

ทฤษฎีที่ใช้ในการอธิบายการเกิดเตตระโกนอล ดิสทอร์ชัน

เนื่องจากลักษณะ โครงสร้างผลึกมีความสัมพันธ์อย่างใกล้ชิดกับระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในผลึกและสมบัติต่างๆของสาร จึงได้มีผู้พยายามศึกษาสาเหตุของการเกิดโครงสร้างผลึกแบบต่างๆ ในกรณีของสารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์ลักษณะอย่างหนึ่งที่บอกถึงความแตกต่างของซาลโคไพไรท์แต่ละชนิดคือ ลักษณะการเกิดเตตระโกนอล ดิสทอร์ชัน ในบทนี้จึงจะกล่าวถึงทฤษฎีต่างๆ ที่พยายามอธิบายการเกิดเตตระโกนอล ดิสทอร์ชัน และวิเคราะห์ความเป็นไปได้และความสัมพันธ์ของแต่ละทฤษฎี

6.1 สาเหตุของการเกิดเตตระโกนอล ดิสทอร์ชัน

ถ้าเราพิจารณาโครงสร้างที่ได้จากการศึกษาโดยใช้รังสีเอกซ์ จะเห็นว่า สาเหตุที่ทำให้โครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์และแบบซาลโคไพไรท์ต่างกันเกิดจาก ในสารที่มีโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ประกอบด้วยธาตุ 2 ชนิด ชนิดหนึ่งเป็นไอออนบวกและอีกธาตุหนึ่งเป็นไอออนลบ แต่ละตัวจะสร้างพันธะกับไอออนที่อยู่ใกล้ 4 ตัว เป็นการสร้างพันธะโควาเลนต์แบบเตตระฮีดรอล ไอออนลบแต่ละตัวจะสร้างพันธะกับไอออนบวกที่อยู่ใกล้ 4 ตัว และไอออนบวกแต่ละตัวก็จะสร้างพันธะกับไอออนลบที่อยู่ใกล้ 4 ตัวเช่นกัน พันธะเคมีที่เกิดขึ้นในสารที่มีโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์จึงมีเพียงชนิดเดียว คือ เป็นพันธะระหว่างไอออนบวกและไอออนลบเท่านั้น ความยาวพันธะจึงมีค่าเดียว และมุมระหว่างพันธะแต่ละคู่จะมีค่าเท่ากันหมดคือเป็น 109.5° ทำให้มียูนิทเซลเป็นรูปลูกบาศก์ มีไอออนลบอยู่ที่ $X=1/4$, $Y=1/4$ และ $Z=1/4$ ส่วนในสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ (ABC_2) ซึ่งมีไอออนบวก 2 ชนิด และมีไอออนลบ 1 ชนิด ทั้งไอออนบวกและไอออนลบ จะมีการสร้างพันธะกับไอออนที่อยู่ใกล้ 4 พันธะ โดยไอออนบวกทั้ง 2 ชนิดจะมีการสร้างพันธะกับไอออนลบทั้งหมดเป็นพันธะแบบเดียวกันทั้งหมดคือเป็น A-C หรือ B-C แบบใดแบบหนึ่งทั้ง 4 พันธะ ไอออนลบ 1 ตัว จะสร้างพันธะแบบ A-C 2 พันธะและแบบ B-C 2 พันธะ เนื่องจากไอออนบวกแต่ละชนิดมีขนาดของคอร์ และจำนวนประจุสุทธิในคอร์ไม่เท่ากัน ทำให้มีความสามารถในการดึงวาเลนซ์อิเล็กตรอนไปใช้ในการสร้างพันธะ (ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี) ไม่เท่ากัน ทำให้ความยาวพันธะทั้ง 2 ชนิดยาวไม่เท่ากัน อีกทั้งในขณะที่ไอออนลบสร้างพันธะกับไอออนบวกทั้ง 2 ชนิด จะทำให้ไอออนบวกทั้ง 2 ชนิด ถูกดูดให้มาอยู่ใกล้กัน ทำให้เกิดการผลักกันระหว่างไอออนบวกขึ้น แรงผลักกันระหว่างไอออน A...A, A...B, และ B...B ไม่เท่ากัน ทำให้มุมระหว่างพันธะไม่เป็น 109.5° อีกต่อไป (23) ทำให้

เกิดการบิดของโครงสร้างเกิดเป็นเตตระโกนอล ดิสทอร์ชัน และมีการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของ ไอออนลบขึ้น

ได้มีผู้พยายามหาทฤษฎีที่จะใช้ในการทำนายการเกิดเตตระโกนอล ดิสทอร์ชัน เพื่อที่จะนำผลไปใช้ในการทำนายค่าความกว้างของแถบช่องว่างพลังงานของสาร เพื่อใช้ในการสังเคราะห์สารให้มีช่องว่างแถบพลังงานที่เหมาะสมในการประยุกต์ใช้งาน โดยในระยะแรกๆ ฟิลลิปส์ (24, 25, 26) ได้อธิบายการเกิดเตตระโกนอล ดิสทอร์ชัน โดยใช้ค่าอิเล็กโตรเนกติวิตีซึ่งเขาได้ปรับปรุงให้อยู่ในรูปฟังก์ชันของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก แต่อธิบายได้ในขอบเขตที่จำกัด ต่อมาผู้อธิบายโดยใช้รัศมีวงโคจรของอิเล็กตรอนที่อยู่ในอะตอมอิสระตามแบบจำลองของ ไฮมอนส์ (21) และตามแบบที่ใช้ซูโดโทเทินเชียลของซุงเกอร์ (30) มีการนิยามค่าอิเล็กโตรเนกติวิตีของพันธะขึ้นมาอธิบาย ทำให้สามารถอธิบายได้กว้างขวางขึ้น โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

6.2 การอธิบายการเกิดเตตระโกนอล ดิสทอร์ชันโดยใช้ค่าอิเล็กโตรเนกติวิตี

ในปี ค.ศ. 1974 ฟิลลิปส์ (24) ได้เสนอว่า เตตระโกนอล ดิสทอร์ชันเกิดจากการกระจายของอิเล็กตรอนไปยังอะตอมที่เป็นองค์ประกอบของผลึกมีค่าไม่เท่ากัน เตตระโกนอล ดิสทอร์ชัน จึงควรขึ้นอยู่กับความสามารถในการดึงดูดเอาอิเล็กตรอนของอะตอมหรือค่าอิเล็กโตรเนกติวิตีของอะตอม ฟิลลิปส์หาความสัมพันธ์ออกมาได้ในรูป

$$\tau = -0.60X_A + 0.25X_B + 0.15X_C + 0.01 \quad \dots \dots \dots (6.2.1)$$

โดยสมการนี้จะใช้ได้กับสารประกอบซาลโคไพไรท์กลุ่ม II-IV-V₂ ตามสมการนี้มีประจุอิเล็กตรอนที่อะตอม A ประมาณ 3 เท่าของประจุที่อะตอม B และ C การเกิดเตตระโกนอล ดิสทอร์ชัน จึงเป็นผลของการกระจายประจุไฟฟ้าในสารที่มีโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ต่างไปจากในสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ เครื่องหมายของสัมประสิทธิ์ของ X_A แสดงให้เห็นว่า อะตอมของธาตุในหมู่ที่ 4 และ 5 ได้รับประจุเพิ่ม แต่อะตอมของธาตุในหมู่ที่ 2 มีการสูญเสียประจุ อะตอมของธาตุในหมู่ที่ 4 และ 5 จะมีการสร้างพันธะ ทำให้มุมระหว่างพันธะต่างจากมุมเตตระฮีดรอลไม่เกิน 0.3° ในขณะที่อะตอมของธาตุในหมู่ที่ 2 มุมจะต่างจากมุมแบบเตตระฮีดรอลมากกว่า 10° ดังนั้นอะตอมในหมู่ที่ 4 และ 5 จึงเป็นตัวรักษาโครงสร้าง ให้อยู่คงคล้ายคลึงกับโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์และจากผลการทดลองปรากฏว่า ในสารกลุ่มนี้ค่า $2 - \tau \gg 0$ เสมอ แสดงว่าในโครงสร้างที่เสถียรจะมีการกระจายประจุจากอะตอมของธาตุในหมู่ที่ 2 ไปยังอะตอมของธาตุในหมู่ที่ 4 และ 5 เสมอ สมการนี้ใช้ได้กับสารที่มีค่า $\tau \leq 0.05$ ถ้า τ มากกว่านี้ค่าที่คำนวณได้จะสูงกว่าค่าจริง

ในปีเดียวกันนูแลนดี (Noolandi) (25, 26) ได้ปรับปรุงแบบจำลองวาเลนซ์ พอร์ซ

ฟิลด์ (valence force field model) เพื่อให้ใช้ได้ทั้งในสารประกอบกลุ่ม I-III-V₂ และ II-IV-V₂ นูแลนดีได้เสนอว่า การเกิดเตตระโกนอล ดิสทอร์ชัน และ ชับแลททิซ ดิสเพลซเมนต์ (sublattice displacement or u displacement) เกิดจากการมี ไอออนบวก 2 ชนิด ผลจากการเกิดเตตระโกนอล ดิสทอร์ชัน จึงน่าจะเขียนให้อยู่ในรูป ผลต่างของค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของไอออนบวกได้ เมื่อเขียนกราฟระหว่างเตตระโกนอล ดิสทอร์ชัน และผลต่างของค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของไอออนบวกทั้ง 2 ชนิด ปรากฏว่าได้ ความสัมพันธ์ออกมาในรูป

$$\tau = \alpha R_A^p R_C^q (X_A - X_B)^2 \dots \dots \dots (6.2.2)$$

โดยที่ $\tau = \frac{1-c}{2a}$ เป็นค่าเตตระโกนอล ดิสทอร์ชัน

α, p, q เป็นค่าคงที่

R_A, R_C เป็นรัศมีอะตอมของธาตุ A และ C ตามลำดับ

X_A, X_B เป็นค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของอะตอมของธาตุ A และ B ตามลำดับ

นูแลนดีได้ใช้ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของฟิลลิปส์ในการหาค่าความสัมพันธ์ดังกล่าว ปรากฏว่า สารกลุ่ม II-IV-V₂ มีความสอดคล้องกับความสัมพันธ์ (6.2.2) ดี โดยจะได้ $\alpha = 0.089$, $p = 5.385$ และ $q = -1.323$ โดย R_A, R_C มีหน่วยเป็นอังสตรอม ในขณะที่สารกลุ่ม I-III-VI₂ จะให้ผลที่ไม่สอดคล้องตนัก ทั้งนี้อาจเกิดจากในสารกลุ่มนี้มีอิเล็กตรอนในชั้น หลังกาย่อย d เข้ามามีส่วนร่วมในการสร้างพันธะด้วย

นอกจากนี้ยังมีผู้พยายามอธิบายการเกิดเตตระโกนอล ดิสทอร์ชัน ในรูปพารา มิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับอะตอมโดยตรง เช่นรัศมีวงโคจรของอิเล็กตรอนในอะตอม

6.3 การอธิบายการเกิดเตตระโกนอล ดิสทอร์ชัน

โดยใช้รัศมีวงโคจรของอิเล็กตรอนในอะตอม

ในปี ค.ศ. 1978 เชลคอสกีและฟิลลิปส์ (21) ได้ใช้ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี ซึ่งนิยาม ในรูปรัศมีวงโคจรของอิเล็กตรอนตามนิยามของเซนต์ จอห์น และบล็อก มาใช้ในการหา ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเตตระโกนอล ดิสทอร์ชัน กับผลต่างของค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของ อะตอม A และ B ซึ่งนิยามไว้ว่า มีค่าเป็น $[r_p(A) - r_p(B) + 0.15(r_d(A) - r_d(B))] / [r_p(C) - 0.3r_d]$ ปรากฏว่า เมื่อใช้กับสารประกอบซาลโคไพไรท์กลุ่ม II-IV-V₂ ทำให้ได้ความสัมพันธ์ในรูปพาราโบลิกฟังก์ชัน แต่เมื่อใช้กับสารประกอบกลุ่ม I-III-VI₂ ปรากฏว่าไม่สามารถหาความสัมพันธ์ออกมาได้

ในปีเดียวกันนั้น ชอกัทและสิงห์ (Shaukat and Singh) (27) ได้กำหนดค่า อิเล็กโตรเนกาติวิตีสำหรับพันธะ (bond electronegativity, X_{cb}) ขึ้นมา โดยให้

$$X_{cb}(A,C) = Y(A,C)/(r_c(C)-2d.r_d(C)-2f.r_f(C)+\dots) \quad (6.3.1)$$

โดยที่ $Y(A,C) = R_1(A)-R_1(C) \dots\dots\dots (6.3.2)$

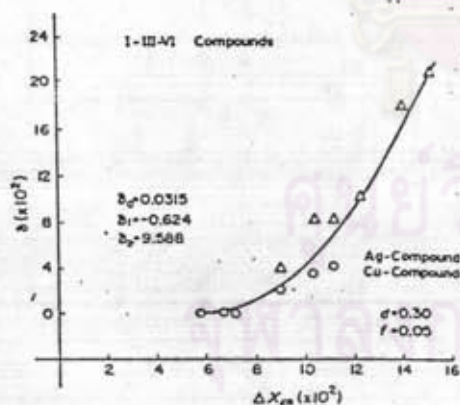
$$R_1(A) = r_c(A)+d.r_d(A)+f.r_f(A)+\dots \dots\dots (6.3.3)$$

$$r_c(A) = r_s + r_p \dots\dots\dots (6.3.4)$$

d และ f เป็นสัดส่วนของอิเล็กตรอนที่มาจากชั้นพลังงานย่อย d และ f ตามลำดับจากสมการ(6.3.1) จนถึง(6.3.4) จะเห็นว่า ค่า $R_1(A)$ ความจริงก็คือ ค่าอิเล็กโตรเนกติวิตีของอะตอม A ดังนั้น $X_{cb}(A,C)$ ซึ่งเป็นค่าอิเล็กโตรเนกติวิตีของพันธะก็คือ ผลต่างของค่าอิเล็กโตรเนกติวิตีของอะตอมคู่ที่สร้างพันธะนั้นเอง ซอกท์และสิงห์ ได้เสนอว่า การเกิดเตตระโกนอล ดิสทอร์ชัน เกิดจากความแตกต่างของค่าอิเล็กโตรเนกติวิตีของพันธะ $A-B$ และ $B-C$ และได้หาความสัมพันธ์ของเตตระโกนอล ดิสทอร์ชัน δ ($\delta=2-c$) และผลต่างของค่าอิเล็กโตรเนกติวิตีของพันธะ (ΔX_{cb}) ปรากฏว่า ได้ความสัมพันธ์ในรูปพาราโบลิกฟังก์ชัน

$$\delta = \delta_0 + \delta_1 (\Delta X_{cb}) + \delta_2 (\Delta X_{cb})^2 \dots\dots\dots (6.3.5)$$

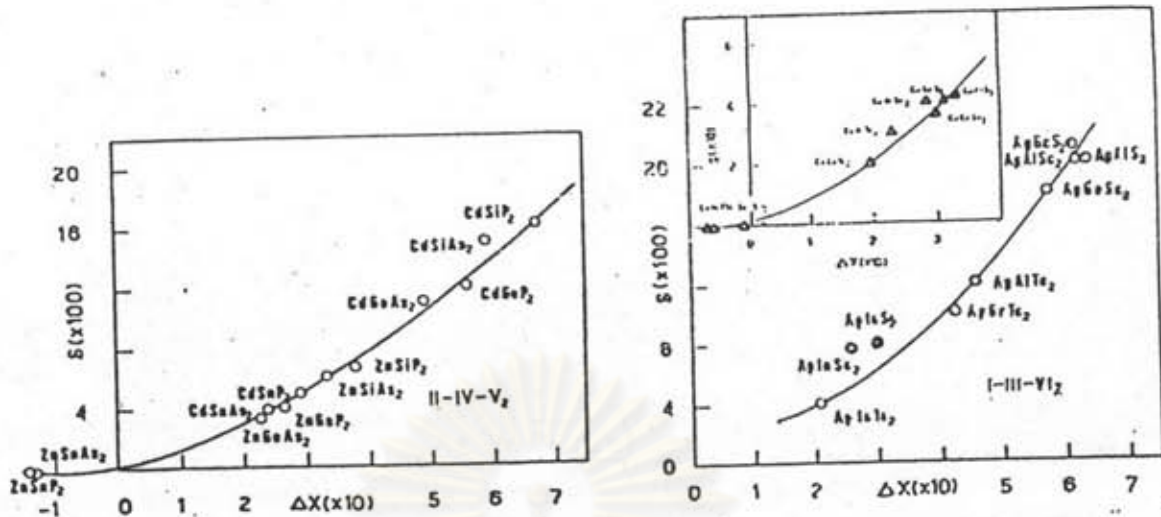
ในสารประกอบกลุ่ม I-III-VI₂ ที่เป็นสารประกอบของทองแดง (Cu) และ เงิน (Ag) จะให้ผลสอดคล้องกับทฤษฎีนี้เมื่อ $\delta_0 = 0.0315$, $\delta_1 = -0.624$, $\delta_2 = 9.588$ และ $d=0.30, f=0.05$ ดังในรูปที่ 6.1 แต่ต่อมาภายหลังได้มีการแก้ไขรัศมีวงโคจรของอิเล็กตรอนของไซมอนส-บล็อก ดังนั้นการหาความสัมพันธ์ของ $2-c/a$ กับผลต่างของค่าอิเล็กโตรเนกติวิตีของซอกท์และสิงห์จึงไม่ถูกต้อง แต่ก็ยังให้แนวความคิดในการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของค่า $2-c/a$ ซึ่งเป็นแนวทางให้ซอกท์และยัสเสนใช้ในการศึกษาต่อไป



รูปที่ 6.1 แสดงความสัมพันธ์ของเตตระโกนอล ดิสทอร์ชัน δ และ ค่าความแตกต่างของค่าอิเล็กโตรเนกติวิตีของพันธะตามทฤษฎีของซอกท์และสิงห์ (27)

ในปี ค.ศ. 1981 ซุงเกอร์ (Zunger) (28,29) ได้คำนวณรัศมีวงโคจรของอิเล็กตรอนในผลึกโดยใช้พลังงานศักย์ที่เป็นฟังก์ชันของความหนาแน่นอิเล็กตรอน (density functional pseudopotential) ในการคำนวณ และในปีต่อมาซอกท์และยัสเสน (Hussian) (30) ได้ใช้วิธีการเดียวกันกับซอกท์และสิงห์ และใช้รัศมีวงโคจรของซุงเกอร์ แสดงให้เห็นว่า เตตระโกนอล ดิสทอร์ชัน ที่ได้จากการทดลองสามารถเขียนได้ในรูปความแตกต่างของค่าอิเล็กโตรเนกติวิตีของพันธะ ซึ่งใช้ได้ทั้งในสารประกอบซาลโคไฟไรต์

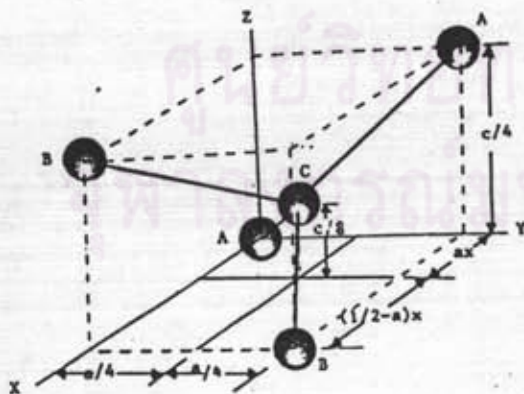
กลุ่ม I-III-VI₂ และ กลุ่ม II-IV-V₂ ดังรูปที่ 6.2



รูปที่ 6.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเดตระโกนอล ดิสทอร์ชัน (2-c/a) กับผลต่างของค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของพันธะ A-C และ B-C ในสารประกอบชาลโคไฟไรต์ของซอกท์และฮัสเสน (30)

โดยมีความสัมพันธ์ของ 2-c/a ดังสมการ (6.3.5) โดยที่ค่า δ_1, δ_2 และ δ_3 มีค่าดังนี้

| | II-IV-V ₂ | Cu-III-VI ₂ | Ag-III-VI ₂ |
|------------|----------------------|------------------------|------------------------|
| δ_1 | 0.000 | 0.015 | 0.014 |
| δ_2 | 0.107 | 0.453 | 0.025 |
| δ_3 | 0.202 | 2.437 | 0.446 |



รูปที่ 6.3 แสดงลักษณะการจัดเรียงอะตอมในส่วนหนึ่งของโครงสร้างแบบชาลโคไฟไรต์

6.4 ทฤษฎีซีทีบี (CTB Theory)

เจฟฟ์และซุงเกอร์ (Jaffe-Zunger) (33) ได้ใช้แบบจำลองกึ่งดั้งเดิม (semi-classical model) ใช้หลักการอนุรักษ์การสร้างพันธะแบบเดตระทีดรอล (Conservation of Tetrahedral Bonds (CTB)) ในการคำนวณพารามิเตอร์ของแลตทิซ (lattice



| | | | | | | |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | Be 1.06 | B 0.88 | C 0.77 | N 0.70 | O 0.66 | F 0.64 |
| | Mg 1.40 | Al 1.26 | Si 1.17 | P 1.10 | S .04 | Cl 0.99 |
| Cu 1.35 | Zn 1.31 | Ga 1.26 | Ge 1.22 | As 1.18 | Se 1.14 | Br 1.11 |
| Ag 1.53 | Cd 1.48 | In 1.44 | Sn 1.40 | Sb 1.36 | Te 1.32 | I 1.28 |
| Au 1.50 | Hg 1.48 | Tl 1.47 | Pb 1.46 | Bi 1.46 | | |

ตารางที่ 6.1 แสดงค่ารัศมีของอะตอมในขณะที่มีการสร้างพันธะโควาเลนต์แบบเตตระฮีดรอลของพอลิง (4)

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|--------------------|-------------|--|-------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------|--------------------|-------------|-------------------|--------------------|------------|------------|----|-------------|----|-------------|----|-------------|----|-------------|----|-------------|----|-------------|----|------------|------------|-----------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | He | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Li 0.68 | Be 0.30 1.06 | | | | | | | | | | | B 0.16 0.88 | C 0.77 | N 0.70 | O 1.46 0.66 | F 1.33 0.64 | Ne 1.58 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Na 0.98 | Mg 0.65 1.40 | | | | | | | | | | | Al 0.45 1.26 | Si 0.38 1.17 | P 1.10 | S 1.90 1.04 | Cl 1.81 0.99 | Ar 1.88 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>———— Standard radii for ions in inert gas (filled shell) configuration ————</p> <p>———— Radii of atoms when in tetrahedral covalent bonds ————</p> <p>———— Radii of ions in valence state indicated in superscript ————</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| K 1.33 | Ca 0.94 | Sc 0.68 | Ti 0.60 | V ⁺ *0.30 | Cr ⁺ *0.38 | Mn ⁺ *0.34 | Fe ⁺ *0.30 | Co ⁺ *0.26 | Ni ⁺ *0.22 | Cu ⁺ *0.16 | Zn ⁺ *0.13 | Ga 1.26 | Ge 1.22 | As 1.18 | Se 1.14 | Br 1.95 1.11 | Kr 2.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Rb 1.48 | Sr 1.10 | Y 0.88 | Zr 0.77 | Nb 0.67 | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd ⁺ *0.16 | Ag ⁺ *0.13 | Cd ⁺ *0.11 | In 1.44 | Sn 1.40 | Sb 1.36 | Te 1.32 | I 2.16 1.28 | Xe 2.17 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cs 1.67 | Ba 1.29 | La 1.04 | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au ⁺ *0.13 | Hg ⁺ *0.12 | Tl 1.48 | Pb *1.05 | Bi *0.34 | Po | At | Rn | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fr 1.71 | Ra 1.37 | Ac 1.11 | <table border="1"> <tr> <td>Ce 0.92</td> <td>Pr</td> <td>Nd *1.06</td> <td>Pm</td> <td>Sm *1.04</td> <td>Eu</td> <td>Gd *1.02</td> <td>Tb</td> <td>Dy *0.99</td> <td>Ho</td> <td>Er *0.96</td> <td>Tm</td> <td>Yb *0.94</td> <td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Th 0.99</td> <td>Pa 0.90</td> <td>U 0.83</td> <td>Np</td> <td>Pu</td> <td>Am</td> <td>Cm</td> <td>Bk</td> <td>Cf</td> <td>Es</td> <td>Fm</td> <td>Md</td> <td>No</td> <td>Lr</td> </tr> </table> | | | | | | | | | | | | | | | Ce 0.92 | Pr | Nd *1.06 | Pm | Sm *1.04 | Eu | Gd *1.02 | Tb | Dy *0.99 | Ho | Er *0.96 | Tm | Yb *0.94 | Lu | Th 0.99 | Pa 0.90 | U 0.83 | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr |
| Ce 0.92 | Pr | Nd *1.06 | Pm | Sm *1.04 | Eu | Gd *1.02 | Tb | Dy *0.99 | Ho | Er *0.96 | Tm | Yb *0.94 | Lu | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Th 0.99 | Pa 0.90 | U 0.83 | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

ตารางที่ 6.2 แสดงค่ารัศมีของอะตอมในขณะที่มีการสร้างพันธะโควาเลนต์แบบเตตระฮีดรอลของคิตเทล (Kittel) (3)

parameter, a, b, c) เติตระโกนอลต์ฮอร์เมชัน ($\eta = c/2a$) และตำแหน่งของไอออนลบตามแกน $X(u)$ ในสารที่มีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไทร์ โดยใช้รัศมีของอะตอมในขณะสร้างพันธะแบบเตตระอีตรอล โดยระยะห่างระหว่างไอออนบวกและลบ (R_{bc}) มีค่าเท่ากับผลรวมของรัศมีของอะตอมของธาตุทั้ง 2 ชนิด $r_i + r_j$ จะได้ว่า

$$\left. \begin{aligned} R_{Ac}(a, u) - (r_A + r_c) &= 0 \\ R_{Bc}(a, u) - (r_B + r_c) &= 0 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (6.4.1)$$

เมื่อพิจารณาจากลักษณะการจัดเรียงตัวของอะตอมดังในรูปที่ 8 จะได้ว่า

$$R_{Ac} = \frac{[u^2 + (1 + \eta^2)]^{1/2}}{16} a \dots \dots \dots (6.4.2)$$

$$R_{Bc} = \frac{[(u - 1/2)^2 + (1 + \eta)^2]^{1/2}}{16} a \dots \dots \dots (6.4.3)$$

จะได้ตำแหน่งของไอออนลบเป็น

$$u = \frac{(R_{Ac}^2 - R_{Bc}^2)}{a^2} + \frac{1}{4} \dots \dots \dots (6.4.4)$$

$$\begin{aligned} \text{เมื่อให้ } \alpha &= R_{Ac}^2 - R_{Bc}^2 \\ \beta &= R_{Ac}^2 + R_{Bc}^2 \dots \dots \dots (6.4.5) \end{aligned}$$

และจากทฤษฎีของอับราฮัม-เบิร์นสไตน์ (Abraham-Bernstein) (5) ซึ่งใช้สมมุติฐานว่าอะตอม B ยังคงสร้างพันธะแบบเตตระอีตรอลและทำนายได้ว่า

$$u = \frac{1}{b} - \frac{1}{4} [2\eta^2 - 1]^{1/2} \dots \dots \dots (6.4.6)$$

ทำให้ได้ $\eta^2 = \frac{8(\beta - \alpha)}{3a^2}$

$$a^2 = \frac{12\alpha^2}{2\beta + \alpha - [(2\beta + \alpha)^2 - 18\alpha^2]^{1/2}}$$

เมื่อให้ $\delta = \frac{\alpha}{\beta}$ และกระจายจะได้

$$a = \frac{\sqrt{8\beta} [1 + \delta - 3\delta^2 + 0(\delta^4)]}{3 \quad 4 \quad 64} \dots \dots \dots (6.4.7)$$

$$\eta = 1 - \frac{3\delta}{4} + \frac{\delta^2}{16} + \frac{\delta^3}{16} + 0(\delta^4) \dots \dots \dots (6.4.8)$$

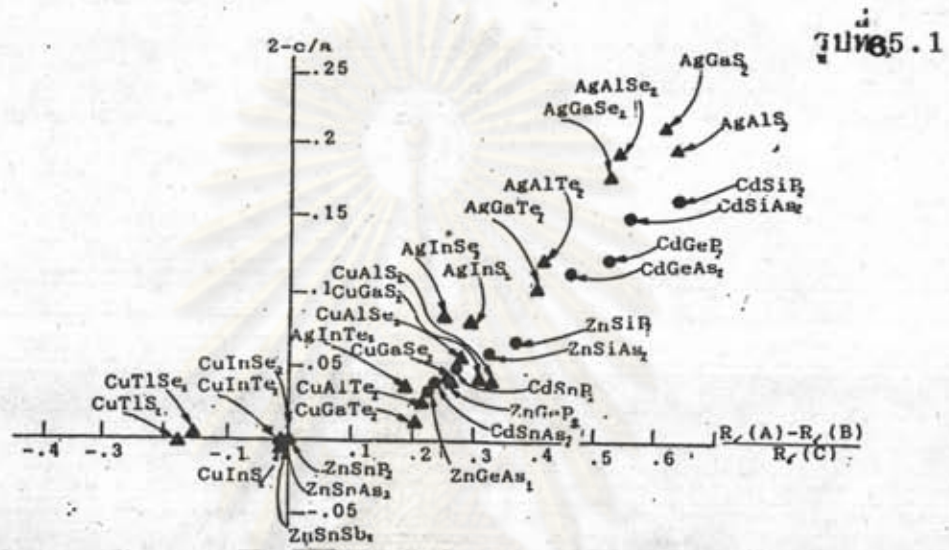
$$u = \frac{1 + 3\delta + 7\delta^2}{4 \quad 8 \quad 64} + \frac{7\delta^3}{32} + 0(\delta^4) \dots \dots \dots (6.4.9)$$

เนื่องจาก $\delta \ll 1$ และ $1/6 < 3/4$ ดังนั้น จาก (6.4.8) จะได้ $\eta = 1 - 3\delta/4$ หรือ

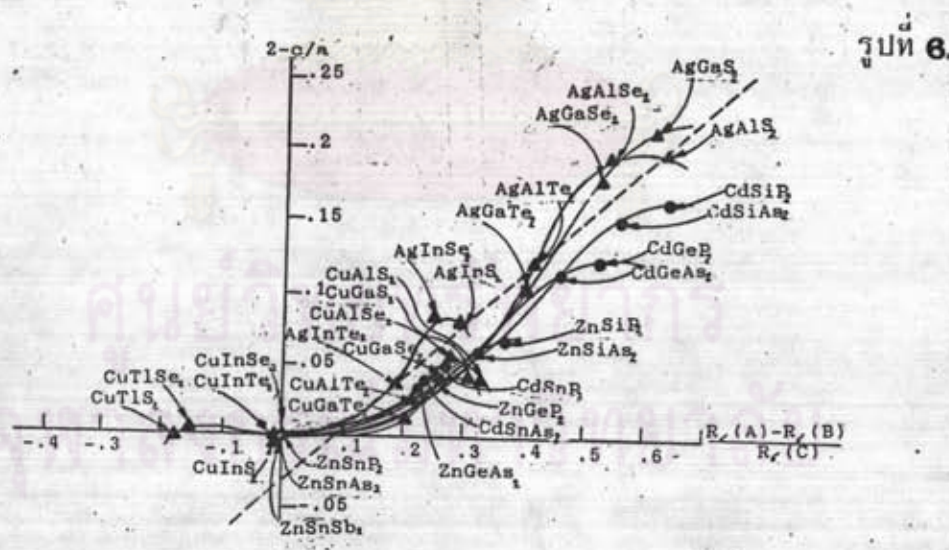
$$2 - c/a = 1.5\delta \dots \dots \dots (6.4.10)$$

ซึ่งเขียนกราฟได้ดังรูปที่ 8.4

ปริมาณทางฟิสิกส์ต่างๆ เช่น ค่าพลังงานไอออไนเซชัน ค่าอิเล็กโตรเนกติวิตีจากที่ต่างๆ รัศมีวงโคจรของอิเล็กตรอนทั้งของไฮมอนส-บล็อกและของชุงเกอร์ นิยามพารามิเตอร์ขึ้นมาและใช้ในการจำแนกโครงสร้างผลึกไบนารีที่มีความถูกต้องมากขึ้นและได้ขยายไปใช้ในทำนายโครงสร้างผลึกของสารประกอบเทอร์นารี แต่เนื่องจากสารประกอบเทอร์นารีมีอยู่เป็นจำนวนมาก ลักษณะโครงสร้างผลึกก็มีอยู่เป็นจำนวนมากเช่นกัน ทำให้ข้อมูลที่มีอยู่ไม่เพียงพอที่จะใช้ในการทำนายลักษณะโครงสร้างผลึกของสารประกอบเทอร์นารีได้ แต่อย่างไรก็ตามวิลลาร์สก็ยังสามารถทำนายการเกิดของสารประกอบเทอร์นารีได้



รูปที่ 6.5.1



รูปที่ 6.5.2

รูปที่ 6.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเดตระโกนอล ดิสทอร์ชัน $(2-c/a)$ กับผลต่างของค่าอิเล็กโตรเนกติวิตี $[R_1(A)-R_1(B)]/R_1(C)$

- ▲▲▲▲▲ กลุ่ม I-III-VI₂
- กลุ่ม II-IV-V₂

เราได้นำวิธีของวัลลาร์มาใช้ในการศึกษาการเกิดเตตระโกนอล ดิสทอร์ชันในสารประกอบซาลโคไฟรต์โดยการใชปริมาณทางพีสิกส์ต่างๆ นิยามพารามิเตอร์ที่คาดว่า เป็นปฏิกาดโดยตรงกับผลต่างของค่าอิเล็กโตรเนกติวิตีของอะตอม A และ B ขึ้นมา แล้วเขียนกราฟระหว่าง $2-c/a$ กับพารามิเตอร์เหล่านั้น เพื่อหาความสัมพันธ์ของ $2-c/a$ ในรูปของพารามิเตอร์ดังกล่าว ผลปรากฏว่า เมื่อใช้รัศมีวงโคจรของอิเล็กตรอนของซุงเกอร์ นิยาม $R_z(X)$ โดยที่ $R_z(X) = r_s(X) + r_p(X)$ กราฟระหว่าง $2-c/a$ กับ $[R_z(A) - R_z(B)]/R_z(C)$ กราฟระหว่าง $2-c/a$ กับ $[R_z(A) - R_z(B)]/R_z(C)$ จะเป็นกราฟที่ให้ความสัมพันธ์ที่ดีที่สุดดังรูปที่ 6.5 ซึ่งพารามิเตอร์ดังกล่าวสอดคล้องกับผลต่างของค่าอิเล็กโตรเนกติวิตีของพันธะตามนิยามของชอกัทและฮัสเสนในกรณีที่สุดส่วนของอิเล็กตรอนที่มีเลขโมเมนต์เชิงมุมเป็น 2 ที่มีส่วนในการสร้างพันธะ (d character) มีค่าเป็นศูนย์

| d character of I-III-VI ₂ compounds | | | | | |
|--|----------|--------------|--------|---------|--------|
| compound | Phillips | Shay-Wernick | Zunger | YWS | |
| | | | | average | linear |
| CuAlS ₂ | .15 | .35 | .352 | .293 | .29 |
| CuAlSe ₂ | .15 | - | .275 | .263 | .254 |
| CuAlTe ₂ | .15 | - | - | - | - |
| CuGaS ₂ | .15 | .35 | .315 | .354 | .353 |
| CuGaSe ₂ | .15 | .36 | .251 | .199 | .203 |
| CuGaTe ₂ | .15 | - | - | .28 | .298 |
| CuInS ₂ | .15 | .45 | .24 | .413 | .421 |
| CuInSe ₂ | .15 | .34 | .22 | .255 | .262 |
| CuInTe ₂ | .15 | - | - | .291 | .308 |
| CuTlS ₂ | .15 | - | - | - | - |
| CuTlSe ₂ | .15 | - | - | - | - |
| AgAlS ₂ | .15 | - | - | - | - |
| AgAlSe ₂ | .15 | - | - | - | - |
| AgAlTe ₂ | .15 | - | - | - | - |
| AgGaS ₂ | .15 | .2 | - | .135 | .14 |
| AgGaSe ₂ | .15 | .16 | - | .037 | .037 |
| AgGaTe ₂ | .15 | - | - | .056 | .059 |
| AgInSe ₂ | .15 | .17 | - | .08 | .082 |
| AgInS ₂ | .15 | .2 | - | .173 | .175 |
| AgInTe ₂ | .15 | - | - | - | - |

ตารางที่ 6.3 แสดงค่า d character ของสารประกอบซาลโคไฟรต์

เมื่อพิจารณาค่าอิเล็กโตรเนกติวิตีของพันธะตามนิยามของชอกัทและฮัสเสนซึ่งเป็นฟังก์ชันของสัดส่วนของอิเล็กตรอนที่มีเลขโมเมนต์เชิงมุมเป็น 2 ที่มี ส่วนในการสร้างพันธะดังกล่าว เนื่องจากทฤษฎีที่ใช้ในการคำนวณค่าสัดส่วนนี้มีหลายทฤษฎี เราได้ค่าสัดส่วนดังกล่าวนี้ของฟิลลิปส์ (21) ของเชย์และเวอรันิก (5) และของอู๋ดี วูล์และสายคินด์

(Yooder, Woolley and Sa-yakanit)(34) ตามตารางที่ 6.3 ปรากฏว่าสัดส่วนของอิเล็กตรอนที่มีเลขโมเมนต์เป็น 2 เหล่านี้มีผลต่อการเกิดเดระโกนอล ดิสทอร์ชันน้อยมาก จนแทบสังเกตไม่เห็นความแตกต่างระหว่างกรณีที่มีและไม่มี($d=0$) ดังตารางที่ 6.4 และรูปที่ 6.5.1

| Electronegativity difference with d character | | | | | | | |
|---|--------|--------|----------|-------|--------|---------|--------|
| compound | 2-c/a | no d | Phillips | S-W | Zunger | YWS | |
| | | | | | | average | linear |
| CuAlS ₂ | .039 | .331 | .357 | .39 | .391 | .381 | .38 |
| CuAlSe ₂ | .055 | .284 | .316 | - | .345 | .342 | .34 |
| CuAlTe ₂ | .025 | .218 | .249 | - | - | - | - |
| CuGaS ₂ | .042 | .313 | .315 | .318 | .317 | .318 | .318 |
| CuGaSe ₂ | .04 | .268 | .28 | .297 | .288 | .283 | .284 |
| CuGaTe ₂ | .013 | .206 | .22 | - | - | .234 | .236 |
| CuInS ₂ | -5E-03 | -.01 | -.033 | -.081 | -.048 | -.075 | -.077 |
| CuInSe ₂ | -1E-03 | -8E-03 | -.03 | -.059 | -.04 | -.046 | -.047 |
| CuInTe ₂ | 0 | -6E-03 | -.024 | - | - | -.042 | -.044 |
| CuTlS ₂ | -1E-03 | -.178 | -.216 | - | - | - | - |
| CuTlSe ₂ | 5E-03 | -.152 | -.191 | - | - | - | - |
| AgAlS ₂ | .198 | .636 | .688 | - | - | - | - |
| AgAlSe ₂ | .195 | .544 | .611 | - | - | - | - |
| AgAlTe ₂ | .122 | .419 | .481 | - | - | - | - |
| AgGaS ₂ | .214 | .618 | .647 | .657 | - | .644 | .645 |
| AgGaSe ₂ | .177 | .529 | .574 | .577 | - | .54 | .54 |
| AgGaTe ₂ | .103 | .407 | .452 | - | - | .423 | .424 |
| AgInS ₂ | .084 | .252 | .265 | .266 | - | .259 | .259 |
| AgInSe ₂ | .08 | .295 | .298 | .299 | - | .299 | .299 |
| AgInTe ₂ | .038 | .194 | .209 | - | - | - | - |

ตารางที่ 6.4 แสดงค่าผลต่างของค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีเมื่อ d character มีค่าต่างๆ (ตามสมการ 6.3.1 -6.3.4.)

จากกราฟระหว่าง $2-c/a$ และ $[R_f(A)-R_f(B)]/R_f(C)$ ของสารประกอบซาลโคไพไรท์ที่ได้ปรากฏว่า ความสัมพันธ์ของ $2-c/a$ และ $[R_f(A)-R_f(B)]/R_f(C)$ ของกลุ่ม I-III-VI₂ และกลุ่ม II-IV-V₂ จะแยกจากกัน และถ้าพิจารณารายละเอียดของแต่ละกลุ่มจะพบว่า มีการแบ่งเป็นกลุ่มย่อยๆ ต่อไปอีก เช่น ในกลุ่ม I-III-VI₂ ความสัมพันธ์ของสารประกอบทองแดง (Cu) และสารประกอบเงิน (Ag) จะแยกจากกัน และในกลุ่ม II-IV-V₂ ความสัมพันธ์ของสารประกอบสังกะสี (Zn) และสารประกอบแคดเมียม (Cd) ก็แยกจากกัน และในกลุ่มย่อยเหล่านี้ยังมีการแบ่งย่อยต่อไปได้อีก เช่นในกลุ่มของสารประกอบทองแดงจะมีการแยกเป็นกลุ่มของ CuAlC₂, CuGaC₂, CuInC₂, CuTlC₂ โดยที่ C เป็น S, Se, Te ซึ่งมีลักษณะความสัมพันธ์ของ $2-c/a$ กับ $[R_f(A)-R_f(B)]/R_f(C)$

ต่างกันเล็กน้อยดังรูปที่ 6.5.2 โดยมีสูตรเอมไพริคอล(empirical formular) สำหรับกลุ่ม I-III-VI กลุ่มของสารประกอบทองแดงเป็น

$$2-c/a = -.002+.058DX+.367DX^2 -.328DX^3 \dots\dots\dots (6.5.1)$$

สำหรับกลุ่มของสารประกอบของเงินมีสูตรเป็น

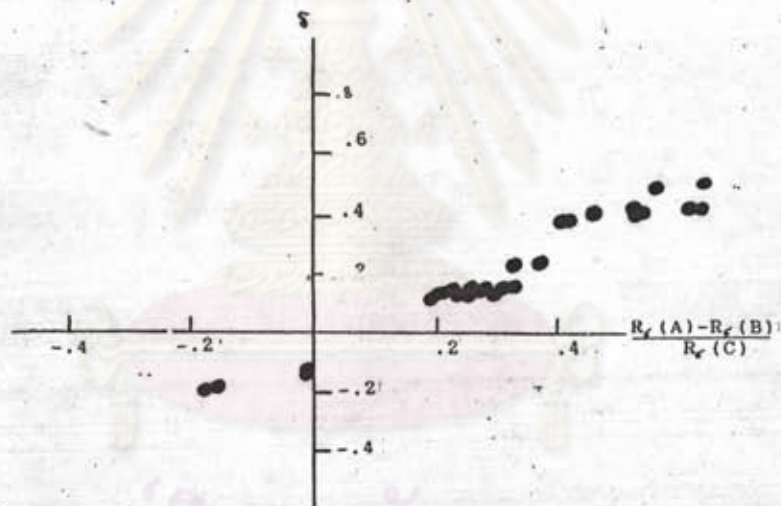
$$2-c/a = .130DX+.608DX^2 -.457DX^3 \dots\dots\dots (6.5.2)$$

สำหรับกลุ่ม II-IV-V สูตรเอมไพริคอลของสารประกอบสังกะสีและแคดเมียมรวมกันเป็น

$$2-c/a = .021DX+.665DX^2 -.457DX^3 \dots\dots\dots (6.5.3)$$

โดยที่ $DX = [R_f(A)-R_f(B)]/R_f(C)$

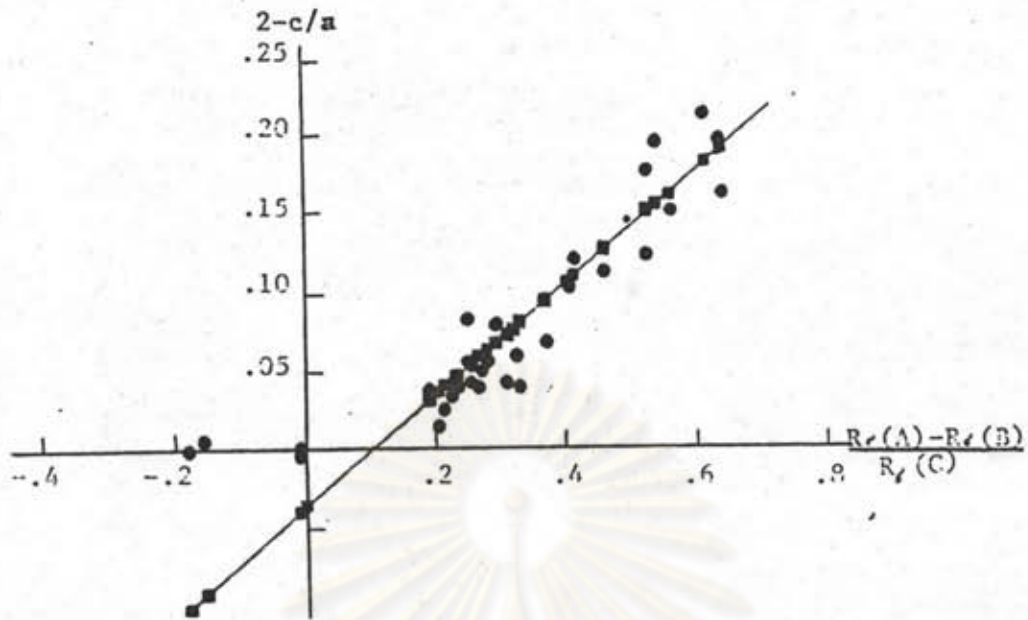
ผลการศึกษาการจำแนกโครงสร้างผลึกของสารประกอบไบนารี ทำให้เราทราบว่า R_f เป็นบัพภาคโดยตรงกับค่าอเล็กโตรเนกติวิตีของอะตอม ดังนั้น $[R_f(A)-R_f(B)]/R_f(C)$ จึงเป็นบัพภาคโดยตรงกับผลต่างของค่าอเล็กโตรเนกติวิตีของอะตอม A และ B เทียบกับอะตอม C



รูปที่ 6.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง R ตามที่นิยามในทฤษฎีซีทีบี และผลต่างของค่าอเล็กโตรเนกติวิตีของพันธะตามนิยามของ ซอกท์และยัสเสน

6.6 การเปรียบเทียบผลการคำนวณโดยใช้ทฤษฎีซีทีบีและผลจากการหาความสัมพันธ์ของ $2-c/a$ กับ $[R_f(A)-R_f(B)]/R_f(C)$

การเปรียบเทียบความคล้ายคลึงและความแตกต่างของทฤษฎีซีทีบีและผลจากการหาความสัมพันธ์ตามหัวข้อ 6.5 เราทำได้โดยการเขียนกราฟพิจารณาความสัมพันธ์ของ R ตามทฤษฎีซีทีบีและ $[R_f(A)-R_f(B)]/R_f(C)$ ดังรูปที่ 6.7 จะเห็นว่ามีความสัมพันธ์ในลักษณะเป็นเส้นตรง แสดงว่า ก็เป็นปริมาณที่เป็นบัพภาคโดยตรงกับผลต่างของค่าอเล็กโตรเนกติวิตี



รูปที่ 6.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $2-c/a$ และ $[R_f(A) - R_f(B)] / R_f(C)$
 ■■■■■ จากทฤษฎีที่บี
 ●●●●● จากผลการทดลอง

ของอะตอม A และ B เช่นกันโดย

$$\hat{\epsilon} = .025 + .238 [R_f(A) - R_f(B)] / R_f(C) \dots\dots\dots (6.6.1)$$

โดยอาศัยผลจากสมการ (6.6.1) และสมการ (6.5.1) ถึง (6.5.3) เราสามารถทำนายค่า $2-c/a$ ในรูปฟังก์ชันของ $[R_f(A) - R_f(B)] / R_f(C)$ ได้ดังรูปที่ 6.8 เมื่อเปรียบเทียบผลการทำนายโดยการหาความสัมพันธ์ระหว่าง $2-c/a$ กับ $[R_f(A) - R_f(B)] / R_f(C)$ จากกราฟโดยตรงและผลจากการใช้ทฤษฎีที่บีจะ ได้ดังตารางที่ 6.5, 6.6 และ 6.7 โดยมีค่าความผิดพลาด (standard error estimate) ดังตารางที่ 6.8 โดยวิธีของอะตอมในขณะสร้างพันธะแบบเตตระฮีดรอลและ R_f มีความสัมพันธ์กันดังรูปที่ 6.9 ซึ่งจะเห็นว่าผลจากการทำนายโดยใช้ทฤษฎีที่บีจะให้ค่าที่เป็นค่าเฉลี่ยระหว่างทั้ง 2 กลุ่ม (กลุ่ม I-III-VI₂ และ กลุ่ม II-IV-V₂) และไม่สามารถบอกความแตกต่างของค่า $2-c/a$ ของสารทั้ง 2 กลุ่มนี้ได้ ในขณะที่ผลจากการหาความสัมพันธ์จากกราฟระหว่าง $2-c/a$ กับ $[R_f(A) - R_f(B)] / R_f(C)$ สามารถบอกความแตกต่างของค่า $2-c/a$ ของสารทั้ง 2 กลุ่มนี้ได้ เมื่อพิจารณา ค่าความผิดพลาดที่ได้จากทั้ง 2 วิธี จะเห็นว่า การทำนายโดยใช้ทฤษฎีที่บีจะมีค่าความผิดพลาดมากกว่า และเมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ที่ได้จากการพิจารณาจากกลุ่มใหญ่ๆ กับกลุ่มย่อยๆ เช่นในกรณีความสัมพันธ์ที่ได้จากการพิจารณาทั้ง 2 กลุ่มรวมกันกับความสัมพันธ์ที่ได้จากการพิจารณากราฟของกลุ่ม I-III-VI₂ หรือ กลุ่ม II-IV-V₂ ตามลำพังจะเห็นว่า

| compound | 2-c/a | | CTB |
|---------------------|------------|---------------|-------|
| | experiment | empirical fit | |
| CuAlS ₂ | .039 | .047 | .057 |
| CuAlSe ₂ | .055 | .038 | .055 |
| CuAlTe ₂ | .025 | .026 | .051 |
| CuGaS ₂ | .042 | .043 | .057 |
| CuGaSe ₂ | .04 | .035 | .055 |
| CuGaTe ₂ | .013 | .024 | .051 |
| CuInS ₂ | -5E-03 | -1E-03 | -.056 |
| CuInSe ₂ | -1E-03 | -1E-03 | -.053 |
| CuInTe ₂ | 0 | -1E-03 | -.05 |
| CuTlS ₂ | -1E-03 | 2E-03 | -.073 |
| CuTlSe ₂ | 5E-03 | 0 | -.071 |

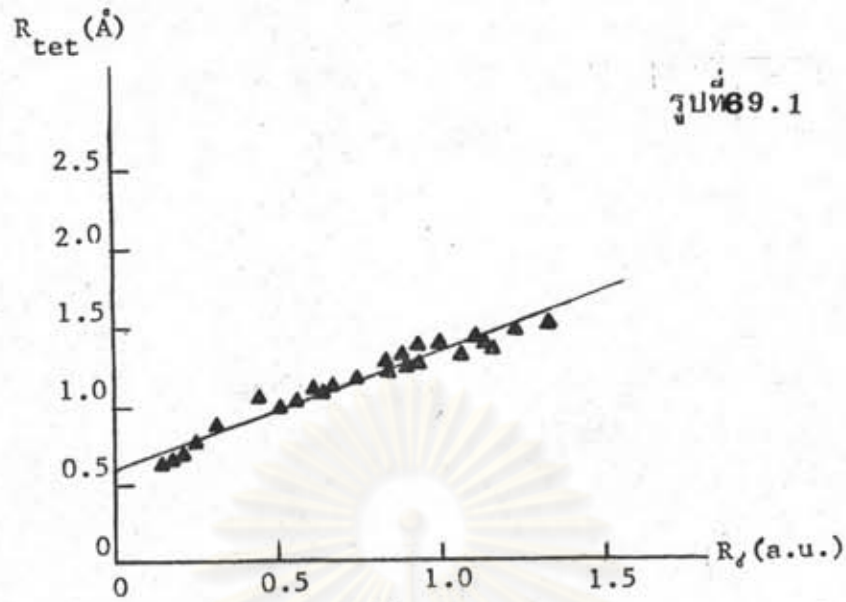
ตารางที่ 65 แสดงค่าเดระโกนอล ดัชนีหักเห ของสารประกอบซาลโคไฟไรท์
ของทองแดง ซึ่งมีสูตรเอมไพริคัล ดังสมการ (6.5.1)

| compound | 2-c/a | | CTB |
|---------------------|------------|---------------|------|
| | experiment | empirical fit | |
| AgAlS ₂ | .198 | .212 | .159 |
| AgAlSe ₂ | .195 | .178 | .153 |
| AgAlTe ₂ | .122 | .128 | .143 |
| AgGaS ₂ | .214 | .205 | .159 |
| AgGaSe ₂ | .177 | .172 | .153 |
| AgGaTe ₂ | .103 | .123 | .143 |
| AgInSe ₂ | .084 | .064 | .046 |
| AgInS ₂ | .08 | .079 | .047 |
| AgInTe ₂ | .038 | .045 | .043 |

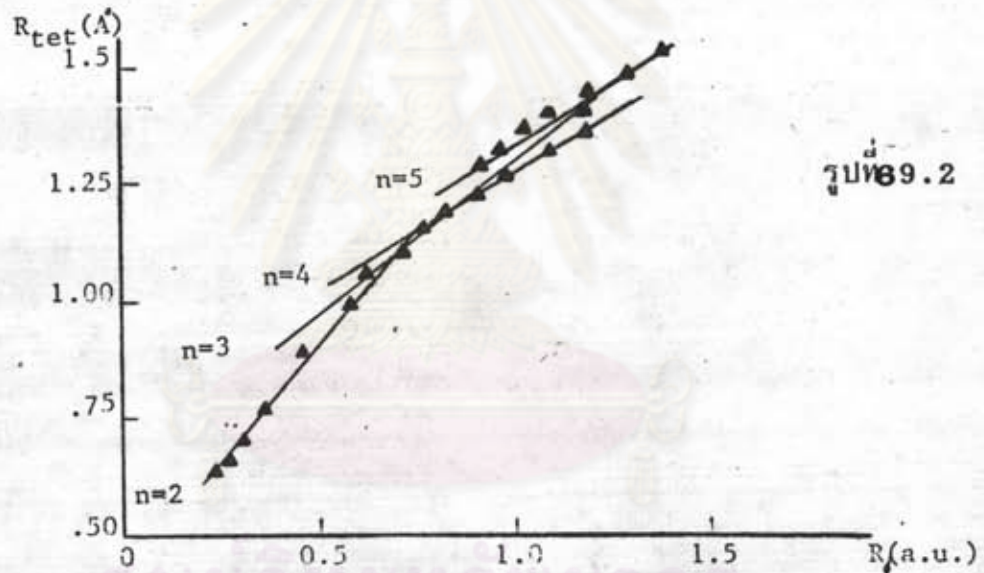
ตารางที่ 66 แสดงค่าเดระโกนอล ดัชนีหักเห ของสารประกอบซาลโคไฟไรท์
ของเงิน ซึ่งมีสูตรเอมไพริคัล ดังสมการ (6.5.2)

| Compound | 2-c/a | | CTB |
|---------------------|------------|---------------|-------|
| | Experiment | Empirical fit | |
| ZnSiP ₂ | .06723 | .076 | .089 |
| ZnSiAs ₂ | .06 | .061 | .086 |
| ZnGeP ₂ | .042 | .042 | .057 |
| ZnGeAs ₂ | .033 | .033 | .055 |
| ZnSnP ₂ | 0 | 0 | -.055 |
| ZnSnAs ₂ | 0 | 0 | -.053 |
| ZnSnSb ₂ | 0 | 0 | -.05 |
| CdSiP ₂ | .16356 | .166 | .189 |
| CdSiAs ₂ | .151 | .141 | .183 |
| CdGeP ₂ | .1228 | .129 | .157 |
| CdGeAs ₂ | .11275 | .107 | .153 |
| CdSnP ₂ | .049 | .045 | .047 |
| CdSnAs ₂ | .04 | .036 | .046 |

ตารางที่ 67 แสดงค่าเดระโกนอล ดัชนีหักเห ของสารประกอบซาลโคไฟไรท์
กลุ่ม II-IV-V₂ ซึ่งมีสูตรเอมไพริคัล ดังสมการ (6.5.3)



รูปที่ 9.1



รูปที่ 9.2

รูปที่ 9.1 & 9.2

แสดงความสัมพันธ์ระหว่างรัศมีของอะตอมในขณะที่มีการสร้างพันธะแบบเตตระฮีดรอล (R_{tet}) กับค่าอิเล็กโตรเนกติวิตีที่อยู่ในรูปรัศมีวงโคจรของอิเล็กตรอน ($R_i = r_s + r_p$) ซึ่งมีความสัมพันธ์เป็นเชิงเส้นตรง มีค่าความชันและจุดตัดขึ้นกับเลขควอนตัม (principal quantum number) โดย $R = .45R_i + .75$

| COMPOUND | RELATION | STANDARD ERROR ESTIMATE X 100 |
|-------------|-------------------|-------------------------------|
| over all | CTB | 3.92 |
| over all | empirical formula | 1.86 |
| I-III-VI | empirical formula | 1.42 |
| II-IV-V | empirical formula | .320 |
| Ag compound | empirical formula | .709 |
| Cu compound | empirical formula | .441 |
| Cd compound | empirical formula | .201 |
| Zn compound | empirical formula | .0883 |

ตารางที่ 6.8 แสดงค่าความผิดพลาด (standard error estimate) ของความสัมพันธ์ที่ใช้ทำนายค่าเดดระโกนอล ดิสทอร์ชัน

ความสัมพันธ์จากกลุ่มย่อยจะมีความผิดพลาดน้อยกว่า
 ดังนั้นความสัมพันธ์ที่ได้จากการเขียนกราฟระหว่าง $2-c/a$ และ $(R_e(A) - R_e(B))/R_e(C)$ จึงมีความละเอียดถูกต้องมากกว่า

