บทที่ 2

โครงสร้างผลึกและโครงสร้างแถบพลังงาน

บทนี้จะกล่าวถึงโครงสร้างผลึกและโครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำแคดเมี่ยมซัลไฟด์ สารกึ่งตัวนำแต่ละชนิดจะมีโครงสร้างที่แตกต่างกันขึ้นกับรูปแบบของการจัดเรียงตัวของอะตอมในโครงสร้าง การมีโครงสร้างที่แตกต่างกันนี้เองจึงทำให้สารกึ่งตัวนำมีสมบัติแตกต่างกัน เช่น การนำไฟฟ้า การดูดกลืนแสง และความแข็งเป็นต้น

โครงสร้างผลึกของแคดเมี่ยมซัลไฟด์ (CdS) [4,5]

โครงสร้างผลึกของแคดเมี่ยมซัลไฟด์จะมีลักษณะโครงสร้าง 2 แบบด้วยกันคือ Cubic zincsulfide structure (Zincblende) และ Hexagonal zinc sulfide sturcture (Wurtzite) ดังรายละเอียดต่อไปนี้

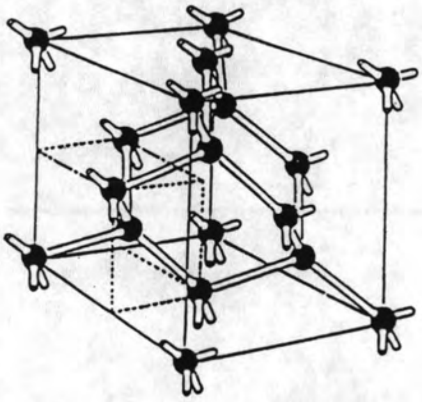
Cubic zinc sulfide structure (Zincblende)

โครงสร้างนี้มีลักษณะคล้ายโครงสร้างแบบเพชร รูปที่ 2.1 โดยมีพันธะระหว่างอะตอมเป็นแบบ tertrahedral bond แต่ basic lattice ที่ (0,0,0) และที่ (1/4,1/4,1/4) เป็นอะตอมต่างชนิดกัน ดังนั้นโครงสร้างซิงเบนด์ (Zincblende) เกิดจากการนำโครงสร้างผลึกย่อย (sublattice) แบบกึ่งกลางผิวหน้าลูกบาศก์ (face-centered cubic lattices)ที่มีอะตอมต่างชนิดกันวางซ้อนเหลื่อมกันเป็นระยะ 1/4 ตามแนวเส้นทะแยงมุมของลูกบาศก์ โดยที่หนึ่งหน่วยเซลล์จะมี 8 อะตอม ซึ่งประกอบด้วยอะตอมของธาตุ 2 ชนิด แต่ละชนิดมี 4 อะตอม เช่น ถ้าอะตอมของ Zn อยู่ที่ 0 0 0 , 0 1/2 1/2 , 1/2 0 1/2 , 1/2 1/2 0 ตำแหน่งของอะตอม S อยู่ที่ 1/4 1/4 1/4 , 1/4 3/4 3/4 , 3/4 1/4 3/4 , 3/4 3/4 1/4 ดังรูปที่ 2.2 ตัวอย่างผลึกที่มีโครงสร้างแบบนี้คือ ZnS CuCl AgI InAs SiC CdS เป็นต้น ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีความสำคัญสำหรับประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์

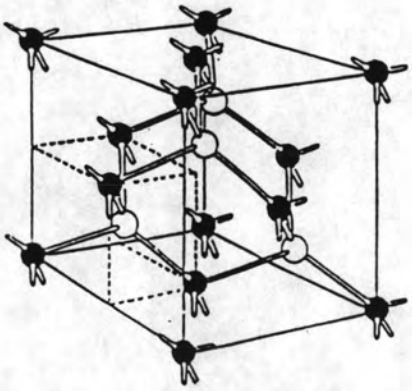
อิเล็กทรอนิคส์ และอุปกรณ์อิเล็กทรอนิคส์เชิงแสง

Hexagonal zinc sulfide (Wurtzite) structure

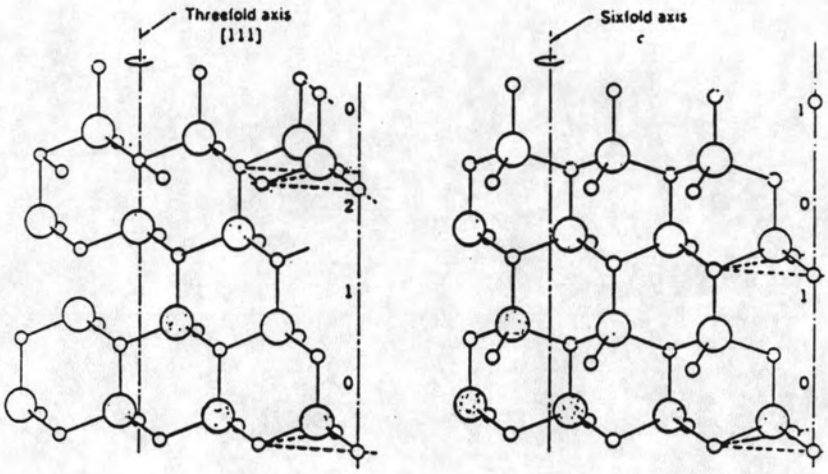
โครงสร้างแบบ Hexagonal นี้มีพันธะของอะตอมในโครงสร้างเหมือนกับ Cubic zincsulfide sturcture แต่จะแตกต่างกันที่การจัดเรียงตัวระนาบของกลุ่ม tertrahedral bond ของอะตอมในชั้นที่ 2 ขึ้นไป ดังรูปที่ 2.3 โครงสร้างนี้เกิดจากการนำโครงผลึกย่อย แบบ hexa gonal closed - packed ที่มีอะตอมต่างชนิดกันวางซ้อนเหลื่อมกันเป็นระยะ 5/8 ตามแนวแกนซี (c axis) โดยที่หนึ่งหน่วยเซลล์จะมี 8 อะตอม ซึ่งประกอบด้วยอะตอมของธาตุสองชนิด แต่ละชนิดมี 4 อะตอม ดังรูปที่ 2.4 คือ ZnS ZnO ZnSe ZnTe SiC CdSe CdS เป็นต้น



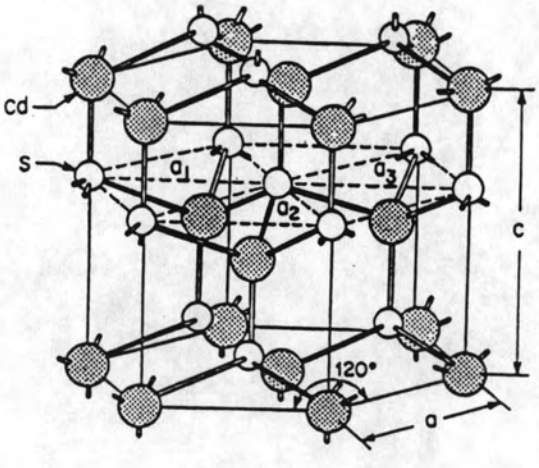
รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างแบบเพชร



รูปที่ 2.2 แสดงโครงสร้างแบบ Zincblende



รูปที่ 2.3 แสดงการจัดเรียงตัวระนาบของกลุ่มอะตอมแบบ Zincblende และ Wurtzite

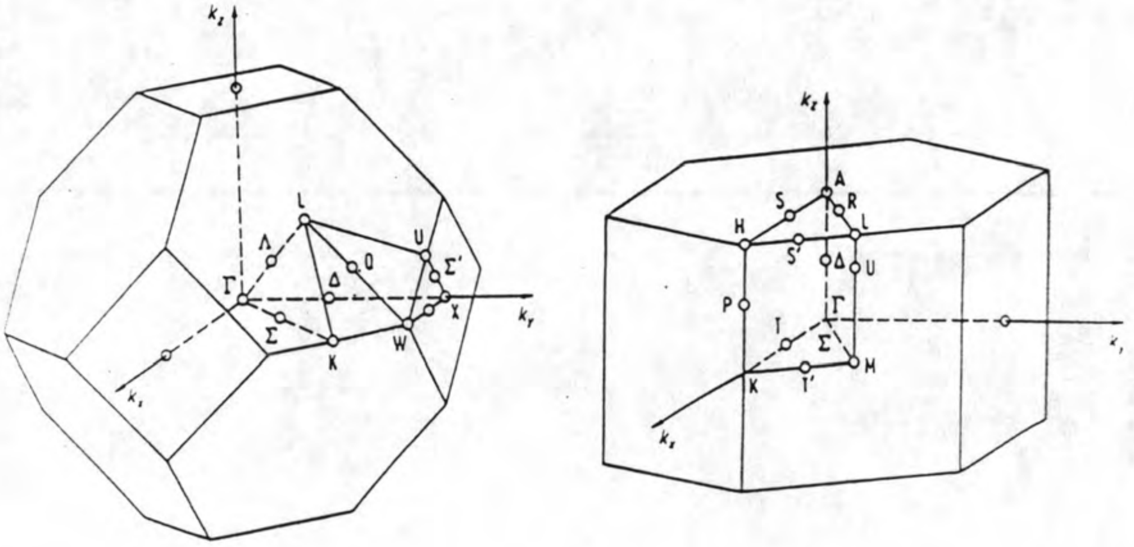


รูปที่ 2.4 แสดงโครงสร้างแบบ Wurtzite ของ CdS

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

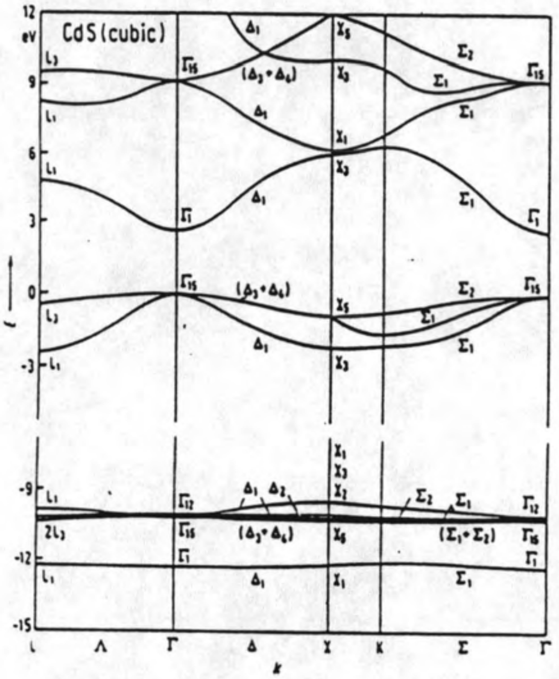
โครงสร้างแถบพลังงานของแคดเมียมซัลไฟด์ [6,7]

สำหรับโครงสร้างผลึกแคดเมี่ยมซัลไฟด์ จะมีโครงสร้างทั้งแบบ cubic และ wurzite ซึ่งแสดงบริลลันโซนของโครงสร้างผลึกทั้งสองดังที่แสดงในรูปที่ 2.5 ส่วนโครงสร้างของแถบพลังงานนั้นเป็นแบบตรงคือ มีการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนที่ตำแหน่งสูงสุดของแถบวาเลนซ์ไปยังจุดต่ำสุดของแถบนำที่ตำแหน่ง Γ ของบริลลันโซนทั้ง cubic และ wurzite ดังแสดงในรูปที่ 2.6 โดยที่โครงสร้างแบบ cubic จะมีค่าช่องว่างแถบพลังงานเท่ากับ 2.50 eV ที่อุณหภูมิ 293 K และโครงสร้างแบบ wurzite มีค่าช่องว่างแถบพลังงาน $E_g(A)$ = 2.57 eV ที่อุณหภูมิ 80 K และ 2.48 eV ที่อุณหภูมิ 293 K , $E_g(B)$ = 2.58 eV ที่อุณหภูมิ 80 K และ 2.50 eV ที่อุณหภูมิ 293 K , $E_g(C)$ = 2.64 eV ที่อุณหภูมิ 80 K และ 2.55 eV ที่อุณหภูมิ 293 K

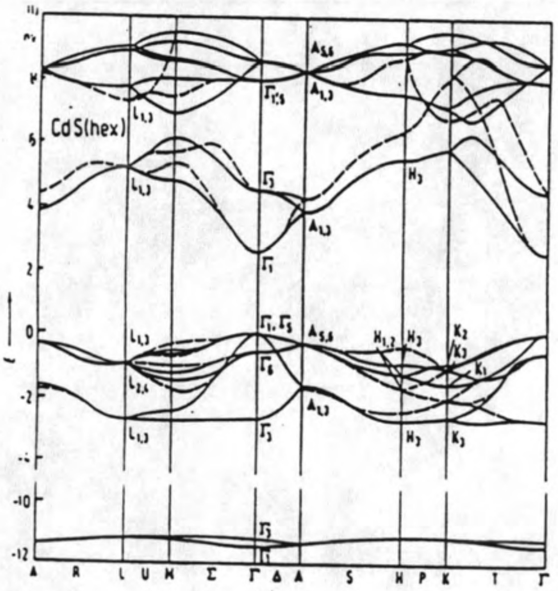


cubic wurtzite

รูปที่ 2.5 แสดงบริลลันโซนของโครงสร้างแบบ cubic และ wurtzite



cubic

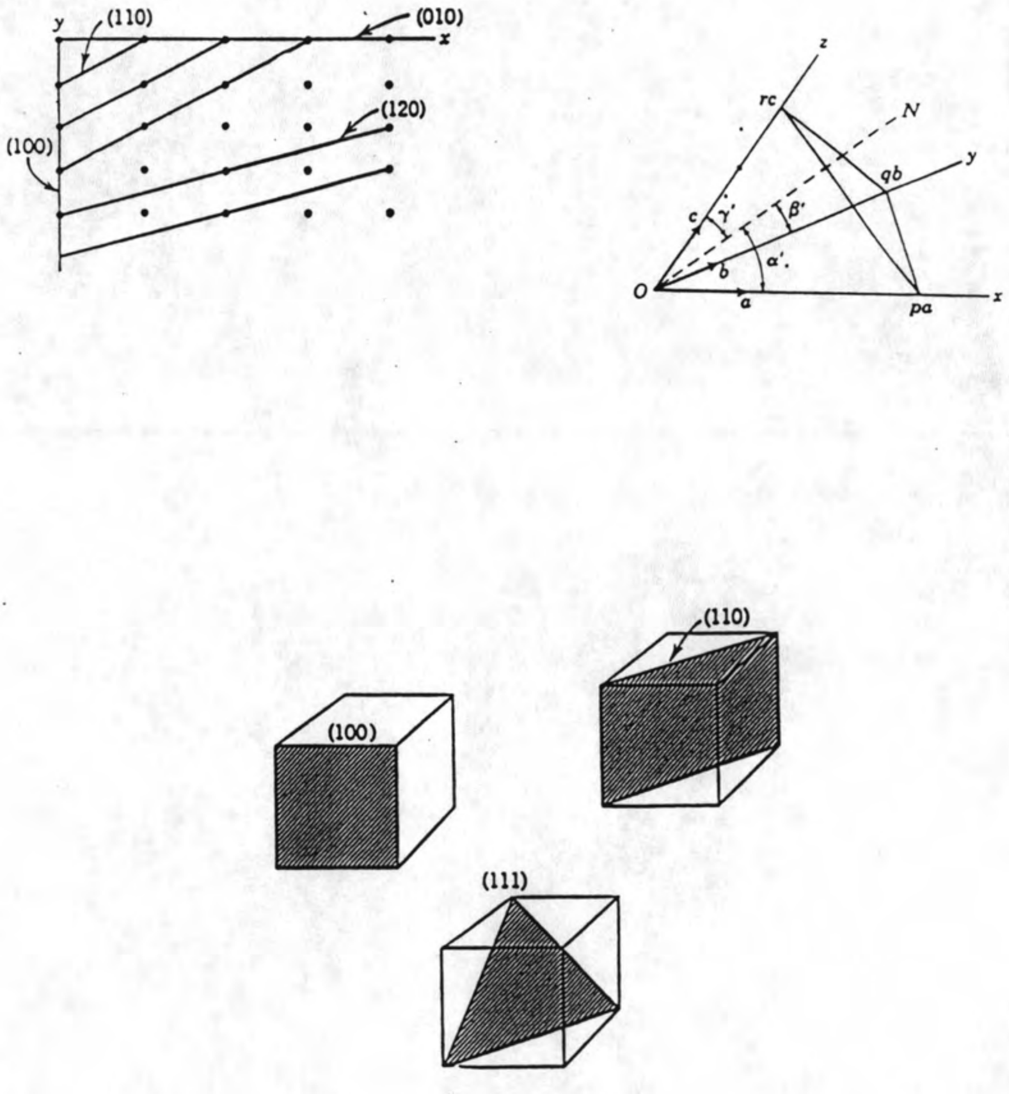


รูปที่ 2.6 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานของ CdS แบบ cubic และ wurtzite
โดยไม่คิด spin - orbit coupling [6]

ดรรชนีมิลเลอร์

การบอกระนาบต่างๆในผลึกนั้น จะบอกเป็นค่าดรรชนีมิลเลอร์ ค่าดรรชนีมิลเลอร์หาได้จากส่วนกลับของระยะตัดแกนผลึก ผู้เสนอคือนักผลึกศาสตร์ชาวอังกฤษชื่อ มิลเลอร์ (Miller) โดยแยกการพิจารณาดรรชนีมิลเลอร์เป็น 2 ประเภทดังนี้คือ

ดรรชนีมิลเลอร์ของระนาบในเซลล์หน่วยลูกบาศก์



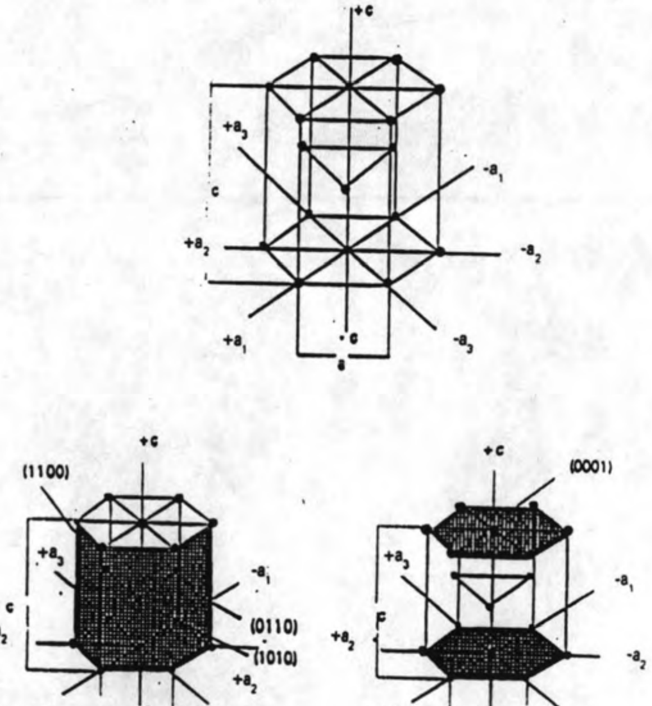
รูปที่ 2.7 แสดงดรรชนีมิลเลอร์ของระนาบผลึกแบบ cubic

การบอกระนาบต่างๆในเซลล์หน่วยลูกบาศก์จะใช้ดรรชนีมิลเลอร์ ที่แทนด้วยเลขจำนวนเต็มสามจำนวนคือ h , k , l โดยใช้เครื่องหมาย (hkl) และเมื่อพิจารณาจากรูป 2.7 เราจะได้

$$h : k : l = 1/p : 1/q : 1/r \quad (2.1)$$

เมื่อ p , q และ r คือ จุดตัดแกนซึ่งหมายถึงตำแหน่งที่ระนาบตัดแกนผลึก a , b , c ตามลำดับ นั่นคือ h , k , l จะเป็นส่วนกลับของระยะตัดแกนผลึก a , b , c ตามลำดับ ซึ่งก็คือดรรชนีมิลเลอร์ดังแสดงในรูปที่ 2.8

ดรรชนีระนาบในเซลล์หน่วยเฮกซะโกนอล



รูปที่ 2.8 แสดงดรรชนีระนาบของโครงผลึกแบบ hexagonal

ในเซลล์หน่วยเฮกซะโกนอล ดรรชนีที่ใช้เรียกระนาบคือ ดรรชนีมิลเลอร์ - บราเว ใช้สัญญลักษณ์ h, k, i, l ซึ่งเป็นค่าที่หาได้จากส่วนกลับของระยะที่ระนาบที่พิจารณา

ตัดแกน a_1 , a_2 , a_3 และ c ตามลำดับ ดังรูปที่ 2.8 โครงสร้างของเซลล์หน่วยประกอบด้วยระนาบ 2 แบบ คือ 1) ระนาบฐานมี 2 ระนาบคือระนาบฐานบน และระนาบฐานล่าง แกน a_1 a_2 , a_3 เป็นแกนที่อยู่ในระนาบฐาน ทำมุม 120 ° ซึ่งกันและกัน และระยะตัดแกน $a_1 = a_2 = a_3 = \infty$ และแกนที่ 4 คือ แกน c เป็นแกนที่ตั้งฉากกับระนาบฐานทั้ง 2 ซึ่งตัดแกน c ห่างกันเป็นระยะ 1 หน่วย ส่วนกลับของระยะตัดแกนทั้ง 4 จึงเท่ากับ 0,0,0,1 ดังนั้นดรรชนีมิลเลอร์-บราเว ก็คือ (0001) 2) ระนาบปริซึมมี 6 ระนาบหรือหน้า ระนาบปริซึมทุกระนาบในเซลล์หน่วย สามารถแทนด้วยดรรชนีเดียวกันคือ (1010) ในการเรียกชื่อระนาบอาจระบุด้วย (hkl) ก็ได้คืออาศัยเพียง h , k , l โดยที่ h+k=-i แต่การระบุด้วย (hkil) จะแสดงให้เห็นความสมมาตรในเซลล์หน่วยได้ชัดเจนกว่า

การศึกษาโครงสร้างผลึกจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ [10,11]

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

รังสีเอ็กซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีพลังงานสูง ความยาวคลื่นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.05 - 0.25 nm เมื่อผ่านช่องว่างระหว่างอะตอมในผลึกก็จะเกิดการเลี้ยวเบนเกิดขึ้น และหลังจากผ่านโครงสร้างผลึกออกมาก็จะเกิดการแทรกสอดทั้งแบบเสริมและหักล้าง นักฟิสิกส์ชาวอังกฤษชื่อ แบรกก์ (Bragg) ได้ตั้งกฎการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ไว้ว่า รังสีเอกซ์จะแทรกสอดกันแบบเสริมมากที่สุด เมื่อมีการกระเจิงออกจากแต่ละระนาบด้วยระยะที่แตกต่างกันเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ และเรียกกฎนี้ว่ากฎของแบรกก์ ดังสมการ

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \qquad (2.2)$$

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

d_{hkl} คือ ระยะระหว่างระนาบที่ขนานกัน

θ คือ มุมสะท้อนจากระนาบซึ่งจะเท่ากับมุมตกกระทบ

n คือ อันดับการเลี้ยวเบนมีค่าตั้งแต่ 1,2,3,.....

จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ระนาบต่างๆในผลึก แล้วเกิดการแทรกสอดแบบเสริมนั่นคือความเข้มรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนมีค่ามาก สังเกตได้จากยอด (peak) ในริ้วของการเลี้ยวเบนจะสูง สำหรับธาตุหรือสารกึ่งตัวนำชนิดเดียวกันยอดของการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นจะเกิดที่มุมเลี้ยวเบนเดิมเสมอ โดยมุมเลี้ยวเบนคือมุมระหว่างรังสีสะท้อนทำกับระนาบที่ขนานกับรังสีตกกระทบซึ่งมีค่า 2θ โดยความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนกับมุมเลี้ยวเบนจะหาได้จากการวัดของเครื่อง Diffractometer

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

ข้อมูลที่ได้จากริ้วการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในโครงสร้างผลึกสามารถนำไปคำนวนหาค่าคงที่ของโครงสร้างผลึกได้ โดยการพิจารณาดังต่อไปนี้

โครงสร้างผลึกแบบซิงเบลนด์ (Zincblende)

โครงสร้างผลึกแบบซิงเบลนด์ จัดอยู่ในระบบผลึกแบบลูกบาศก์ (cubic) โดยที่ a = b = c และ $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$ ดังนั้นจะได้ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่โครงผลึก ค่าดรรชนีมิลเลอร์ และระยะห่างระหว่างระนาบที่ขนานกันดังสมการ

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \qquad (2.3)$$

เมื่อแทนสมการที่ (2.3) ลงในสมการที่ (2.2) จะได้ความสัมพันธ์ดังสมการ

$$\lambda = \frac{2a\sin\theta}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \qquad (2.4)$$

โดยที่ $a =$ ค่าคงที่ของโครงผลึก

โครงสร้างผลึกแบบ wurtzite

โครงสร้างผลึกแบบ wurtzite จัดอยู่ในระบบผลึกแบบเฮก

ซะโกนอล โดยมีค่าต่างๆ $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^o, \gamma = 120^o$ จะได้ความสัมพันธ์ดังสมการ

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \qquad (2.5)$$

เมื่อแทนสมการ (2.5) ลงในสมการที่ (2.2) จะได้ความสัมพันธ์ดังสมการ

$$\frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \qquad (2.6)$$

จากริ้วการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เราจะได้ค่ามุมแบรกก์ ที่ระนาบ (hkl) ต่างๆ และเมื่อนำค่านี้แทนลงในสมการที่ (2.6) แล้วนำผลที่ได้ทั้งหมดมาคำนวณด้วยวิธีกำลังสองน้อยที่สุด (least square method) ก็จะสามารถหาค่าคงที่ของโครงสร้างผลึกได้ ตามสมการดังนี้

$$\frac{1}{a^2} = \frac{\Sigma_i(l_i^2)^2\Sigma_i(h_i^2+k_i^2)D_i - \Sigma_i(h_i^2+k_i^2)l_i^2\Sigma(l_i^2)}{\Sigma_i(h_i^2+k_i^2)^2\Sigma_i(l_i^2)^2 - [\Sigma_i(h_i^2+k_i^2)l_i^2]^2}$$

$$\frac{1}{c^2} = \frac{\Sigma_i(h_i^2+k_i^2)^2\Sigma_i(l_i^2)D_i - \Sigma_i(h_i^2+k_i^2)l_i^2\Sigma_i(h_i^2+k_i^2)D_i}{\Sigma_i(h_i^2+k_i^2)^2\Sigma_i(l_i^2)^2 - [\Sigma_i(h_i^2+k_i^2)l_i^2]^2} \qquad (2.7)$$

เมื่อ $$D_i = \frac{(4\sin^2\theta_i)}{\lambda^2}$$