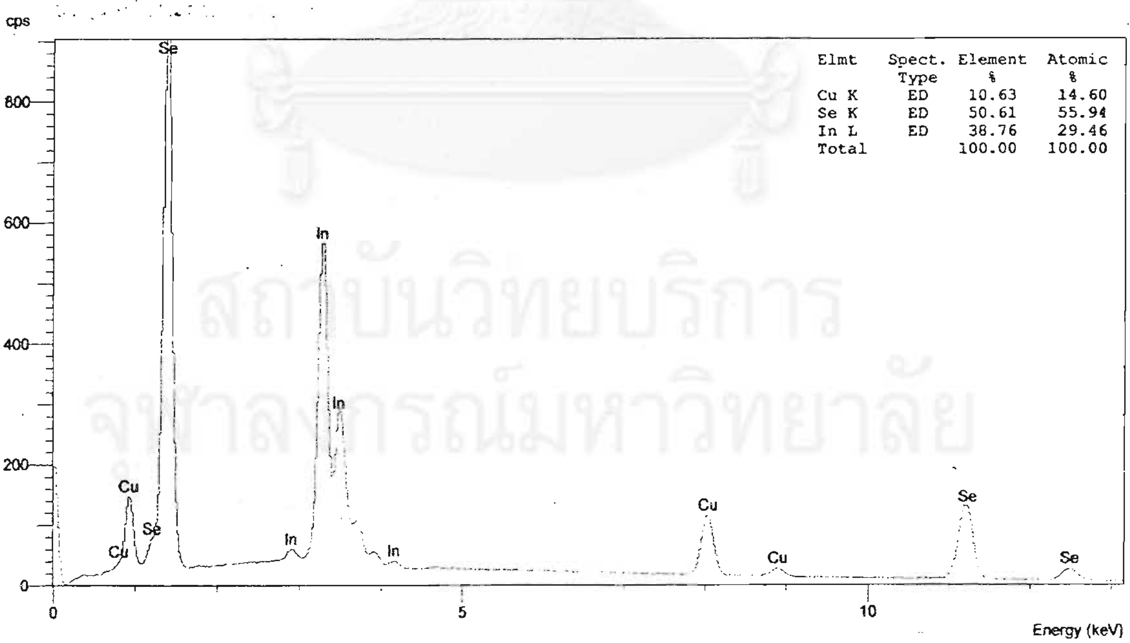


รูปที่ 4.9 ภาพถ่าย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกวาด แสดงสภาพผิวหน้าเปิดของผลึกกึ่งตัวนำ CIS 4/5 ที่มีการซ้อนกันของระนาบเล็กๆ มีลักษณะเป็นชั้น (layer structure) เมื่อใช้กำลังขยาย 10,000 เท่า

ผลจากการวัด SEM เพื่อหาปริมาณของธาตุที่เป็นส่วนประกอบของสารตัวอย่างได้กราฟ สเปกตรัมจาก EDS ของผลึก CIS 2/1, CIS 4/1, CIS 5/1, CIS 6/1 ซึ่งเป็นสารประกอบ OVC แสดงไว้ดังรูปกราฟ 4.10 ถึง 4.13 ส่วนอื่นๆ อยู่ในภาคผนวก

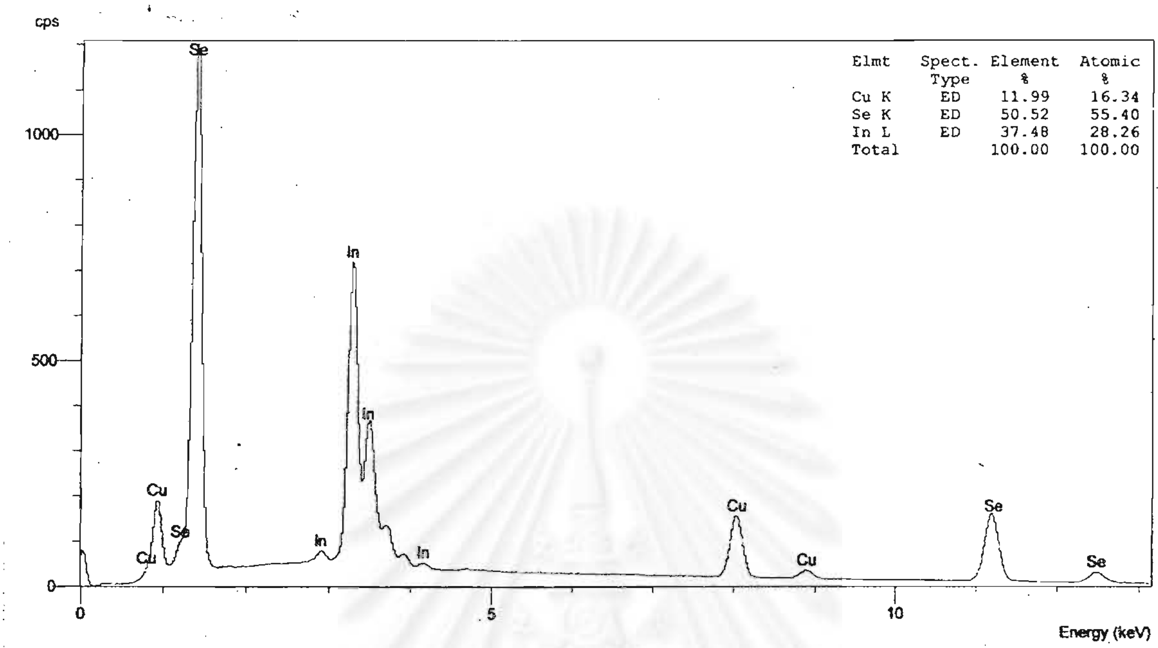


รูปที่ 4.10 กราฟสเปกตรัมจาก การวิเคราะห์ด้วย EDS ของผลึก CIS 2/1

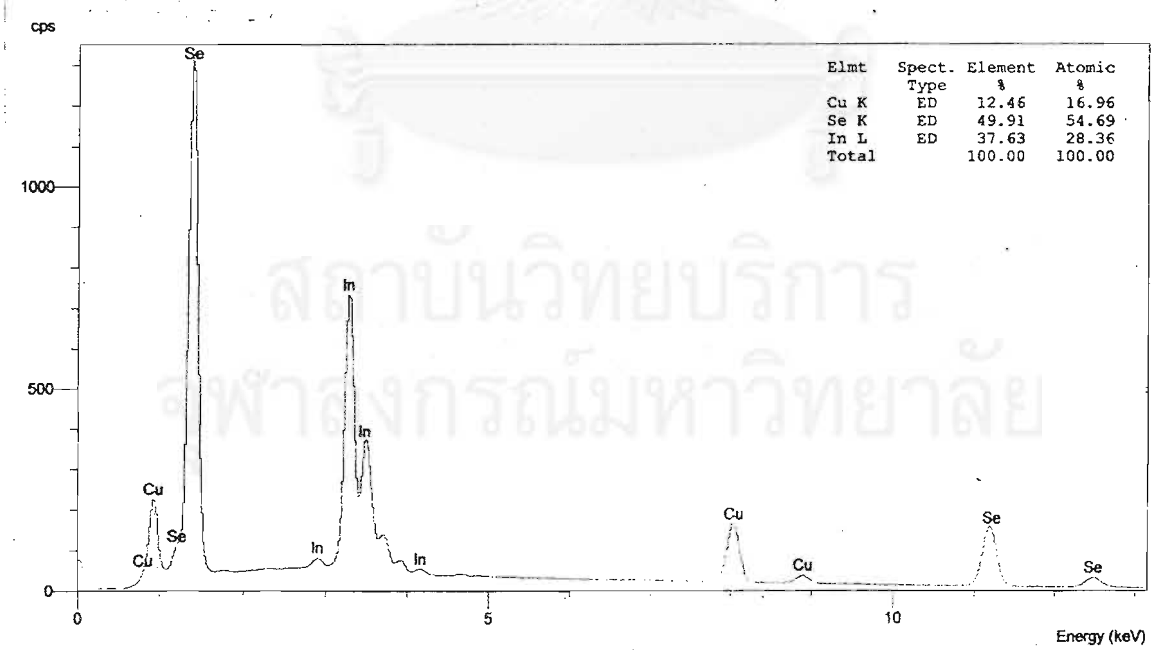


รูปที่ 4.11 กราฟสเปกตรัมจาก การวิเคราะห์ด้วย EDS ของผลึก CIS 4/1

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



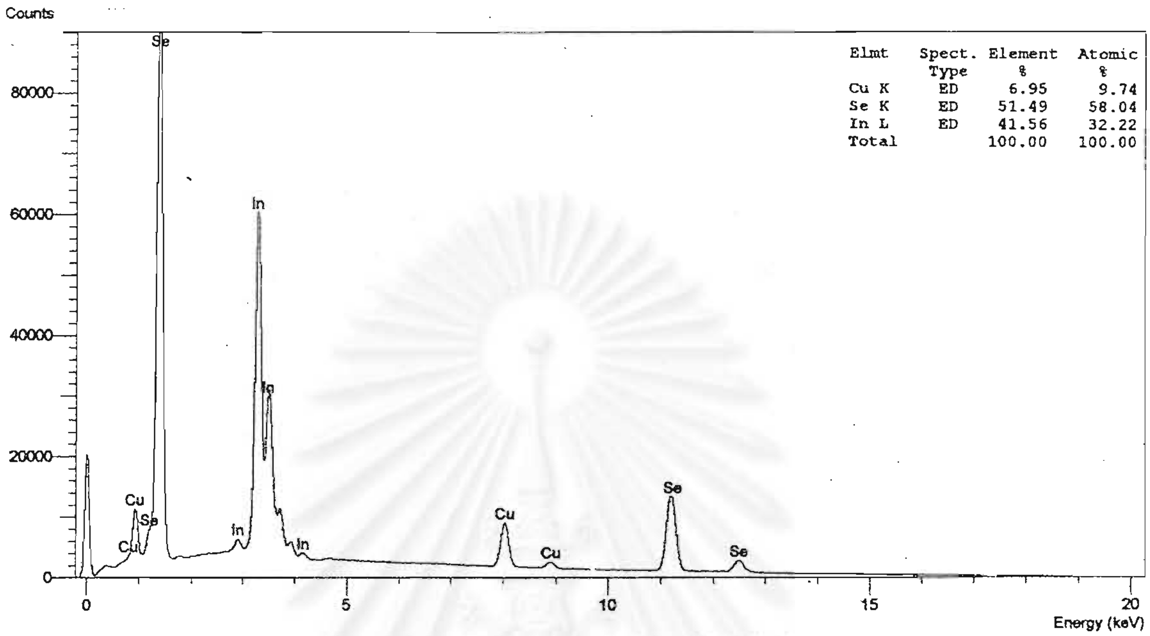
รูปที่ 4.12 กราฟสเปกตรัมจาก การวิเคราะห์ด้วย EDS ของผลึก CIS 5/1



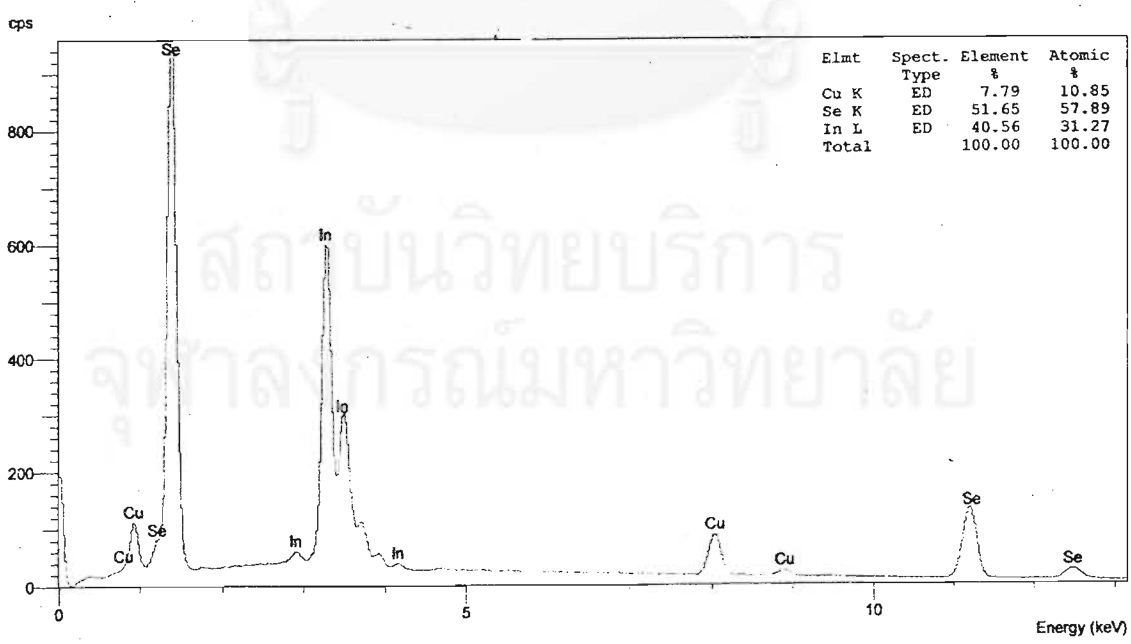
รูปที่ 4.13 กราฟสเปกตรัมจาก การวิเคราะห์ด้วย EDS ของผลึก CIS 6/1

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

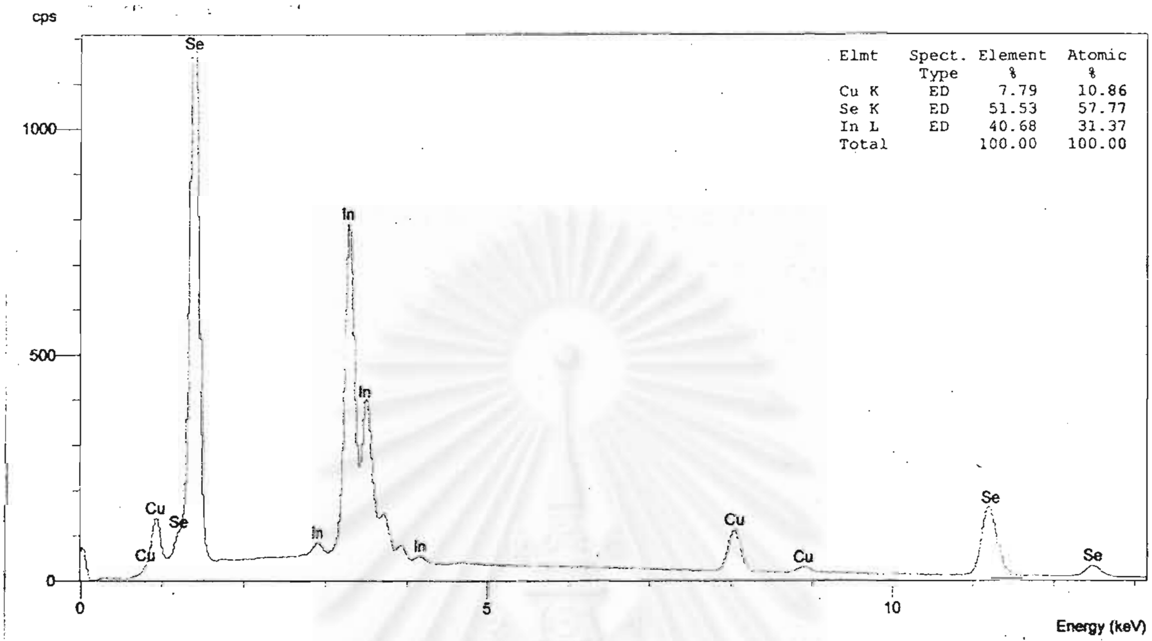
ส่วนของกราฟสเปกตรัมของ CIS 2/8 , CIS 4/4 , CIS 5/5 , CIS 6/5 ซึ่งเป็นลักษณะของlayer structure แสดงไว้ดังรูปกราฟ 4.11 ถึง 4.00 ส่วนที่เหลืออยู่ในภาคผนวก



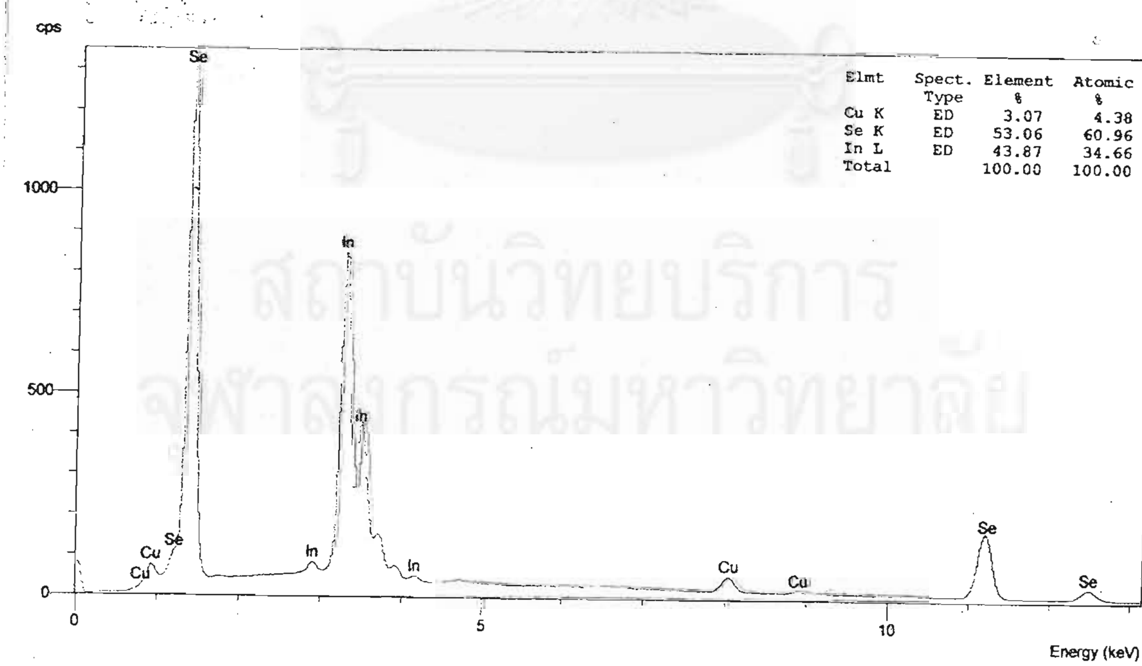
รูปที่ 4.14 กราฟสเปกตรัมจาก การวิเคราะห์ด้วย EDS ของผลึก CIS 2/8



รูปที่ 4.15 กราฟสเปกตรัมจาก การวิเคราะห์ด้วย EDS ของผลึก CIS 4/4



รูปที่ 4.16 กราฟสเปกตรัมจาก การวิเคราะห์ด้วย EDS ของผลึก CIS 5/5



รูปที่ 4.17 กราฟสเปกตรัมจาก การวิเคราะห์ด้วย EDS ของผลึก CIS 6/5

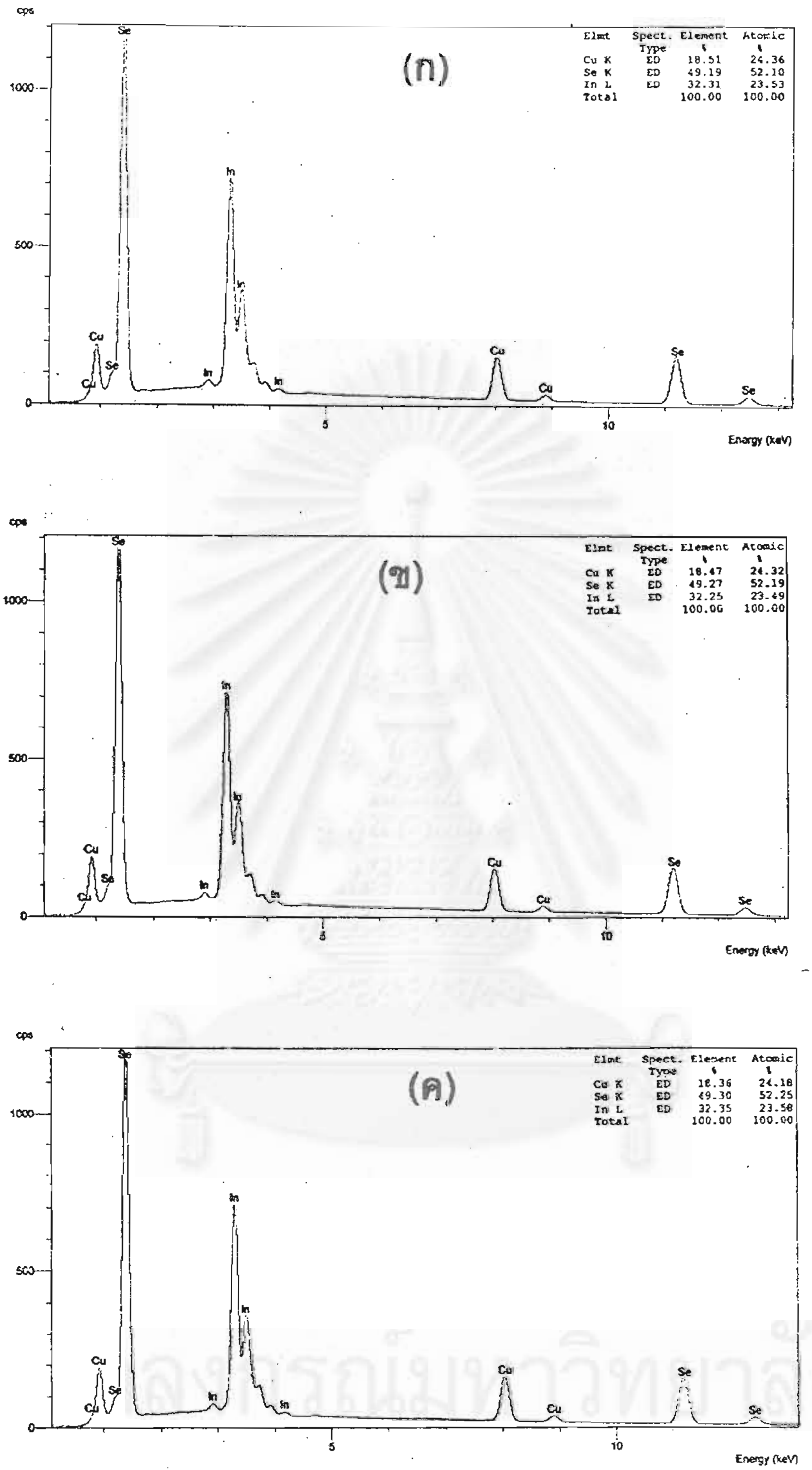
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.2.1 ลักษณะผิวหน้าและสัดส่วนอะตอมของผลึก CIS

การตรวจสอบลักษณะผิวหน้าของผลึก CIS แต่ละชิ้นตัวอย่างนั้น เครื่องมือที่ใช้ตรวจสอบ คือ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน (scanning electron microscope, SEM) โดยใช้ความต่างศักย์ของแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนที่ 20 kV ในการทำงาน และนอกจากนี้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนยังมีหัววัด (detector) สำหรับวัดโฟตอนรังสีเอ็กซ์ของชิ้นสารตัวอย่าง ซึ่งสามารถนำมาคำนวณหาเปอร์เซนต์อะตอมของผลึก CIS ทำให้สัดส่วนของอะตอมของผลึก CIS ได้ เรียกวิธีการหาเปอร์เซนต์อะตอมของผลึก CIS ว่า energy – dispersive X – ray spectrometer (EDS)

สำหรับการเตรียมชิ้นตัวอย่างของผลึก CIS เพื่อตรวจสอบลักษณะผิวหน้าและวัดสเปคตรัมของรังสีเอ็กซ์ เพื่อหาสัดส่วนของอะตอมด้วยวิธี EDS นั้นเตรียมตามหัวข้อ 3.8.2 จากนั้นวางลงบนสตับ (stub) ซึ่งสตับเป็นวัสดุที่อาจจะทำมาจากแกรไฟต์ อะลูมิเนียม หรือทองเหลือง แล้วนำสารละลายคาร์บอน (คาร์บอนผสมเมทานอล หรืออะซีโตน หรือทินเนอร์) หรือจะใช้สารละลายผสมเงินกับทินเนอร์ (silver paint) มาทาลงส่วนที่เป็นขอบของชิ้นสารตัวอย่างที่วางอยู่บนสตับ เพื่อป้องกันการชาร์จในขณะที่กำลังวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน

ส่วนการคำนวณหาสัดส่วนอะตอมของผลึก CIS ด้วยวิธี EDS มีวิธีการคือ ให้วัดกราฟสเปกตรัมของผลึกมาตรฐาน $CuInSe_2$ ก่อนดังรูป 4.33 สำหรับผลึกมาตรฐาน CIS ได้ปลูกขึ้นให้มีสัดส่วนที่สม่ำเสมอด้วยวิธีบริดจ์แมน ข สโตคบาร์เกอร์ มีอัตราส่วนเปอร์เซนต์อะตอม Cu : In : Se เป็น 24.4 : 23.7 : 51.9 ได้อัตราส่วน Cu : In = 1.03 จากนั้นวัดโฟตอนรังสีเอ็กซ์ของผลึก CIS เมื่อได้ข้อมูลโฟตอนรังสีเอ็กซ์ทั้งของผลึกมาตรฐาน CIS และผลึก CIS ซึ่งจะอยู่ในรูปของพื้นที่ใต้กราฟของยอด (peak) แต่ละยอดของ Cu – K line, In – L line และ Se – K line แล้ว เราก็สามารถคำนวณหาสัดส่วนอะตอมของผลึก CIS ได้โดยการเทียบกับพื้นที่ใต้กราฟของยอดที่คำนวณได้ของผลึกมาตรฐาน CIS แล้วทำการนอร์มาไลซ์ (normalise) ข้อมูลเปอร์เซนต์อะตอมของ Cu, In และ Se ก็จะทราบค่าสัดส่วนอะตอมของผลึก CIS ได้ สรุปได้ว่า การหาสัดส่วนอะตอมของผลึก CIS ในแต่ละชิ้นตัวอย่างจะต้องเทียบกับข้อมูลพื้นที่ใต้กราฟของยอดของผลึกมาตรฐาน CIS ทุกครั้ง รายละเอียดการคำนวณและข้อมูลต่างๆจะกล่าวถึงในตอนต่อไป



รูปที่ 4.18 กราฟสเปกตรัมจากการวิเคราะห์ด้วย EDS ของผลึกมาตรฐาน CIS

(ก) จุดที่ 1 ของผลึกมาตรฐาน CIS

(ข) จุดที่ 2 ของผลึกมาตรฐาน CIS

(ค) จุดที่ 3 ของผลึกมาตรฐาน CIS

ก่อนที่จะวัดโฟตอนรังสีเอ็กซ์ในแต่ละชิ้นตัวอย่างของผลึก CIS ที่ติดบนสตับทุกครั้ง ต้องทำการปรับเทียบ Cu – standard ที่ติดตั้งอยู่ภายในกล้อง SEM ก่อน โดยเมื่อวัดโฟตอนรังสีเอ็กซ์ของ Cu – standard แล้วจะต้องได้ค่าอยู่ในช่วง 1,000,000 – 1,001,000 count / secondor cps ของแต่ละครั้งที่ทำการปรับเทียบ เพราะเมื่อมีการเปิดระบบสุญญากาศและเปลี่ยนชิ้นตัวอย่างใหม่นั้น ความไวของหัววัดก็จะมีการเปลี่ยนแปลงด้วย อาจทำให้การวัดโฟตอนรังสีเอ็กซ์ของชิ้นตัวอย่าง CIS ในแต่ละครั้งมีค่าความผิดพลาดได้ ดังนั้นการปรับเทียบ Cu – standard ก่อนทุกครั้งจึงเป็นข้อมูลที่บ่งชี้ว่า การวัดโฟตอนรังสีเอ็กซ์ของชิ้นตัวอย่างผลึก CIS ในแต่ละครั้งหัววัดของเครื่อง SEM มีประสิทธิภาพในการวัดที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งจะทำให้ค่าสัดส่วนอะตอมของผลึก CIS ที่วัดได้นั้นมีความถูกต้องมากที่สุด สำหรับการวัดโฟตอนรังสีเอ็กซ์ของผลึกมาตรฐาน CIS นั้น จะวัดทั้งหมด 3 จุดคือ จุดที่ 1 จุดที่ 2 และ จุดที่ 3 เพื่อดูความสม่ำเสมอของผลึกมาตรฐาน CIS ผลจากการวัดโฟตอนรังสีเอ็กซ์ของผลึกมาตรฐาน CIS ทั้ง 3 จุด ได้ผลดังกราฟรูปที่ 4.18

จากรูปที่ 4.18 ก, ข และ ค เป็นข้อมูลในรูปแบบของสเปคตรัม ที่ได้จากซอฟต์แวร์ของเครื่อง SEM จากนั้นทำการแปลงข้อมูลให้อยู่ในรูปของเท็กซ์ไฟล์ (text file) ด้วยโปรแกรมแปลงข้อมูล แล้วนำข้อมูลที่ได้มาสร้างกราฟสเปคตรัมด้วยโปรแกรมตารางคำนวณ เพื่อทำการตัดพื้นที่ของพื้นหลัง (background) ออก จะได้ข้อมูลเฉพาะส่วนของยอดของ Cu, In และ Se ดังรูปที่ 4.18 นำข้อมูล พลังงานเป็น kev กับ cps ของยอดที่ไม่มีพื้นหลัง จากรูปที่ 4.18 โดยเอาเฉพาะยอดของ Cu – K line, In – L line และ Se – K line มาคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟของแต่ละยอดโดยใช้ฟังก์ชั่น Gaussian คำนวณ ซึ่งมีความสัมพันธ์ดังนี้

$$G = A \cdot \exp\left[-0.5 \cdot \left(\frac{E-C}{W}\right)^2\right] \qquad (4.1)$$

โดยที่ G คือฟังก์ชั่นเกาส์เซียน (Gaussian function) ของยอดที่เราสนใจ

C คือตำแหน่งศูนย์กลางของยอดบนแกน Energy (keV)

A คือความสูงของยอด (count / s)

E คือพลังงานใดๆบนแกนพลังงานของยอด

W คือค่าคงที่ใดๆที่สอดคล้องกับ full width at half maximum (FWHM) ของยอดดังสมการ

$$W = \frac{FWHM}{2\sqrt{2\ln 2}} \qquad (4.2)$$

$$W = \frac{FWHM}{2\sqrt{2\ln 2}} \qquad (4.2)$$

จากสมการ (4.1) สามารถหาพื้นที่ใต้กราฟของยอดใดๆได้ โดยอินทิเกรตฟังก์ชัน G จาก $-\infty$ ถึง $+\infty$ จะได้ว่า

$$\text{พื้นที่ใต้กราฟของยอด} = \int_{-\infty}^{+\infty} A \cdot \exp\left[-0.5 \cdot \frac{(E-C)^2}{W^2}\right] d(E)$$

$$\text{พื้นที่ใต้กราฟของยอด} = A \cdot W\sqrt{2\pi} \qquad (4.3)$$

จากวิธีการที่ได้กล่าวมาทั้งหมดสามารถหาพื้นที่ใต้กราฟรวมของยอด ได้แก่ Cu – K line, In – L line และ Se – K line บนผลึกมาตรฐาน CIS ทั้ง 3 จุดได้ โดยใช้ความสัมพันธ์ตามสมการที่ (4.3) ได้ข้อมูลของอัตราส่วนเปอร์เซนต์อะตอมดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ตารางแสดงเปอร์เซนต์อะตอมของ Cu, In และ Se จากการวัดโฟตอนรังสีเอ็กซ์ของผลึกมาตรฐาน CIS จุดที่ 1, 2 และ 3

ผลึกมาตรฐาน CIS	เปอร์เซนต์อะตอม			ความคลาดเคลื่อน %
	Cu	In	Se	
จุดที่ 1	24.36	23.53	52.10	1.27
จุดที่ 2	24.32	23.49	52.19	1.76
จุดที่ 3	24.18	23.58	52.25	2.08

4.2.2 วิธีคำนวณหาเปอร์เซนต์อะตอมของผลึก CIS

ขั้นที่ 1 เปรียบเทียบข้อมูลพื้นที่ใต้กราฟ Cu, In และ Se ของผลึกมาตรฐานและผลึก CIS

ผลึกมาตรฐาน CIS เตรียมขึ้นมาด้วยอัตราส่วนเปอร์เซนต์อะตอม

Cu : In : Se = 24.4 : 23.7 : 51.9

พื้นที่ใต้กราฟของยอด Cu (ผลึกมาตรฐาน CIS) ที่หาได้เท่ากับ A

เทียบเป็นเปอร์เซนต์อะตอม = 24.4 %

พื้นที่ใต้กราฟของยอด Cu (ผิวหน้าของผลึก CIS) ที่หาได้เท่ากับ B

$$\text{เทียบเป็นเปอร์เซนต์อะตอม} = \frac{B}{A} \times 24.4\ \%$$

พื้นที่ใต้กราฟของยอด In (ผลึกมาตรฐาน CIS) ที่หาได้เท่ากับ C

เทียบเป็นเปอร์เซนต์อะตอม = 23.7 %

พื้นที่ใต้กราฟของยอด In (ผิวหน้าของผลึก CIS) ที่หาได้เท่ากับ D

$$\text{เทียบเป็นเปอร์เซนต์อะตอม} = \frac{D}{C} \times 23.7\ \%$$

พื้นที่ใต้กราฟของยอด Se (ผลึกมาตรฐาน CIS) ที่หาได้เท่ากับ E

เทียบเป็นเปอร์เซนต์อะตอม = 51.9 %

พื้นที่ใต้กราฟของยอด Se (ผิวหน้าของผลึก CIS) ที่หาได้เท่ากับ F

$$\text{เทียบเป็นเปอร์เซนต์อะตอม} = \frac{F}{E} \times 51.9\ \%$$

$$\text{เปอร์เซนต์อะตอมรวมที่ผิวหน้าของผลึก CIS} = \frac{B}{A} \times 24.4 + \frac{D}{C} \times 23.7 + \frac{F}{E} \times 51.9 = x\ \%$$

ขั้นที่ 2 ทำการนอร์มาไลซ์เปอร์เซนต์อะตอมรวมที่ผิวหน้าผลึก CIS ให้เป็น 100 %

เปอร์เซนต์อะตอมรวมที่ผิวหน้าผลึก CIS = x % มีเปอร์เซนต์อะตอม Cu = $\frac{B}{A} \times 24.4\ \%$

เปอร์เซนต์อะตอมรวมที่ผิวหน้าผลึก CIS = 100 % มีเปอร์เซนต์อะตอม Cu

$$= \frac{100}{x} \times \frac{B}{A} \times 24.4\%$$

เปอร์เซนต์อะตอมรวมที่ผิวหน้าผลึก CIS= x % มีเปอร์เซนต์อะตอม In = $\frac{D}{C} \times 23.7\ \%$

เปอร์เซนต์อะตอมรวมที่ผิวหน้าผลึก CIS = 100 % มีเปอร์เซนต์อะตอม In

$$= \frac{100}{x} \times \frac{D}{C} \times 23.7\%$$

เปอร์เซนต์อะตอมรวมที่ผิวหน้าผลึก CIS = x % มีเปอร์เซนต์อะตอม Se = $\frac{F}{E} \times 51.9\ \%$

เปอร์เซนต์อะตอมรวมที่ผิวหน้าผลึก CIS = 100 % มีเปอร์เซนต์อะตอม Se

$$= \frac{100}{x} \times \frac{F}{E} \times 51.9\%$$

เปอร์เซนต์อะตอมรวมที่ผิวหน้าของผลึก CIS หลังจากเทียบเปอร์เซนต์อะตอมจะต้องเป็น 100%

ด้วยวิธีการเดียวกันกับที่ได้อธิบายมาแล้วทั้งหมดตั้งแต่แรกเริ่มของการคำนวณหาเปอร์เซ็นต์อะตอมที่ผิวหน้าของ CIS เราสามารถหาเปอร์เซ็นต์อะตอม Cu,In และ Se ของ CIS ทุกตัวอย่างได้ดังข้อมูลในรูปที่ 4.16 – 4.32

จากข้อมูลของเปอร์เซ็นต์อะตอมที่ได้ของ CIS แต่ละตัวอย่างซึ่งทำการวัดไว้ตัวอย่างละ 2 จุดหรือ 3 จุด เพื่อดูความสม่ำเสมอ (homogeneous) นำมาหาสัดส่วนของ Cu : In : Se เพื่อสรุปสัดส่วนของสารในแต่ละส่วนของตัวอย่าง และหาสัดส่วนของ Cu : In ได้ดังตารางที่ 4.1 และจากตารางจะเห็นได้ว่า อัตราส่วนของ Cu : In จาก FTFE ไปยัง LTFE ของแต่ละตัวอย่างลดลง ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองของ H.P. Wang และคณะ [39]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จากสัดส่วนของปริมาณสารที่ได้จาก EDS สรุปได้ดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ตารางแสดงปริมาณสารที่เป็นส่วนประกอบของผลึก CIS

Sample	ตำแหน่งห่างจากปลายเย็นก่อน:F T F E (นิ้ว)	ตำแหน่งที่	Atomic Cu (%)	Atomic In (%)	Atomic Se (%)	Cu : In : Se	(Cu : In : Se) average	Cu / In ratio	(Cu : In) average
CIS 2/1	0.5	1	14.17	29.61	56.22	1 : 2.09 : 3.97	2.01:4.20: 8	0.48	0.48
		2	14.13	29.56	56.31	1 : 2.09 : 3.99		0.48	
CIS2/3	1.5	1	14.04	29.69	56.27	1 : 2.11 : 4.00	2:4.22:8	0.47	0.47
		2	14.02	29.66	56.32	1 : 2.11 : 4.02		0.47	
CIS2/7	0.3	1	14.87	29.03	56.11	1 : 1.95 : 3.77	2.1:4.14:8	0.51	0.52
		2	15.05	28.93	56.02	1 : 1.92 : 3.72		0.52	
CIS2/6	3.5	1	11.41	32.66	55.93	1 : 2.86 : 4.90	1.63:4.69:8	0.35	0.35
		2	11.38	32.76	55.86	1 : 2.88 : 4.91		0.35	
CIS2/9	3.7	1	10.47	31.34	58.19	1 : 2.99 : 5.56	1.46:4.30:8	0.33	0.34
		2	10.78	31.19	58.03	1 : 2.89 : 5.38		0.35	
CIS2/8	3.8	1	9.74	32.22	58.04	1 : 3.31 : 5.96	1.33:4.49:8	0.30	0.30
		2	9.43	32.22	58.34	1 : 3.42 : 6.19		0.29	
CIS4/1	0.5	1	14.15	29.56	56.35	1 : 2.09 : 3.98	2.06:4.12:8	0.48	0.49
		2	14.46	29.25	56.29	1 : 2.02 : 3.89		0.49	
		3	14.51	29.27	56.22	1 : 2.02 : 3.88		0.50	
CIS4/2	1	1	13.46	29.25	57.29	1 : 2.17 : 4.26	1.9:4.06:8	0.46	0.47
		2	13.89	29.08	57.03	1 : 2.09 : 4.11		0.48	
		3	13.46	29.10	57.44	1 : 2.16 : 4.29		0.46	
CIS4/4	2.25	1	10.65	31.27	57.89	1 : 2.88 : 5.34	1.48:4.28:8	0.35	0.35
		2	10.61	30.95	58.44	1 : 2.92 : 5.51		0.34	
		3	10.77	31.14	58.10	1 : 2.89 : 5.40		0.35	
CIS4/5	3.5	1	9.69	31.37	58.95	1 : 3.24 : 6.08	1.32:4.33:8	0.31	0.31
		2	9.68	31.50	58.82	1 : 3.25 : 6.08		0.31	
		3	9.66	31.52	58.82	1 : 3.26 : 6.09		0.31	
CIS5/1	0.5	1	16.34	28.26	55.40	1 : 1.73 : 3.39	2.40:4.01:8	0.58	0.59
		2	16.43	28.24	55.33	1 : 1.72 : 3.37		0.58	
		3	17.00	27.94	55.06	1 : 1.56 : 3.24		0.61	
CIS5/3	1	1	14.37	27.87	57.76	1 : 1.94 : 4.02	1.98:3.82:8	0.52	0.52
		2	14.51	27.53	57.96	1 : 1.89 : 3.99		0.53	
		3	14.18	27.70	58.12	1 : 1.95 : 4.1		0.51	
CIS5/5	1.8	1	10.86	31.37	57.77	1 : 2.89 : 5.32	1.52:4.36:8	0.35	0.35
		2	11.12	31.46	57.41	1 : 2.83 : 5.16		0.35	
		3	10.85	31.46	57.70	1 : 2.90 : 5.32		0.34	
CIS5/7	3.5	1	7.03	32.85	60.12	1 : 4.67 : 8.55	0.93:4.39:8	0.21	0.21
		2	7.04	32.88	60.08	1 : 4.67 : 8.53		0.21	
		3	6.95	33.19	59.96	1 : 4.78 : 8.61		0.21	
CIS6/1	0.5	1	16.96	28.36	54.69	1 : 1.67 : 3.23	2.31:4.18:8	0.60	0.55
		2	15.39	29.25	55.37	1 : 1.9 : 3.60		0.53	
		3	15.58	28.93	55.49	1 : 1.86 : 3.56		0.54	
CIS6/2	1	1	14.44	28.52	57.04	1 : 1.98 : 3.95	2.03:4.03:8	0.51	0.51
		2	15.15	28.09	56.76	1 : 1.85 : 3.75		0.54	
		3	13.97	28.77	57.26	1 : 1.99 : 4.09		0.49	
CIS6/5	3.5	1	4.33	34.40	61.27	1 : 7.95 : 14.15	0.57:4.51:8	0.13	0.13
		2	4.32	34.42	61.26	1 : 7.97 : 14.18		0.13	
		3	4.29	34.51	61.19	1 : 8.04 : 14.26		0.12	
		4	4.38	34.66	60.96	1 : 7.91 : 13.92		0.13	

จากตารางที่ 4.1 จะเห็นได้ว่าแท่งสารของ CIS ต่างๆ ในส่วนที่เย็นก่อนจะมีปริมาณ Cu มากและ In น้อย และสัดส่วนของ Cu จะลดลงในขณะที่ In เพิ่มขึ้น ตามแนวสารจาก FTFE ไปยัง LTFE

4.3 ผลการศึกษาหาโครงสร้างผลึก CIS

จากการศึกษาหาโครงสร้างผลึกได้ผลดังแพทเทิร์นที่แสดงไว้ และคำนวณ ด้วยวิธีกำลังสองน้อยที่สุด (least square metlod) โดยใช้สมการ 2.15,2.16 สำหรับ โครงสร้างแบบเตตระโกนอล (tetragonal) คือ 2/1,3/6,4/1,5/1,5/3,6/1,6/2 และใช้สมการ2.19,2.20 สำหรับโครงสร้างแบบเฮกซะโก้นอล (hexagonal) คือ 4/4,4/5,5/5 ได้ค่าคงที่ แลตทิซ a,c และ c/a ดังตาราง 4.3

ตารางที่ 4.3 ตารางแสดงค่าคงที่แลตทิซ

Sample	a (Å)	c (Å)	c/a
2/1	5.7472	11.5692	2.0130
3/6	5.7525	11.5305	2.0044
4/1	5.7641	11.5879	2.0104
4/4	12.1996	46.1396	3.7821
4/5	12.1462	46.2954	3.8115
5/1	5.7691	11.5466	2.0015
5/3	5.7660	11.5395	2.0013
5/5	12.1863	46.1697	3.7887
6/1	5.7670	11.5604	2.0046
6/2	5.7714	11.5683	2.0044

จากค่าคงที่แลตทิซ a,c และค่าดัชนีมิลเลอร์ (h k l) ที่ใช้ในการคำนวณของแต่ละ CIS นำมาตรวจสอบความเชื่อถือได้ของผลการทดลอง โดยนำมาหาค่า 2θ คำนวณ ($2\theta_{calc}$) แล้วนำ 2θ ที่ได้จากการทดลอง ($2\theta_{obs}$) มาหาค่าผลต่างของ 2θ ($\Delta 2\theta$) สำหรับ CIS 2/1 และ CIS 4/1 ซึ่งเป็น OVC มีโครงสร้างในระบบเตตระโกนอลแสดงดังตารางที่ 4.4 และ 4.5

ตารางที่ 4.4 ตารางแสดงข้อมูลที่ได้จากการทดลองและคำนวณของ CIS 2/1

$2\theta_{obs}$ (°)	d_{obs} (A°)	h	k	l	$2\theta_{calc}$ (°)	d_{calc}(A°)	$(I/I_0)_{obs}$	$\Delta 2\theta$ (°)
15.313	5.7850	0	0	2	15.314	5.7846	0.5553	0.001
17.176	5.1616	1	0	1	17.224	5.1471	3.5802	0.048
21.803	4.0755	1	1	0	21.794	4.0770	2.6206	-0.009
26.758	3.3010	1	1	2	26.804	3.3253	100.0000	0.046
27.871	3.2000	1	0	3	27.854	3.2023	1.7437	-0.017
34.879	2.5719	2	0	2	34.854	2.5735	3.4564	-0.025
35.693	2.5150	2	1	1	35.780	2.5091	5.9494	0.087
38.202	2.3554	1	1	4	38.184	2.3564	2.3735	-0.018
42.189	2.1416	2	1	3	42.247	2.1387	3.6928	0.058
44.399	2.0400	2	0	4	44.431	2.0385	38.1147	0.032
44.510	2.0351	2	2	0	44.583	2.0319	32.7550	0.073
47.300	1.9214	2	1	4	47.303	1.9212	10.3662	0.003
47.422	1.9168	3	0	0	47.447	1.9157	6.4635	0.025
52.648	1.7381	3	1	2	52.786	1.7339	39.0691	0.138
62.960	1.4760	3	0	5	62.977	1.4756	1.7357	0.017
64.548	1.4435	0	0	8	64.412	1.4462	2.4006	-0.136
64.712	1.4402	4	0	0	64.883	1.4368	5.3399	0.171
69.142	1.3584	3	0	6	69.102	1.3590	0.8800	-0.040
71.217	1.3238	3	1	6	71.293	1.3225	7.1040	0.076
71.432	1.3203	3	3	2	71.517	1.3189	6.3010	0.085
81.930	1.1757	4	2	4	82.035	1.1744	15.9930	0.105
88.123	1.1083	3	3	6	88.110	1.1084	8.1703	-0.013

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.5 ตารางแสดงข้อมูลที่ได้จากการทดลองและคำนวณของ CIS 4/1

$2\theta_{obs}$ (°)	d_{obs} (A°)	h	k	l	$2\theta_{calc}$ (°)	d_{calc}(A°)	$(I/I_0)_{obs}$	$\Delta 2\theta$ (°)
15.272	5.8006	1	0	0	15.276	5.7989	0.9296	0.004
17.125	5.1770	1	0	1	17.111	5.1808	4.3936	-0.014
21.736	4.0879	1	1	0	21.730	4.0889	3.1805	-0.006
26.712	3.3366	1	1	2	26.670	3.3417	100.0000	-0.042
27.818	3.2065	1	0	3	27.838	3.2041	4.7839	0.020
34.732	2.5824	1	0	4	34.740	2.5817	3.6390	0.008
35.625	2.5197	2	1	1	35.471	2.5302	5.6753	-0.154
38.158	2.3581	1	1	4	38.149	2.3585	2.6461	-0.009
42.111	2.1454	2	1	3	42.017	2.1499	3.3908	-0.094
44.383	2.0407	2	0	4	44.295	2.0445	76.0119	-0.088
52.574	1.7404	1	1	6	52.573	1.7404	39.8820	-0.001
59.978	1.5421	3	1	4	59.751	1.5473	0.8170	-0.227
64.59	1.4426	0	0	8	64.640	1.4416	9.4117	0.050
71.172	1.3245	3	1	6	71.028	1.3268	9.0849	-0.144
71.787	1.3147	3	2	5	71.496	1.3193	3.7149	-0.291
81.938	1.1756	2	2	8	81.625	1.1793	7.7494	-0.313
87.95	1.1101	1	1	10	87.934	1.1102	7.9079	-0.016

สำหรับ CIS 4/4 และ CIS 4/5 เป็น layer structuse มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล แสดงดังตารางที่ 4.6 และ 4.7

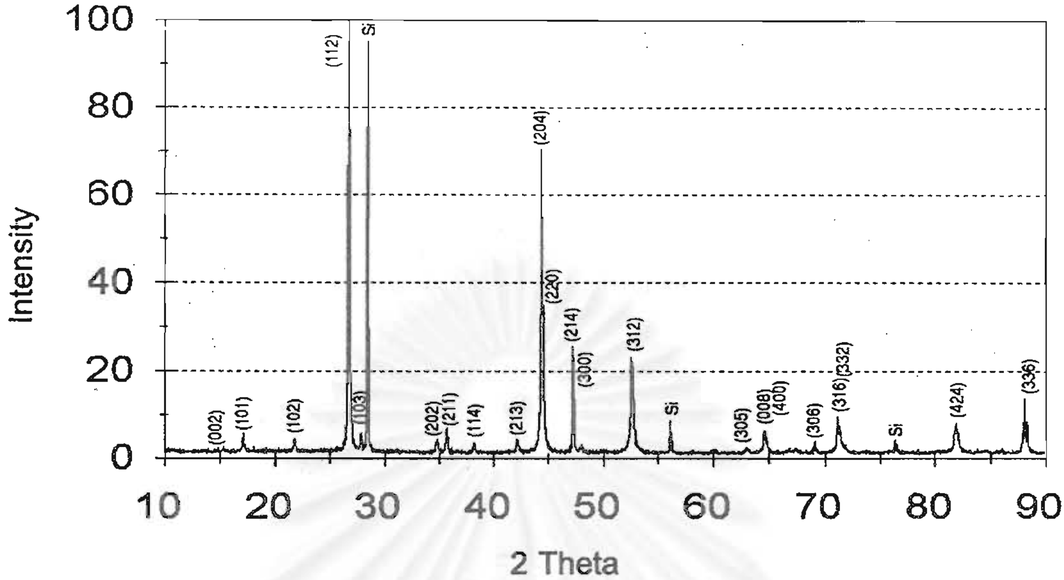
ตารางที่ 4.6 ตารางแสดงข้อมูลที่ได้จากการทดลองและคำนวณของ CIS 4/4

$2\theta_{obs}$ (°)	d_{obs} (A°)	h	k	l	$2\theta_{calc}$ (°)	d_{calc}(A°)	$(I/I_0)_{obs}$	$\Delta 2\theta$ (°)
11.496	7.6957	0	0	6	11.505	7.6899	3.8533	0.009
13.424	6.5944	0	0	7	13.430	6.5914	3.0556	0.006
15.356	5.7688	0	0	8	15.360	5.7675	13.3063	0.004
17.291	5.1274	0	0	9	17.294	5.1266	6.5877	0.003
19.231	4.6143	0	0	10	19.232	4.6140	0.3193	0.001
21.186	4.1926	1	1	8	21.196	4.1908	6.5701	0.010
23.140	3.8429	0	0	12	23.127	3.8450	100.0000	-0.013
25.101	3.5469	2	1	6	25.123	3.5439	3.7264	0.022
27.073	3.2929	0	0	14	27.050	3.2957	28.4021	-0.023
27.415	3.2525	1	1	12	27.414	3.2527	3.2919	-0.001
29.050	3.0751	0	0	15	29.023	3.0760	1.8582	-0.027
31.037	2.8808	0	0	16	31.004	2.8837	23.3736	-0.033
35.075	2.5579	0	0	18	34.998	2.5633	1.9384	-0.077
41.131	2.1941	0	0	21	41.072	2.1971	0.8494	-0.059
41.592	2.1709	4	0	12	41.468	2.1771	0.4688	-0.124
42.657	2.1191	3	1	15	42.603	2.1216	2.1070	-0.054
43.170	2.0951	0	0	22	43.124	2.0973	1.1750	-0.046
44.717	2.0262	3	3	0	44.552	2.0333	1.3655	-0.165
46.056	1.9703	4	1	12	45.884	1.9773	1.5962	-0.172
48.361	1.8816	4	2	8	48.222	1.8868	1.1967	-0.139
49.425	1.8436	0	0	25	49.369	1.8456	0.4075	-0.056
50.927	1.7927	3	3	12	50.784	1.7974	0.2532	-0.143
51.537	1.7729	0	0	26	51.484	1.7746	1.0499	-0.053
51.956	1.7596	3	2	18	51.907	1.7611	2.5637	-0.049
55.835	1.6462	0	0	28	55.774	1.6478	1.3182	-0.061
62.500	1.4857	0	0	31	62.376	1.4884	0.6281	-0.124
64.713	1.4402	0	0	32	64.627	1.4419	1.0161	-0.086
69.490	1.3524	0	0	34	69.216	1.3570	1.6986	-0.274
74.092	1.2793	0	0	36	73.936	1.2817	0.6589	-0.156
78.925	1.2127	0	0	38	78.807	1.2142	0.5159	-0.118

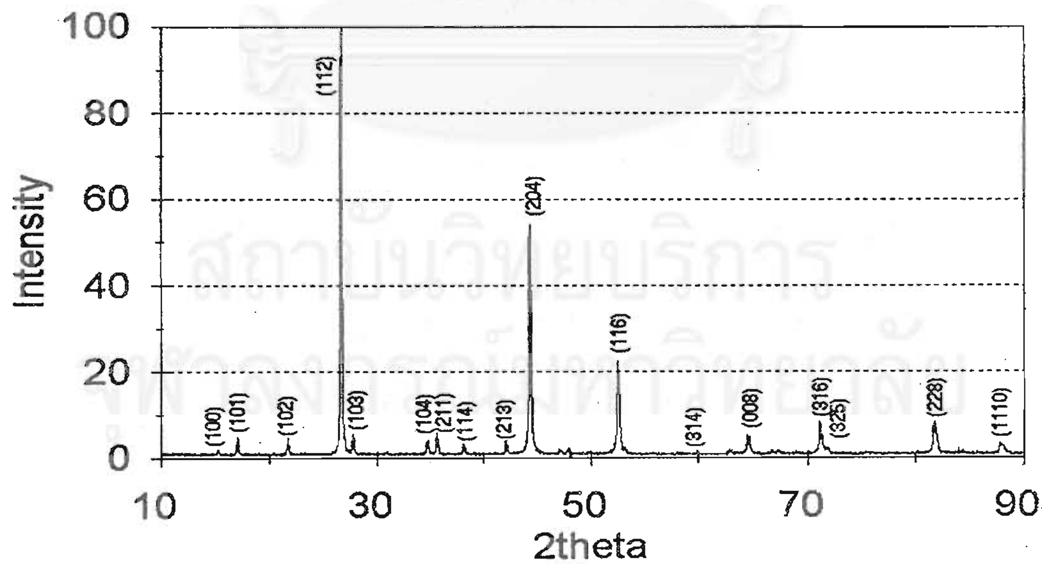
ตารางที่ 4.7 ตารางแสดงข้อมูลที่ได้จากการทดลองและคำนวณของ CIS 4/5

$2\theta_{obs}$ (°)	d_{obs} (A°)	h	k	l	$2\theta_{calc}$ (°)	d_{calc}(A°)	$(I/I_0)_{obs}$	$\Delta 2\theta$ (°)
11.406	7.7568	0	0	6	11.466	7.7159	4.9807	0.060
13.341	6.6353	0	0	7	13.385	6.6136	3.4348	0.044
15.269	5.8016	0	0	8	15.308	5.7869	15.0420	0.039
17.205	5.1529	0	0	9	17.235	5.1439	6.9802	0.030
21.101	4.2096	1	1	8	21.202	4.1895	6.5228	0.101
23.056	3.8568	0	0	12	23.048	3.8580	100.0000	-0.008
25.013	3.5593	2	1	6	25.193	3.5342	3.6524	0.180
26.988	3.3032	0	0	14	26.957	3.3068	27.2213	-0.031
27.333	3.2623	1	1	12	27.382	3.2564	14.0371	0.049
28.966	3.0819	0	0	15	28.923	3.0864	1.7761	-0.043
30.952	2.8885	0	0	16	30.898	2.8935	22.1069	-0.054
34.964	2.5658	0	0	18	34.876	2.5720	2.1391	-0.088
40.998	2.2010	0	0	21	40.928	2.2045	0.9483	-0.070
41.493	2.1759	4	0	12	41.551	2.1729	0.6944	0.058
42.559	2.1238	3	1	15	42.635	2.1201	8.0291	0.076
43.109	2.0980	0	0	22	42.971	2.1043	1.7667	-0.138
44.638	2.0296	3	3	0	44.759	2.0244	5.0470	0.121
45.971	1.9738	4	1	12	45.998	1.9727	4.2267	0.027
48.271	1.8850	4	2	8	48.405	1.8801	3.3179	0.134
49.369	1.8456	0	0	25	49.191	1.8518	0.5387	-0.178
50.880	1.7943	3	3	12	50.931	1.7926	3.1530	0.051
51.466	1.7753	0	0	26	51.299	1.7806	2.8694	-0.167
51.902	1.7614	3	2	18	51.948	1.7598	4.0012	0.046
53.135	1.7234	2	2	22	52.926	1.7296	1.5516	-0.209
55.733	1.6490	0	0	28	55.570	1.6534	1.9919	-0.163
62.412	1.4877	0	0	31	62.143	1.4934	0.8836	-0.269
64.616	1.4421	0	0	32	64.383	1.4467	0.2081	-0.233
69.344	1.3549	0	0	34	68.950	1.3616	1.0189	-0.394
78.100	1.2234	8	0	14	78.221	1.2218	0.2770	0.121
78.857	1.2136	0	0	38	78.491	1.2183	0.5691	-0.366

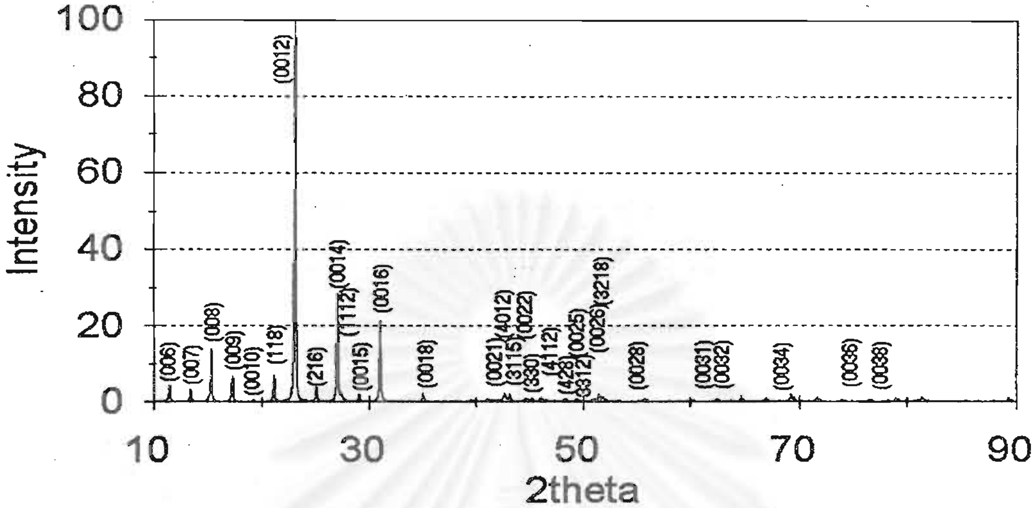
ตารางแสดงข้อมูลของ CIS อื่นๆที่เหลืออยู่ในภาคผนวก



รูปที่ 4.19 แพทเทิร์นการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ CIS 2/1



รูปที่ 4.20 แพทเทิร์นการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ CIS 4/1



รูปที่ 4.21 แพทเทิร์นการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ CIS 4/4

4.4 ผลการศึกษาสมบัติเชิงไฟฟ้าของ CIS

4.4.1 การตรวจสอบชนิดการนำไฟฟ้าด้วยวิธีขั้วความร้อน(hot probe method)

การตรวจสอบชนิดการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำที่ทำการปลูกทั้งห้าหลอด ได้ผลดังตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 ตารางแสดงผลการตรวจสอบชนิดการนำไฟฟ้าด้วยวิธีขั้วความร้อน

ผลึกสารกึ่งตัวนำ	ชนิดการนำไฟฟ้า
CIS 2/1	p
CIS 2/6	p
CIS 3/1	n
CIS 3/6	p
CIS 4/1	n
CIS 4/2	n
CIS 4/3	p
CIS 4/5	p
CIS 5/5	p
CIS 5/6	n
CIS 6/1	p
CIS 6/2	n
CIS 6/3	p
CIS 6/4	n
CIS 6/5	n

ส่วนผลการวัดของ CIS ต่างๆ ได้ผลดังตารางที่ 4.8 – 4.13

ในการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้า สภาพเคลื่อนที่ได้ของฮอลล์และความหนาแน่นพาหะของผลึกกึ่งตัวนำ $CuIn_3Se_5$ ที่ปลูกได้ ได้ทำการวัดด้วยระบบฮอลล์ ดังที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 2.4.7

ในการวัดปรากฏการณ์ฮอลล์ครั้งนี้ ได้เลือกเอาผลึกกึ่งตัวนำชุด CIS 6/1,6/2,6/4,6/5 เป็นผลึกตัวอย่างในการวัด เนื่องจากว่าผลึกตัวอย่างดังกล่าวนี้มีสภาพค่อนข้างดี เนื้อแน่นและปราศจากรอยแยกในเนื้อผลึก ส่วน CIS อื่นๆ ไม่สามารถต่อขั้วโอห์มมิกได้ สังเกตผลได้จากความต้านทานสูงมาก

จากการวัดปรากฏการณ์ฮอลล์ของผลึกกึ่งตัวนำ CIS จะได้ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าสภาพเคลื่อนที่ได้ของฮอลล์และความหนาแน่นพาหะอิสระของผลึกที่อุณหภูมิ ดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 ตารางแสดงผลจากการวัด ฮอลล์ของ CIS ที่ 300 K

Sample	สภาพต้านทานไฟฟ้า (Ohm.cm)	สภาพเคลื่อนที่ได้ของฮอลล์ (cm^2 / V.s)	ความหนาแน่นของพาหะอิสระ n (1 / cm^3)	ชนิดการนำไฟฟ้า
CIS 6/1	514.7163	15.0563	8.1x1014	n,p
CIS 6/2	208.5965	7.4267	4x1015	n
CIS 6/4	530.8787	4.4454	2.6x1015	n
CIS 6/5	5.7163	52.5056	2.1x1016	n

จากหัวข้อ 2.4.3 เราทราบว่า อุณหภูมิเป็นตัวแปรสำคัญที่กำหนดปริมาณความหนาแน่นพาหะอิสระในสารกึ่งตัวนำที่มีสิ่งเจือปนอยู่ โดยที่อุณหภูมิต่ำความหนาแน่นของพาหะอิสระจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ สำหรับช่วงอุณหภูมิปานกลางความหนาแน่นพาหะอิสระได้มาจากอะตอมของสิ่งเจือปนที่ถูกไอออไนซ์ทั้งหมดมีค่าคงที่ และในช่วงที่มีอุณหภูมิสูงๆ พาหะส่วนใหญ่เป็นของสารกึ่งตัวนำชนิดอินทรินสิกเองและเพิ่มตามอุณหภูมิ จากการทดลองลดอุณหภูมิ จากอุณหภูมิห้องลงไปได้ผลต่างๆจากปรากฏการณ์ฮอลล์ของ CIS 6/1 และ 6/2 ซึ่งเป็น OVC ได้ผลดังตารางที่ 4.10 – 4.11 ส่วนของ CIS 6/4 และ CIS 6/5 ซึ่งเป็น layer structure ได้ผลดังตารางที่ 4.12 – 4.13

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.9 ตารางแสดงผลจากการวัด ฮอลล์ของ CIS ที่ 300 K

Sample	สภาพต้านทานไฟฟ้า (Ohm.cm)	สภาพเคลื่อนที่ได้ของฮอลล์ (cm^2 / V.s)	ความหนาแน่นของพาหะอิสระ n (1 / cm^3)	ชนิดการนำไฟฟ้า
CIS 6/1	514.7163	15.0563	8.1x1014	n,p
CIS 6/2	208.5965	7.4267	4x1015	n
CIS 6/4	530.8787	4.4454	2.6x1015	n
CIS 6/5	5.7163	52.5056	2.1x1016	n

จากหัวข้อ 2.4.3 เราทราบว่า อุณหภูมิเป็นตัวแปรสำคัญที่กำหนดปริมาณความหนาแน่นพาหะอิสระในสารกึ่งตัวนำที่มีสิ่งเจือปนอยู่ โดยที่อุณหภูมิต่ำความหนาแน่นของพาหะอิสระจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ สำหรับช่วงอุณหภูมิปานกลางความหนาแน่นพาหะอิสระได้มาจากอะตอมของสิ่งเจือปนที่ถูกไอออไนซ์ทั้งหมดมีค่าคงที่ และในช่วงที่มีอุณหภูมิสูงๆ พาหะส่วนใหญ่เป็นของสารกึ่งตัวนำชนิดอินทรินสิกเองและเพิ่มตามอุณหภูมิ จากการทดลองลดอุณหภูมิ จากอุณหภูมิห้องลงไปได้ผลต่างๆจากปรากฏการณ์ฮอลล์ของ CIS 6/1 และ 6/2 ซึ่งเป็น OVC ได้ผลดังตารางที่ 4.10 – 4.11 ส่วนของ CIS 6/4 และ CIS 6/5 ซึ่งเป็น layer structure ได้ผลดังตารางที่ 4.12 – 4.13

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.10 ตารางแสดงผลการวัด ฮอลล์ของ CIS 6 / 1 ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ T (k)	สภาพต้านทานไฟฟ้า ρ (Ohm.cm)	สภาพเคลื่อนที่ได้ของฮอลล์ μ_H (cm^2 / V.s)	ความหนาแน่นของพาหะอิสระ n (1 / cm^3)	ชนิดการนำไฟฟ้า
170	9755.9232	26.3792	2.4×10^{13}	n,p
175	10944.8515	4.2052	1.4×10^{14}	n,p
180	11041.1432	7.0378	8.0×10^{13}	n,p
185	10786.4402	152.0523	3.8×10^{12}	n,p
190	10201.9496	7.6859	8.0×10^{13}	n,p
195	10201.5834	12.2178	5.0×10^{13}	n,p
200	9849.4911	2.8499	2.2×10^{14}	n,p
205	9567.4007	14.2456	4.6×10^{13}	n,p
210	9537.7381	8.6795	7.5×10^{13}	n,p
215	9035.5031	6.2862	1.1×10^{14}	n
220	7580.2607	20.2299	4.1×10^{13}	n,p
225	6409.2613	44.1581	2.2×10^{13}	n,p
230	5452.6228	51.2874	2.2×10^{13}	n,p
235	4636.1820	101.3712	1.3×10^{13}	n,p
240	3239.5288	53.3502	3.6×10^{13}	n,p
245	2613.7940	50.5565	4.7×10^{13}	n,p
250	2431.1920	66.4368	3.9×10^{13}	n,p
255	2167.2345	484.7745	5.9×10^{12}	n,p
260	1772.1070	86.6130	4.1×10^{13}	n,p
270	1427.1591	66.7031	6.6×10^{13}	n,p
275	1208.8378	105.2608	4.9×10^{13}	n,p
280	1084.4465	90.1733	6.4×10^{13}	n,p
285	978.8962	113.4116	5.6×10^{13}	n,p
290	878.3803	93.7638	7.6×10^{13}	n,p
295	793.6017	77.2586	1.0×10^{14}	n,p
298	497.4591	14.3664	8.7×10^{14}	n,p
300	514.7163	15.0563	8.1×10^{14}	n,p

ตารางที่ 4.11 ตารางแสดงผลการวัด ฮอลล์ของ CIS 6 / 2 ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ T (k)	สภาพต้านทานไฟฟ้า ρ (Ohm.cm)	สภาพเคลื่อนที่ได้ของฮอลล์ μ_H (cm^2 / V.s)	ความหนาแน่นของพาหะอิสระ n (1 / cm^3)	ชนิดการนำไฟฟ้า
215	1675.0840	3.9587	9.4×10^{14}	n,p
220	1644.2846	33.3275	1.1×10^{14}	n,p
225	1538.8290	74.1677	5.5×10^{13}	n,p
225	869.3229	12.0490	6.0×10^{14}	n,p
230	1093.6137	26.2382	2.2×10^{14}	n,p
240	990.9808	55.5698	1.1×10^{14}	n,p
245	865.3789	51.9116	1.4×10^{14}	n,p
250	793.5464	96.2021	8.2×10^{13}	n,p
255	705.4227	63.4682	1.4×10^{14}	n,p
260	634.2605	78.7336	1.3×10^{14}	n,p
265	560.5279	53.6953	2.1×10^{14}	n,p
270	506.6322	60.9375	2.0×10^{14}	n,p
300	208.5965	7.4267	4.0×10^{15}	n

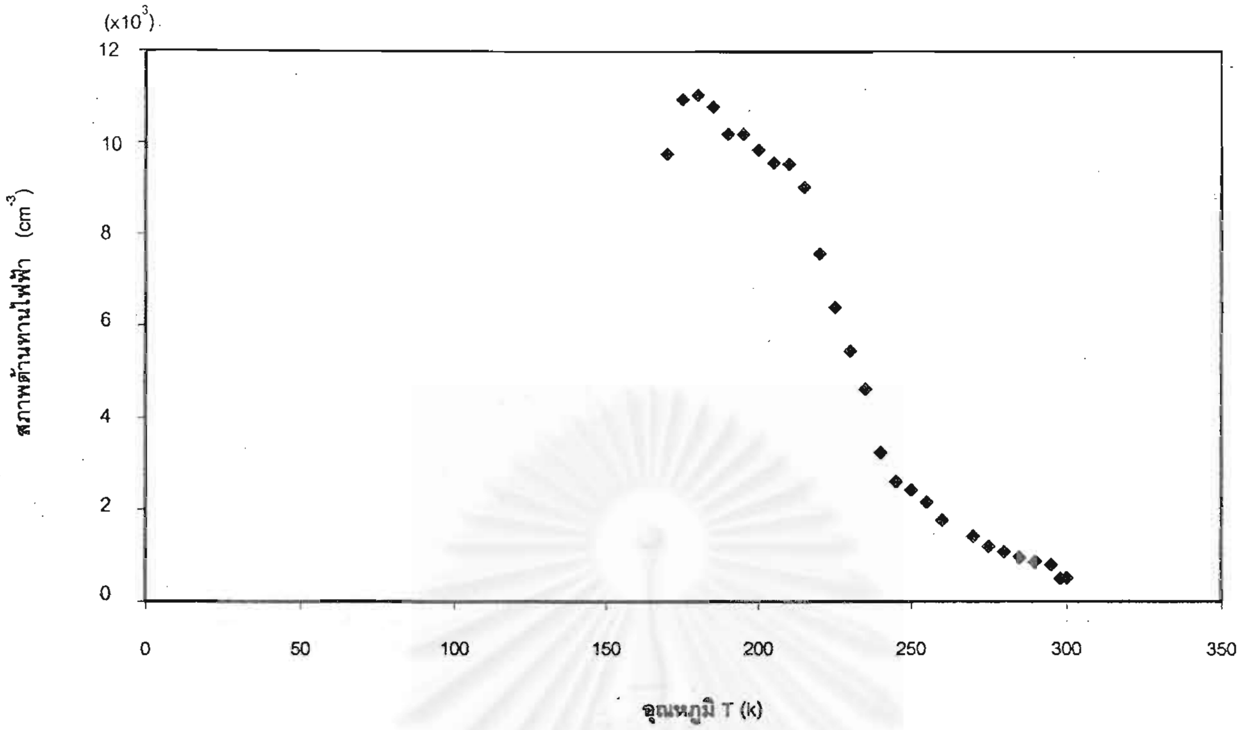
ตารางที่ 4.12 ตารางแสดงผลการวัด ฮอลล์ของ CIS 6 / 4 ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ T (k)	สภาพต้านทานไฟฟ้า ρ (Ohm.cm)	สภาพเคลื่อนที่ได้ของฮอลล์ μ_H (cm^2 / V.s)	ความหนาแน่นของพาหะอิสระ n (1 / cm^3)	ชนิดการนำไฟฟ้า
11	179967.3366	1722.6565	2.0×10^{10}	n,p
11	80030.4476	433.5038	1.8×10^{11}	n,p
20	173873.0107	68.3681	5.3×10^{11}	n,p
20	144229.4333	297.8249	1.5×10^{11}	n,p
50	92930.5677	21.8104	3.1×10^{12}	n,p
70	26125.7558	143.1247	1.7×10^{12}	n,p
90	11966.1628	159.5182	3.3×10^{12}	n,p
110	10519.2503	50.0669	1.2×10^{13}	n,p
130	9713.4539	112.2443	5.7×10^{12}	n,p
150	4140.3151	333.7517	4.5×10^{12}	n,p
170	940.8255	208.7291	3.2×10^{13}	n,p
180	461.6094	114.2402	1.2×10^{14}	p
190	411.7977	164.1734	9.2×10^{13}	n,p
200	451.9808	43.1943	3.2×10^{14}	n,p
210	411.0332	40.5024	3.8×10^{14}	n,p
225	402.1214	142.2772	2.1×10^{15}	n,p
230	402.8368	237.3933	6.5×10^{13}	n,p
235	416.3162	57.3908	2.6×10^{14}	n,p
240	435.2623	46.8832	3.1×10^{14}	n,p
245	451.3112	218.2181	6.3×10^{13}	n,p
250	485.8645	148.7675	8.6×10^{13}	n,p
300	530.4409	5.5331	2.1×10^{15}	n
300	530.8787	4.4454	2.6×10^{15}	n

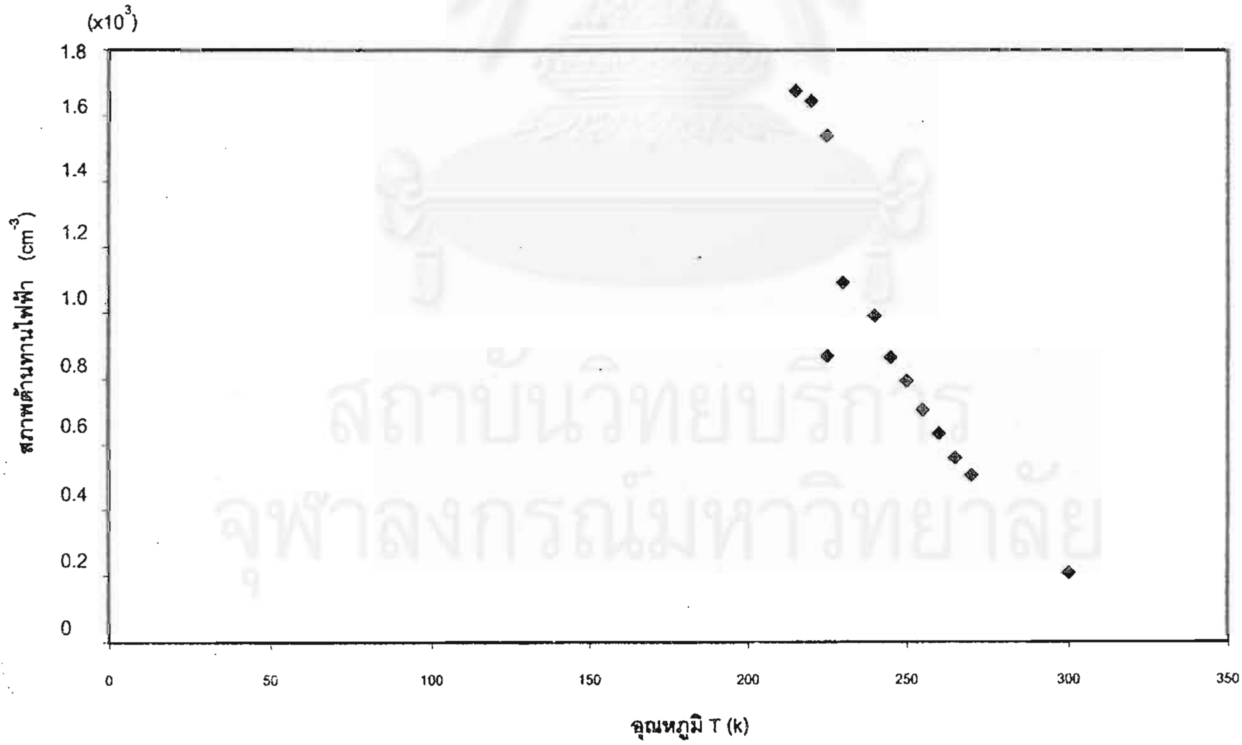
ตารางที่ 4.19 ตารางแสดงผลการวัด ฮอลล์ของ CIS 6 / 5 ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ T (k)	สภาพต้านทานไฟฟ้า ρ (Ohm.cm)	สภาพเคลื่อนที่ได้ของฮอลล์ μ_H (cm^2 / V.s)	ความหนาแน่นของพาหะอิสระ n (1 / cm^3)	ชนิดการนำไฟฟ้า
11	77.4324	5.2810	1.5×10^{16}	n
20	69.8510	5.3384	1.7×10^{16}	n
30	60.4735	6.1588	1.7×10^{16}	n
50	44.2361	7.3493	1.9×10^{16}	n
70	34.3998	8.6620	2.1×10^{16}	n
90	27.8888	11.6462	1.9×10^{16}	n
110	22.3372	13.7810	2.0×10^{16}	n
130	19.7185	14.9029	2.1×10^{16}	n
150	17.1196	16.5531	2.2×10^{16}	n
170	14.9156	17.8430	2.3×10^{16}	n
190	12.4713	22.0425	2.3×10^{16}	n
210	10.3247	25.8907	2.3×10^{16}	n
230	9.2103	27.3588	2.5×10^{16}	n
250	8.2356	30.3069	2.5×10^{16}	n
270	7.6031	33.4811	2.5×10^{16}	n
300	5.7163	52.5056	2.1×00^{16}	n

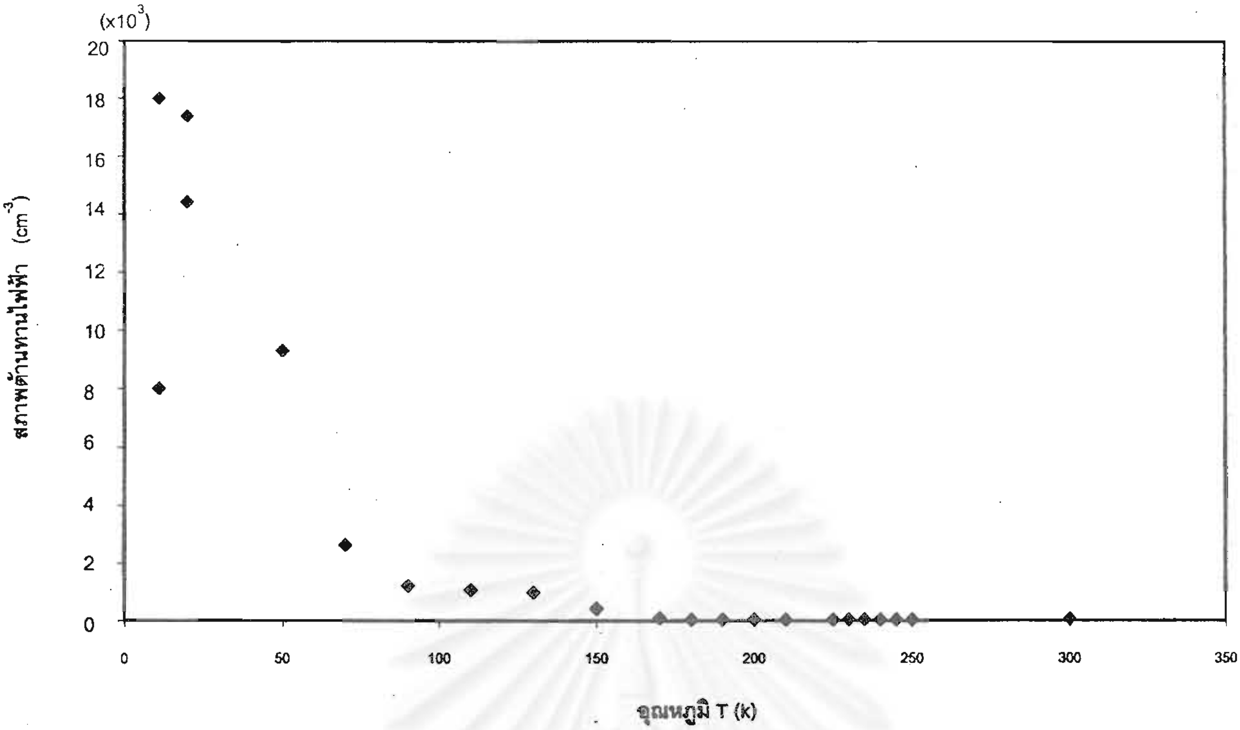
จากผลการทดลองวัดปรากฏการณ์ฮอลล์มีเพียง CIS 6/5 เท่านั้นที่ส่อไปในแนวเดียวกัน คือเมื่ออุณหภูมิลดลง สภาพต้านทานเพิ่มนั้น ในขณะที่สภาพเคลื่อนที่ได้ของฮอลล์ลดลง แต่ความหนาแน่นของพาหะอิสระไม่เปลี่ยนแปลง จึงมีสมบัติเหมือนสารกึ่งโลหะ (Semimetal) เมื่อนำข้อมูลที่ได้จากการวัดฮอลล์ของ CIS ต่าง ๆ หาความสัมพันธ์กับอุณหภูมิ (T) ได้กราฟดังรูปที่ 4.22 - 4.29



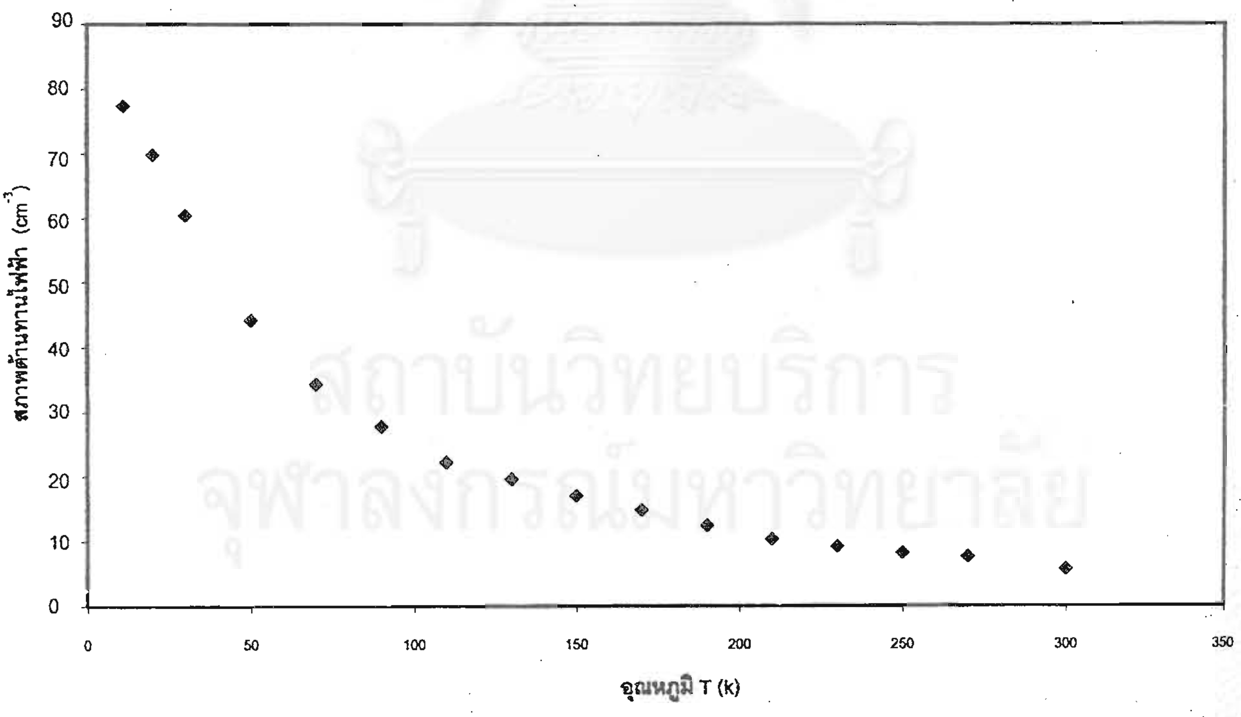
รูปที่ 4.22 กราฟแสดงผลการวัด สภาพต้านทานไฟฟ้าของ CIS 6/1



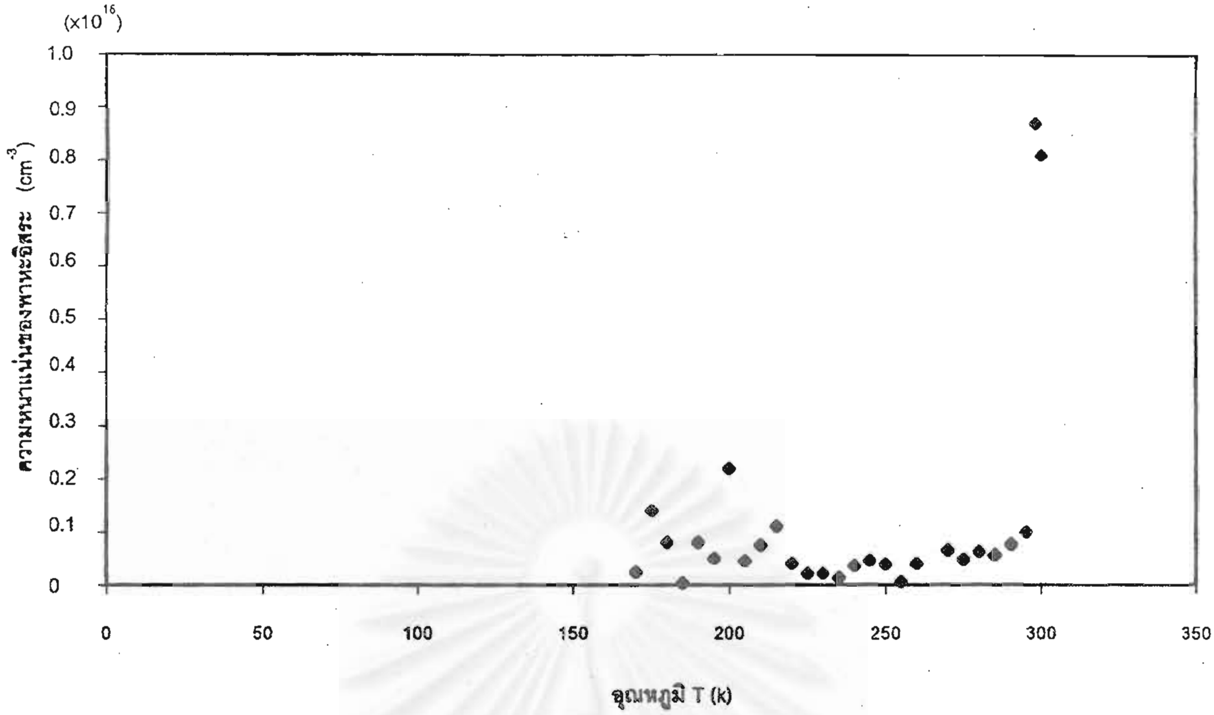
รูปที่ 4.23 กราฟแสดงผลการวัด สภาพต้านทานไฟฟ้าของ CIS 6/2



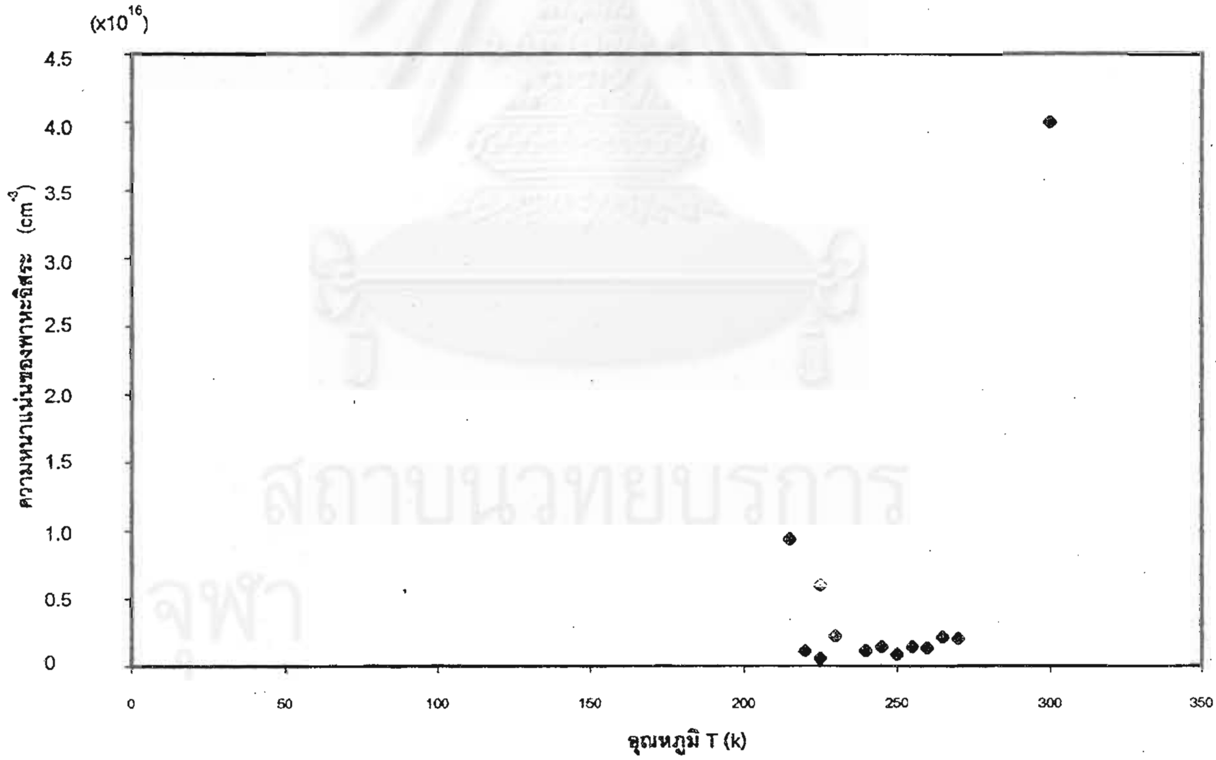
รูปที่ 4.24 กราฟแสดงผลการวัด สภาพต้านทานไฟฟ้าของ CIS 6/4



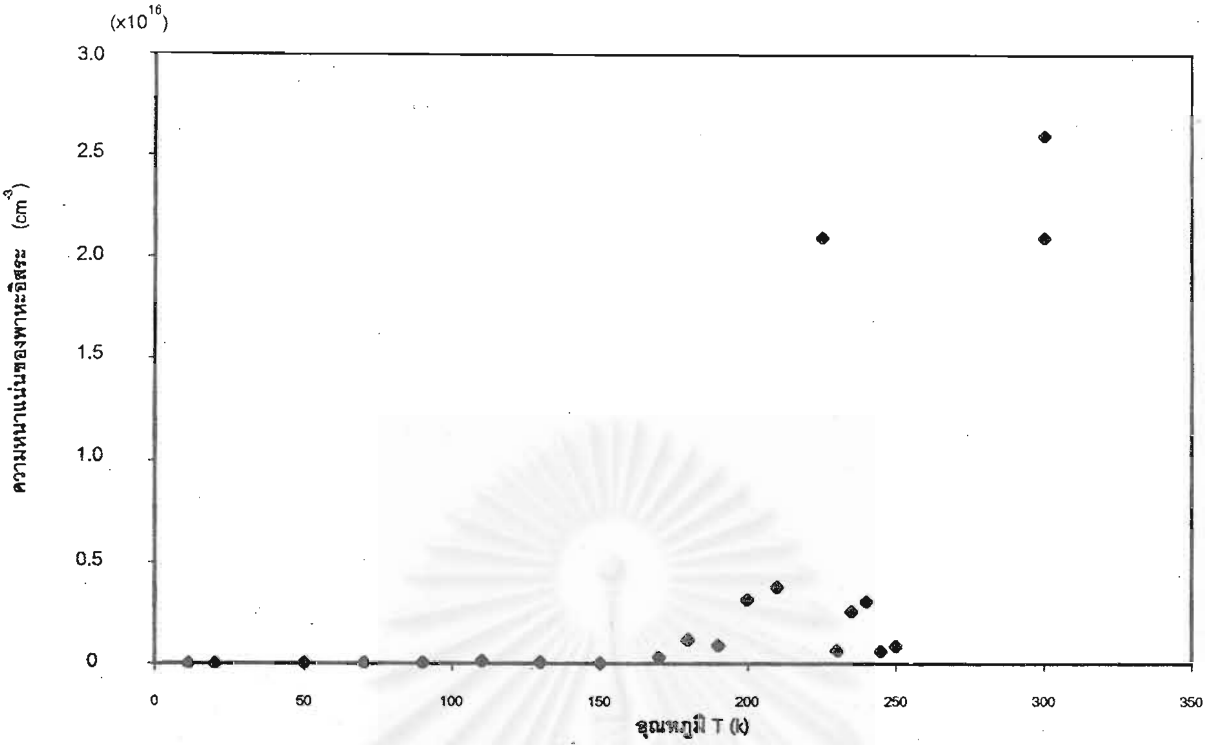
รูปที่ 4.25 กราฟแสดงผลการวัด สภาพต้านทานไฟฟ้าของ CIS 6/5



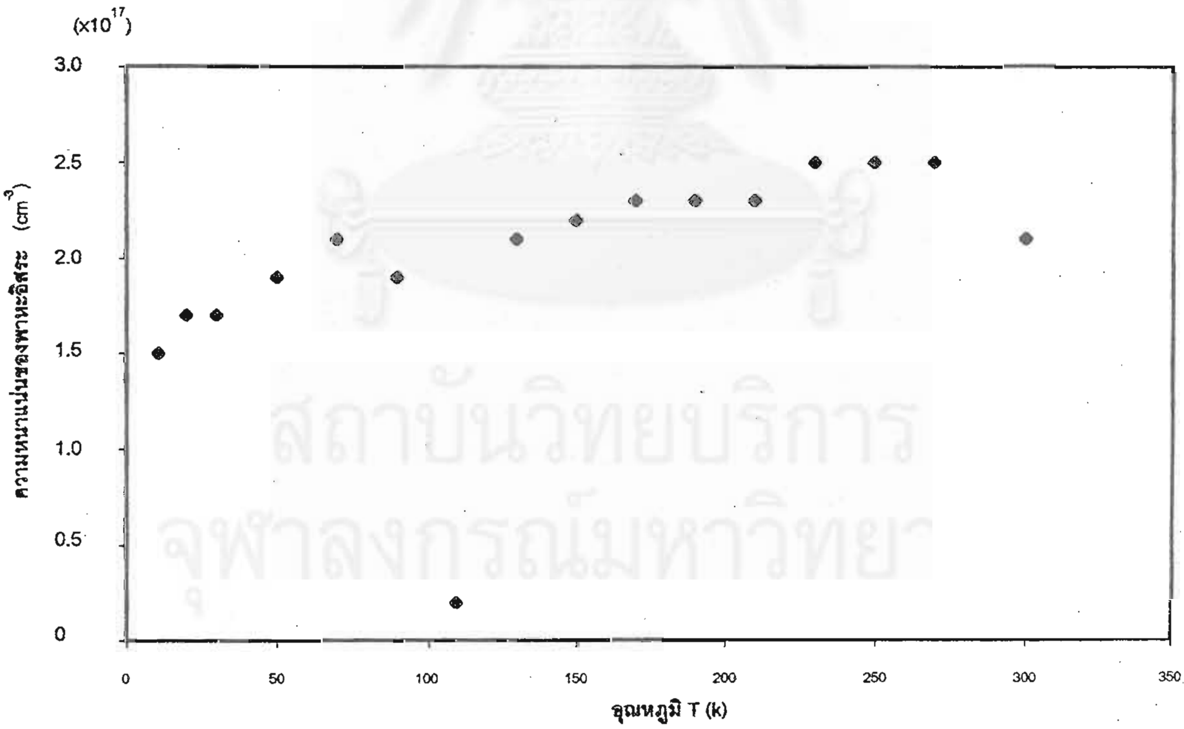
รูปที่ 4.26 กราฟแสดงผลการวัด ความหนาแน่นของพาหะอิสระ CIS 6 / 1



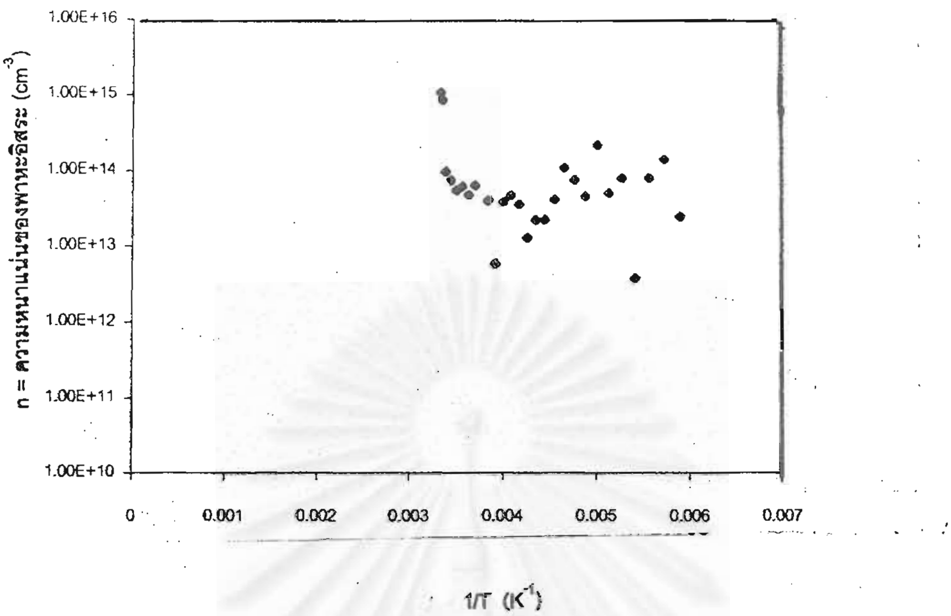
รูปที่ 4.27 กราฟแสดงผลการวัด ความหนาแน่นของพาหะอิสระ CIS 6 / 2



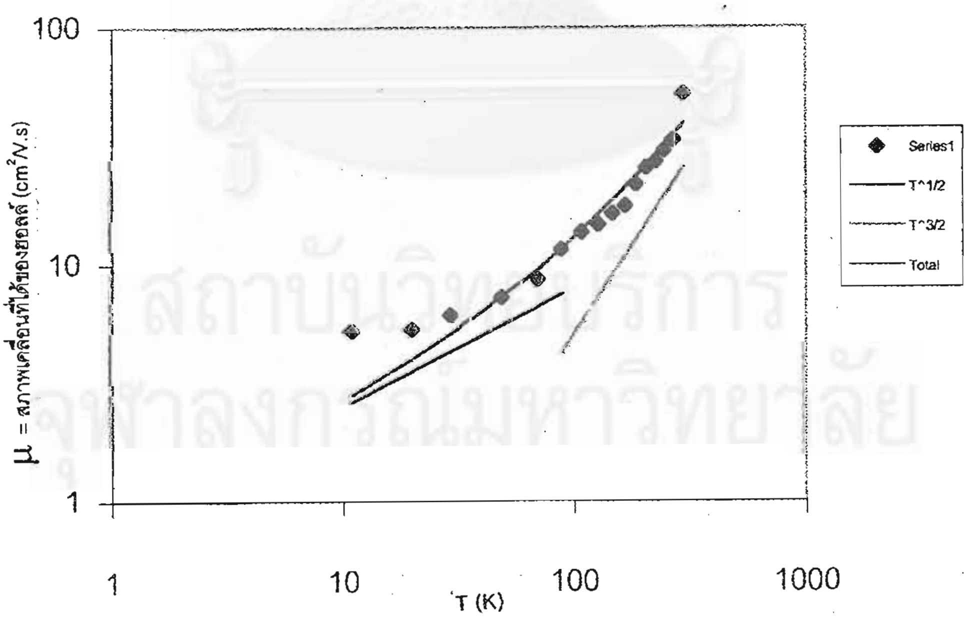
รูปที่ 4.28 กราฟแสดงผลการวัด ความหนาแน่นของพาหะอิสระ CIS 6 / 4



รูปที่ 4.29 กราฟแสดงผลการวัด ความหนาแน่นของพาหะอิสระ CIS 6 / 5



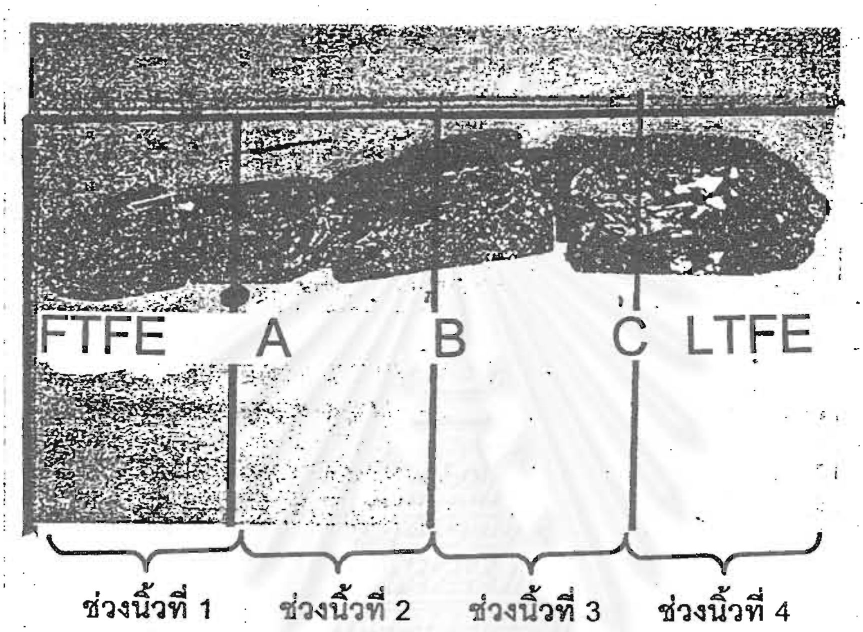
รูปที่ 4.30 กราฟแสดงค่าสภาพเคลื่อนที่ได้กับ อุณหภูมิของ CIS 6/1



รูปที่ 4.31 กราฟแสดงค่าสภาพเคลื่อนที่ได้กับ อุณหภูมิของ CIS 6/5

4.5 วิเคราะห์ผลการทดลอง

จากการศึกษาปลูกผลึก $CuIn_3Se_5$ ได้แท่งผลึกยาวประมาณ 4 นิ้ว มีลักษณะเป็นแท่งสีดำ ด้านปลาย FTFE จะมีผิวมันวาวและไม่ติดหลอด ส่วนด้าน LTFE จะมีผิวด้านและด้านล่างติดหลอด เมื่อแบ่งช่วงของแท่งตัวอย่างที่ได้เป็นสี่ช่วง ดังรูปที่ 4.32



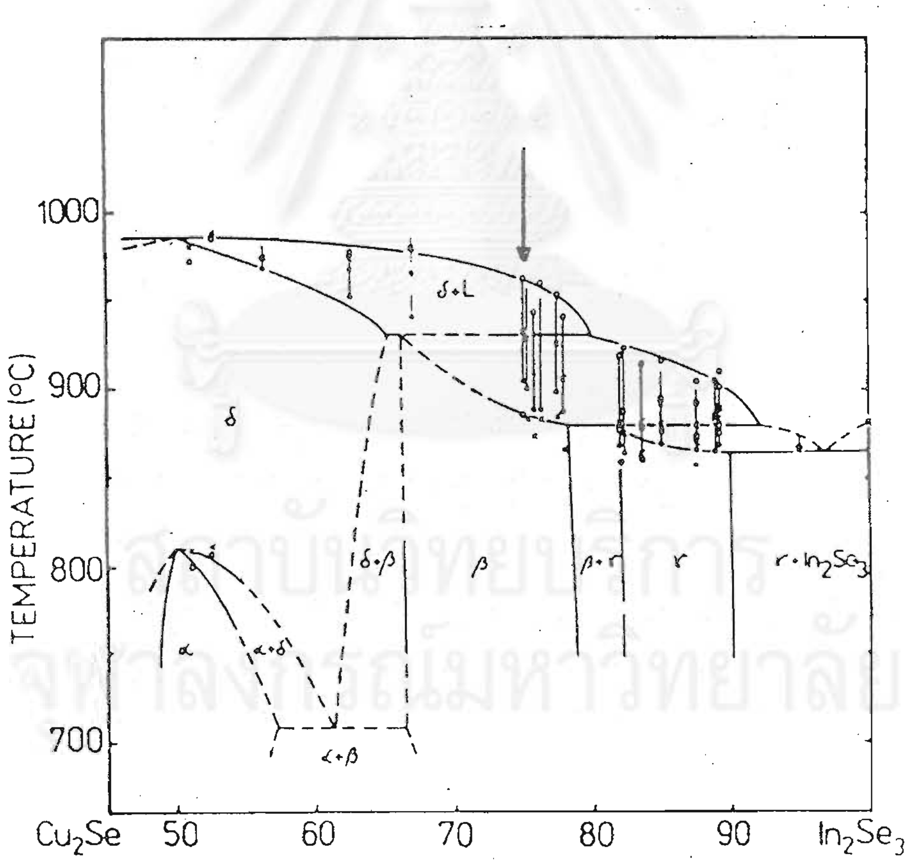
รูปที่ 4.32 ภาพถ่ายแสดงตำแหน่งต่างๆของแท่งผลึกที่ได้จากการปลูกผลึก $CuIn_3Se_5$ ของ CIS 5

จากการหาสัดส่วนของอะตอมองค์ประกอบจาก EDS บริเวณ A, B และ C โดยเฉลี่ยมีค่าดังตารางที่ 4.14

ตารางที่ 4.14 ตารางแสดงสัดส่วนอะตอมที่ได้จาก EDS

ปลายเย็นก่อน (A) อัตราส่วนจาก CIS 4/2		ส่วนกลาง (B) อัตราส่วนจาก CIS 5/5		ปลายเย็นหลัง (C) อัตราส่วนจาก CIS 5/7	
Cu : In : Se	Cu : In	Cu : In : Se	Cu : In	Cu : In : Se	Cu : In
1.94 : 4.06 : 8.00	0.47	1.52 : 4.36 : 8.00	0.35	0.93 : 4.39 : 8.00	0.21

สัดส่วนของอะตอมองค์ประกอบที่ได้จากการทดลองนี้ในแต่ละส่วนสอดคล้องกับการรายงานของกลุ่ม H.P. Wang และคณะ [39] รวมทั้งการเปลี่ยนแปลงค่าอัตราส่วนของ Cu : In ลดลงในแนวโน้มเดียวกัน และส่อในลักษณะเดียวกันว่า Cu ลดลง In เพิ่มขึ้นจาก $A \rightarrow B \rightarrow C$ และมีข้อสังเกตเหมือนกันคือ เนื้อสารที่นำไปหาค่าสัดส่วนอะตอมสารจะมีความสม่ำเสมอในบริเวณที่ใกล้มากประมาณ 2 mm และสัดส่วนจะเปลี่ยนไปอย่างสม่ำเสมอเมื่อเรียงจากปลาย FTFE ไปยังปลาย LTFE และไม่มีสัดส่วนของอะตอมสารที่ตรงกับ Cu : In : Se = 1 : 3 : 5 ซึ่งเป็นไปตามการวิเคราะห์ของ U.C. Boehnke และคณะ [7] ที่ทำการวิจัยความสัมพันธ์เฟสของระบบสารประกอบเชิงสามของ Cu – In – Se แล้วพบว่าในส่วนของสารประกอบที่ขาด Cu ไปจะมีลักษณะเป็นชั้นๆ และมีลักษณะทั่วไปแตกต่างไปจาก OVC วิเคราะห์ผลเปลี่ยนแปลงของสัดส่วนขององค์ประกอบได้แผนภาพเฟสเชิงคู่เทียมดังรูปที่ 4.33



รูปที่ 4.33 แผนภาพเฟสเชิงคู่เทียมระหว่าง Cu_2Se – In_2Se_3 [7]

จากแผนภาพเฟสเชิงคู่เทียม $Cu_2Se - In_2Se_3$ ของ $Cu_2Se - In_2Se_3$ [7] จะพบว่าในระบบของสารประกอบเชิงสาม $CuIn_3Se_5$ มิได้หลอมเป็นเฟสแยกส่วนอย่างเหมาะสมเป็น 1 : 3 : 5 ซึ่งจะเห็นได้ว่าอัตราส่วนนี้สอดคล้องกับองค์ประกอบที่ 75% ของ In_2Se_3 เส้นหลอมละลายสูงสุดอยู่ในตำแหน่งที่ Cu_2Se มาก คือตำแหน่ง In_2Se_3 น้อยกว่า 75% ดังนั้นในเมื่อปล่อยให้มีการเย็นตัว ปลายที่เย็นตัวก่อนจะมี Cu มาก สำหรับเฟส $CuIn_3Se_5$ ($\beta-$phase) อยู่ที่ตำแหน่งอัตราส่วน Cu : In ระหว่าง 0.27 – 0.50 และในบริเวณที่เฟส Cu พร่องไป ($\gamma-$phase) อยู่ที่อัตราส่วนของ Cu : In อยู่ระหว่าง 0.11 – 0.22 และจากการวิเคราะห์องค์ประกอบของสารตัวอย่างที่ได้จากการปลูกได้ว่าตั้งแต่ปลายเย็นก่อนไปจนถึงกลางแท่งเป็น $CuIn_3Se_5$ ($\beta-$phase) และส่วนปลายที่เย็นหลังเป็น layer structure ($\gamma-$phase) สอดคล้องกับรายงานของ J.C.W. Folmer และคณะ [36] ซึ่งได้ศึกษาสมบัติของระบบสารประกอบ $(Cu_2Se)_x(In_2Se_3)_{1-x}$ ไว้อย่างละเอียด

ในการวิเคราะห์โครงสร้างโดย XRD พบว่าผลึกที่ปลูกได้ในส่วนของปลายที่เย็นก่อนบริเวณใกล้กับที่มีสัดส่วน Cu : In : Se เป็น 1 : 3 : 5 นั้น มีโครงสร้างเหมือนกันกับของ H.P. Wang และคณะ [39] และค่าของมุมแบรกที่ได้จาก XRD ค่าดัชนีมิลเลอร์ที่ใช้ในการฟิตหาค่าคงที่แลตทิซ a และ c สอดคล้องกับรายงานของสารประกอบ OVC ชนิด $CuIn_3Se_5$ มีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอล ที่รายงานโดยหลายกลุ่มเช่น W. Honle และคณะ [17], G. Marin และคณะ [12], J.M. Merino และคณะ [38], Se Han Kwon และคณะ [33] และค่าคงที่แลตทิซที่ได้มีค่าใกล้เคียงกันมาก เมื่อพิจารณาจากค่าความคลาดเคลื่อนของมุมแบรกที่ได้จากการทดลองกับที่ได้จากการคำนวณอยู่ในระดับน้อยที่ยอมรับได้

ส่วนของสารที่เย็นที่หลังหรือปลาย LTFE มีโครงสร้างเป็น layer structure ซึ่งค่ามุมแบรกและค่าดัชนีมิลเลอร์สอดคล้องกับรายงานของ J.C.W. Folmer [36] ซึ่งมีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล และได้ค่าคงที่แลตทิซ a และ c ใกล้เคียงกันมาก

ผลจากการศึกษาสมบัติเชิงไฟฟ้าของผลึกที่ปลูกได้ของส่วนที่เป็น $CuIn_3Se_5$ นั้นมีชนิดของการนำไฟฟ้าทั้งชนิด n และ p แสดงสารตัวอย่างที่ได้มีพาหะทั้งอิเล็กตรอน และ โฮลในจำนวนที่ใกล้เคียงกัน ส่วนที่เป็น layer structure มีการนำไฟฟ้าชนิด n จากการวัดปรากฏการฮอลล์โดยวิธีแวนเดอร์พาว ได้ผลสำหรับ $CuIn_3Se_5$ มีความหนาแน่นพาหะที่อุณหภูมิห้องในระดับ 10^{15} cm^{-3} มีสภาพต้านทานไฟฟ้าประมาณ 500 Ω.cm มีสภาพเคลื่อนที่ได้ของฮอลล์ประมาณ 5 $cm^2.(Vs)^{-1}$ และการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิส่อไม่ชัดเจน ในขณะที่ส่วนที่เป็น layer structure มีสภาพต้านทานประมาณ 5.7 Ω.cm มีสภาพเคลื่อนที่ได้

ของฮอลล์ประมาณ 50 $cm^2.(Vs)^{-1}$ และความหนาแน่นพาหะอิสระประมาณ 10^{16} cm^{-3} แต่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ จึงมีสมบัติเหมือนกึ่งโลหะ

เมื่อเทียบกับรายงานจากการศึกษาของ H.P. Wang และคณะ [41] ได้ชนิดการนำไฟฟ้าเป็น n แต่ในการเตรียมผลึกของพวกเขา ได้มีการแพร่โซเดียมเข้าไปในหลอดที่บรรจุ $CuIn_3Se_5$ แล้วตั้งไว้ที่อุณหภูมิ 200^0 เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ซึ่งพบว่าตั้งแต่เวลาเริ่มต้นไปจนถึง 5 ชั่วโมง ค่าสภาพต้านทานลดลงจาก 8.9×10^6 Ω.cm ในขณะที่ความหนาแน่นพาหะเพิ่มจาก 3.4×10^9 ไปเป็น 1.5×10^{16} cm^{-3} และสภาพเคลื่อนที่ได้ของฮอลล์ลดลงจาก 210 ไปเป็น 130 $cm^2.(Vs)^{-1}$ จึงคลาดว่าในการศึกษาสมบัติเชิงไฟฟ้าของ $CuIn_3Se_5$ ต้องพัฒนาเทคนิคในการเตรียมสารและสร้างขั้วโอห์มมิกต่อไปจนสามารถศึกษาได้

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

ในการวิจัยการปลูกผลึกของสารกึ่งตัวนำ $CuIn_3Se_5$ (CIS) จากการศึกษาและผลการทดลองที่ได้ในฉบับนี้ สรุปได้ว่า

ผลึกที่ได้จากการปลูกมีลักษณะทั่วไปของผลึกจากสารตัวอย่าง CIS2 ถึง สารตัวอย่าง CIS6 ในส่วนของปลายที่เย็นก่อนจะจับตัวกันแข็งเป็นผลึกที่สมบูรณ์ ส่วนประกอบที่เย็นหลัง LTFE จะจับตัวเป็นชั้น ๆและการจับตัวเป็นชั้นจะสมบูรณ์ขึ้น ถ้าโปรแกรมการเย็นตัวช้าลง ดูได้จากสารตัวอย่าง CIS5 และ สารตัวอย่าง CIS6 รวมทั้งการชั่งมวลในตอนเริ่มต้น ถ้ามีปริมาณสารรวม 50 % โดยปริมาตรของหลอดผลึกที่ได้จะสมบูรณ์ขึ้น มีผลจากความเค้น เนื่องจากน้ำหนักของสาร

เมื่อศึกษาผลจาก XRD ผลึกที่ได้ส่วนปลาย FTFE ของผลึกที่ปลูกได้ เป็น $CuIn_3Se_5$ มีค่าดัชนีมิลเลอร์ (hkl) สอดคล้องกับผลงานของ W.Honle [17] และ G.Marin [12] ค่าคงที่แลตทิซ a,c และ อัตราส่วน c/a สอดคล้องกันด้วย โครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอล

สำหรับปลาย LTFE ลักษณะผลึกเป็นชั้น ๆ มีสมบัติทั่วไป ดัชนีมิลเลอร์ รวมทั้งค่า a, c และ c/a สอดคล้องกับการศึกษา สารประกอบกึ่งตัวนำ ในระบบ $(Cu_2Se)_x$ $(In_2\ Se_3)_{1-x}$ ของ J.C.W. Folmes [13] โครงสร้างเป็นแบบ hexagonal closed-pack ซ้อนกันในระบบไตรภาคของ Cu – In - Se

จากการศึกษาวัด SEM และดูภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ผลที่ได้จากอัตราส่วนของอะตอมของ Cu : In : Se ตลอดทั้งแท่งสารตัวอย่างที่ยาวประมาณสี่นิ้ว สอดคล้องกับผลการทดลองของ H.P. wang [37] รวมทั้งอัตราส่วน Cu/In และลักษณะของการเป็น layer structure สอดคล้องกับการศึกษาที่ผ่านมาแล้ว [34]

ในส่วนของการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของ $CuIn_3Se_5$ พบว่าในส่วนของผลึกที่เป็น OVC มีชนิดของการนำไฟฟ้าทั้งสองชนิด คือ ทั้ง n และ p แสดงว่ามีจำนวนพาหะอิสระใกล้เคียงกัน จึงมีชนิดไม่เด่นชัด การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้ามีค่าสูงมาก จากการทดลองที่เปลี่ยนการเตรียมสารทุกวิธีเพื่อทำให้ขั้วสัมผัสเป็นแบบโอห์มมิก (Ohmic contact) แต่ไม่ประสบผลสำเร็จ จะต้องพัฒนาเทคนิคในการศึกษาสมบัติการนำไฟฟ้าของ $CuIn_3Se_5$ ต่อไป เช่น การแพร่ In เข้าไป [37] และอื่น ๆ ส่วนของผลึกที่เป็น layer structure เมื่อสังเกตจาก

ความหนาแน่นของพาหะอิสระของสารตัวอย่าง CIS6/5 จะเห็นได้ว่าเปลี่ยนแปลงน้อยมากเทียบกับอุณหภูมิ จึงมีสมบัติเหมือนสารกึ่งโลหะ (semi metal)

5.1 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย ปลูกผลึก CuIn3Se5

การปลูกผลึกเป็นขั้นตอนพื้นฐานที่สำคัญในการวิจัยทางด้านฟิสิกส์สารกึ่งตัวนำ และ เป็นสิ่งที่จำเป็นเพื่อควบคุมสมบัติทางไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำซึ่งมีผลโดยตรงต่อการวิจัยอุปกรณ์ กึ่งตัวนำ เช่น เซลล์แสงอาทิตย์เป็นต้น

จากการศึกษาการปลูกผลึกครั้งนี้ทำให้ทราบถึงแนวทางและเทคนิคในการปลูกผลึก เพื่อให้ได้ผลึกที่มีโครงสร้างผลึกตามต้องการ พร้อมทั้งแนวทางปรับปรุงเพื่อให้ได้ผลึกที่มีสมบัติของความเป็นผลึกเดี่ยวมากขึ้น

จากการวัดสมบัติการนำไฟฟ้าของผลึกด้วยวิธีแวนเดอเพาว์และด้วยปรากฏการณ์ฮออล์ ทำให้เราสามารถศึกษาและวิเคราะห์การนำไฟฟ้าของผลึกได้ดียิ่งขึ้น ซึ่งจะรู้ได้จากสภาพต้านทานไฟฟ้า สภาพคลื่อนที่ได้ ความหนาแน่นของพาหะ ซึ่งเป็นสิ่งที่บ่งบอกว่าผลึกตัวอย่างนี้มีสมบัติการนำไฟฟ้าดีหรือไม่

5.2 ปัญหาที่เกิดขึ้นในการปลูกผลึก CuIn3Se5

การปลูกผลึกโดยที่ทำให้เตาหลอมสามารถเอียงตัวขึ้นลงได้ในขณะที่กำลังหลอมเหลวอยู่นั้น เชื่อว่าน่าจะได้ผลึกที่เป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น จากผลที่ได้รับในการวิจัยครั้งนี้ได้รับผลดีมาก ดังนั้นผู้เขียนจึงคิดว่าน่าจะทดลองปฏิบัติในแนวนี้ต่อไปได้

การปลูกผลึกสารกึ่งตัวนำ ครั้งนี้จุดสำคัญที่สุดที่จะทำให้ได้ผลึกที่สมบูรณ์จะขึ้นอยู่กับช่วงการลดอุณหภูมิ และขั้นตอนการดึงเลื่อนหลอดสาร ผลึกสารกึ่งตัวนำที่ได้มีลักษณะแข็งแต่เปราะแตกง่ายมีสีเทาดำ ผิวหน้าที่ไม่สัมผัสกับหลอดแก้วควอทซ์มีลักษณะมันเงาและค่อนข้างเรียบ เมื่อนำมาส่องดูด้วยกล้องจุลทรรศน์ (microscope) จะพบว่า บริเวณผิวหน้าเปิดนั้นจะเป็นชั้นๆ ที่เกิดจากการซ้อนกันของระนาบเล็กๆ นั่นเองและปัญหาที่เกิดมีดังนี้

1. มีรอยแยกขนาดเล็ก (microcrack) และขนาดใหญ่ (bulk crack) รวมทั้งผลึกแฝด (twin) ซึ่งมักเกิดขึ้นเมื่อลดอุณหภูมิของเตาหลอมลงมาด้วยอัตราเร็วเกินไป
2. ความดันไอ (vapor pressure) ของ Se ที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่อุณภูมิสูงกว่า 207°C รวมทั้งปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic reaction) ระหว่าง In ที่หลอมเหลวกับ Se ในสภาวะแก๊ส ซึ่งจะทำให้เกิดความดันภายในหลอดแก้วควอทซ์ ที่ใช้ปลูกผลึก เพิ่มขึ้นอย่างมากในช่วงอุณหภูมิ 220°C ถึง 320°C เป็นเหตุให้หลอดแก้วควอทซ์ที่ใช้ปลูกผลึกแตก ในกรณีที่หลอมปิดหลอดแก้วควอทซ์ไม่ดีพอ เช่นหลอดสารตัวอย่าง CIS 1
3. สารประกอบติดข้างหลอดแก้วควอทซ์ที่ใช้บรรจุ ทำให้หลอดแก้วควอทซ์แตกขณะที่ลดอุณหภูมิของเตาหลอมลง
4. ช่องว่าง (void) มักเกิดขึ้นในเนื้อสารและบริเวณที่สัมผัสกับผิวด้านในของหลอดแก้วควอทซ์
5. สารประกอบที่ได้ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (inhomogeneity) ในกรณีที่ลดอุณหภูมิเร็วเกินไป
6. หลอดแก้วควอทซ์แตกเป็นรอยร้าวและมีลักษณะเป็นเนื้อทรายขาว

5.3 ข้อเสนอแนะในการปลูกผลึก CuIn3Se5

1. ในช่วงการลดอุณหภูมิของเตาหลอมลงมาควรลดในอัตราช้าๆ เพื่อป้องกันรอยแยกขนาดเล็ก (microcrack) และขนาดใหญ่ (bulk crack)
2. การเพิ่มในช่วงอุณหภูมิ 220°C ถึง 320°C ควรเพิ่มอย่างช้าๆ เพื่อป้องกันหลอดแก้วควอทซ์ที่ใช้ปลูกผลึกแตก เนื่องจากความดันไอ (vapor pressure) ของ Se ที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่อุณภูมิสูงกว่า 207°C รวมทั้งปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic reaction) ระหว่าง In ที่หลอมเหลวกับ Se ในสภาวะแก๊ส

3. ควรทำความสะอาดหลอดแก้วควอทซ์ให้ดี เพื่อป้องกันสารประกอบติดข้างหลอดแก้วควอทซ์ที่ใช้บรรจุ ทำให้หลอดแก้วควอทซ์แตกขณะที่ลดอุณหภูมิของเตาหลอมลง
4. ในการโยกเตาต้องให้เตาเอียงอย่างช้าๆ เพื่อให้สารที่หลอมเหลวผสมกันเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneity)
5. ท่อที่จะนำมาทำเตาจะต้องเป็นท่อชนิด มูนไลท์ (moonlight) เพื่อป้องกันหลอดแก้วควอทซ์เปราะขาวเป็นเนื้อทราย เนื่องจากปฏิกิริยาระหว่างท่อของเตา กับ หลอดแก้วควอทซ์

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

1. Loferski, J.J., J.Appl. Phys., 27, (1956): 777.

2. Shay, J.L., and Wernick, J.H., Ternary Chalcopyrite Semiconductors, Pergamon Press, London, 1975, 1-78.

3. Wasim, S.M., "Transport Properties of $CuInSe_2$" Solar Cells, 16, Elsevie Sequoia, Netherlands, 1986, 289-316.

4. Ven Bardeleken, H.J., "Selenium Self - Diffusion Study in I-III-VI2 Semeconductor : $CuInSe_2$", J. Appl. Phys., 56, (1984): 321-326.

5. Kazmerski, L.L., "The utilization of I-III-VI2 ternary compound semiconductor in thin Film heterogunction and homogunction photovoltaie devices", Ternary Compound, The Institute of Physics Conference Series,No.35, Bristol, 1977, 217-228.

6. J. Hedstrom, H. Ohlsinr, M. Bodegard, A. Kglner, L. Stolt, D. Hariskos, M. Ruckh, And H.W. schock, Proceedings of the 23 rd. IEEEE Photovoltaic Specialists Conference, Louisville (IEEEE, New York, 1993), 364.

7. U. C. Boehnke, G.Kuhn, Journal of Materials Science 22 (1987): 1635-1641.

8. Smith, R.A., Semiconductor, Cambridge University Press, London, 2^{nd} ed., 1978, 1-21.

9. Zima, J.M., Principle of Theory of Solids, Cambridge University Press. London, 2^{nd} ed.,1979, 15-19.

10. Cullity, B.D., Element of X-ray Diffraction , Messachusetts: Addisou-Wesley, 1978, 1–176.

11. ฐิตินัย แก้วดง. การเตรียมและการศึกษาสมบัติของสารกึ่งตัวนำคอปเปอร์อินเดียมไดซีลีไนด์($CuInSe_2$). วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ บัณฑิตมหาวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2530.

12. G. Marin, S. Tanleigne, S.M. Wasim, R. Guevara, J.M. Delgado, C. Rincon, A.E. Mora, and G. Sanchez Pirez, Materials Research Bulletin, Vol.33, (1998): 1057-1068.

13. J.C.H. Phang and D.S.H. Chan, Scanning Electron Microscopy Theory and Applications. National University of Singapore, 1992.

14. Edited by T.mulvey and R.K. Webster, Modern Physical Techniques in Materials Technology. Oxford University Press, 1974, 172-186.

15. กัลยา เอี้ยประเสริฐศักดิ์. การศึกษารอยต่อแบบพี-เอ็นโฮโมจังค์ชันของคอปเปอร์อินเดียมไดซีลีไนด์ วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย , 2531.

16. Smith, R.A. Semiconductor 2nd, London : Cambridge University Press, 1979, 77-96.

17. W. Honle, G Kulm, U. C. Boehnke, Cryst. Res. Technol , 23, 1988, 1347-1354.

18. Sze, S. M., Physics of Semiconductor Device 2nd, New York : John Wiley & Sons, 1981, 30-38.

19. Malcolm M. Cumming., Hall effect measurements. On GaAs and InSe Grown by molecular beam eqitaxy. Ph.D. Thesis, University of Gothenburg, 1992 .

20. Rungan W.R., Semiconductor Measurements and Instrumentation, New York : McGraw-Hill, 1975, 67-75.

21. Dieter K. Schroder, Semiconductor material and device characterization, John Wiley & Sons, New York, 1990.

22. H.W. Schock, Proceedings of the 12th European Photovoltaie Solar Energy Conference and Exhibition, Amsterdam Stephens, Bedford, UK, 1994, 944.

23. G.Marin, S.M. Wasim, C. Rincon, G. Sanchez Perer, Ch. Power, and A.E. Mora, Appl. Phys, Vol.83, No.6, 15th March (1998): 3364-3366.

24. Van de Panw, L.J., A method of measuring specific resistivity and Hall effect of dises. of Arbitary shape. Philips Res, Repts., 1958.

25. A.N. Tiwari and S. Blunier, M. Filgmoser, H. Zogg, D. Schmid and H.W. Schock, J. Appl. Phys., Vol.65, No.26, 26th December (1994): 3347- 3349.

26. D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwald, and H.W. Schock, J. Appl. Phys. 73, (1993): 2902.

27. C.A. Mullan, C.J. Kiely, S.M. Casey, M. Imanich, M.V. Yakushev, R.D. Tomlinson, Journal of Crytal Growth, 171. (1997): 415-424.

28. คำเผย ชัยวงศ์. การปลูกผลึกและโฟโตรีแฟลกแทนซ์ของคอปเปอร์อินเดียมไดซีลีไนด์. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2539.

29. H.Z. Xiao, L-Chung Yang, and A. Rockeett, J. Appl. Phys., Vol.76, No. 3, (1994): 1503 –1510.

30. Takoryuki Negami, Naoki Kohara, Mikihiko Nishitani, and Takahiro Wada, J. Appl.Phys. Vol.33 (1994): L1251-L1253.

31. A.J. Nelson, G.S. Horner, K. Shinha, and M. H. Bode, J. Appl. Phys. Vol.64, No.26, (1994): 3600-3601.

32. Takayuki Negami, Naoki Kohara, Mikihiko Nishitani, Takahiro Wada, and Takashi Hirao, J. Appl. Phys. Vol.67, No.6, (1995): 825-827.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

33. Se Han Kwon,Byung Tae Alm, Seok Ki Kim, Kyung Hoon Yoon, Jinsoo Song, Thin Solid Film, Vol.323, (1998): 265-269.

34. R.J. Elliot, Phys. Rev.108, (1957): 1384.

35. A. Manoogian and J.C. Woolley, Can. J. Phys. 62, (1984): 285.

36. J. C. W. Folmer, John A. Turner, R. Noufi, and David Cahen, J. Electrochem. Soc; 132, (1985): 1319.

37. B.Schumann, G.Kuhn, U.Boehnke, and H. Neels, Sov. Phys. Crystallogr; 26 (6), (1981): 678.

38. J.M. Merino, S. Mahanty, M. Lion, R.Diaz, F. Rueda, and J.L. Martin de Vidales, Thin Solid Films, Vol.361-362, Issue 1-2, (2000): 411-419.

39. H.P. Wang, I. Shih and C.H. Champness, Thin Solid Films, Volume 361-362, Issue 1-2, (2000): 494 - 497.

40. T. Wada, S. Nishiwaki, N. Kohara, T. Negami, S. Niki, R. Suzuki, T.Ohdaira, S. Ishibashi, and A. Yamada, Thin Solid Films, (2000): 13-17.

41. H.P. Wang, I. Shih and C.H. Champness, Thin Solid Films, Volume 361-362, Isure 1-2, (2000): 498-501.

42. Takeshi Hanada, Azusa Yamana, Yoshio Nakamura, and Osamu Nittono, Technical Digest of the International PVSEC – 9, Miyazaki, Japan, 1996.

43. Becker K.D., and Wagner, S., Temperature-dependent muclear magnetic resonance in $CuInX_2$(X=S, Se, Te) chalcopyrite-structure compounds, Phys. Rev. B, 27(9), (1983).

44. Haupt, H., and Hess, K., " Growth of large $CuInSe_2$ single crystals ", Ternary Compound, The Institute of Physics Conferences Series, No. 35, Bristol, (1977): 5–12.

45. สัมฤทธิ์ วงศ์มณีโรจน์., ระบบวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าและสภาพเคลื่อนที่ได้ของฮอลล์ควบคุมโดยคอมพิวเตอร์. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ บัณฑิตวิทยาลัยจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2538.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก.

ตารางหาค่าคงที่ แลตทิซ

ในการหาค่าคงที่แลตทิซของ CIS ทุกตัวอย่างใช้โปรแกรมที่ใช้ค่าดัชนีมิลเลอร์ (h k l) และทำการคำนวณหาค่าดังที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 2.2

ตารางการหาค่าคงที่ แลตทิซของ CIS 2/1

lambda0 = 1.5415±0.0000 Å   A:\XRD\FIR231.XRD

tetragonal a=5.7472±0.0068 c=11.5692±0.0000 c/a=2.0130±0.0000 v=382.127

#	hkl	d (Å)	2*theta (°)	Area	fwhm	diff	type	comment
0	002	5.7850	15.313±0.057	-	-	0.0004		manual entry
1	101	5.1616	17.176±0.152	-	-	0.0145		manual entry
2	102	4.0755	21.803±0.155	-	-	-0.0015		manual entry
3	112	3.3310	26.758±0.168	-	-	0.0058		manual entry
4	103	3.2004	27.871±0.107	-	-	-0.0018		manual entry
5	202	2.5719	34.879±0.215	-	-	-0.0017		manual entry
6	211	2.5150	35.693±0.192	-	-	0.0060		manual entry
7	114	2.3554	38.202±0.176	-	-	-0.0010		manual entry
8	213	2.1416	42.189±0.219	-	-	0.0029		manual entry
9	204	2.0400	44.399±0.094	-	-	0.0015		manual entry
10	220	2.0351	44.510±0.098	-	-	0.0032		manual entry
11	214	1.9214	47.300±0.071	-	-	0.0002		manual entry
12	300	1.9168	47.422±0.082	-	-	0.0010		manual entry
13	312	1.7381	52.648±0.316	-	-	0.0043		manual entry
14	305	1.4760	62.960±0.312	-	-	0.0004		manual entry
15	008	1.4435	64.548±0.114	-	-	-0.0027		manual entry
16	400	1.4402	64.712±0.189	-	-	0.0034		manual entry
17	306	1.3584	69.142±0.070	-	-	-0.0006		manual entry
18	316	1.3238	71.217±0.185	-	-	0.0013		manual entry
19	332	1.3203	71.432±0.215	-	-	0.0014		manual entry
20	424	1.1757	81.930±0.452	-	-	0.0013		manual entry
21	336	1.1083	88.123±0.135	-	-	-0.0001		manual entry

ตารางการหาค่าคงที่ แลตทิซของ CIS 3/6

lambda0 = 1.5416±0.0000 Å   A:\XRD\FIR229.XRD

tetragonal a=5.7525±0.0094 c=11.5305±0.0000 c/a=2.0044±0.0000 v=381.559

#	hkl	d (Å)	2*theta (°)	Area	fwhm	diff	type	comment
0	002	5.7634	15.371±0.164	-	-	-0.0018		manual entry
1	101	5.1501	17.215±0.165	-	-	0.0026		manual entry
2	102	4.0735	21.814±0.185	-	-	0.0013		manual entry
3	112	3.3258	26.801±0.177	-	-	0.0021		manual entry
4	103	3.1958	27.913±0.126	-	-	-0.0000		manual entry
5	202	2.5764	34.815±0.167	-	-	0.0027		manual entry
6	211	2.5133	35.718±0.207	-	-	0.0024		manual entry
7	114	2.3537	38.230±0.225	-	-	0.0018		manual entry
8	213	2.1402	42.217±0.240	-	-	0.0023		manual entry
9	204	2.0383	44.437±0.130	-	-	0.0023		manual entry
10	220	2.0339	44.538±0.240	-	-	0.0001		manual entry
11	300	1.9155	47.455±0.077	-	-	-0.0020		manual entry
12	312	1.7375	52.670±0.340	-	-	0.0027		manual entry
13	305	1.4749	63.013±0.261	-	-	0.0005		manual entry
14	400	1.4409	64.679±0.394	-	-	0.0027		manual entry
15	306	1.3581	69.155±0.089	-	-	0.0008		manual entry
16	316	1.3234	71.241±0.156	-	-	0.0023		manual entry
17	332	1.3205	71.420±0.299	-	-	0.0007		manual entry
18	325	1.3148	71.777±0.575	-	-	0.0028		manual entry
19	424	1.1758	81.916±0.462	-	-	0.0012		manual entry
20	336	1.1097	87.990±0.410	-	-	0.0018		manual entry

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางการหาค่าคงที่ แลตทิซของ CIS 4/1

lambda0 = 1.5415±0.0000 A A:\FIR233.XRD

#	hkl	d (Å)	2°theta (°)	Area	fwhm	diff	type	comment
tetragonal	a=5.7641±0.0293	c=11.5879±0.0320	c/a=2.0104±0.0056	v=385.005				
0	002	5.8006	15.272±0.137	-	-	0.0067		manual entry
1	101	5.1770	17.125±0.156	-	-	0.0161		manual entry
2	102	4.0879	21.736±0.130	-	-	0.0016		manual entry
3	112	3.3366	26.712±0.155	-	-	0.0030		manual entry
4	103	3.2065	27.818±0.158	-	-	-0.0023		manual entry
5	104	2.5824	34.732±0.184	-	-	-0.0061		manual entry
6	211	2.5197	35.625±0.200	-	-	0.0034		manual entry
7	114	2.3581	38.158±0.174	-	-	-0.0032		manual entry
8	213	2.1454	42.111±0.179	-	-	0.0012		manual entry
9	204	2.0407	44.383±0.238	-	-	-0.0025		manual entry
10	312	1.7404	52.574±0.282	-	-	0.0017		manual entry
11	314	1.5421	59.978±0.261	-	-	-0.0007		manual entry
12	400	1.4426	64.590±0.380	-	-	0.0016		manual entry
13	332	1.3213	71.375±0.155	-	-	-0.0015		manual entry
14	325	1.3147	71.787±0.407	-	-	-0.0013		manual entry
15	424	1.1756	81.938±0.286	-	-	-0.0020		manual entry
16	336	1.1101	87.950±0.522	-	-	-0.0011		manual entry

ตารางการหาค่าคงที่ แลตทิซของ CIS 4/4

lambda0 = 1.5415±0.0000 Å A:\XRD\FIR234.XRD

#	hkl	d (Å)	2°theta (°)	Area	fwhm	diff	type	comment
hexagonal	a=12.1996±0.0844	c=46.1396±0.0000	c/a=3.7821±0.0000	v=5946.940				
0	006	7.6957	11.496±0.124	-	-	0.0057		manual entry
1	007	6.5944	13.424±0.130	-	-	0.0030		manual entry
2	008	5.7688	15.356±0.128	-	-	0.0013		manual entry
3	009	5.1274	17.291±0.136	-	-	0.0008		manual entry
4	0010	4.6143	19.231±0.161	-	-	0.0003		manual entry
5	118	4.1926	21.186±0.132	-	-	0.0019		manual entry
6	0012	3.8429	23.140±0.135	-	-	-0.0021		manual entry
7	216	3.5469	25.101±0.144	-	-	0.0030		manual entry
8	0014	3.2929	27.073±0.140	-	-	-0.0028		manual entry
9	1112	3.2525	27.415±0.255	-	-	-0.0002		manual entry
10	0015	3.0731	29.050±0.158	-	-	-0.0028		manual entry
11	0016	2.8808	31.037±0.164	-	-	-0.0030		manual entry
12	0018	2.5579	35.075±0.561	-	-	-0.0055		manual entry
13	0021	2.1941	41.131±0.211	-	-	-0.0030		manual entry
14	4012	2.1709	41.592±0.309	-	-	-0.0062		manual entry
15	3115	2.1191	42.657±0.164	-	-	-0.0025		manual entry
16	0022	2.0951	43.170±0.105	-	-	-0.0022		manual entry
17	330	2.0262	44.717±0.307	-	-	-0.0071		manual entry
18	4112	1.9703	46.056±0.269	-	-	-0.0070		manual entry
19	428	1.8816	48.361±0.308	-	-	-0.0051		manual entry
20	0025	1.8436	49.425±0.227	-	-	-0.0020		manual entry
21	3312	1.7927	50.927±0.145	-	-	-0.0047		manual entry
22	0026	1.7729	51.537±0.101	-	-	-0.0017		manual entry
23	3218	1.7596	51.956±0.352	-	-	-0.0015		manual entry
24	0028	1.6462	55.835±0.269	-	-	-0.0016		manual entry
25	0031	1.4857	62.500±0.498	-	-	-0.0026		manual entry
26	0032	1.4402	64.713±0.107	-	-	-0.0017		manual entry
27	0034	1.3524	69.490±0.187	-	-	-0.0047		manual entry
28	0036	1.2793	74.092±0.421	-	-	-0.0023		manual entry
29	0038	1.2127	78.925±0.104	-	-	-0.0015		manual entry
30		1.2095	79.170±0.160	-	-	-		manual entry
31		1.1826	81.349±0.412	-	-	-		manual entry

ตารางการหาค่าคงที่ แลตทิซของ CIS 4/5

lambda0 = 1.5415±0.0000 Å   A:\XRD\FIR238.XRD

#	hkl	d (Å)	2*theta (°)	Area	fwhm	diff	type	comment
hexagonal	a=12.1462±0.2615	c=46.2954±0.0000	c/a=3.8115±0.0000	v=5914.939				
0	006	7.7568	11.406±0.159	-	-	0.0409		manual entry
1	007	6.6353	13.341±0.156	-	-	0.0217		manual entry
2	008	5.8016	15.269±0.152	-	-	0.0146		manual entry
3	009	5.1529	17.205±0.164	-	-	0.0090		manual entry
4	118	4.2096	21.101±0.157	-	-	0.0201		manual entry
5	0012	3.8568	23.056±0.152	-	-	-0.0011		manual entry
6	216	3.5593	25.013±0.146	-	-	0.0251		manual entry
7	0014	3.3032	26.988±0.152	-	-	-0.0037		manual entry
8	1112	3.2623	27.333±0.310	-	-	0.0059		manual entry
9	0015	3.0819	28.966±0.157	-	-	-0.0044		manual entry
10	0016	2.8885	30.952±0.166	-	-	-0.0049		manual entry
11	0018	2.5658	34.964±0.170	-	-	-0.0062		manual entry
12	0021	2.2010	40.998±0.206	-	-	-0.0035		manual entry
13	4012	2.1759	41.493±0.184	-	-	0.0030		manual entry
14	3115	2.1238	42.559±0.708	-	-	0.0037		manual entry
15	0022	2.0980	43.109±0.175	-	-	-0.0063		manual entry
16	330	2.0286	44.638±0.275	-	-	0.0053		manual entry
17	4112	1.9738	45.971±0.284	-	-	0.0012		manual entry
18	428	1.8850	48.271±0.321	-	-	0.0050		manual entry
19	0025	1.8456	49.369±0.234	-	-	-0.0062		manual entry
20	3312	1.7943	50.880±0.437	-	-	0.0017		manual entry
21	0026	1.7753	51.466±0.272	-	-	-0.0053		manual entry
22	3218	1.7614	51.902±0.283	-	-	0.0015		manual entry
23	2222	1.7234	53.135±0.382	-	-	-0.0062		manual entry
24	0028	1.6490	55.733±0.285	-	-	-0.0044		manual entry
25	0031	1.4877	62.412±0.298	-	-	-0.0057		manual entry
26	0032	1.4421	64.616±0.014	-	-	-0.0046		manual entry
27	0034	1.3549	69.344±0.346	-	-	-0.0067		manual entry
28	8014	1.2234	78.100±0.262	-	-	0.0016		manual entry
29	8014	1.2136	78.857±0.227	-	-	-0.0082		manual entry
30		1.1837	81.258±0.440	-	-	-		manual entry

ตารางการหาค่าคงที่ แลตทิซของ CIS 6/1

lambda0 = 1.5416±0.0000 Å   A:\R243\WKS\FIR243.XRD

#	hkl	d (Å)	2*theta (°)	Area	fwhm	diff	type	comment
tetragonal	a=5.7670±0.0058	c=11.5604±0.0000	c/a=2.0046±0.0000	v=384.481				
0	002	5.7832	15.318±0.156	-	-	0.0030		manual entry
1	101	5.1665	17.160±0.144	-	-	0.0060		manual entry
2	102	4.0854	21.750±0.200	-	-	0.0028		manual entry
3	110	4.0779	21.790±0.080	-	-	0.0008		manual entry
4	112	3.3322	26.749±0.186	-	-	0.0000		manual entry
5	103	3.2016	27.861±0.142	-	-	-0.0024		manual entry
6	104	2.5798	34.768±0.202	-	-	-0.0040		manual entry
7	211	2.5174	35.658±0.193	-	-	0.0002		manual entry
8	114	2.3553	38.204±0.192	-	-	-0.0027		manual entry
9	213	2.1426	42.168±0.211	-	-	-0.0007		manual entry
10	204	2.0414	44.367±0.503	-	-	0.0001		manual entry
11	220	2.0399	44.401±0.205	-	-	0.0009		manual entry
12	214	1.9228	47.265±0.266	-	-	-0.0015		manual entry
13	301	1.8966	47.958±0.263	-	-	0.0003		manual entry
14	312	1.7394	52.605±0.345	-	-	0.0003		manual entry
15	314	1.5412	60.013±0.305	-	-	-0.0011		manual entry
16	305	1.4769	62.916±0.278	-	-	-0.0012		manual entry
17	008	1.4438	64.532±0.184	-	-	-0.0013		manual entry
18	400	1.4405	64.699±0.167	-	-	-0.0013		manual entry
19	324	1.3989	66.867±0.298	-	-	-0.0005		manual entry
20	411	1.3888	67.422±0.189	-	-	0.0002		manual entry
21	332	1.3209	71.400±0.100	-	-	-0.0023		manual entry
22	325	1.3164	71.680±0.401	-	-	0.0010		manual entry
23	424	1.1776	81.769±0.590	-	-	-0.0000		manual entry
24	431	1.1481	84.343±0.691	-	-	0.0004		manual entry
25	336	1.1107	87.890±0.546	-	-	-0.0000		manual entry

ตารางการหาค่าคงที่ แลตทิซของ CIS 6/2

lambda0 = 1.5415±0.0000 Å A:\XRD\FIR244.XRD

#	hkl	d (Å)	2*theta (°)	Area	fwhm	diff	type	comment
tetragonal	a=5.7714±0.0063	c=11.5683±0.0000	c/a=2.0044±0.0000	v=385.327				
0	002	5.7863	15.310±0.212	-	-	0.0022		manual entry
1	101	5.1659	17.162±0.205	-	-	0.0016		manual entry
2	110	4.0816	21.770±0.169	-	-	0.0006		manual entry
3	112	3.3325	26.746±0.227	-	-	-0.0021		manual entry
4	103	3.2022	27.856±0.194	-	-	-0.0041		manual entry
5	202	2.5797	34.769±0.310	-	-	-0.0025		manual entry
6	211	2.5167	35.669±0.289	-	-	-0.0024		manual entry
7	114	2.3563	38.187±0.281	-	-	-0.0033		manual entry
8	105	2.1439	42.142±0.226	-	-	-0.0037		manual entry
9	204	2.0392	44.417±0.329	-	-	-0.0035		manual entry
10	301	1.8956	47.985±0.280	-	-	-0.0022		manual entry
11	116	1.7391	52.618±0.433	-	-	-0.0042		manual entry
12	305	1.4749	63.015±0.537	-	-	-0.0044		manual entry
13	400	1.4421	64.619±0.536	-	-	-0.0008		manual entry
14	316	1.3228	71.280±0.640	-	-	-0.0026		manual entry
15	424	1.1775	81.779±0.577	-	-	-0.0010		manual entry
16	336	1.1096	87.993±0.712	-	-	-0.0019		manual entry

ตารางการหาค่าคงที่ แลตทิซของ CIS 5/1

lambda0 = 1.5415±0.0000 Å A:\XRD\FIR239.XRD

#	hkl	d (Å)	2*theta (°)	Area	fwhm	diff	type	comment
tetragonal	a=5.7691±0.0058	c=11.5466±0.0000	c/a=2.0015±0.0000	v=384.297				
0	002	5.7737	15.343±0.080	-	-	0.0004		manual entry
1	101	5.1618	17.175±0.135	-	-	0.0010		manual entry
2	110	4.0803	21.777±0.132	-	-	0.0010		manual entry
3	112	3.3327	26.744±0.184	-	-	0.0011		manual entry
4	103	3.2001	27.875±0.142	-	-	-0.0016		manual entry
5	202	2.5796	34.771±0.163	-	-	-0.0008		manual entry
6	211	2.5169	35.665±0.162	-	-	-0.0010		manual entry
7	114	2.3550	38.210±0.189	-	-	-0.0014		manual entry
8	105	2.1428	42.163±0.186	-	-	-0.0011		manual entry
9	204	2.0398	44.404±0.201	-	-	-0.0006		manual entry
10	214	1.9223	47.277±0.212	-	-	-0.0013		manual entry
11	301	1.8971	47.945±0.218	-	-	0.0002		manual entry
12	116	1.7405	52.570±0.198	-	-	0.0000		manual entry
13	312	1.7360	52.718±0.195	-	-	-0.0035		manual entry
14	314	1.5425	59.958±0.246	-	-	0.0003		manual entry
15	305	1.4771	62.907±0.206	-	-	-0.0006		manual entry
16	008	1.4420	64.623±0.361	-	-	-0.0013		manual entry
17	324	1.3986	66.885±0.290	-	-	-0.0008		manual entry
18	332	1.3207	71.410±0.151	-	-	-0.0029		manual entry
19	325	1.3157	71.722±0.173	-	-	0.0005		manual entry
20	413	1.3123	71.938±0.146	-	-	-0.0027		manual entry
21	424	1.1769	81.827±0.323	-	-	-0.0009		manual entry
22	336	1.1103	87.923±0.443	-	-	-0.0002		manual entry

ตารางการหาค่าคงที่ แลตทิซของ CIS 5/3

lambda0 = 1.5415±0.0000 Å   A:\XRD\FIR240.XRD

#	hkl	d (Å)	2*theta (°)	Area	fwhm	diff	type	comment
tetragonal	a=5.7660±0.0026	c=11.5395±0.0000	c/a=2.0013±0.0000	v=383.654				
0	101	5.1598	17.182±0.116	-	-	0.0019		manual entry
1	110	4.0773	21.793±0.128	-	-	0.0001		manual entry
2	112	3.3299	26.767±0.140	-	-	0.0002		manual entry
3	103	3.2002	27.874±0.144	-	-	0.0004		manual entry
4	202	2.5784	34.787±0.171	-	-	-0.0006		manual entry
5	211	2.5152	35.690±0.185	-	-	-0.0013		manual entry
6	114	2.3551	38.207±0.231	-	-	0.0002		manual entry
7	105	2.1421	42.179±0.199	-	-	-0.0006		manual entry
8	204	2.0394	44.413±0.148	-	-	0.0001		manual entry
9	220	2.0350	44.513±0.138	-	-	-0.0036		manual entry
10	301	1.8945	48.014±0.249	-	-	-0.0014		manual entry
11	116	1.7381	52.649±0.264	-	-	-0.0013		manual entry
12	314	1.5407	60.038±0.272	-	-	-0.0007		manual entry
13	008	1.4432	64.563±0.194	-	-	0.0008		manual entry
14	400	1.4403	64.707±0.173	-	-	-0.0012		manual entry
15	316	1.3228	71.281±0.358	-	-	-0.0005		manual entry

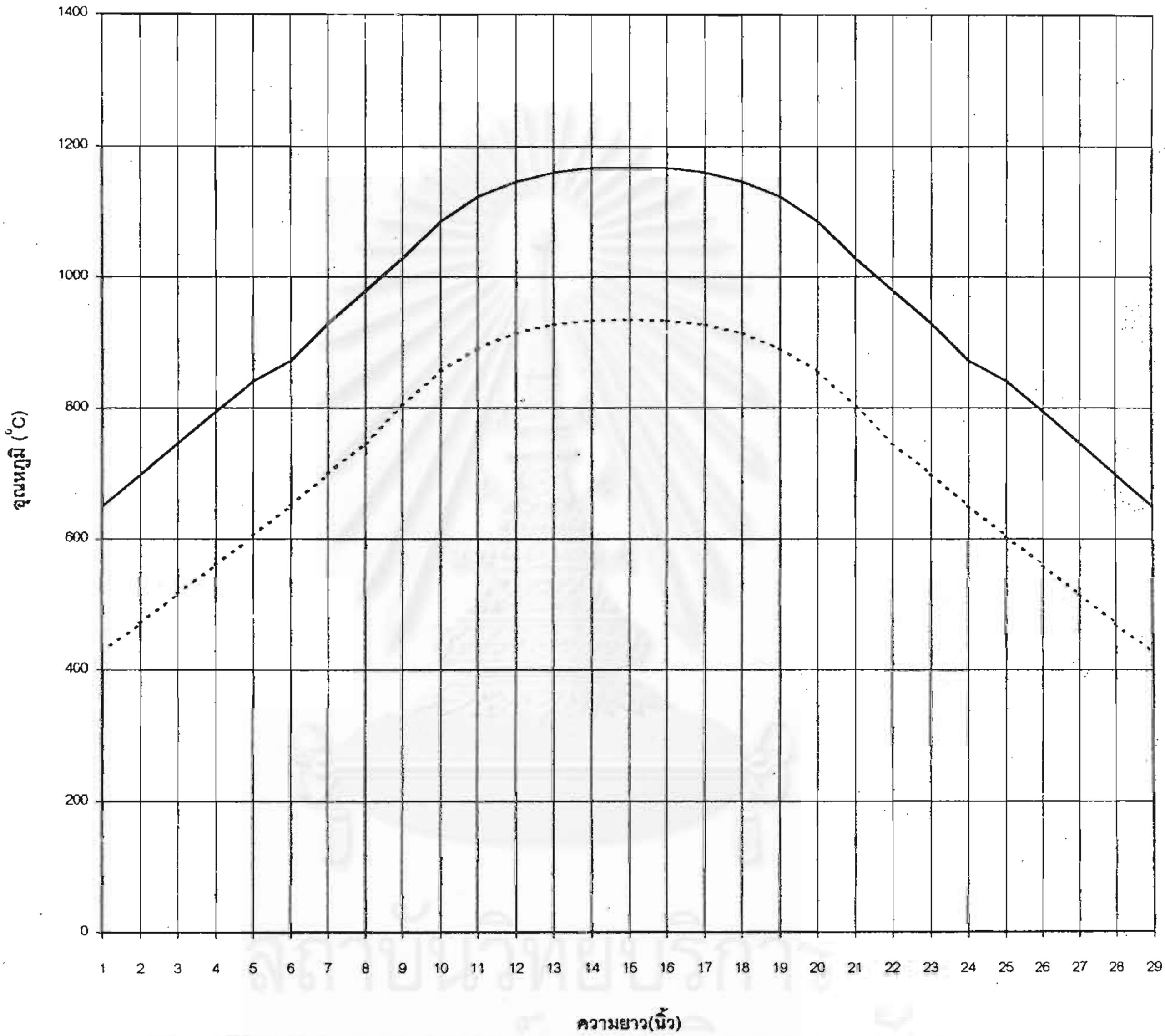
ตารางการหาค่าคงที่ แลตทิซของ CIS 5/5

lambda0 = 1.5416±0.0000 Å   A:\XRD\FIR241.XRD

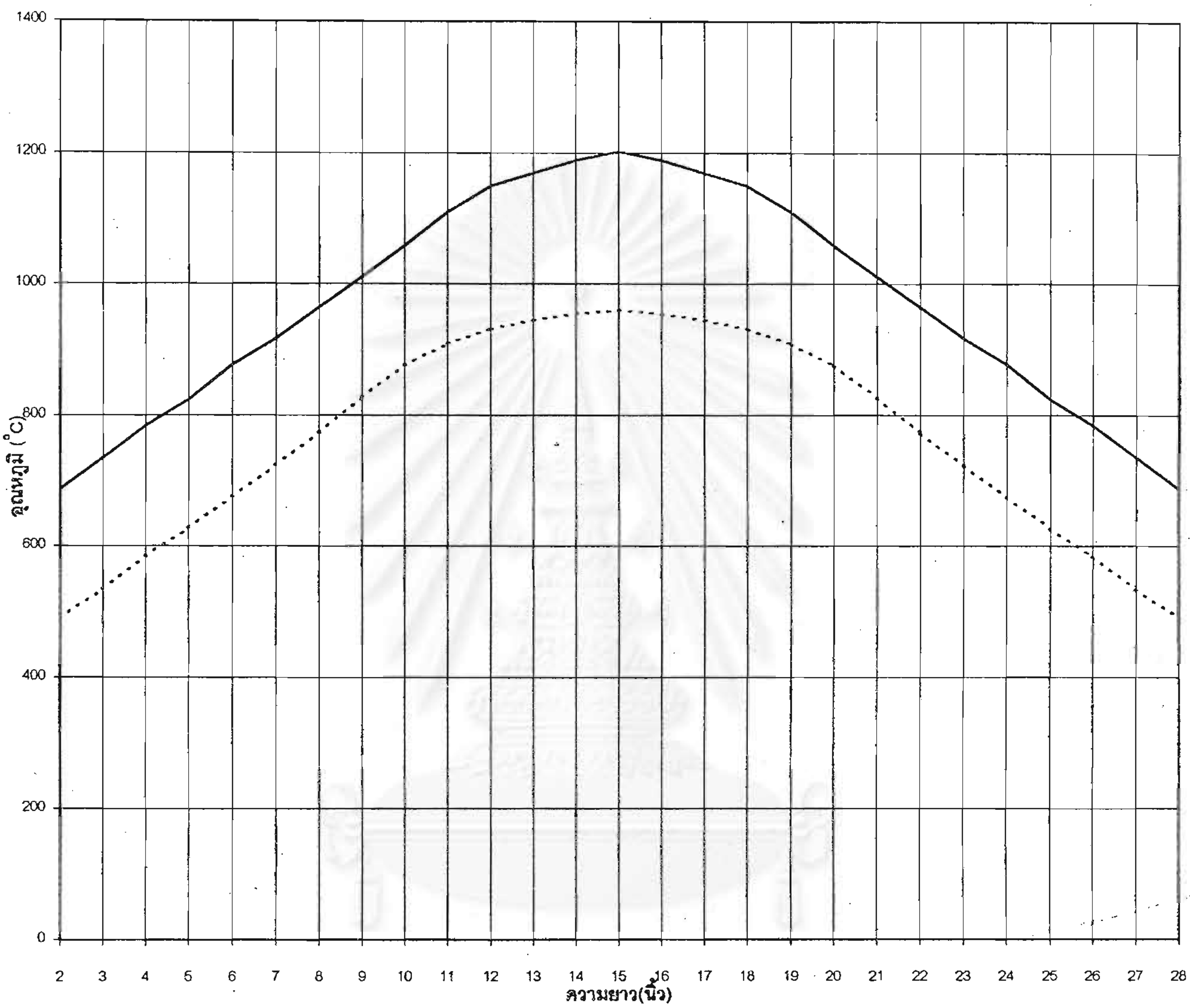
#	hkl	d (Å)	2*theta (°)	Area	fwhm	diff	type	comment
hexagonal	a=12.1863±0.0907	c=46.1697±0.0000	c/a=3.7887±0.0000	v=5937.904				
0	006	7.6995	11.491±0.093	-	-	0.0046		manual entry
1	007	6.7334	13.146±0.129	-	-	0.1377		manual entry
2	008	5.7727	15.346±0.122	-	-	0.0015		manual entry
3	009	5.1302	17.282±0.134	-	-	0.0002		manual entry
4	118	4.1939	21.181±0.144	-	-	0.0038		manual entry
5	0012	3.8456	23.124±0.136	-	-	-0.0019		manual entry
6	216	3.5494	25.084±0.131	-	-	0.0081		manual entry
7	0014	3.2950	27.056±0.138	-	-	-0.0028		manual entry
8	1112	3.2621	27.335±0.660	-	-	0.0089		manual entry
9	0015	3.0758	29.025±0.134	-	-	-0.0022		manual entry
10	0016	2.8828	31.016±0.155	-	-	-0.0028		manual entry
11	0018	2.5616	35.023±0.162	-	-	-0.0034		manual entry
12	0021	2.1959	41.098±0.215	-	-	-0.0027		manual entry
13	4012	2.1737	41.536±0.142	-	-	-0.0022		manual entry
14	3115	2.1189	42.664±0.322	-	-	-0.0022		manual entry
15	0022	2.0956	43.160±0.241	-	-	-0.0030		manual entry
16	330	2.0256	44.731±0.291	-	-	-0.0055		manual entry
17	4112	1.9706	46.050±0.181	-	-	-0.0054		manual entry
18	428	1.8819	48.355±0.264	-	-	-0.0031		manual entry
19	3312	1.7918	50.957±0.207	-	-	-0.0044		manual entry
20	0026	1.7715	51.584±0.204	-	-	-0.0043		manual entry
21	3218	1.7590	51.977±0.206	-	-	-0.0017		manual entry
22	0028	1.6464	55.829±0.431	-	-	-0.0025		manual entry
23	0031	1.4872	62.434±0.215	-	-	-0.0022		manual entry
24	0032	1.4406	64.691±0.165	-	-	-0.0022		manual entry
25	0034	1.3558	69.289±0.195	-	-	-0.0021		manual entry
26	0038	1.2132	78.887±0.192	-	-	-0.0018		manual entry
27	732	1.1823	81.372±0.524	-	-	-0.0035		manual entry

ภาคผนวก ข.

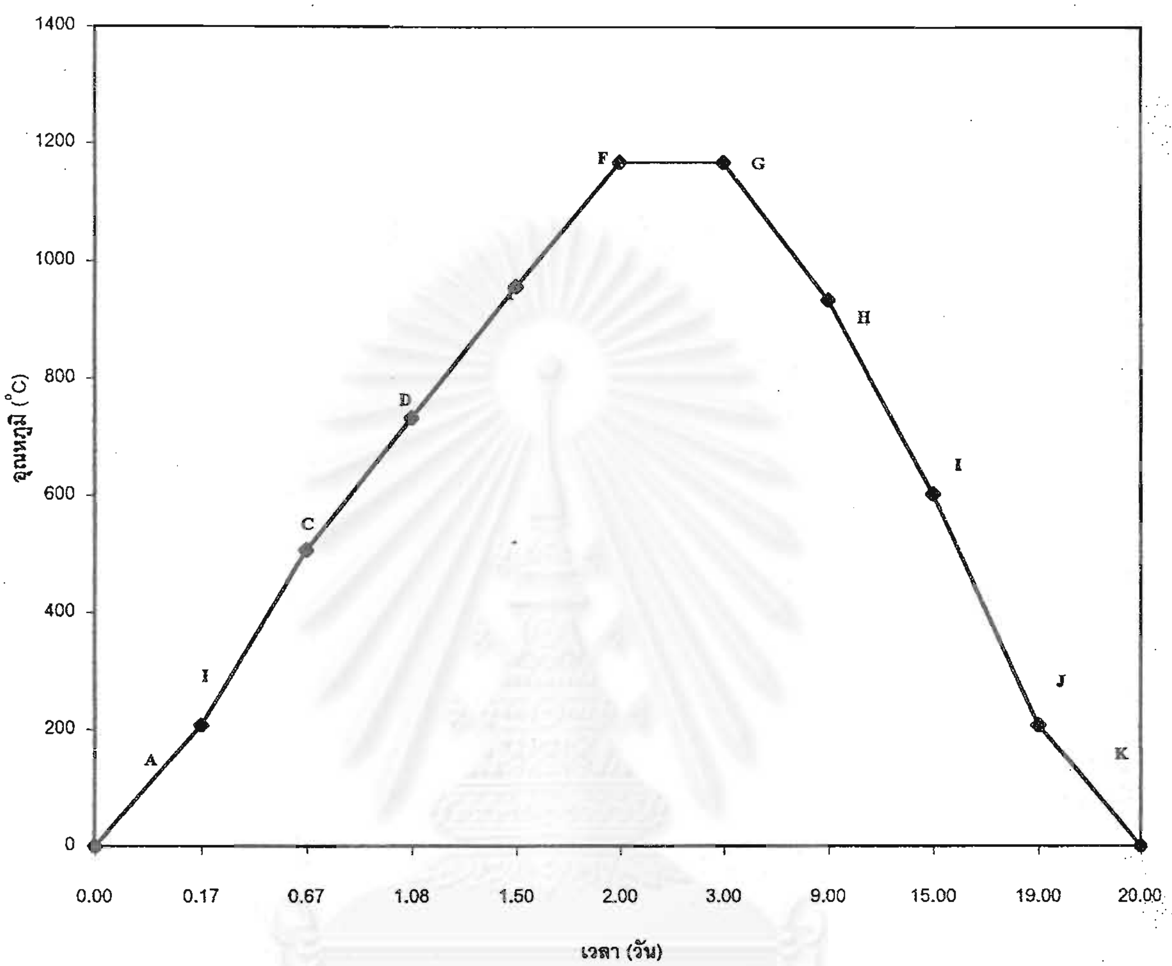
กราฟแสดงโปรไฟล์ของอุณหภูมิภายในเตา และกราฟแสดงการโปรแกรมอุณหภูมิเตาหลอม สำหรับการปลูกผลึก



กราฟแสดงโปรไฟล์ของอุณหภูมิภายในเตาในการปลูกผลึก หลอดที่ 3,4 ตั้งให้อุณหภูมิกลางเตา เป็น 1168°Cเป็นเส้นทึบ และ 934°C เป็นเส้นประ

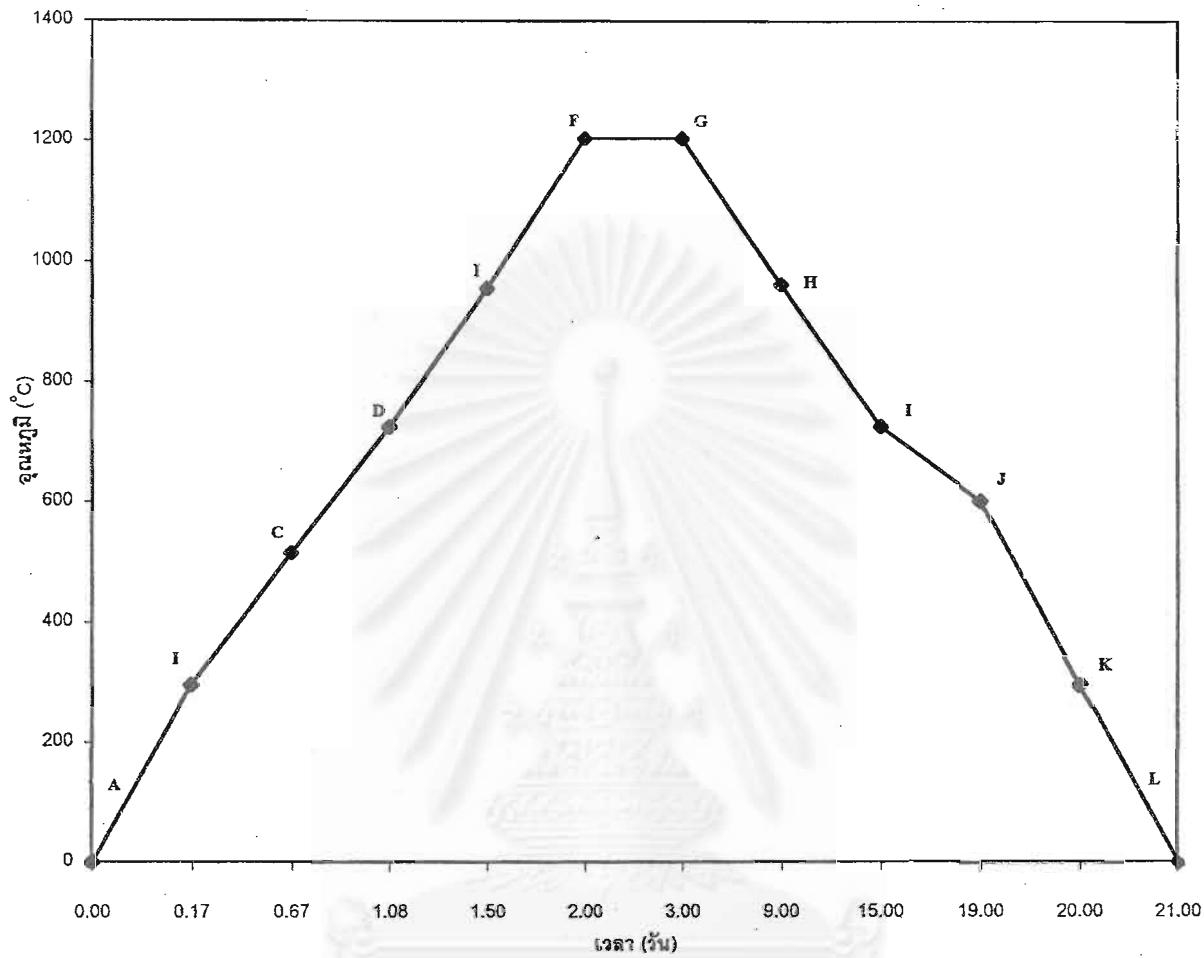


กราฟแสดงโปรไฟล์ของอุณหภูมิภายในเตา ในการปลูกผลึก หลอดที่ 5,6 ตั้งให้อุณหภูมิกลางเตา เป็น 1203°C เป็นเส้นทึบ และ 960°C เป็นเส้นประ



กราฟแสดงการโปรแกรมอุณหภูมิเตาหลอมสำหรับการปลูกผลึก
CIS 3,4

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

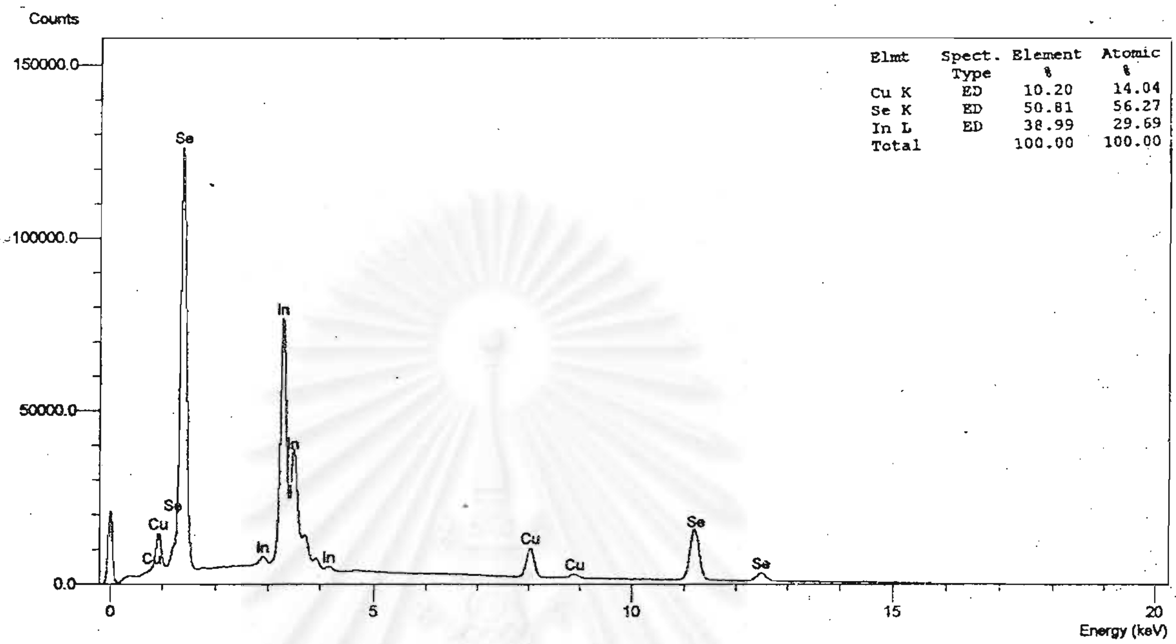


กราฟแสดงการโปรแกรมอุณหภูมิเตาหลอมสำหรับการปลูกผลึก CIS 5,6

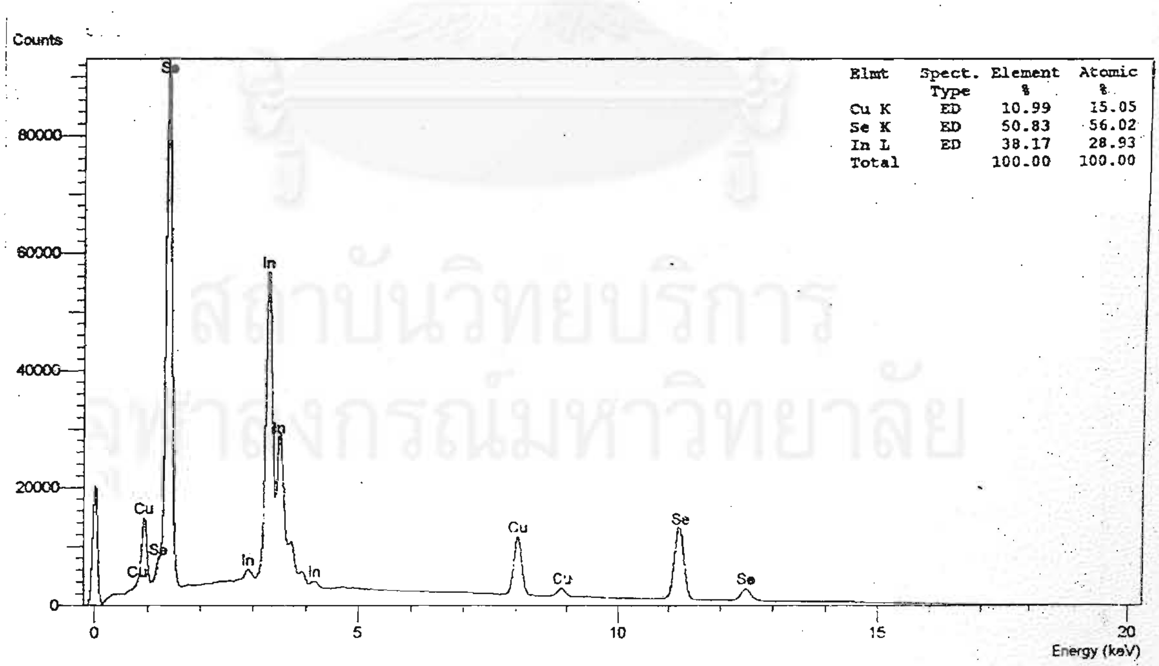
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ค.

รูปกราฟสเปกตรัมจากการวิเคราะห์ด้วย EDS ของผลึก CIS

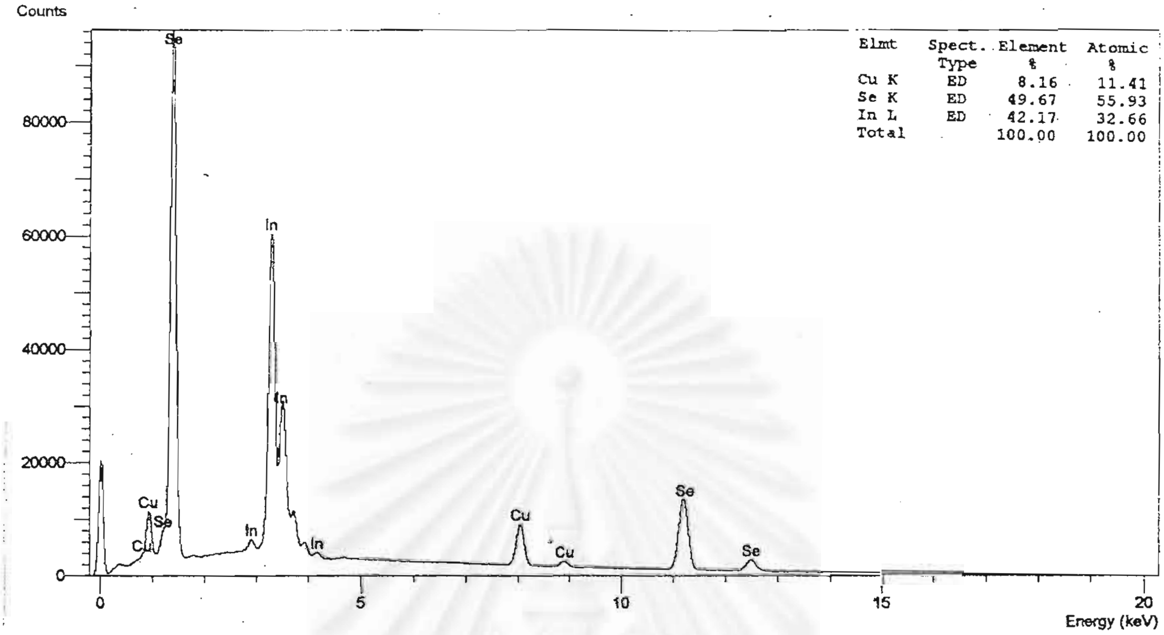


กราฟสเปกตรัมจากการวิเคราะห์ EDS ของผลึก CIS 2/3



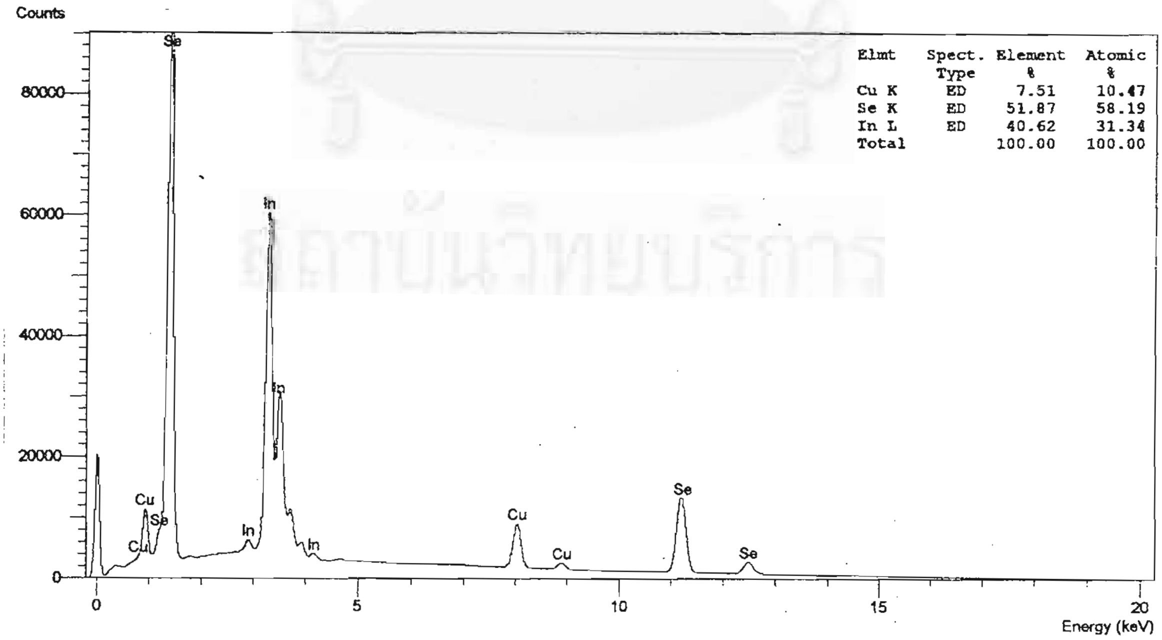
กราฟสเปกตรัมจากการวิเคราะห์ EDS ของผลึก CIS 2/7

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



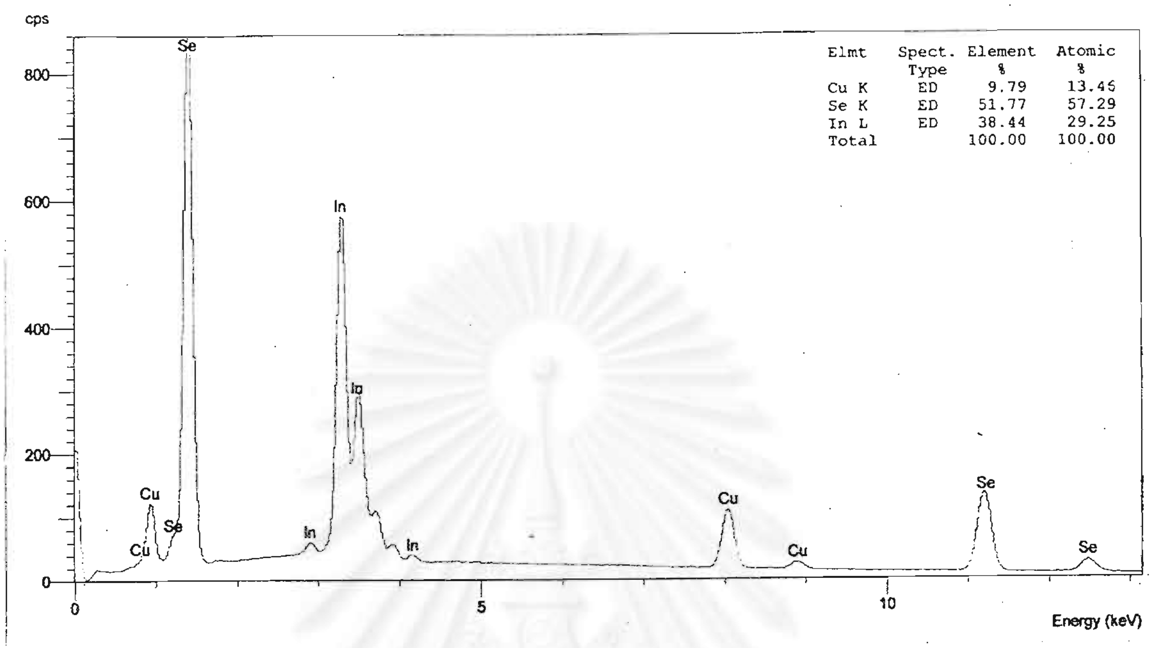
Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Cu K	ED	8.16	11.41
Se K	ED	49.67	55.93
In L	ED	42.17	32.66
Total		100.00	100.00

กราฟสเปกตรัมจากการวิเคราะห์ EDS ของผลึก CIS 2/6

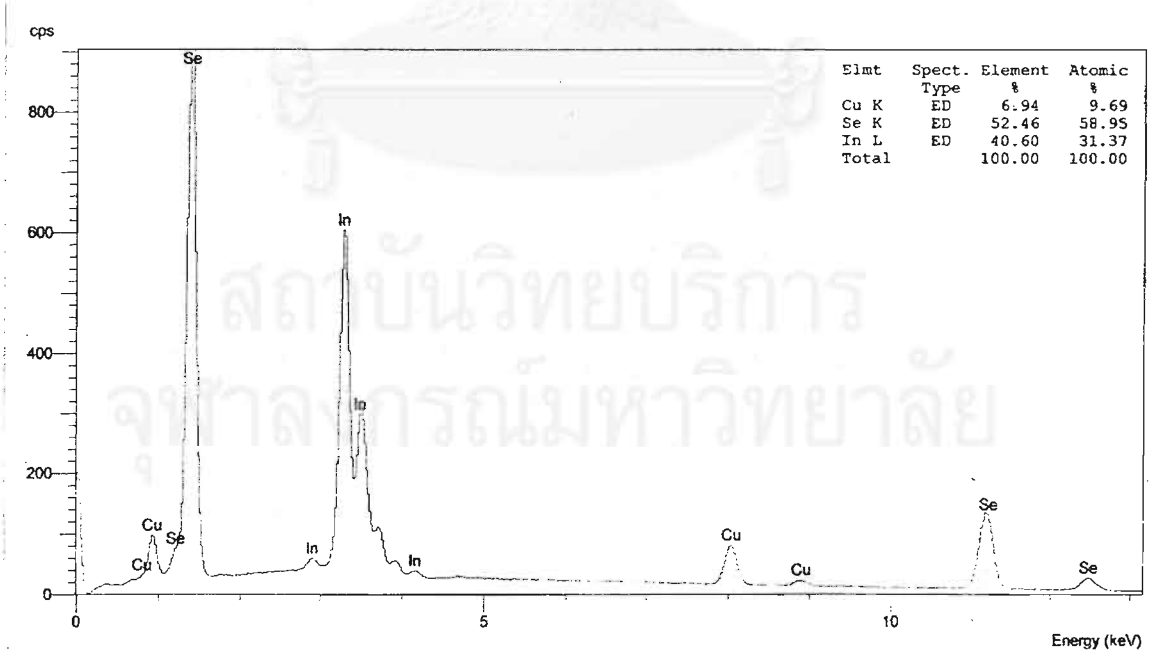


Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Cu K	ED	7.51	10.47
Se K	ED	51.87	58.19
In L	ED	40.62	31.34
Total		100.00	100.00

กราฟสเปกตรัมจากการวิเคราะห์ EDS ของผลึก CIS 2/9

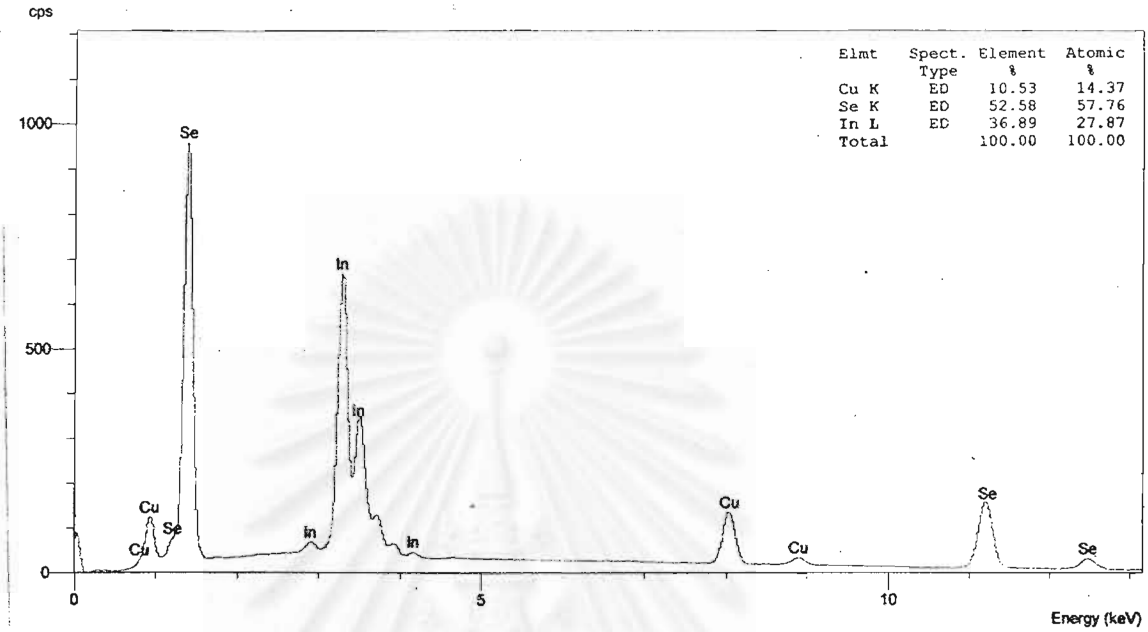


กราฟสเปกตรัมจากการวิเคราะห์ EDS ของผลึก CIS 4/2

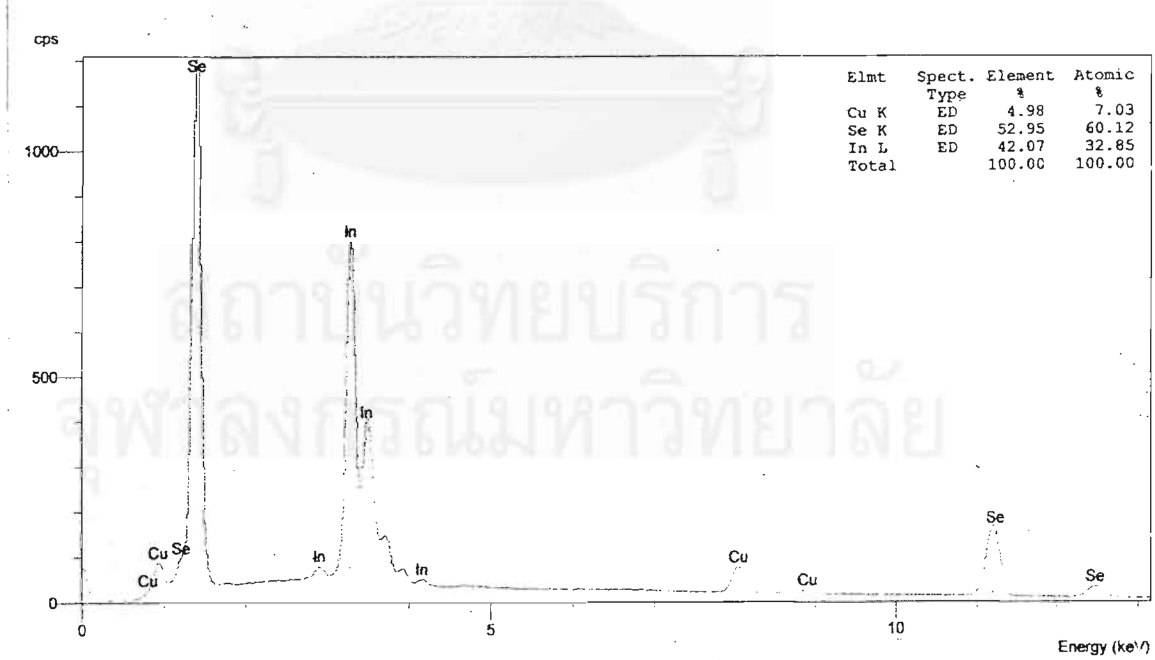


กราฟสเปกตรัมจากการวิเคราะห์ EDS ของผลึก CIS 4/5

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

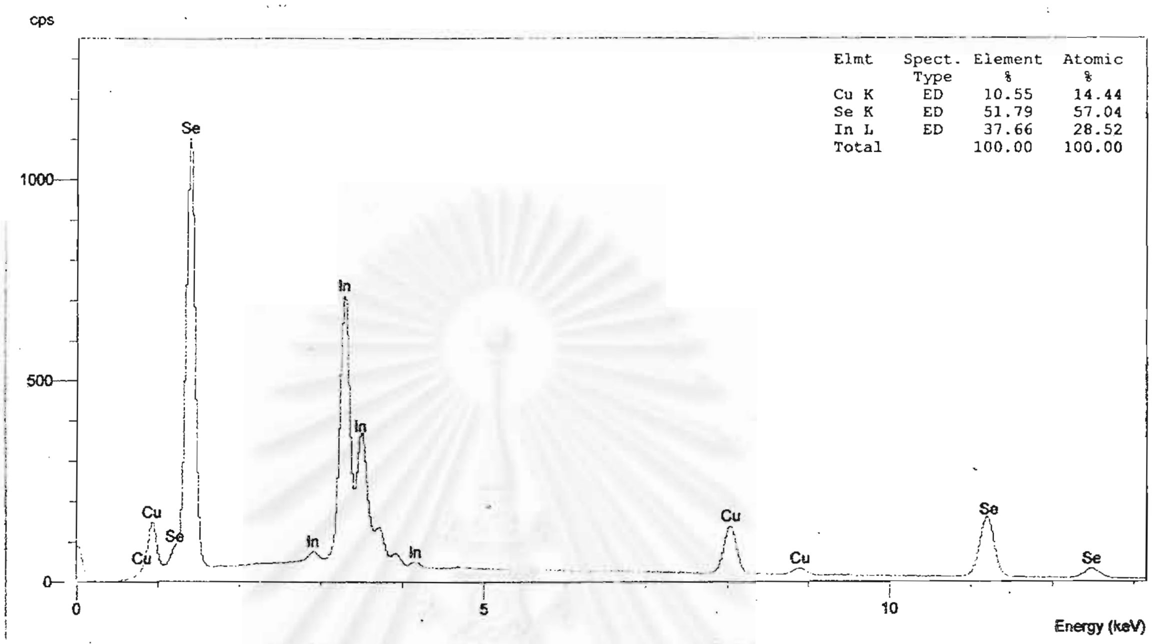


กราฟสเปกตรัมจากการวิเคราะห์ EDS ของผลึก CIS 5/3



กราฟสเปกตรัมจากการวิเคราะห์ EDS ของผลึก CIS 5/7

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



กราฟสเปกตรัมจากการวิเคราะห์ EDS ของผลึก CIS 6/2

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ง.

ตารางแสดงข้อมูลที่ได้จากการทดลองและคำนวณของ CIS 3/6

$2\theta_{obs}$ (°)	d_{obs} (A°)	h	k	l	$2\theta_{calc}$ (°)	d_{calc}(A°)	$(I/I_0)_{obs}$	$\Delta 2\theta$ (°)
15.371	5.7634	0	0	2	15.366	5.7653	0.9680	-0.0054
17.215	5.1501	1	0	1	17.223	5.1475	3.2899	0.0080
21.814	4.0735	1	1	0	21.821	4.0721	2.6059	0.0069
26.801	3.3258	1	1	2	26.818	3.3237	100.0000	0.0167
27.913	3.1958	1	0	3	27.912	3.1958	2.3695	-0.0011
34.815	2.5764	2	0	2	34.851	2.5737	2.6372	0.0363
35.718	2.5133	2	1	1	35.753	2.5109	4.9522	0.0350
38.230	2.5357	1	1	4	38.260	2.3519	2.2443	0.0299
42.217	2.1402	2	1	3	42.264	2.1379	3.0916	0.0471
44.437	2.0383	2	0	4	44.488	2.0361	18.8743	0.0506
44.538	2.0339	2	2	0	44.539	2.0338	47.2666	0.0015
47.455	1.9155	3	0	0	47.401	1.9175	6.0920	-0.0540
52.670	1.7375	3	1	2	52.756	1.7348	37.6937	0.0858
63.013	1.4749	3	0	5	63.034	1.4744	1.2459	0.0215
64.679	1.4409	4	0	0	64.815	1.4381	7.1726	0.1365
69.155	1.3581	3	0	6	69.197	1.3574	1.3754	0.0421
71.241	1.3234	3	1	6	71.382	1.3211	3.4021	0.1414
71.420	1.3205	3	3	2	71.459	1.3199	5.9514	0.0391
71.777	1.3148	3	2	5	71.951	1.3121	5.7152	0.1735
81.916	1.1758	4	2	4	82.014	1.1747	11.5356	0.0977
87.990	1.1097	3	3	6	88.165	1.1079	7.0163	0.1752

ตารางแสดงข้อมูลที่ได้จากการทดลองและคำนวณของ CIS 5/1

$2\theta_{obs}$ (°)	d_{obs} (A°)	h	k	l	$2\theta_{calc}$ (°)	d_{calc}(A°)	$(I/I_0)_{obs}$	$\Delta 2\theta$ (°)
15.343	5.7737	0	0	2	15.344	5.7733	0.7987	0.001
17.175	5.1618	1	0	1	17.178	5.1608	3.9382	0.003
21.777	4.0803	1	1	0	21.782	4.0794	3.0370	0.005
26.744	3.3327	1	1	2	26.753	3.3316	100.0000	0.009
27.875	3.2001	1	0	3	27.859	3.2017	3.6344	-0.016
34.771	2.5796	2	0	2	34.758	2.5804	3.4186	-0.013
35.665	2.5169	2	1	1	35.649	2.5179	5.0862	-0.016
38.210	2.3550	1	1	4	38.185	2.3564	2.2110	-0.025
42.163	2.1428	1	0	5	42.139	2.1439	3.2577	-0.024
44.404	2.0398	2	0	4	44.387	2.0404	70.2423	-0.017
47.277	1.9223	2	1	4	47.240	1.9237	1.0978	-0.037
47.945	1.8971	3	0	1	47.948	1.8969	2.1251	0.003
52.570	1.7405	1	1	6	52.570	1.7405	31.2365	0.000
52.718	1.7360	3	1	2	52.600	1.7396	13.2605	-0.118
59.958	1.5425	3	1	4	59.971	1.5422	0.7598	0.013
62.907	1.4771	3	0	5	62.875	1.4778	1.4476	-0.032
64.623	1.4420	0	0	8	64.554	1.4433	6.9179	-0.069
66.885	1.3986	3	2	4	66.837	1.3995	1.0574	-0.048
71.410	1.3207	3	3	2	71.229	1.3236	4.2271	-0.181
71.722	1.3157	3	2	5	71.751	1.3152	1.6081	0.029
71.938	1.3123	4	1	3	71.764	1.3150	0.9196	-0.174
81.827	1.1769	4	2	4	81.752	1.1778	7.8349	-0.075
87.923	1.1103	3	3	6	87.901	1.1105	7.6743	-0.022

ตารางแสดงข้อมูลที่ได้จากการทดลองและคำนวณของ CIS 5/3

$2\theta_{obs}$ (°)	d_{obs} (A^o)	h	k	l	$2\theta_{calc}$ (°)	d_{calc}(A^o)	$(I/I_0)_{obs}$	$\Delta 2\theta$ (°)
17.182	5.1598	1	0	1	17.188	5.1579	4.4633	0.006
21.793	4.0773	1	1	0	21.794	4.0772	2.6791	0.001
26.767	3.3299	1	1	2	26.768	3.3297	100.0000	0.001
27.874	3.2002	1	0	3	27.876	3.1998	4.1799	0.002
34.787	2.5784	2	0	2	34.778	2.5790	3.6889	-0.009
35.690	2.5152	2	1	1	35.669	2.5166	5.9719	-0.021
38.207	2.3551	1	1	4	38.208	2.3550	2.3635	0.001
42.179	2.1421	1	0	5	42.166	2.1426	3.4122	-0.013
44.413	2.0394	2	0	4	44.414	2.0393	49.9939	0.001
44.513	2.0350	2	2	0	44.430	2.0386	15.8950	-0.083
48.014	1.8945	3	0	1	47.975	1.8959	2.0044	-0.039
52.649	1.7381	1	1	6	52.604	1.7394	37.5072	-0.045
60.038	1.5407	3	1	4	60.008	1.5413	1.1152	-0.030
64.563	1.4432	0	0	8	64.598	1.4424	3.4411	0.035
64.707	1.4403	4	0	0	64.645	1.4415	3.2752	-0.062
71.281	1.3228	3	1	6	71.251	1.3232	12.8853	-0.030

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางแสดงข้อมูลที่ได้จากการทดลองและคำนวณของ CIS 5/5

$2\theta_{obs}$ (°)	d_{obs} (A°)	h	k	l	$2\theta_{calc}$ (°)	d_{calc}(A°)	$(I/I_0)_{obs}$	$\Delta 2\theta$ (°)
11.491	7.6995	0	0	6	11.497	0.2949	3.4264	0.006
13.416	6.7334	0	0	7	13.421	0.2730	3.9900	0.005
15.346	5.7727	0	0	8	15.350	0.2552	14.9256	0.004
17.282	5.1302	0	0	9	17.282	0.2405	7.1666	0.000
21.181	4.1939	1	1	8	21.200	0.2172	8.1497	0.019
23.124	3.8456	0	0	12	23.112	0.2080	100.0000	-0.012
25.084	3.5494	2	1	6	25.141	0.1994	3.5178	0.057
27.056	3.2950	0	0	14	27.032	0.1923	25.8305	-0.024
27.335	3.2621	1	1	12	27.410	0.1910	11.5420	0.075
29.025	3.0758	0	0	15	29.003	0.1857	1.6243	-0.022
31.016	2.8828	0	0	16	30.984	0.1797	20.9749	-0.032
35.023	2.5616	0	0	18	34.974	0.1691	1.7214	-0.049
41.098	2.1959	0	0	21	41.044	0.1561	0.6307	-0.054
41.536	2.1737	4	0	12	41.491	0.1552	0.2826	-0.045
42.664	2.1189	3	1	15	42.615	0.1532	5.4055	-0.049
43.160	2.0956	0	0	22	43.094	0.1523	2.0895	-0.066
44.731	2.0256	3	3	0	44.603	0.1497	2.4254	-0.128
46.050	1.9706	4	1	12	45.915	0.1476	1.4453	-0.135
48.355	1.8819	4	2	8	48.268	0.1439	1.6137	-0.087
50.957	1.7918	3	3	12	50.823	0.1403	0.6494	-0.134
51.584	1.7715	0	0	26	51.448	0.1394	1.2282	-0.136
51.977	1.7590	3	2	18	51.922	0.1388	1.0868	-0.055
55.829	1.6464	0	0	28	55.735	0.1339	1.2317	-0.094
62.434	1.4872	0	0	31	62.331	0.1267	0.6678	-0.103
64.691	1.4406	0	0	32	64.580	0.1244	0.8484	-0.111
69.289	1.3558	0	0	34	69.165	0.1202	1.4895	-0.124
78.887	1.2132	0	0	38	78.746	0.1127	0.5161	-0.141
81.372	1.1823	7	3	2	81.080	0.1111	1.8898	-0.292

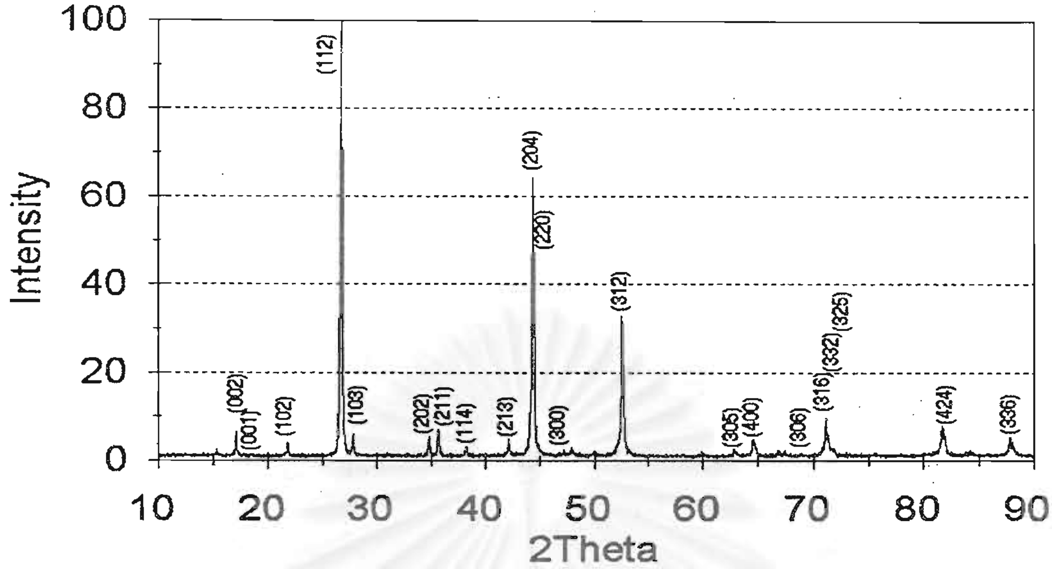
ตารางแสดงข้อมูลที่ได้จากการทดลองและคำนวณของ CIS 6/1

$2\theta_{obs}$ (°)	d_{obs} (A°)	h	k	l	$2\theta_{calc}$ (°)	d_{calc}(A°)	$(I/I_0)_{obs}$	$\Delta 2\theta$ (°)
15.318	5.7832	0	0	2	15.326	5.7802	0.7646	0.008
17.160	5.1665	1	0	1	17.179	5.1605	3.6655	0.019
21.750	4.0854	1	1	0	21.765	4.0825	1.3614	0.015
21.790	4.0779	1	1	0	21.790	4.0779	1.0873	0.000
26.749	3.3322	1	1	2	26.748	3.3321	100.0000	-0.001
27.861	3.2016	1	0	3	27.839	3.2040	2.0139	-0.022
34.768	2.5798	1	0	4	34.711	2.5838	2.7003	-0.057
35.658	2.5174	2	1	1	35.660	2.5172	4.7009	0.002
38.204	2.3553	1	1	4	38.158	2.3580	1.6462	-0.046
42.168	2.1426	2	1	3	42.152	2.1433	2.6573	-0.016
44.367	2.0414	2	0	4	44.368	2.0413	34.8455	0.001
44.401	2.0399	2	2	0	44.422	2.0389	28.7466	0.021
47.265	1.9228	2	1	4	47.224	1.9243	1.1061	-0.041
47.958	1.8966	3	0	1	47.964	1.8963	1.7360	0.006
52.605	2.7394	3	1	2	52.613	1.7392	35.5269	0.008
60.013	1.5412	3	1	4	59.966	1.5423	0.7279	-0.047
62.916	1.4769	3	0	5	62.856	1.4782	1.0984	-0.060
64.532	1.4438	0	0	8	64.467	1.4451	4.4622	-0.065
64.699	1.4405	4	0	0	64.633	1.4418	3.2224	-0.066
66.867	1.3989	3	2	4	66.837	1.3995	0.7724	-0.030
67.422	1.3888	4	1	1	67.430	1.3886	0.4435	0.008
71.400	1.3209	3	3	2	71.252	1.3232	1.3667	-0.148
71.680	1.3164	3	2	5	71.740	1.3154	2.7389	0.060
81.769	1.1776	4	2	4	81.762	1.1776	12.0509	-0.007
84.343	1.1481	4	3	1	84.375	1.1477	1.7741	0.032
87.890	1.1107	3	3	6	87.884	1.1107	5.4281	-0.006

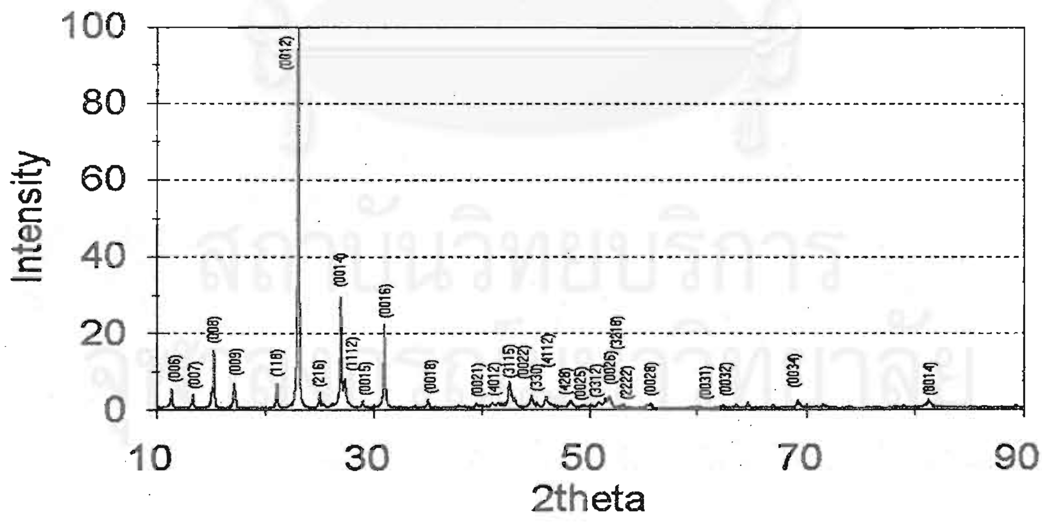
ตารางแสดงข้อมูลที่ได้จากการทดลองและคำนวณของ CIS 6/2

$2\theta_{obs}$ (°)	D_{obs} (A^o)	h	k	l	$2\theta_{calc}$ (°)	d_{calc}(A^o)	$(I/I_0)_{obs}$	$\Delta 2\theta$ (°)
15.310	5.7863	0	0	2	15.315	0.2555	1.0555	0.005
17.162	5.1659	1	0	1	17.166	0.2414	3.2458	0.004
21.770	4.0816	1	1	0	21.773	0.2143	1.8236	0.003
26.746	3.3325	1	1	2	26.728	0.1934	100.0000	-0.018
27.856	3.2022	1	0	3	27.819	0.1896	2.5858	-0.037
34.769	2.5797	2	0	2	34.734	0.1697	2.8297	-0.035
35.669	2.5167	2	1	1	35.632	0.1675	4.7269	-0.037
38.187	2.3563	1	1	4	38.130	0.1619	1.7328	-0.057
42.142	2.1439	1	0	5	42.066	0.1542	1.5943	-0.076
44.417	2.0392	2	0	4	44.334	0.1502	64.0646	-0.083
47.985	1.8956	3	0	1	47.925	0.1444	0.2798	-0.060
52.618	1.7391	1	1	6	52.479	0.1380	34.2836	-0.139
63.015	1.4749	3	2	3	62.845	0.1261	1.4530	-0.170
64.619	1.4421	4	0	0	64.577	0.1244	6.5088	-0.042
71.280	1.3228	3	1	6	71.113	0.1186	12.2639	-0.167
81.779	1.1775	4	2	4	81.688	0.1106	9.8135	-0.091
87.993	1.1096	3	3	6	87.803	0.1067	5.1145	-0.190

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

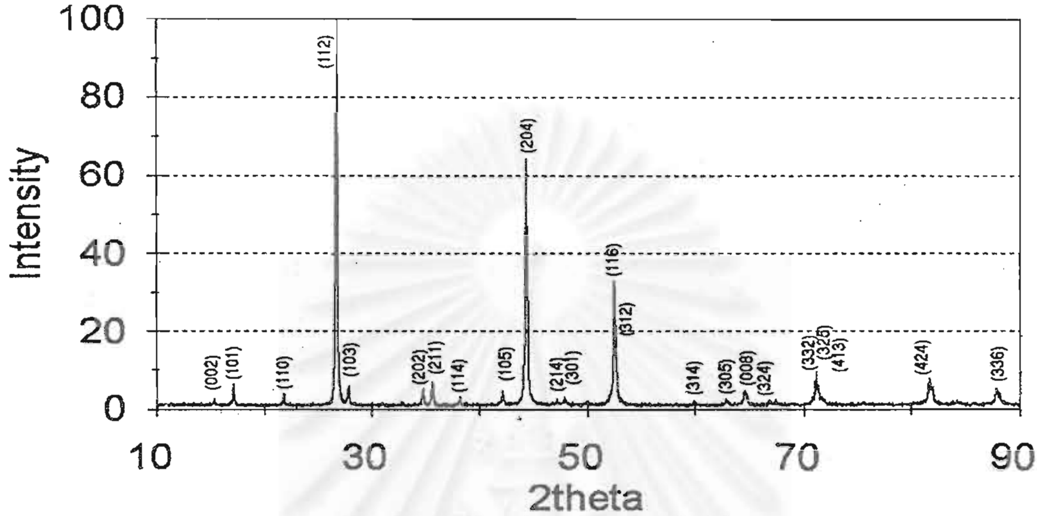


แพทเทิร์นการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ CIS 3/6

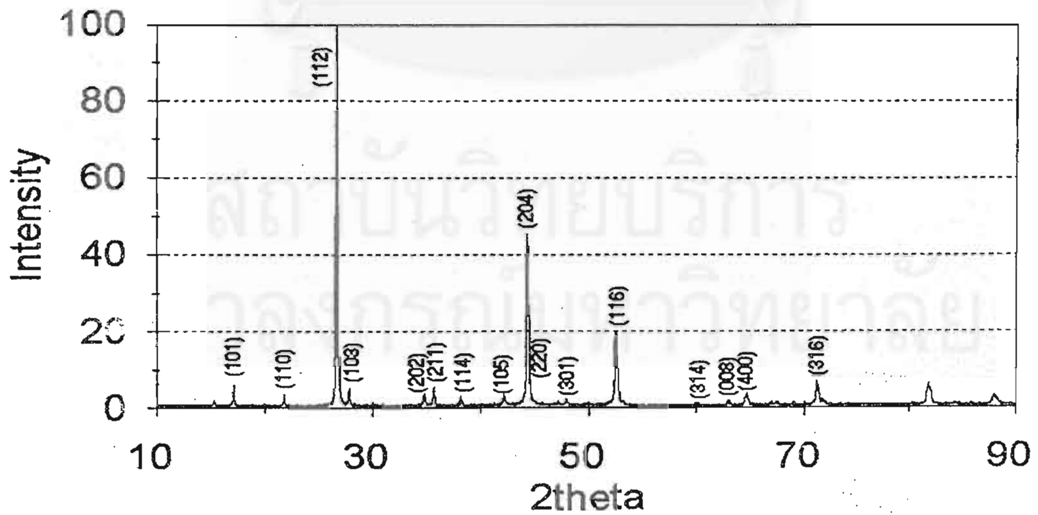


แพทเทิร์นการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ CIS 4/5

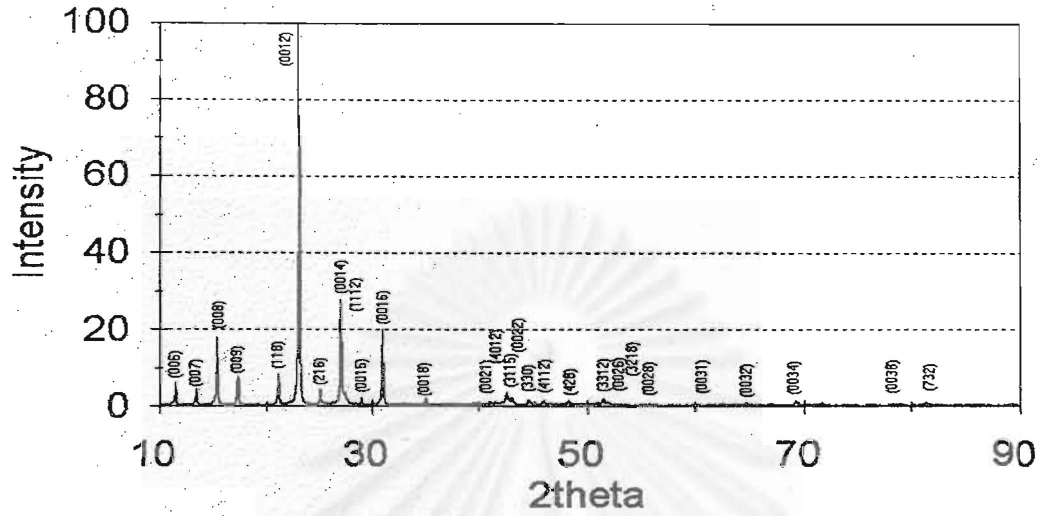
ภาคผนวก จ.
แพทเทิร์นการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ CIS



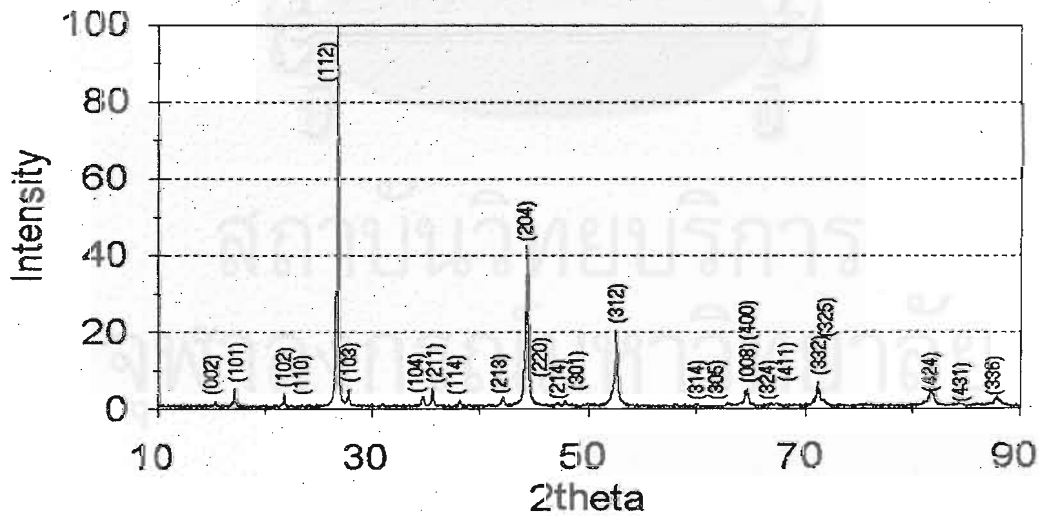
แพทเทิร์นการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ CIS 5/1



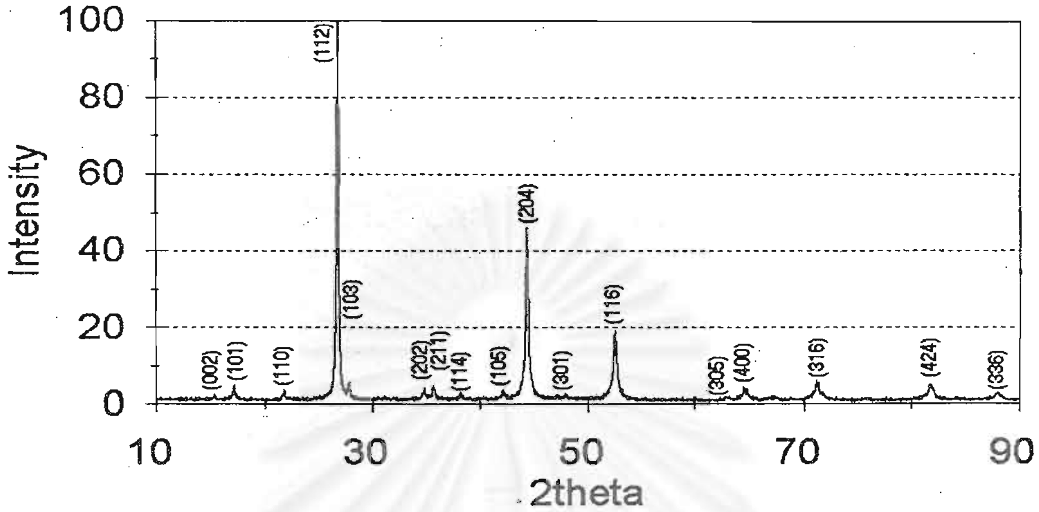
แพทเทิร์นการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ CIS 5/3



แพทเทิร์นการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ CIS 5/5



แพทเทิร์นการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ CIS 6/1



แพทเทิร์นการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ CIS 6/2

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้เขียน

นายราม ติวารี เกิดเมื่อวันที่ 20 ธันวาคม พ.ศ. 2506 สำเร็จการศึกษาปริญญาวิทยาศาสตร์บัณฑิต (ฟิสิกส์ เกียรตินิยมอันดับสอง) จากมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ วิทยาเขตประสานมิตร เมื่อปี พ.ศ. 2529 เข้ารับราชการที่สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ถึงปี พ.ศ. 2537 จึงย้ายไปเป็นนักวิชาการที่สถาบันส่งเสริมการสอนวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (สสวท.) จนถึงปัจจุบัน และเข้าศึกษาต่อระดับปริญญามหาบัณฑิต สาขาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยจุฬาลงกรณ์ เมื่อปี พ.ศ. 2540

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย