บทที่ 1

บทนำ

โครงสร้างของโลหะผสมของสารกึ่งตัวนำในกลุ่ม 4 - 6 ที่ประกอบด้วยธาตุ Pb, Sn Ge และ Te นั้นได้เคยมีผู้ศึกษามาแล้วในรูปของโลหะผสมที่ประกอบด้วยธาตุสองชนิด (binary alloy) เช่น PbTe, SnTe และ GeTe และศึกษาโลหะผสมที่ประกอบด้วยธาตุสามชนิด เช่น $Pb_{1-x}Sn_xTe$ และ $Pb_{1-y}Ge_yTe$ พบว่าโลหะผสมเหล่านี้มีโครงสร้าง 2 ชนิดคือ

ก. โครงสร้างแบบรอมโบฮีดรัล (rhombohedral structure) ซึ่งมีโครงสร้างแบบเดียวกับ Bi (A7) คือมีหน่วยเซลล์ a เท่ากันทั้ง 3 ด้าน และมุม $\alpha = \beta = \gamma \neq 90$ มีหมู่สมมาตรสามมิติ $R\bar{3}m$ (Pearson, 1958)

ข. โครงสร้างแบบคิวบิก (cubic structure) โดยมีโครงสร้างแบบเดียวกับ NaCl (B_1, rocksalt structure) มีหมู่สมมาตรสามมิติ Fm3m

สำหรับงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาโลหะผสมของสารกึ่งตัวนำในกลุ่ม 4 - 6 ที่ประกอบด้วยธาตุสี่ชนิด (quarternary alloy) ซึ่งยังไม่มีการศึกษามาก่อนคาดว่าจะมีประโยชน์ในการพัฒนาสารไฟฟ้าจากความร้อน (thermo - electric material) และสารไฟฟ้าจากแสง (opto-electric material)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1.1 ขอบเขตของงานวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาและเรียนรู้เทคนิควิธีการเตรียมโลหะผสม การตรวจสอบสภาพการเป็นผลึก การคำนวณหาหน่วยเซลล์ การศึกษาโครงสร้างผลึก โดยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผลึกเดี่ยวโดยใช้กล้องไวซ์เซ่นเบอร์ก (Weissenberg) และโดยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผลึกผงโดยใช้ เครื่องดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (diffractometer)

ขั้นแรกเป็นวิธีการเตรียมโลหะผสม $Pb_{1-x-y}Sn_xGe_yTe$ โดยเลือก $y = 0.2$ และ $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$ และ 0.8 รวม 5 สาร ตรวจสอบสภาพของโลหะผสมโดย

วิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผลึกผงด้วยกล้องกีเนียร์-เฮกก์ (Guinier-Hägg) เมื่อได้โลหะผสมในสภาวะสมดุลแล้วจึงนำมาศึกษาหาหน่วยเซลล์โดยใช้กล้องกีเนียร์-เฮกก์ จากข้อมูลตำแหน่งเส้นการเลี้ยวเบนที่วัดได้บนฟิล์มนำไปคำนวณหาหน่วยเซลล์และปรับหน่วยเซลล์อย่างละเอียดโดยวิธีกำลังสองน้อยที่สุด (least-squares method)

จากสารทั้ง 5 ที่เตรียมได้นำมาเลือกหาผลึกเดี่ยวทดลอบโดยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์โดยใช้กล้องไวซ์เซนเบอร์กตลอดการทดลองตรวจสอบจนกว่าจะได้ผลึกเดี่ยว แล้วนำผลึกเดี่ยวที่หาได้นี้ไปศึกษาโครงสร้างผลึกโดยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ วัดความเข้มของจุดสะท้อนบนฟิล์มภาพถ่ายไวซ์เซนเบอร์กแล้วนำข้อมูลที่ได้ไปศึกษาโครงสร้าง คำนวณโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์

นำผลึกอีกส่วนหนึ่งที่ได้จากการเลือกผลึกเดี่ยวนี้ไปศึกษาโครงสร้างโดยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผลึกผงโดยใช้เครื่องดิฟแฟรกโตมิเตอร์ การวัดข้อมูลความเข้มรังสีเอ็กซ์เลี้ยวเบนของผลึกผงนี้ใช้ 2 วิธีคือ วิธีแรกใช้วัดด้วยเครื่องอินทิเกรตความเข้มแบบง่าย ๆ ซึ่งต่อไว้กับเครื่องดิฟแฟรกโตมิเตอร์โดยตรง วิธีที่สองวัดพื้นที่ใต้เส้นโค้ง นำข้อมูลความเข้มที่ได้ไปหาโครงสร้างและเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากวิธีการผลึกเดี่ยวต่อไป

วิทยานิพนธ์นี้ได้แบ่งออกเป็น 6 บทด้วยกันคือ

บทที่ 1 เป็นบทนำ กล่าวถึงขอบเขตของงานและงานวิจัยที่ได้มีผู้ศึกษามาก่อน

บทที่ 2 กล่าวถึงหลักการเบื้องต้นของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผลึกผงและการคำนวณหาหน่วยเซลล์อย่างละเอียด

บทที่ 3 กล่าวถึงเครื่องดิฟแฟรกโตมิเตอร์และเครื่องมืออินทิเกรตความเข้ม

บทที่ 4 การเตรียมผลึกและการทดลอง

บทที่ 5 การคำนวณโครงสร้าง

บทที่ 6 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

1.2 งานวิจัยที่ได้เคยมีผู้ศึกษามาก่อน

โครงสร้างของโลหะผสม PbTe และ SnTe (Goldschmidt, 1927) เป็นเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก (face centered cubic) มีหน่วยเซลล์ $a = 6.285 \pm 0.004$ Å

และ 6.439 ± 0.006 Å ตามลำดับ มีจำนวนหน่วยสูตร (formula unit) เท่ากับ 4 และหมู่สมมาตรสามมิติ (space group) เป็น Fm3m

จากการศึกษาโดยใช้กล้องถ่ายภาพผลึกผงที่อุณหภูมิสูง (high-temperature powder camera) ซึ่งมี GeTe, α - GeTe และ β - GeTe (Schubert and Fricke, 1951, 1953) พบว่า GeTe เป็นเฟสเซ็นเตอร์คิวบิกที่อุณหภูมิสูงกว่า 460°ซ ที่ส่วนผสมเปอร์เซ็นต์อะตอมของ Ge มากกว่าได้ค่า a = 5.998 Å และที่อุณหภูมิ 390°ซ ที่ส่วนผสมเปอร์เซ็นต์อะตอมของ Te มากกว่าได้ a = 5.980 Å , α- GeTe ที่อุณหภูมิปกติเป็นรอมโบฮีดรัลมีหน่วยเซลล์ a = 5.974 Å, α = 88.35° และ β - GeTe (มีส่วนผสมเปอร์เซ็นต์อะตอมของ Te มาก) ที่ 50.1 เปอร์เซ็นต์อะตอมของ Te โครงสร้างเกิดการบิดไป (distorted) ทำให้สมมาตรน้อยกว่าโครงสร้างรอมโบฮีดรัล

ต่อมาได้มีการศึกษาเฟสของระบบ SnTe-GeTe และ PbTe-GeTe (Mazelsky, Lubell and Kramer, 1962) พบว่าที่อุณหภูมิห้องพารามิเตอร์ของหน่วยเซลล์จะขึ้นอยู่กับส่วนประกอบของสารแบบเชิงเส้น (linear dependence of the lattice parameter with composition) และการเปลี่ยนแปลงของระบบผลึกจากคิวบิกไปเป็นระบบรอมโบฮีดรัลขึ้นอยู่กับปริมาณของ GeTe

ได้มีการศึกษาสมบัติของโลหะผสม GeTe-PbTe (Woolley and Nikolic, 1965) โดยได้ศึกษาวิธีการเตรียมผลึก การเปลี่ยนแปลงของหน่วยเซลล์กับส่วนประกอบของสารและแถบพลังงาน (energy gap) ของสารที่เตรียมด้วย

ต่อมาได้มีการศึกษาโลหะผสม $(Pb_{1-y}Sn_y)_{1-x}Te_x$ โดยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (Brebrick, 1971) ศึกษาเฟสของสารที่เปลี่ยนแปลงตามส่วนประกอบของสารรวมทั้งการเปลี่ยนแปลงของหน่วยเซลล์ที่ขึ้นอยู่กับส่วนประกอบของสารด้วย และได้มีการศึกษาการเตรียมโลหะผสม $Pb_{1-x}Sn_xTe$ (Dionne and Woolley, 1972) และการแอนนีล (anneal) โลหะผสมนี้โดยศึกษาความเข้มข้นพาหะ (carrier concentration) ในขณะแอนนีลเพื่อให้ได้โลหะผสมเนื้อเดียว (homogeneous) และการแอนนีลที่อุณหภูมิต่าง ๆ ด้วย