หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

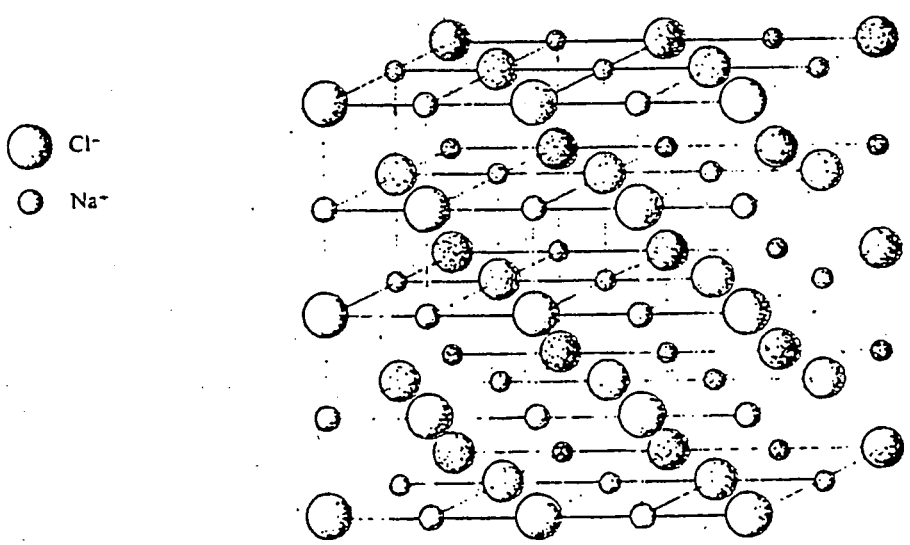
# บทที่ 1

# บทนำ

โลหะผสมของสารประกอบ กลุ่ม IV - VI ซึ่งประกอบด้วย PbTe , SnTe และ GeTe เป็นโลหะผสมซึ่งเคยได้รับความสนใจ และมีการศึกษาคุณสมบัติต่าง ๆ มาบ้างแล้ว เช่น การศึกษาเฟส, คุณสมบัติทางด้านไฟฟ้า และคุณสมบัติทางด้านแสง

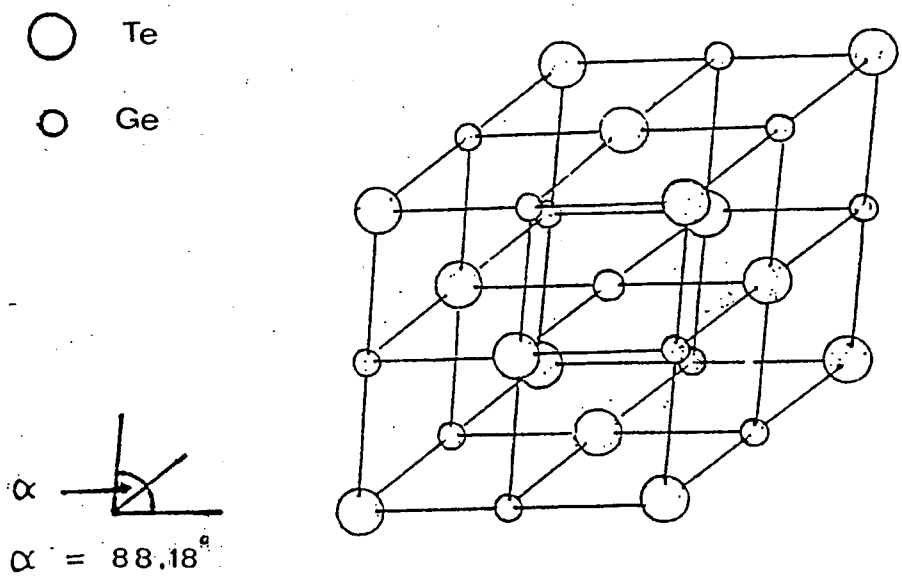
## 1.1 โครงสร้างและเฟส ของโลหะผสมซึ่งประกอบด้วย Pb, Sn, Ge และ Te

การศึกษาโลหะผสมดังกล่าวนี้ได้พบว่า PbTe และ SnTe มีโครงสร้างเป็นแบบเฟซเซ็นเตอร์คิวบิค โดยลักษณะของโครงสร้างจะเหมือนกับโครงสร้างของ NaCl คือ ถ้าให้ที่กึ่งกลางระหว่างคู่ของอะตอม Na และ Cl เป็นจุดกำเนิด (Origin) ตำแหน่งของอะตอม Na และ Cl จะอยู่ที่ (000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ , $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ , $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$) + Na : xxx ; cl : $\bar{x}\bar{x}\bar{x}$ , โดย x = $\frac{1}{4}$ ดังที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 1.1 (1)




รูปที่ 1.1 การเรียงตัวของอะตอมแบบโครงสร้าง NaCl

สำหรับโครงสร้างของ PbTe และ SnTe จะมีลักษณะเหมือนผลึก NaCl คือ ตำแหน่งของอะตอม Pb และ Sn จะเทียบได้กับตำแหน่งของอะตอม Na ตำแหน่งของอะตอม Te จะเทียบได้กับตำแหน่งของอะตอม Cl ส่วนโครงสร้างของ GeTe ที่อุณหภูมิห้องจะเหมือนกับโครงสร้างของNaCl ที่บิดไปจากเดิม กล่าวคือ ตำแหน่งของอะตอม Ge จะอยู่ที่ xxx และตำแหน่งของอะตอม Te จะอยู่ที่ $\bar{x}\bar{x}\bar{x}$ โดย x = 0.237 และมุมระหว่างแกนของผลึกจะบิดจากมุม $90^{\circ}$ ไปเป็นมุม $88.18^{\circ}$ โกลแดคและบาเรทท์ (Goldak and Barrett) (2) ซึ่งโครงสร้างของ GeTe นี้ก็คือ โครงสร้างแบบรอมโบฮีดรัล ดังที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 1.2 โครงสร้างของ GeTe นี้




รูปที่ 1.2 การบิดของแกนไปจากระบบเฟซเซ่นเตอร์คิวบิคใน GeTe

จะมีการเปลี่ยนจากรอมโบฮีดรัล ไปเป็นเฟซเซ่นเตอร์คิวบิคที่อุณหภูมิ $450^{\circ}C$ ในการศึกษาเฟสของโลหะผสมกลุ่ม IV – VI มาเซลสกี้ ลูเบลล์ และเครเมอร์ (Mazelsky Lubell and Kramer) (3) ได้แสดงให้เห็นว่า โลหะผสมของ $Pb_{1-x}Sn_xTe$ และ $Ge_{1-x}Sn_xTe$ ที่อุณหภูมิห้อง ในแต่ละส่วนผสมจะมีเพียงเฟสเดียว โดย $Pb_{1-x}Sn_xTe$ จะมีโครงสร้างแบบ เฟซเซ่นเตอร์คิวบิค ในทุกส่วนผสมแตกต่างจาก $Ge_{1-x}Sn_xTe$ ซึ่งมีโครงสร้างแบบเฟซเซ่นเตอร์คิวบิค เมื่อปริมาณ Ge Te เท่ากับหรือน้อยกว่า 17% โมล และมีโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรัลเมื่อปริมาณของ Ge Te มากกว่า 17% โมล

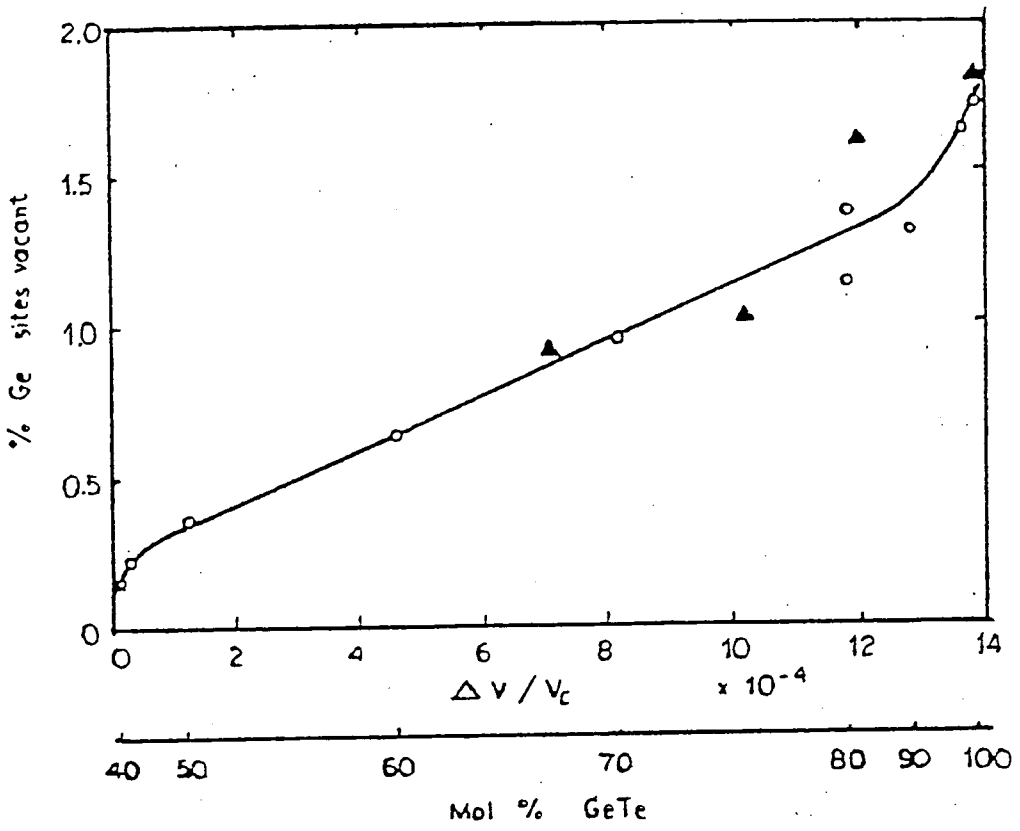
โดยแลททิส์พารามิเตอร์ $\alpha$ ซึ่งเป็นมุมระหว่างแกนของผลึก จะค่อย ๆ แคบลงจากมุม $90^{\circ}$ ไปเป็นมุม $88.16^{\circ}$ เมื่อปริมาณ Ge Te ค่อย ๆ เพิ่มขึ้นจาก 17% โมล ไปเป็น 100% โมล

สำหรับโลหะผสมของ $Pb_{1-x}Ge_xTe$ จากการเตรียมของมาเซลส์กี้กับผู้ร่วมงานโดยการปล่อยให้เย็นลงจากอุณหภูมิ $500^{\circ}C$ พบว่า Ge Teและ Pb Te จะรวมตัวกันได้น้อยมากพร้อมทั้งได้แสดงให้เห็นว่า ที่ส่วนผสม $Ge_{0.96}Pb_{0.04}Te$ จะมี 2 เฟส์ที่อุณหภูมิห้อง คือมีโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรัล ซึ่งเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึง $390^{\circ}C$ จะมีการเปลี่ยนเฟส์ไปเป็นโครงสร้างแบบเฟซเซนเตอร์คิวบิค ผลการทดลองของ มาเซลส์กี้ และผู้ร่วมงานนี้แตกต่างจากการทดลองของวูลเลย์ และ นิโคลิค ( Woolley and Nikolic)(4) ซึ่งได้เตรียมโลหะผสมของ $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ด้วยวิธีการหลอม และ แอนนีลที่อุณหภูมิ $600^{\circ}C$ เป็นเวลาต่าง ๆ กัน โดยความเหมาะสมของเวลาที่ใช้ในการ แอนนีลขึ้นกับส่วนผสมของโลหะผสม จากการเตรียมด้วยวิธีการดังกล่าวนี้พบว่า โลหะผสมนี้จะมีเฟส์เดียวในแต่ละส่วนผสม โดยโครงสร้างเป็นแบบเฟซเซ็นเตอร์คิวบิค เมื่อปริมาณ Ge Te น้อยกว่า หรือเท่ากับ 30% โมล และมีโครงสร้างเป็นรอมโบฮีดรัล เมื่อปริมาณของ GeTe มากกว่า 30 ไปถึง 100% โมลแลททิส์พารามิเตอร์ $\alpha$ จะค่อย ๆ แคบลงจากมุม $90^{\circ}$ ไปเป็นมุม $88.26^{\circ}$ จากความแตกต่างนี้วูลเลย์และนิโคลิคได้ให้ข้อคิดเห็นว่า อาจเกิดขึ้นจากความแตกต่างทางด้านวิธีการที่ใช้เตรียมโลหะผสมนี้

1.2 <u>ความหนาแน่นของอนุภาคโฮลในโลหะผสม</u> $Pb_{1-x}Ge_xTe$

ในการศึกษาโลหะผสมของ $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ได้มีการพยายามเชื่อมโยงค่าของแลททิส์พารามิเตอร์ $\alpha$ เข้ากับจำนวนอะตอม ที่ขาดหายไปจากแลททิส์ (vacant site) ซึ่งสามารถทำได้โดยอาศัยข้อมูลจากการศึกษาความเข้มข้นของพาหะ (carrier concentration) ในโลหะผสม ความสัมพันธ์ระหว่างแลททิส์พารามิเตอร์ $\alpha$ กับจำนวนอะตอมที่ขาดหายไปจากแลททิส์ สามารถแสดงได้ด้วย รูปที่ 1.3 ซึ่งแลททิส์พารามิเตอร์ $\alpha$ จะแทนด้วย $\frac{\Delta V}{V_c}$ ซึ่งเป็นปริมาณที่สัมพันธ์กับแลททิส์พารามิเตอร์ $\alpha$ โดยสมการ $\frac{\Delta V}{V_c} = 1 - (1-3\cos^2\theta + 2\cos^3\theta)^{\frac{1}{2}}$

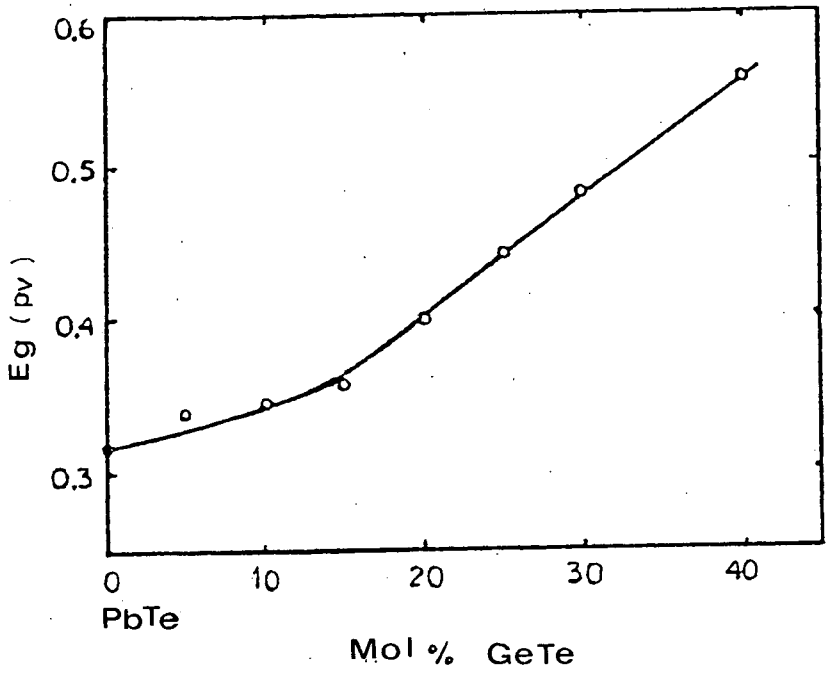
จากกราฟในรูปที่ 1.3 ถ้าเราประมาณให้อะตอมของ Ge ที่ขาดหายไปแต่ละอะตอมจะก่อให้เกิดอนุภาคโฮล (Positive hole) ขึ้นสองอนุภาค ก็จะสามารถ ทราบปริมาณของความเข้มข้นอนุภาคโฮลในโลหะผสมได้เมื่อทราบค่าของมุม $\alpha$




รูปที่ 1.3 การแปรผันของ อะตอม Ge ที่ขาดหายไปจากแลททิสกับ $\frac{\Delta V}{V_c}$

1.3 <u>แถบพลังงานของโลหะผสม $Pb_{1-x}Ge_xTe$</u>

จากการทดสอบคุณสมบัติทางด้านแสง ที่อุณหภูมิห้อง พบว่า โลหะผสม $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ที่มีส่วนผสมของ GeTe ตั้งแต่ 0 ถึง 40% โมล จะมีแถบพลังงานสัมพันธ์กับจำนวนโมลของ GeTe ดังในกราฟรูปที่ 1.4 (5) และเมื่อปริมาณ GeTe มากกว่า 40% โมล จะไม่สามารถทำการทดลองหาแถบพลังงานได้ เนื่องจากการดูดกลืนแสงของสารทดสอบมีมาก( 5 )




รูปที่ 1.4 การแปรผันของแถบพลังงานกับส่วนผสมในโลหะผสม $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ที่อุณหภูมิห้อง

## 1.4 โลหะผสม $Pb_{1-x-y}Sn_xGe_yTe$ ซึ่งเตรียมขึ้นเพื่อศึกษาเฟส

สำหรับวิทยานิพนธ์นี้ ได้ทำการศึกษาเฟสของโลหะผสม $Pb_{1-x-y}Sn_xGe_yTe$ ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ โดยผลึกผง ในช่วงอุณหภูมิที่โลหะผสมยังไม่เกิดการหลอมละลาย โดยได้เตรียมโลหะผสมนี้ขึ้นที่ส่วนผสมต่าง ๆ กันดังนี้ คือ ที่ 1-x-y : x= 1:3 , 1:1 , 3:1 และที่ส่วนผสม 1-x-y = 0 , x = 0 เพื่อเปรียบเทียบกับงานที่ได้เคยมีการศึกษากันมาก่อน