



บทที่ 5

เตตระโกนอล ดิสทอร์ชัน ในสารประกอบซัลโคไพไรต์

(Tetragonal Distortion in Chalcopyrite Compounds)

เราสามารถแบ่งสารตามสมบัติการนำไฟฟ้าได้เป็น 3 ประเภทใหญ่ๆด้วยกันคือ สารตัวนำ สารกึ่งตัวนำ และ ฉนวน สารกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุ 1 หรือ 2 ชนิด จะมีโครงสร้างผลึกที่มียูนิทเซลล์เป็นรูปลูกบาศก์ (cubic) ในสารประกอบกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุ 3 ชนิด ซึ่งเรียกว่าสารประกอบซัลโคไพไรต์ (chalcopyrite compounds) จะมีโครงสร้างเป็นรูปเตตระโกนอล (tetragonal) มีลักษณะคล้ายกับการนำยูนิทเซลล์รูปลูกบาศก์ 2 อันมาต่อกันตามแนวแกน c โดยจะต่างกันที่ค่าอัตราส่วนของความยาวตามแกน c ต่อความยาวตามแกน a มักจะมีค่าไม่เป็น 2 เรียกปรากฏการณ์ที่ค่าอัตราส่วนตามแนวแกนมีค่าไม่เท่ากับ 2 นี้ว่า เกิดเตตระโกนอล ดิสทอร์ชัน ทำให้การอธิบายการเกิดช่องว่างแถบพลังงานต่างจากกรณีที่ประกอบด้วยธาตุ 1 หรือ 2 ชนิด ทฤษฎีที่พยายามอธิบายปรากฏการณ์นี้มีหลายทฤษฎีซึ่งจะได้กล่าวต่อไป

5.1 สารกึ่งตัวนำ

สมบัติที่สำคัญของสารประกอบกึ่งตัวนำ คือ การที่สารกึ่งตัวนำจะไม่นำไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่ำๆ แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นหรือถูกกระตุ้นด้วยค่าพลังงานที่เหมาะสม จะทำให้สามารถนำไฟฟ้าได้ พลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นจะมีค่ามากหรือน้อยเท่าใดขึ้นอยู่กับความกว้างแถบช่องว่างพลังงาน ซึ่งจะมีค่าเท่าใดขึ้นอยู่กับลักษณะ โครงสร้าง และองค์ประกอบ

5.1.1 สมบัติของสารกึ่งตัวนำ (9)

สารกึ่งตัวนำนอกจากจะมีค่าความต้านทานที่ขึ้นกับอุณหภูมิแล้ว ยังมีสมบัติอื่นที่น่าสนใจซึ่งพอสรุปได้ดังนี้

- 1 สภาพความต้านทานจะเปลี่ยนตามอุณหภูมิ โดยจะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น
- 2 มีสภาพต้านทานไฟฟ้าอยู่ในช่วง $10^{-3} - 10^6 \text{ } \Omega\text{cm}$.
- 3 สามารถเปลี่ยนไฟฟ้ากระแสสลับให้เป็นกระแสตรงได้
- 4 สามารถตอบสนองแสงได้ เมื่อมีแสงตกกระทบสารจะมีแรงเคลื่อนไฟฟ้าเกิดขึ้น และความต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงได้

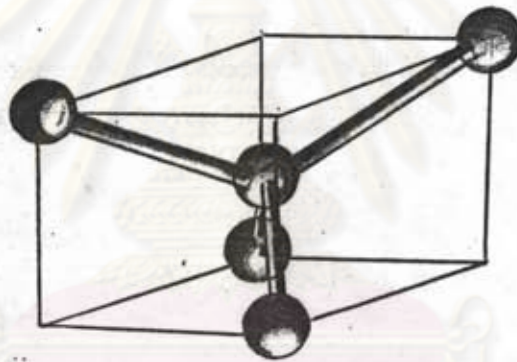
5 อะตอมในโครงสร้างผลึกมีการสร้างพันธะโควาเลนต์เป็นแบบ เตตระฮีดรอล (tetrahedral covalence bonds) ทำให้มีจำนวนวาเลนซ์อิเล็กตรอนต่ออะตอมเป็น 4

6 สามารถโต้ปได้

การที่จะสามารถอธิบายสมบัติต่างๆเหล่านี้ได้ จะต้องทราบลักษณะโครงสร้างและองค์ประกอบของสาร

5.1.2 โครงสร้างและองค์ประกอบของสารกึ่งตัวนำ (22)

โครงสร้างของสารที่เป็นสารกึ่งตัวนำ เกิดจากการที่อะตอมของสารมีการสร้างพันธะแบบเตตระฮีดรอล ทำให้แต่ละอะตอมมีวาเลนซ์อิเล็กตรอนเฉลี่ยอะตอมละ 4 ตัว โดยพันธะแบบเตตระฮีดรอลมีลักษณะการจัดตัวดังรูปที่ 5.1



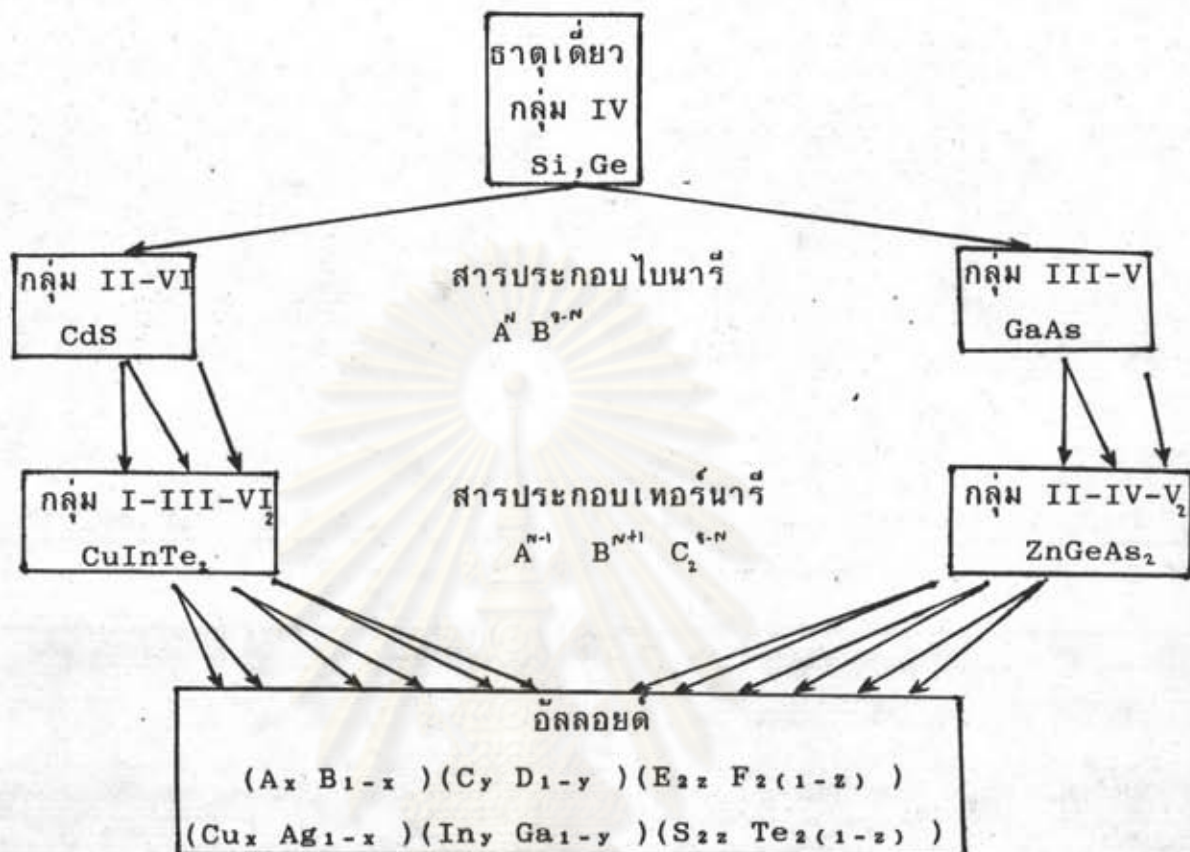
รูปที่ 5.1 แสดงโครงสร้างแบบเตตระฮีดรอล

เมื่อแบ่งตามจำนวนธาตุที่เป็นองค์ประกอบจะแบ่งได้เป็น 4 ประเภทใหญ่ๆดังในรูปที่ 5.2 ซึ่งได้แก่

1 พวกที่ประกอบด้วยธาตุเพียงชนิดเดียว (mono-element) มีโครงสร้างเป็นแบบโครงสร้างของไดอะมอนต์ดังรูป 5.3 ก. ธาตุที่มีโครงสร้างผลึกแบบนี้ได้แก่ ธาตุในหมู่ที่ 4 ซึ่งได้แก่ คาร์บอน (C) ซิลิกอน (Si) เจอร์มาเนียม (Ge) และดีบุก (Sn) หรือมีโครงสร้างเป็นแบบลอนสดาลไท์ (Lonsdaleite or hexagonal close-packed structure, hcp) ดังในรูป 5.3 ข. ซึ่งพบไม่บ่อยนัก สารที่มีโครงสร้างแบบนี้ได้แก่ ซิลิกอน

2 สารประกอบไบนารี (binary compounds) ประกอบด้วยธาตุ 2 ชนิด แบ่งย่อยออกได้ 2 กลุ่ม คือ กลุ่ม II-VI ซึ่งประกอบด้วยธาตุในหมู่ที่ 2 และ 6 ซึ่งมีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 2 และ 6 ตัว ตามลำดับ ได้แก่ แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) แคดเมียม

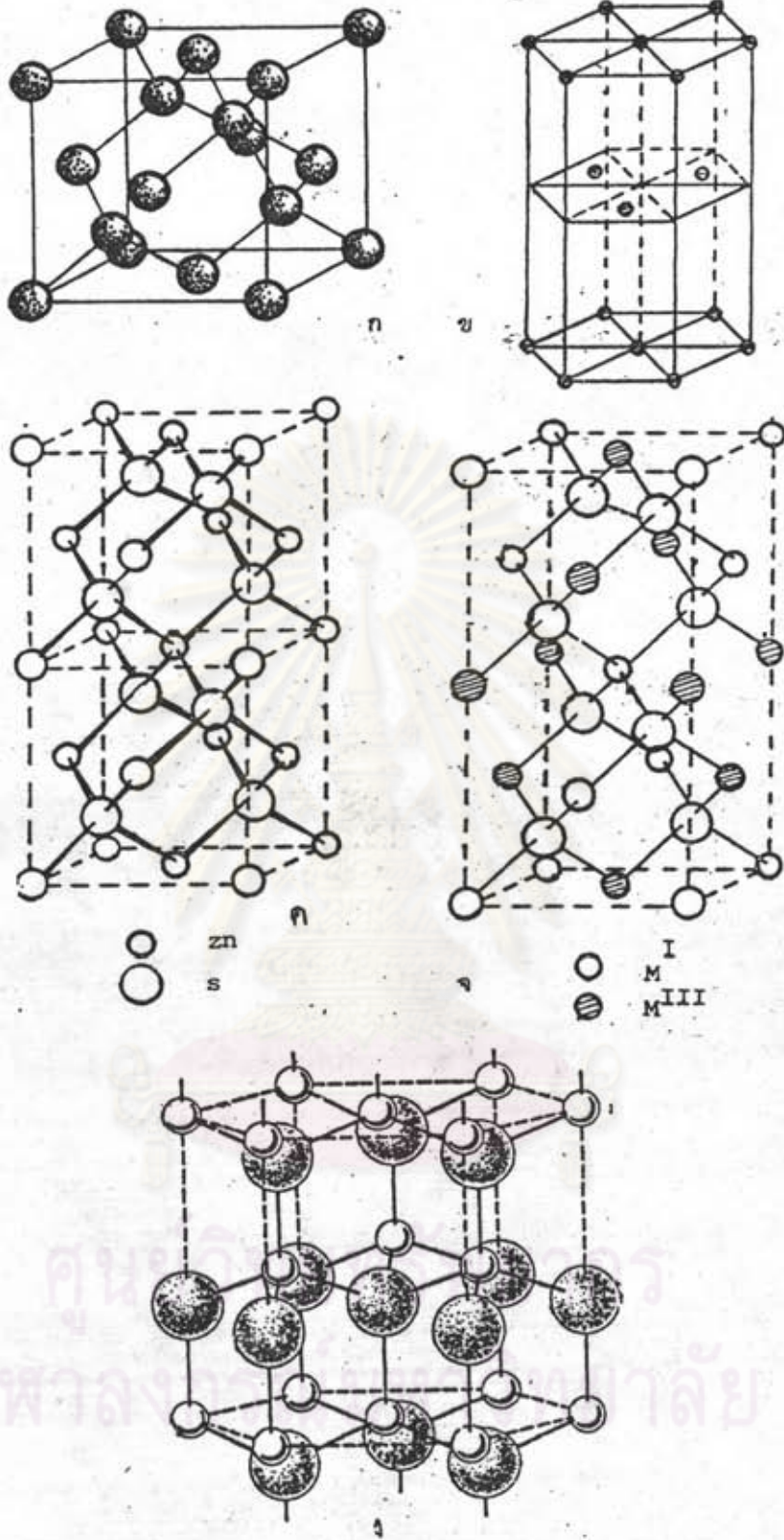
เทลลูไรด์(CdTe) ซิงค์ซัลไฟด์(ZnS) ซิงค์เซลีไนด์(ZnSe) กลุ่ม III-V ประกอบด้วยธาตุในหมู่ที่ 3 และ 5 ซึ่งมีวาเลนซ์อิเล็กตรอนเป็น 3 และ 5 ตัว ตามลำดับ เช่น



รูปที่ 5.2 แสดงประเภทของสารประกอบกึ่งตัวนำ

แกลเลียมอาร์ซีไนด์(GaAs) สารประกอบไบนารีมักมีโครงสร้างเป็นแบบสฟาเลอไรต์ (sphaleritze) หรือ ซิงค์เบลน(zincblende) ซึ่งพบในผลึกแกลเลียมอาร์ซีไนด์ (GaAs) อินเดียมแอนติโมนไนด์(InSb) พบบ้างในซิงค์ซัลไฟด์(ZnS) แคดเมียมเซลีไนด์ (CdSe) บางครั้งก็พบว่า มีโครงสร้างเป็นแบบเวอร์ทไซต์ (wurtzite) ซึ่งมักพบในซิงค์ซัลไฟด์(ZnS) และ แคดเมียมซัลไฟด์(CdS)

3 สารประกอบเทอร์นารี(ternary compounds) เป็นสารประกอบที่ประกอบด้วยธาตุ 3 ชนิด จะมีโครงสร้างเป็นแบบชัลโคไพไรต์(chalcopyrite) ดังรูป 5.3 จ. แบ่งย่อยได้ 2 กลุ่ม คือ กลุ่ม I-III-VI₂ ซึ่งประกอบด้วยธาตุในหมู่ที่ 1, 3, 6 ในอัตราส่วน 1:1:2 อะตอมตามลำดับ เช่น ซิลเวอร์อินเดียมไดเซลีไนด์(AgInSe₂) คอปเปอร์



รูปที่ 5.3 แสดงโครงสร้างของสารชนิดต่างๆที่พบในสารกึ่งตัวนำ
 ก. โครงสร้างแบบไดอะมอนด์ ข. โครงสร้างแบบเฮกซิกอนอล
 ค. โครงสร้างแบบซิงเบลนด์ ง. โครงสร้างแบบเวอร์ทไซต์
 จ. โครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์

อินเดียมไดเทลลูไรด์ (CuInTe_2) ส่วนอีกกลุ่มหนึ่งได้แก่ II-IV-VI₂ ซึ่งประกอบด้วยอะตอมของธาตุในหมู่ที่ 2, 4, 6 ในอัตราส่วน 1:1:2 อะตอมตามลำดับ เช่น ซิงค์เจอร์มาเนียมไดอาซีไนด์ (ZnGeAs_2) แคดเมียมซินค์ไดอาร์ซีไนด์ (CdSnAs_2)

4 อลลอยด์ (alloy) เกิดจากการแทนที่ธาตุใดธาตุหนึ่งในสารประกอบเทอร์นารีด้วยธาตุอื่นอีก 2 ชนิด ด้วยอัตราส่วนต่างกัน เช่น $(\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x})(\text{In}_y\text{Ga}_{1-y})(\text{Se}_z\text{Te}_{2(1-z)})$ เมื่อ X, Y, Z เปลี่ยนค่าไป จะทำให้ค่าความกว้างของแถบช่องว่างพลังงานมีค่าเปลี่ยนไปด้วย ทำให้สามารถปรับค่า X, Y, Z เพื่อให้ได้ค่าความกว้างของแถบช่องว่างพลังงานตามความต้องการ อีกทั้งสะดวกต่อการเลือกไปใช้งาน ในการศึกษาโครงสร้างของสารกึ่งตัวนำ เริ่มจากการศึกษาในสารที่ประกอบด้วยธาตุ 1 และ 2 ชนิด และมีการเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างเมื่อเปลี่ยนจากสารประกอบหนึ่ง ไปเป็นอีกแบบหนึ่ง เมื่อมีการศึกษาสารประกอบเทอร์นารี ก็มีการศึกษาเปรียบเทียบกับโครงสร้างของสารประกอบไบนารี พบว่า สารประกอบเทอร์นารีซึ่งมีโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์มีลักษณะคล้ายกับการนำยูนิทเซลล์ของซิงค์เบลนด์ 2 ยูนิทเซลล์มาต่อกันตามแกน c เรียกว่า โครงสร้างของสารแบบซาลโคไฟไรท์เป็นซูเปอร์แลตทิซของโครงสร้างของสารแบบซิงค์เบลนด์ ซึ่งถ้าเป็นเช่นนั้นจริงๆ ค่าอัตราส่วน $\frac{c}{a}$

ประมาณ 2 และพบข้อแตกต่างกันดังนี้ (5)

1 มีความไม่สมมาตรที่เกิดจากไอออนบวก (cationic asymmetry) สารกลุ่ม I-III-VI₂ ซึ่งได้จากการใช้ธาตุในหมู่ที่ 1 และ 3 แทนธาตุในหมู่ที่ 2 ในสารประกอบ II-VI ลักษณะเช่นนี้เรียกว่า สารประกอบ II-VI เป็นสารประกอบไบนารีที่สมมูล (binary analog) กับสารประกอบ I-III-VI₂ ในทำนองเดียวกันจะได้ว่า สารประกอบ III-V เป็นสารประกอบไบนารีที่สมมูลกับกับสารประกอบ II-IV-V₂ โดยได้จากการใช้ธาตุหมู่ที่ 2 และ 4 แทนธาตุหมู่ที่ 3 ในสารประกอบไบนารี ลักษณะเช่นนี้ทำให้ 1 ยูนิทเซลล์ของซาลโคไฟไรท์ควรมีค่าเป็น 2 เท่าของซิงค์เบลนด์

2 ผลจากการมีความไม่สมมาตรของ ไอออนบวก ทำให้เกิดเตตระโกนอลดิสทอร์ชัน (tetragonal distortion) อัตราส่วนของพารามิเตอร์ของยูนิทเซลล์ $\frac{c}{a} \neq 2$

และมักพบว่า ค่า $\frac{c}{a} < 2$ ดังนั้นบางครั้งจึงเรียกว่า เตตระโกนอล คอมเพรสชัน

(tetragonal compression) ซึ่งเกิดจากอะตอมในแนวแกน z ประกอบด้วยธาตุ 2 ชนิดที่มีรัศมีอะตอมและค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีไม่เท่ากัน ในขณะที่อะตอมในแนวแกน x และ y ประกอบด้วยธาตุชนิดเดียวกัน ค่า c ของสารประกอบชนิดต่างๆ มีค่าดังแสดงในตาราง

ที่ 1 และ 2 การวัดเตตระโกนอล คอมเพรสชัน มักแทนด้วย $\zeta = 2 - \frac{c}{a}$ และ $\eta = \frac{c}{2a}$

3 ตำแหน่งของไอออนลบในซาลโคไพไรท์ ผิดไปจากในซูปเปอร์แลททิซของซิงค์เบลนด์ (anion displacement or u displacement) ถ้าเราแทนสารประกอบเทอร์นารีด้วย ABC_2 เมื่อ A และ B เป็นอะตอมของธาตุชนิดเดียวกันจะไม่มีค่าไม่สมมาตรของไอออนบวกและตำแหน่งของไอออนจะเหมือนในซูปเปอร์แลททิซของซิงค์เบลนด์ แต่เมื่อเป็นอะตอมของธาตุต่างชนิดกัน จะทำให้ความยาวพันธะของพันธะ A-C และ B-C มีขนาดไม่เท่ากัน ทำให้อะตอม C เลื่อนไปตามระนาบ XY เข้าหาอะตอมที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีมาก ทำให้อะตอม C เลื่อนไปจากตำแหน่ง $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{8})$ ไปเป็น $(u, \frac{1}{4}, \frac{1}{8})$

โดยที่ $U \neq \frac{1}{4}$ ความสัมพันธ์ระหว่างพารามิเตอร์ของการเกิดเตตระโกนอล ดิสทอร์ชัน (η)

ค่าคงที่ของผลึก (a) และรัศมีของการเกิดพันธะ (R_{Ac}, R_{Bc}) จะเป็นไปตามสมการ

$$R_{Ac} = \left[U^2 + \frac{(1+\eta)^2}{16} \right]^{1/2} a \dots\dots\dots(5.1.2.1)$$

$$R_{Bc} = \left[\frac{(U-1)^2}{2} + \frac{(1+\eta^2)}{16} \right]^{1/2} a \dots\dots\dots(5.1.2.2)$$

การเกิดความไม่สมมาตรของไอออนบวก การเกิดเตตระโกนอล ดิสทอร์ชัน และการที่ไอออนลบวางตัวอยู่ในตำแหน่งที่ผิดไป จะทำให้สนามไฟฟ้าในผลึก (crystal field) ต่างจากสนามไฟฟ้าในสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบซิงเบลนด์ ระดับพลังงานจึงเปลี่ยนไป

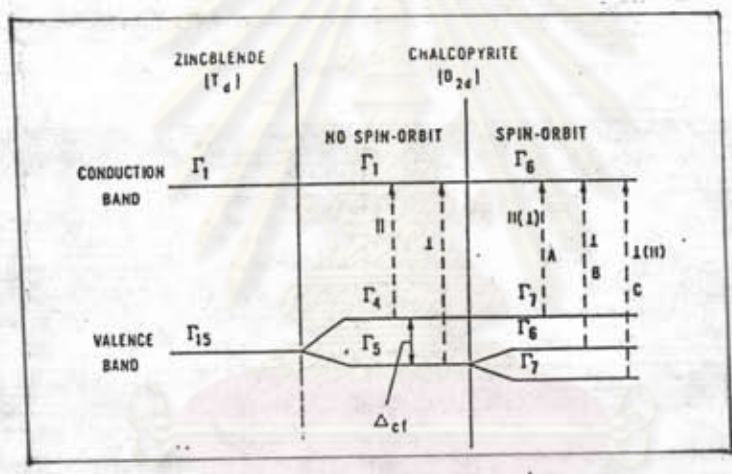
5.2 ผลของเตตระโกนอล ดิสทอร์ชันต่อระดับพลังงาน(5)

ผลจากการเกิดความไม่สมมาตรเนื่องจากการมีไอออนบวก 2 ตัว การเกิดเตตระโกนอลคอมเพรสชัน และการขยับเปลี่ยนตำแหน่งของไอออนลบ ทำให้ลักษณะของสนามไฟฟ้าเปลี่ยนไปจากเดิม มีการแยกของระดับพลังงานบางระดับ (removed degeneracy) ทำให้ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานแคบลง ดังในรูปที่ 5.4 ซึ่งเป็นกรณีของแคดเมียมซันด์ไดฟอสไฟด์ ($CdSnP_2$) และอินเดียมฟอสไฟด์ (InP) ที่จากรณาที่ $k = 0$ เมื่อเปลี่ยนจากซิงค์เบลนด์ไปเป็นซาลโคไพไรท์ ที่แถบพลังงานวาเลนซ์ เดิมเป็น Γ_{15} ซึ่งเป็นสถานะที่มีลักษณะคล้ายกับสถานะที่มีชั้นพลังงานย่อยเป็น p มีดีเจเนอร์เรซี (degeneracy) เป็น 3 จะมีการแยกของระดับพลังงานเป็น Γ_4 ซึ่งจะไม่มีการแยกอีก

ต่อไป(ไม่มีดีเจเนอเรซี)และ Γ_5 ซึ่งมีดีเจเนอเรซีเป็น 2 เมื่อคิดผลจากสปิน-ออร์บิต คัปปลิง (spin-orbit coupling) Γ_{15} จะแยกเป็น Γ_6 และ Γ_7 ฮอฟฟิลด์(Hopfield) ได้ใช้แบบจำลองควาไซคิวบิก(quasicubic model) คำนวณค่าความแตกต่างของพลังงานในสถานะ Γ_6 และ Γ_7 ซึ่งเกิดจากสนามไฟฟ้าในผลึกมียูนิตเซลล์ไม่เป็นรูปลูกบาศก์จริง และจากอันตรกิริยาระหว่างออร์บิต ทำให้ได้ความสัมพันธ์เป็น

$$E_{12} = \frac{-1(\Delta_{so} + \Delta_{cf})}{2} + \frac{1}{2} \left[\frac{(\Delta_{so} + \Delta_{cf})^2}{3} - \frac{8\Delta_{so} \Delta_{cf}}{3} \right]^{1/2} \dots (5.2.1)$$

โดยที่ Δ_{so} เป็นผลจากสปิน-ออร์บิต คัปปลิงของแถบพลังงานวาเลนซ์ในขณะที่อยู่ในผลึกที่มียูนิตเซลล์เป็นรูปลูกบาศก์
 Δ_{cf} เป็นผลจากการเปลี่ยนของลักษณะสนามไฟฟ้า เมื่อไม่มีอันตรกิริยาระหว่างสปินกับโมเมนต์เชิงมุมของวงโคจร



รูปที่ 5.4 แสดงลักษณะแถบพลังงานของซาลโคไพไรท์ที่ทำให้มีการเปลี่ยนสถานะจาก Γ_{15} ไปยัง Γ_1 ที่พิจารณาจากโครงสร้างแถบพลังงานของซิงค์เบลนด์ (5)

ความกว้างของช่องว่างแถบพลังงาน ระดับพลังงานที่เปลี่ยนไปเมื่อสนามไฟฟ้าเปลี่ยน พลังงานที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างสปินกับโมเมนต์เชิงมุมของวงโคจร และค่าเดตระโกนอลคอมเพรสชัน ได้แสดงไว้ดังในตารางที่ 5.3

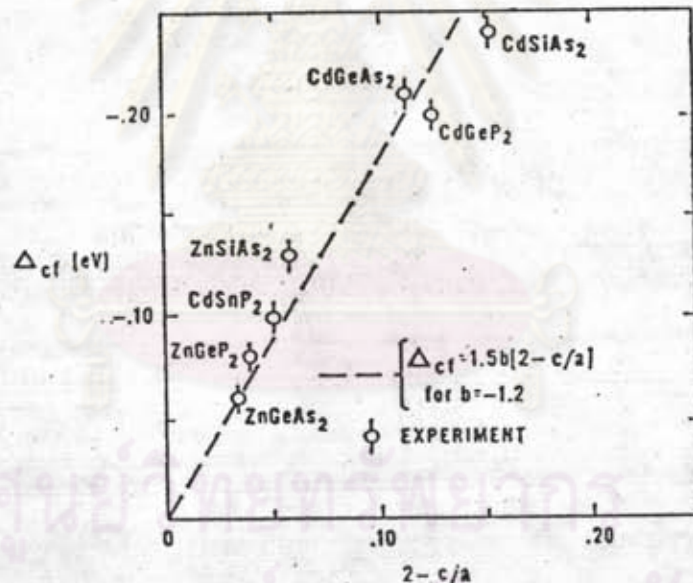
จากการวัดค่าพลังงานที่เปลี่ยนไปเนื่องจากสนามไฟฟ้า Δ_{cf} และพารามิเตอร์ที่ใช้ในการบอกการเกิดเดตระโกนอล ดิสทอร์ชัน(2-c) ในสารกลุ่ม II-IV-V₂ ของเชย์(Shay) และเวอร์นิค(Wernick) ปรากฏว่า ได้ความสัมพันธ์เป็นเชิงเส้น

$$\Delta_{cf} = \frac{3b(2-c)}{2a} \dots \dots \dots (5.2.2)$$

เขียนเป็นกราฟได้ดังรูปที่ 5.5 โดยจะได้ ดีฟอร์เมชัน โพเทนเชียลเป็น $b=-1.5$ จาก

Compound	$2 - \frac{c}{a}$	Energy gaps (eV)			$-\Delta_{cf}$ (eV)		Δ_{so} (eV)	
		A	B	C	Expt.	Theory*	Expt.	Theory ^b
ZnSiP ₂	0.067	2.96	3.06		—	0.27	—	0.07
ZnSiAs ₂	0.057	2.12	2.22	2.47	0.13	0.20	0.28	0.29
ZnGeP ₂	0.040	2.34	2.40	2.48	0.08	0.05	0.09	0.11
ZnGeAs ₂	0.034	1.15	1.19	1.48	0.06	0.18	0.31	0.34
ZnSnP ₂	0	1.66	1.66	1.75	0	0.08	0.09	0.16
ZnSnAs ₂	0	0.73	0.73	1.07	0	0.04	0.34	0.42
CdSiP ₂	0.163	2.45	2.75		—	0.56	—	0.09
CdSiAs ₂	0.151	1.55	1.74	1.99	0.24	0.29	0.29	0.33
CdGeP ₂	0.123	1.72	1.90	1.99	0.20	0.14	0.11	0.13
CdGeAs ₂	0.112	0.57	0.73	1.02	0.21	0.25	0.33	0.37
CdSnP ₂	0.048	1.17	1.25	1.33	0.10	0.14	0.10	0.18
CdSnAs ₂	0.044	0.26	0.30	0.77	0.06	—	0.48	0.44

ตารางที่ 5.1 แสดงค่าเดตระโกนอล ดิสทอร์ชัน (2-c) ค่าความกว้างช่องว่างแถบพลังงาน A, B, C ที่สอดคล้องกับรูปที่ 5.4 พารามิเตอร์ที่บอกผลของการเปลี่ยนแปลงสนามไฟฟ้าที่มีต่อการแยกของระดับพลังงาน Δ_{cf} และ พารามิเตอร์ที่บอกผลของสปิน-ออร์บิต คัปปลิงที่มีต่อการแยกของระดับพลังงาน Δ_{so} (5)



รูปที่ 5.5 แสดงกราฟระหว่างพารามิเตอร์ที่บอกถึงการแยกของระดับพลังงานที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงของสนามไฟฟ้าในผลึก Δ_{cf} และค่าเดตระโกนอล ดิสทอร์ชัน $2 - c$ ของสารกลุ่ม II-IV-V₂ (5)

○ เป็นผลจากการทดลอง

---- ผลจากการเขียนกราฟตามสมการ $\Delta_{cf} = 1.5b(2 - \frac{c}{a})$

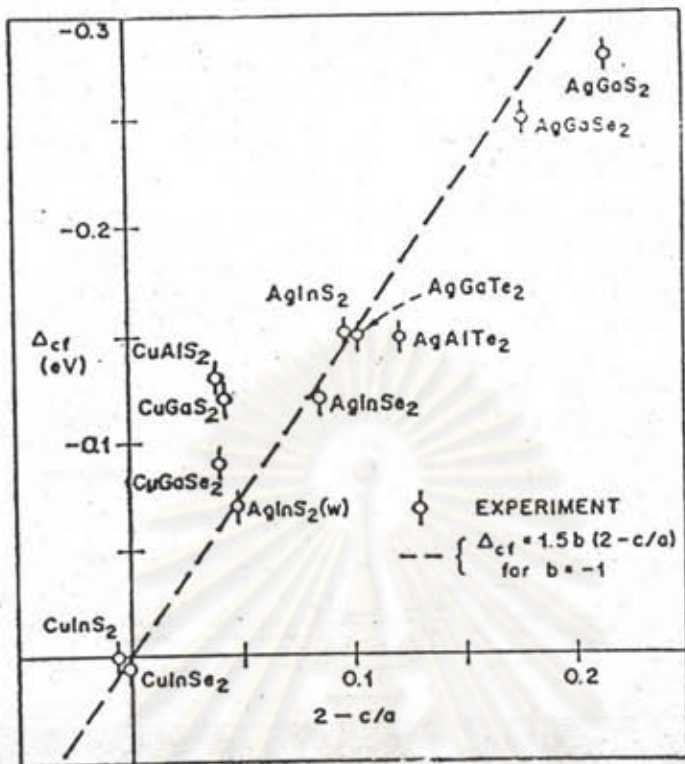
ปรากฏว่าได้ค่า ดีฟอร์เมชัน โพเทนเชียล $b = -1.2$

การทดลองและการคำนวณค่าพารามิเตอร์ของการเกิดอันตรกิริยาของสปีนกับโมเมนต์เชิงมุมของสารประกอบ II-IV-V₂ ปรากฏว่าได้ค่าที่ใกล้เคียงกับค่าที่พบในสารที่มีโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ แสดงว่า การเกิดอันตรกิริยาของสปีนและโมเมนต์เชิงมุมของวงโคจรนี้จะไม่ขึ้นกับเตตระโกนอล คอมเพรสชัน ทำให้ได้ข้อสรุปของแบบจำลองควาไซควิบิกว่าเมื่อไม่มีอันตรกิริยาของสปีนกับโมเมนต์เชิงมุมของวงโคจร ระดับพลังงานสูงสุดของแถบวาเลนซ์ที่แตกต่างไปจากสารประกอบที่สมมูลกัน เกิดจากการบิดของแลตทิซ (lattice distortion) เท่านั้น

	References	Energy gaps			$-\Delta_{cf}$		Binary analog	Δ_{so}		Estimated % d-like
		A	B	C	Theory*	Expt.		Theory*	Expt.	
CuAlS ₂	b	3.49	3.62	3.62	—	0.13	0.07	—	0	35
CuGaS ₂	c	2.43	2.55	2.55	0.12	0.12	0.07	0.13	0	35
CuGaSe ₂	b	1.68	1.75	1.96	0.03	0.09	0.43	0.44	0.23	36
CuInS ₂	c	1.53	1.53	1.53	0.05	<0.005	0.07	0.17	-0.02	45
CuInSe ₂ †	d	1.04	1.04	1.27	0.04	-0.006	0.43	0.48	0.23	34
AgGaS ₂ †	e	2.73	3.01	3.01	—	0.28	0.07	—	0	20
AgGaSe ₂ †	e	1.83	2.03	2.29	—	0.25	0.42	—	0.31	16
AgInS ₂	f	1.87	2.02	2.02	—	0.15	0.07	—	0	20
AgInSe ₂	d	1.24	1.33	1.60	—	0.12	0.42	—	0.30	17

ตารางที่ 5.2 แสดงค่า $2-c/a$ ค่าความกว้างของช่องว่างแถบพลังงาน ผลของการเปลี่ยนแปลงสนามไฟฟ้า Δ_{cf} และสปีน-ออร์บิต คัปปลิง Δ_{so} ที่มีต่อระดับพลังงานของสารประกอบซัลโคไฟไรท์กลุ่ม I-III-VI₂ (5)

ในกรณีกลุ่ม I-III-VI₂ จะต่างจากกลุ่ม II-IV-V₂ ซึ่งมีโครงสร้างแถบพลังงานคล้ายกับกลุ่ม III-V ในกรณีกลุ่ม I-III-VI₂ นี้โครงสร้างพลังงานในแถบวาเลนซ์จะต่างไปจากกลุ่มสารประกอบ II-VI ซึ่งเป็นสารประกอบไบนารีที่สมมูลกัน ทั้งนี้เพราะมีธาตุที่เป็นโลหะ (noble metal) ทำให้มีอิเล็กตรอนจากชั้นพลังงานย่อย d อยู่ในแถบวาเลนซ์ การอยู่รวมกันของอิเล็กตรอนจากชั้นพลังงานย่อย d ในโลหะกับอิเล็กตรอนจากชั้นพลังงานย่อย p ในไอออนลบ ทำให้ความกว้างของแถบช่องว่างพลังงานของสารทั้ง 2 ประเภทมีค่าต่างกันมาก (อาจถึง 1.6 eV) เรียกว่าเกิด พี-ดี ไฮบริไดเซชัน (p-d hybridization) ซึ่งทราบได้จากการศึกษาสเปกตรัมที่ได้จากอิเล็กโตรรีเฟลคแตนซ์ (electroreflectance spectrum) ผลของอันตรกิริยาระหว่างสปีนกับโมเมนต์เชิงมุมของอิเล็กตรอนที่มาจากสถานะ p จะมีค่าเป็นบวก ในสถานะ d มีค่าเป็นลบ ทำให้ผลจากอันตรกิริยาระหว่างสปีนกับโมเมนต์เชิงมุมของวงโคจรมีค่าน้อย อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์มีอิเล็กตรอนในชั้นพลังงานย่อย d อยู่ระหว่าง 16 % ถึง 45 % จากการศึกษาค่าพลังงานที่เปลี่ยนไปเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของสนามไฟฟ้า Δ_{cf} และเตตระโกนอลดิสทอร์ชัน ของเซย์และเวอร์นิก ปรากฏว่าได้ความสัมพันธ์ตามสมการ (4) โดยมี



รูปที่ 5.6 แสดงกราฟระหว่างพารามิเตอร์ของการแยกของระดับพลังงานเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงสนามไฟฟ้าในผลึก (Δ_{cf}) และ เดตระ โคนอลดิสทอร์ชัน ($2-c/a$)

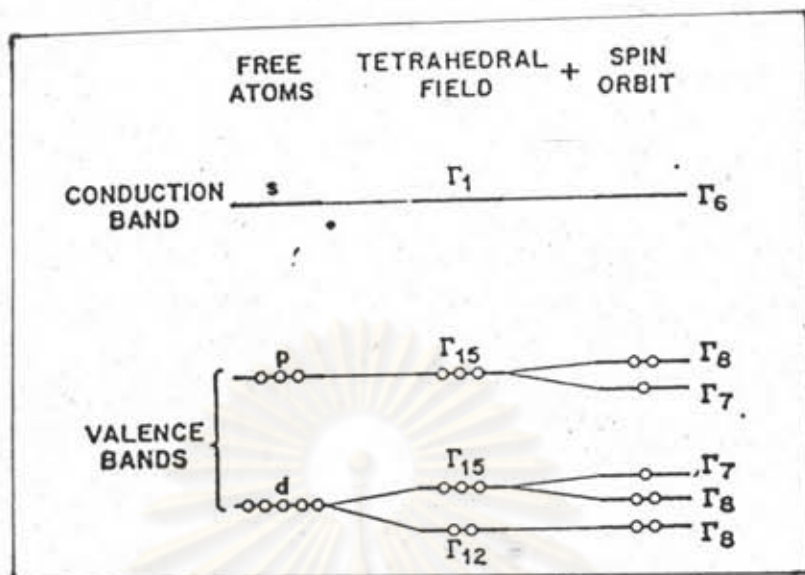
ในสารซาลโคไพไรท์ I-III-VI₂ (5)

- เป็นผลจากการทดลอง
- เป็นผลจากการปรับผลการทดลองเข้ากับ $\Delta_{cf} = 3b(2-c)$ โดยมีดีฟอร์เมชันโพเทนเชียลเป็น $b = -1.0$

ดีฟอร์เมชัน โพเทนเชียล เป็น $b \approx -1.0$ ดังตารางที่ 5.4 ซึ่งเขียนเป็นกราฟได้ดังรูปที่ 5.6 การที่ซาลโคไพไรท์ กลุ่ม I-III-VI₂ มีธาตุที่เป็นโลหะซึ่งมีอิเล็กตรอนในชั้นพลังงานย่อย d อยู่ด้วย ทำให้โครงสร้างแถบพลังงานเปลี่ยนไปเป็นดังรูปที่ 5.7 อิเล็กตรอนที่มาจากชั้นพลังงานย่อย d จะมีพลังงานใกล้เคียงกับค่าพลังงานอิเล็กตรอนในชั้นพลังงานย่อย p ของไอออนลบ ทำให้เกิด พี-ดี ไฮบริดเซชัน ดังแผนผังพลังงานในรูปที่ 5.8

เพื่อศึกษาผลของ พี-ดี ไฮบริดเซชัน ที่มีต่อระดับพลังงานสูงสุดในแถบวาเลนซ์ เชย์และคณะ ได้ใช้สมการ

$$\Delta_{so} = \alpha \Delta_p + (1-\alpha) \Delta_d \dots \dots \dots (5.2.2)$$

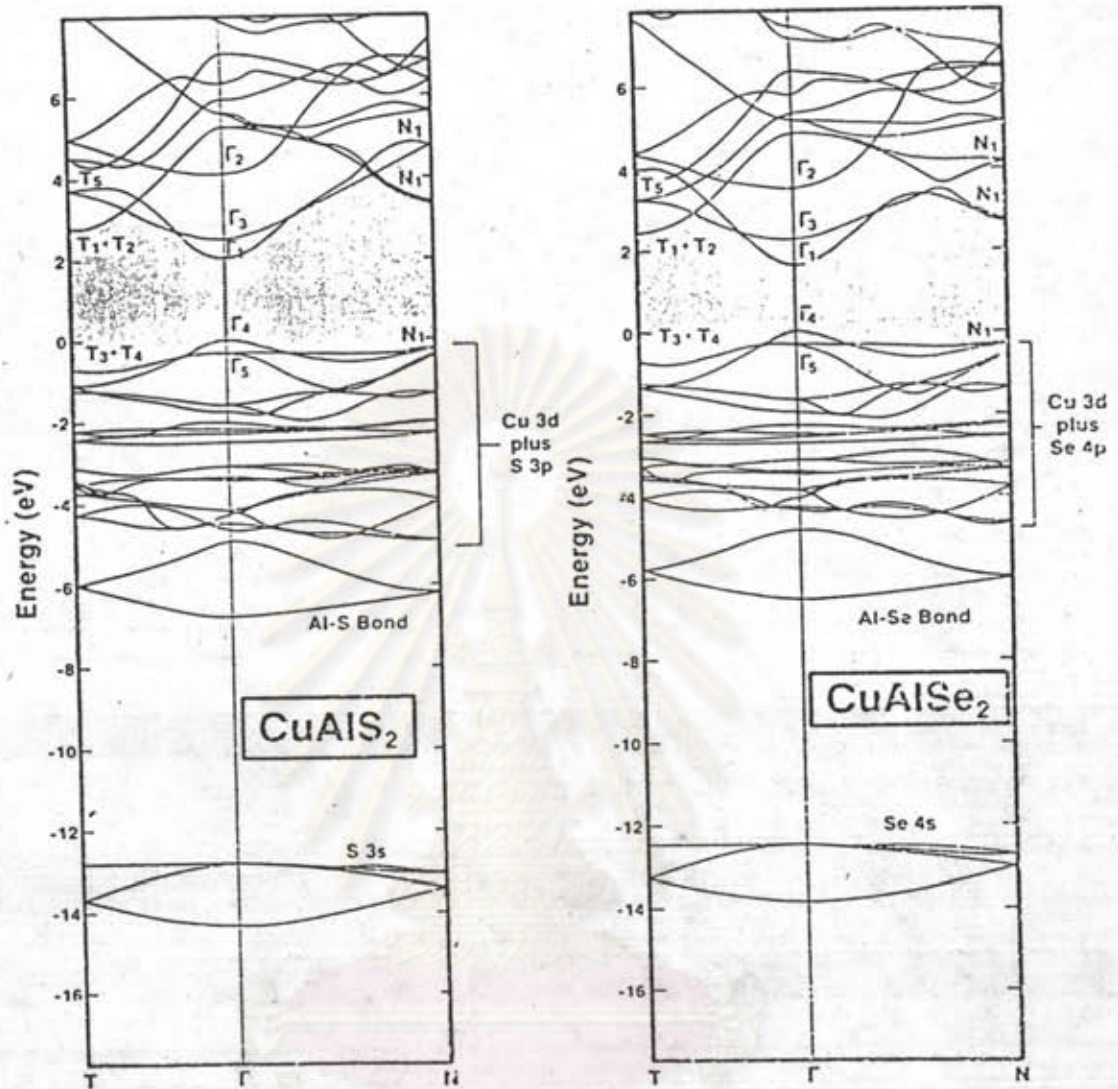


รูปที่ 5.7 แสดงการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานในชั้นพลังงานย่อย d เมื่ออยู่ในสารประกอบที่มีการสร้างพันธะแบบเตตระฮีดรอล (5)

- โดยที่ Δ_{s_0} เป็นผลของอันตรกิริยาของสปินกับโมเมนต์เชิงมุมของวงโคจรในสารประกอบเทอร์นารี
- Δ_p เป็นผลของอันตรกิริยาของสปินกับโมเมนต์เชิงมุมของวงโคจรในสารประกอบไบนารีที่สมมูลกัน
- Δ_d เป็นผลของอันตรกิริยาของสปินกับโมเมนต์เชิงมุมของออร์บิทัล d จากชั้นพลังงานย่อย d
- α เป็นสัดส่วนของออร์บิทัลจากชั้นพลังงานย่อย p ของออร์บิทัลที่อยู่ในระดับพลังงานสูงสุดในแถบวาเลนซ์
- $1-\alpha$ เป็นสัดส่วนของออร์บิทัลจากชั้นพลังงานย่อย d ของออร์บิทัลที่อยู่ในระดับพลังงานสูงสุดในแถบพลังงานวาเลนซ์

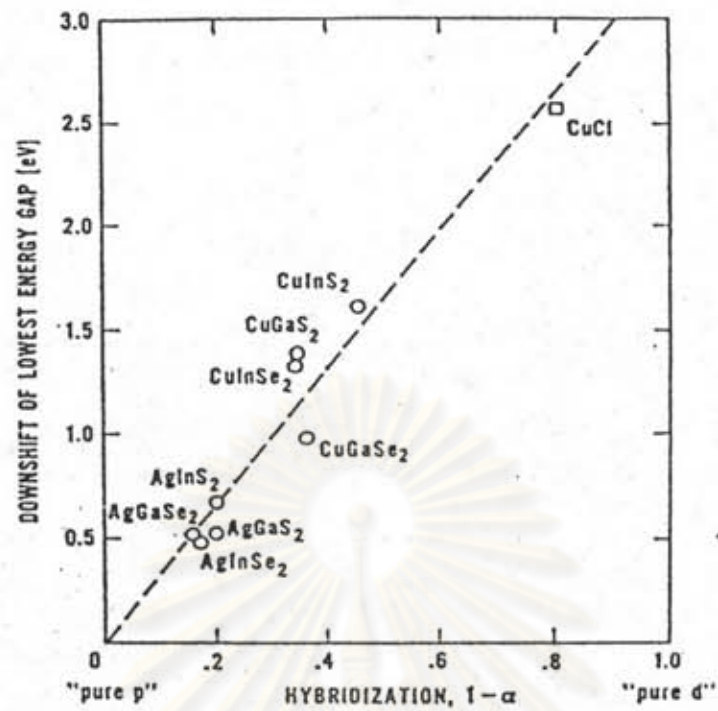
เมื่อนำสัดส่วนของออร์บิทัลจากชั้นพลังงานย่อย d ที่ปรากฏในสารแต่ละชนิดมาเขียนกราฟคู่กับค่าความกว้างของช่องว่างแถบพลังงานจะได้ดังรูปที่ 5.9 เป็นความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง

จะเห็นได้ว่า การอธิบายการเปลี่ยนแปลงความกว้างของแถบช่องว่างพลังงานในสารประกอบ I-III-VI₂ ต้องอาศัยผลจากการพิจารณาทั้งค่าเตตระโกนอล ดิสทอร์ชัน และสัดส่วนของออร์บิทัลในชั้นพลังงานย่อย d ของออร์บิทัลที่อยู่ในระดับพลังงานสูงสุดในแถบวาเลนซ์



รูปที่ 58 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานของ CuAlS_2 และ CuAlSe_2 บริเวณที่เป็นช่องว่างแถบพลังงานได้แก่บริเวณที่แรเงา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 5.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความกว้างแถบของว่างพลังงานกับสัดส่วนของ d อิเล็กตรอนในระดับพลังงานสูงสุดในแถบวาเลนซ์(5)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย