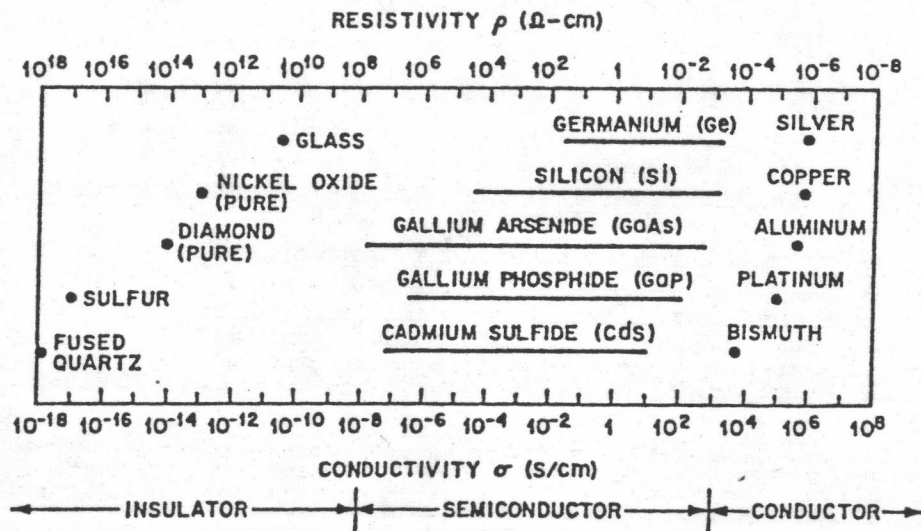




บทที่ 2
สารกึ่งตัวนำ

เป็นที่ทราบกันดีแล้วว่าที่อุณหภูมิห้องสารโดยทั่วไปจะมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (ρ) อยู่ในช่วง $10^{-6} - 10^{12} \Omega\text{-cm}$ จากสมบัติดังกล่าวจึงสามารถจำแนกประเภทของสารเรียงลำดับตามค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจากน้อยไปหามากได้ดังนี้คือ โลหะ กึ่งโลหะ สารกึ่งตัวนำ และฉนวน เฉพาะสารกึ่งตัวนำจะมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าอยู่ในช่วง $10^{-3} - 10^0 \Omega\text{-cm}$ หรืออาจจำแนกได้ตามค่าสภาพนำไฟฟ้าก็ได้ ของแข็งทั่วไปมีค่าการนำไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงในช่วงกว้างคือ ตั้งแต่ $2 \times 10^{-17} \text{ S/m}$ สำหรับแก้วควอทซ์ ซึ่งเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดีจนถึง $6 \times 10^7 \text{ S/m}$ สำหรับโลหะเงินซึ่งเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี ส่วนสารที่มีค่าการนำไฟฟ้าอยู่ระหว่างค่าเหล่านี้ เรียกว่า "สารกึ่งตัวนำ (semiconductor)" ดังแสดงในรูปที่ 2.1 [4]



รูปที่ 2.1 แสดงค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า ที่แตกต่างกันของสารตัวนำ สารกึ่งตัวนำ และฉนวน

นอกจากนี้สารกึ่งตัวนำ ยังมีสมบัติแตกต่างจากสารประเภทอื่นทั้งหมด ดังนี้คือ [5]

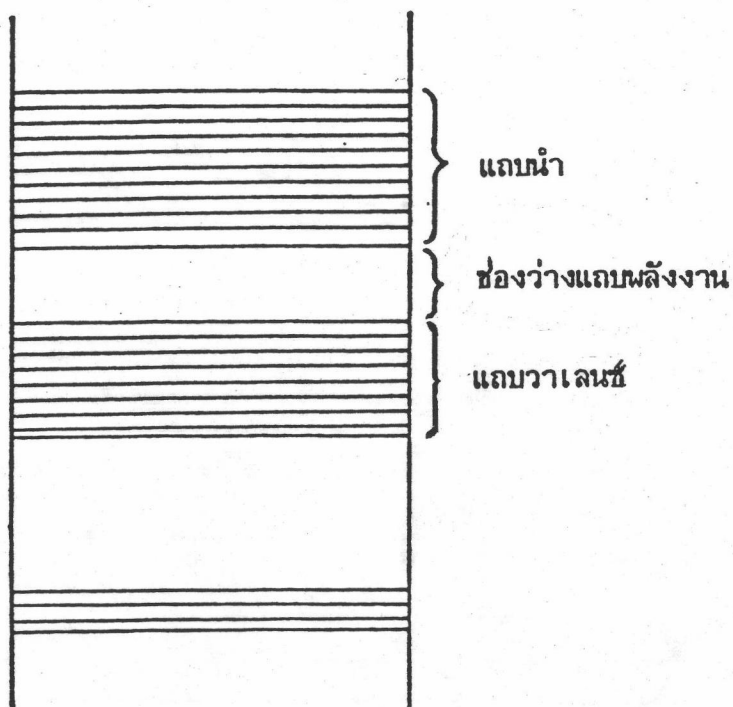
1. มีสัมประสิทธิ์การเปลี่ยนความต้านทานตามอุณหภูมิเป็นลบ (negative temperature coefficient of resistance) กล่าวคือ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ความต้านทานจะต่ำลง

2. มีสมบัติเกี่ยวกับการเปลี่ยนกระแสไฟฟ้าสลับให้เป็นกระแสตรง (rectifying effects)
3. สามารถตอบสนองต่อแสง กล่าวคือ เมื่อมีแสงตกกระทบสารกึ่งตัวนำจะมีแรงเคลื่อนไฟฟ้า (photovoltage) เกิดขึ้นและความต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงได้
4. ให้กำลังทางไฟฟ้าเนื่องจากความร้อนมีค่าสูง (high thermoelectric power)
5. สามารถ ดีปได้ทำให้ความต้านทานเปลี่ยนไป
6. จะคงรักษาโครงสร้างผลึกเป็นแบบพันธะสี่หน้า (tetrahedral bond) แม้ลักษณะของพันธะหรือเซลล์ของผลึกจะแตกต่างกันไปก็ตาม

สมบัติเหล่านี้สามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎีแถบพลังงาน สำหรับสารกึ่งตัวนำที่เป็นผลึก อะตอมของสารจะเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ ทำให้สนามศักย์ของอะตอมในผลึกมีลักษณะเป็นคาบ (periodic potential) เหมือนแลตทิซ (lattice) ของผลึก พฤติกรรมของอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่อยู่ในผลึกที่มีสนามศักย์ดังกล่าว อธิบายได้ด้วยทฤษฎีความผันผวน โดยใช้ทฤษฎีของบลอค (Bloch's theorem) [6] จากแบบจำลองง่าย ๆ ของโครนิคและเพนนี่ (Kronig and Penny model) [7] ซึ่งสามารถอธิบายการเคลื่อนที่และพฤติกรรมของอิเล็กตรอนในสนามพลังงานศักย์แบบนี้ได้อย่างดี และยังใช้ได้กับอิเล็กตรอนอื่นๆ ของอะตอมอีกด้วยไม่เฉพาะกับอิเล็กตรอนวาเลนซ์เท่านั้น ในแบบจำลองนี้อิเล็กตรอนของอะตอมทั้งหมดในผลึกจะจัดตัวอยู่ในแถบพลังงาน เพื่อมองภาพพจน์ได้ง่ายขึ้นนั้น เราอาจมองว่าผลึกซึ่งประกอบด้วยอะตอมมากมาย สมมติว่าถ้าเราขยายผลึกออกเพื่อให้ระยะระหว่างอะตอมห่างกันมาก ๆ อะตอมแต่ละตัวจะเป็นอิสระต่อกัน ระดับพลังงานที่อนุญาตให้อิเล็กตรอนอยู่ได้ของระบบจะเป็นระดับพลังงานของแต่ละอะตอม และอะตอมแต่ละตัวพลังงานเหมือนกัน จึงทำให้ระดับพลังงานของระบบทรุดลง (degenerated) เพื่อให้เข้าใจตามลำดับขั้น เราพิจารณาเฉพาะระดับพลังงาน ชั้นในสุดของอะตอมก่อน และสมมติว่าผลึกมีอยู่ N-fold degenerate เมื่อให้อะตอมเข้าใกล้กันมากขึ้น ๆ อะตอมเหล่านี้จะมีอันตรกิริยาต่อกัน จะมีผลทำให้ระดับพลังงานของระบบที่เดิมนั้นทรุดแบบ N-fold degenerate แยกตัวออกเป็น N ระดับขึ้นเกิดเป็นแถบของพลังงานขึ้น ทำนองเดียวกันสำหรับระดับพลังงาน ชั้นถัดมาของอะตอมแต่ละตัวก็แยกตัวออกเป็นแถบพลังงานอีกแถบอยู่ถัดมา โดยมีช่องว่างกันอยู่ระหว่างแถบพลังงานทั้งสอง ช่องว่างนี้เป็นบริเวณต้องห้ามที่อิเล็กตรอนไม่สามารถมีค่าพลังงานอยู่ในช่วงนี้ได้ ซึ่งเรียกว่า " ช่องว่างแถบพลังงาน " ดังนั้นระดับพลังงานของระบบผลึก จึงมีลักษณะเป็นแถบของพลังงานสลับกับแถบช่องว่างของพลังงาน เรียงสลับกันไป

ที่อุณหภูมิ 0 K แถบพลังงานของอะตอมที่มีอิเล็กตรอนอยู่เต็ม เรียกว่า "แถบวาเลนซ์" แถบพลังงานที่ไม่มีอิเล็กตรอนอยู่เลย และอยู่เหนือแถบวาเลนซ์ขึ้นไป เรียกว่า " แถบนำ "

ซึ่งจะมีช่องว่างที่เป็นบริเวณต้องห้าม ที่อิเล็กตรอนไม่สามารถมีค่าพลังงานอยู่ในช่วงนี้ได้ ช่องว่างนี้ เรียกว่า " ช่องว่างแถบพลังงาน " ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แสดงแถบพลังงานที่อนุญาตให้อิเล็กตรอนมีค่าได้ของเลขทิสที่มีลักษณะเป็นคาบ

ตามปกติระดับพลังงานขึ้นใน ϵ ของอะตอมจะแยกออกไม่มากนัก เพราะว่าผลของอันตรกิริยากับอะตอมอื่น ๆ มีค่าน้อยมาก เมื่อเทียบกับแรงดึงดูดของตัวนิวเคลียสเอง จึงทำให้แถบพลังงานแคบชิดกับระดับพลังงานขึ้นนอก ๆ ซึ่งจะแยกออกเป็นแถบกว้างกว่า เนื่องจากระดับพลังงานขึ้นนอก ๆ แยกออกมากกว่า

อิเล็กตรอนในแถบพลังงานต่ำ ๆ จะไม่มีส่วนในการนำกระแสไฟฟ้า ถึงแม้ว่าตลอดจะกล่าวว่า อิเล็กตรอนเหล่านี้มีอิสระในการเคลื่อนที่ก็ตาม ในการนำกระแสอิเล็กตรอนจะได้รับพลังงานจากสนามไฟฟ้า ถูกทำให้มีความเร่ง ในแง่กลศาสตร์ควอนตัมอิเล็กตรอนถูกทำให้มีพลังงานสูงขึ้น ไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงกว่า ถ้าทุกระดับพลังงานในแถบพลังงานถูกบรรจุอยู่เต็มหมด อิเล็กตรอนจะไม่สามารถยกกระดับพลังงานได้ เว้นเสียแต่จะถูกกระตุ้นไปยัง

แถบพลังงานที่สูงกว่าที่ยังว่างอยู่ ซึ่งต้องใช้พลังงานสูงมาก ซึ่งพลังงานจากสนามไฟฟ้าสูงไม่พอ ที่อิเล็กตรอนจะสามารถนำกระแสได้ ถ้าหากว่ามีระดับพลังงานที่สูงกว่าอยู่ใกล้ เพียงที่มันสามารถ จะข้ามไปได้ง่าย ดังนั้นแถบพลังงานที่ถูกบรรจุอยู่เต็มจึงไม่มีส่วนในการนำกระแสไฟฟ้าแต่อย่างใด

แถบพลังงานของอิเล็กตรอน สามารถใช้แบ่งชนิดของสารได้เช่น โลหะ สารกึ่งตัวนำ และฉนวน ตามทฤษฎีของแถบพลังงาน ฉนวนคือ ช่องแข็งที่แถบวาเลนซ์มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็ม ส่วนแถบนำจะว่างเปล่า และมีช่องว่างแถบพลังงานขนาดใหญ่ ทำให้อิเล็กตรอนไม่สามารถ ย้ายสถานะพลังงานจากแถบ วาเลนซ์ไปสู่แถบนำ สำหรับโลหะนั้นแถบวาเลนซ์และแถบนำ จะเหลื่อมล้ำกัน จึงทำให้อิเล็กตรอนอยู่ไม่เต็มแถบพลังงาน หรืออาจเกิดจากแถบสูงสุดหรือแถบนำ มีอิเล็กตรอนอยู่เพียงครึ่งหนึ่งเท่านั้น ส่วนสารกึ่งตัวนำนั้นปกติในแถบวาเลนซ์จะมีอิเล็กตรอน บรรจุอยู่ หรืออาจมีอยู่น้อยมาก ช่องว่างแถบพลังงานไม่กว้างนัก ซึ่งในกรณีของสารกึ่งตัวนำนั้น ความกว้างของช่องว่างแถบพลังงานมีความสำคัญมากต่อการเข้าใจสมบัติของสารกึ่งตัวนำ

กลุ่มสารกึ่งตัวนำ ที่ได้รับการศึกษา และการพัฒนาเพื่อใช้งานมากที่สุด ได้แก่กลุ่มที่อาจ เรียกรวมกันว่า กลุ่มที่มีโครงสร้างคล้ายเพชร (Diamondlike structure) ซึ่งมีสมบัติร่วม ที่คล้ายกันหลายประการ และเป็นกลุ่มที่จะ ได้แจกแจงรายละเอียดในลำดับต่อไป

2.1 ชนิดของสารกึ่งตัวนำ

สารกึ่งตัวนำเป็นสารที่ถูกนำไปใช้ทำเป็นสิ่งประดิษฐ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ มากมาย ดังนั้นเพื่อที่จะเข้าใจการทำงานของสารกึ่งตัวนำพวกนี้ จึงจำเป็นต้องศึกษาลักษณะ โครงสร้างผลึก ตลอดจนวิธีการเตรียมผลึก เพื่อทำให้ได้ผลึกที่มีลักษณะ โครงสร้างผลึกที่เหมาะสมตามที่ต้องการ จึงเป็นเหตุให้มีการนำธาตุ ตั้งแต่สองธาตุขึ้นไปมาผสมกัน เป็นสารกึ่งตัวนำตัวใหม่ ๆ โดยให้หลัก

[8]

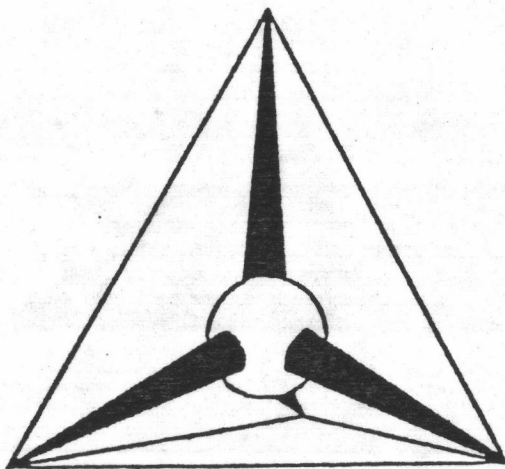
$$\frac{\text{ผลรวมของจำนวนอิเล็กตรอนวาเลนซ์ของทุกอะตอม}}{\text{จำนวนอะตอมในสารประกอบตระกูลนั้น}} = \frac{4 \text{ อิเล็กตรอน}}{\text{ตำแหน่งอะตอม}}$$

เพื่อให้ได้โลหะผสมสารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างที่เกิดจากการจับกันของอะตอม ซึ่งเป็นพันธะสี่หน้า (tetrahedral bond) เหมือน เพชร ซิลิกอน แต่มีสมบัติทางนิลิกส์อื่น ๆ แตกต่างกันไปจาก เพชร ซิลิกอน

ดังที่พวกสารกึ่งตัวนำจึงอาจประกอบขึ้นด้วยธาตุเพียงธาตุเดียว หรือหลายธาตุก็ได้ ซึ่งสามารถจัดแบ่งประเภทสารกึ่งตัวนำได้ดังนี้

2.1.1 สารกึ่งตัวนำที่เป็นธาตุเดี่ยว (monoelements) [5]

ตามธรรมชาติผลึกกึ่งตัวนำที่ดี โดยมากมีลักษณะโครงสร้างพันธะเป็นแบบพันธะสี่หน้า กล่าวคือ ทุก ๆ อะตอมในผลึก มีอะตอมอื่น ๆ ที่อยู่ใกล้เคียงที่สุดล้อมรอบอยู่สี่อะตอม ดังรูปที่ 2.3 พันธะสี่หน้านี้อาจเกิดจากการรวมตัวของวงโคจร S และ วงโคจร P ในอะตอมของธาตุกึ่งตัวนำ การรวมตัวของวงโคจรทั้งสองนี้เรียกว่า "ไฮบริไดเซชัน (hybridization)" เป็นผลทำให้ธาตุกึ่งตัวนำเกิดพันธะ SP^3 เพื่อให้ผลึกมีพลังงานต่ำสุด ซึ่งมันจะเสถียรที่สุด แล้วพันธะ SP^3 นี้เกิดการรวมตัว (resonance) กับพันธะ SP^3 อื่น ๆ ของธาตุกึ่งตัวนำ การเกิดการรวมตัวนี้จะขยายออกไปเป็นผลทำให้เกิดพันธะสี่หน้าขึ้นในผลึก โดยแต่ละพันธะของพันธะสี่หน้านี้นี้ประกอบด้วยสองอิเล็กตรอน ซึ่งเป็นอิเล็กตรอนวาเลนซ์



รูปที่ 2.3 แสดงพันธะสี่หน้า

การรวมตัวของพันธะ SP^3 นี้ทำให้แต่ละอะตอมประกอบด้วยอิเล็กตรอนวาเลนซ์ 8 อิเล็กตรอน แต่บางครั้งอาจทำให้มีจำนวนมากกว่าหรือน้อยกว่า 8 ได้ด้วยการเติมสารอสุทมิ (impurity) สารอสุทมินี้ อาจเป็นธาตุที่มีจำนวนอิเล็กตรอนวาเลนซ์เท่ากับ 3 หรือ 5 ก็ได้

เมื่อเติมสารอสุทธิแล้วอะตอมของสารอสุทธิจะเข้าไปแทนที่อะตอมในโครงสร้างผลึกสารกึ่งตัวนำ อะตอมที่เติมเข้าไปยังคงมีการจับคู่กับอิเล็กตรอนวาเลนซ์ของอะตอมข้างเคียงอยู่ เพื่อคงไว้ของลักษณะพันธะสี่หน้า แต่จะก่อให้เกิดการขาดหรือเกินของจำนวนอิเล็กตรอนวาเลนซ์ขึ้น ในบางพันธะในกรณีแรกนั้นบางพันธะ จะมีอิเล็กตรอนอยู่เพียงตัวเดียว ทำให้พันธะเหล่านี้มีความต้องการอิเล็กตรอนมาเพิ่มเติม ส่วนกรณีที่สองนั้น ทุกพันธะรอบอะตอมของแต่ละอะตอมมีอิเล็กตรอนตามจำนวนคือมี 2 อิเล็กตรอนต่อหนึ่งพันธะ นอกจากนี้ยังมีอิเล็กตรอนเหลืออีกหนึ่งตัวเป็นอิเล็กตรอน ที่อาจเคลื่อนที่เร็วรอบอยู่ทั่วไปภายในผลึกของสารกึ่งตัวนำ สถานะที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปมา ได้อย่างสะดวกนี้ทำให้ผลึกมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ ชาติที่รวมตัวเป็นผลึกกึ่งตัวนำกลุ่มนี้จะมีลักษณะโครงสร้างผลึกแบบ เพชร และมีลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานแบบเฉียง ซึ่งได้แก่ ซิลิกอน (Si) และ เยอรมานีอัม (Ge) เป็นต้น

2.1.2 สารกึ่งตัวนำที่เป็นสารประกอบเชิงคู่ (binary compounds) [8]

สารประกอบกึ่งตัวนำแบบนี้อาจแยกได้ เป็น 2 กลุ่ม ดังนี้

กลุ่มแรก เป็นกลุ่ม II-VI เป็นสารประกอบกึ่งตัวนำที่ได้จากการรวมตัวกันของธาตุกลุ่ม II 1 อะตอม ซึ่งมีอิเล็กตรอนวาเลนซ์สองตัว กับธาตุในกลุ่ม VI 1 อะตอม ซึ่งมีอิเล็กตรอนวาเลนซ์หกตัว สารกลุ่มนี้มีลักษณะโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ หรือแบบเวอรัทไซต์อย่างใดอย่างหนึ่ง และมีลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานแบบตรง เช่น CdS, CdTe, ZnSe และ ZnS เป็นต้น

กลุ่มสอง เป็นกลุ่ม III-V เป็นสารประกอบกึ่งตัวนำที่ได้จากการรวมตัวกันของธาตุกลุ่ม III 1 อะตอม กับธาตุในกลุ่ม V 1 อะตอม สารกลุ่มนี้มีลักษณะโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ หรือแบบเวอรัทไซต์อย่างใดอย่างหนึ่ง และมีลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานแบบตรง เช่น GaAs, AlP และ InSb เป็นต้น

นั่นคือ ถ้าพิจารณาให้ดี เราจะพบว่าสารประกอบกึ่งตัวนำ ที่ประกอบด้วยธาตุเดี่ยวสองชนิดนี้ได้มาจากการนำธาตุกลุ่ม IV มาขยายเป็น 2 เท่า แล้วแทนธาตุกลุ่ม IV ทั้งสองอะตอมด้วยธาตุกลุ่ม II 1 อะตอม และธาตุกลุ่ม VI 1 อะตอม หรือด้วยธาตุกลุ่ม III 1 อะตอม และธาตุกลุ่ม V 1 อะตอม สารประกอบกึ่งตัวนำพวกนี้จะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบซิงค์เบลนด์หรือเวอรัทไซต์อย่างใดอย่างหนึ่ง

2.1.3 สารกึ่งตัวนำที่เป็นสารประกอบเชิงสาม (ternary compounds) [8]

สารประกอบกึ่งตัวนำแบบนี้อาจแยกได้เป็น 2 กลุ่ม ดังนี้

กลุ่มแรก เป็นกลุ่ม I-III-VI₂ ซึ่งได้มาจากการนำสารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม II-VI มาขยายเป็น 2 เท่า แล้วแทนที่ธาตุกลุ่ม II ทั้งสองอะตอมด้วยธาตุกลุ่ม I 1 อะตอม และธาตุกลุ่ม III 1 อะตอม ก็ได้สารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม I-III-VI₂ ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรต์ และมีลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานแบบตรง ตัวอย่างสารประกอบพวกนี้ เช่น AgInS₂, CuInS₂, CuInTe₂ และ CuInSe₂ เป็นต้น

กลุ่มสอง เป็นกลุ่ม II-IV-V₂ ซึ่งได้มาจากการนำสารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม III-V มาขยายเป็น 2 เท่า แล้วแทนที่ธาตุกลุ่ม III ทั้งสองอะตอมด้วยธาตุกลุ่ม II 1 อะตอม และธาตุกลุ่ม IV 1 อะตอม ก็ได้สารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม II-IV-V₂ ตัวอย่างสารประกอบพวกนี้ เช่น ZnGeAs₂, CdSnAs₂ เป็นต้น สารประกอบกึ่งตัวนำพวกนี้ มีลักษณะโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรต์ และมีลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานแบบตรง

2.1.4 โลหะผสมกึ่งตัวนำ [5]

ผลึกของสารกึ่งตัวนำทั้งชนิดที่เป็นธาตุ และสารประกอบสามารถเตรียมขึ้นโดยการนำเอาธาตุในกลุ่มเดียวกันสองธาตุมาแทนที่กัน เป็นลักษณะของโลหะผสมที่มีสัดส่วนอะตอมต่าง ๆ กัน ทำให้ได้ชนิดของสารกึ่งตัวนำจำนวนมาก ที่มีสมบัติทางฟิสิกส์แตกต่างกัน ซึ่งบางชนิดก็ได้รับการพัฒนาเป็นสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำ จากการจำแนกตามชนิดของสารเริ่มต้น สามารถจำแนกชนิดของโลหะผสมกึ่งตัวนำได้ดังต่อไปนี้

1. ชนิดที่เป็นธาตุ

ได้จากการนำสารกึ่งตัวนำที่เป็นธาตุเดี่ยวมาหนึ่งสารได้แก่ Si แล้วแทนที่ Si ด้วย Ge ในสัดส่วนอะตอม (x) (atomic fraction, x) ต่าง ๆ กันก็จะได้ Si_(1-x)Ge_x ซึ่งเป็นโลหะผสมกึ่งตัวนำที่เป็นธาตุ เป็นต้น

2. ชนิดที่เป็นสารประกอบเชิงคู่

ได้จากการนำสารกึ่งตัวนำที่เป็นสารประกอบเชิงคู่มาทั้งสารได้แก่ GaAs มาแล้วแทนที่ Ga ด้วย Al ในสัดส่วนอะตอม (x) ต่าง ๆ กันจะได้ Ga_(1-x)Al_xAs เป็นโลหะผสมกึ่งตัวนำที่เป็นสารประกอบเชิงคู่ เป็นต้น

3. ชนิดที่เป็นสารประกอบเชิงสาม

ได้จากการนำ สารกึ่งตัวนำ ที่เป็นสารประกอบเชิงสาม มาหนึ่งสารได้แก่ AgInTe_2 มาแล้วแทนที่ In ด้วย Ga ในสัดส่วนอะตอม (y) ต่าง ๆ กันจะได้ $\text{AgIn}_{(1-y)}\text{Ga}_y\text{Te}_2$ เป็นโลหะผสมกึ่งตัวนำที่เป็นสารประกอบเชิงสาม เป็นต้น

สิ่งที่น่าสนใจเกี่ยวกับสารประกอบกึ่งตัวนำ รวมทั้งโลหะผสมกึ่งตัวนำที่กล่าวมาแล้วข้างต้นคือ สารพวกนี้ยังคงรักษาโครงสร้างของผลึกเป็นแบบพันธะสี่หน้า แม้ว่าลักษณะของพันธะของผลึกมีความแตกต่างกันไปก็ตาม ลักษณะเช่นนี้แสดงว่าทุก ๆ ตำแหน่งอะตอมมีอิเล็กตรอนวาเลนซ์ 4 ตัว จากหลักการที่กล่าวมาทั้งหมด สามารถนำไปใช้เป็นแนวทางแสวงหาสารกึ่งตัวนำชนิดใหม่ ๆ ได้มากมาย

2.2 โครงสร้างของสารกึ่งตัวนำ [9, 10, 11]

แม้ว่าสารประกอบและโลหะผสมกึ่งตัวนำที่กล่าวมาแล้ว จะมีลักษณะของพันธะเป็นแบบพันธะสี่หน้า แต่เนื่องจาก อะตอมของธาตุชนิดต่าง ๆ กันนั้น มีขนาดและอำนาจในการดึงดูดซึ่งกันและกันไม่เท่ากัน เป็นผลให้โครงสร้างผลึกมีลักษณะแตกต่างกันไป ซึ่งอาจแบ่งโครงสร้างของพันธะสี่หน้าออกเป็นโครงสร้างหลายแบบดังนี้

2.2.1 โครงสร้างแบบเพชร (diamond structure)

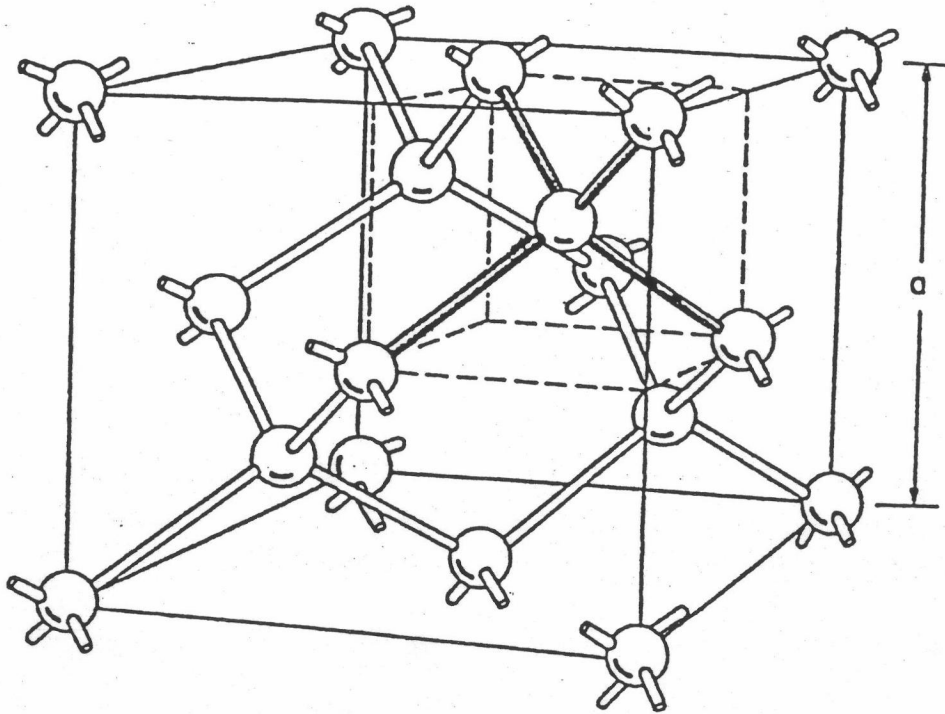
โครงสร้างแบบนี้เป็นโครงสร้างของธาตุในกลุ่ม IV คือ C, Si, Ge และ $\alpha\text{-Sn}$ เราอาจพิจารณาได้ว่าโครงสร้างแบบเพชร เกิดจากการนำเอาโครงผลึกแบบเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก (face-centered cubic lattices, $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) สองโครงมาวางซ้อนเหลื่อมกันเป็นระยะทาง $\frac{1}{4}$ ของเส้นทะแยงมุม หนึ่งหน่วยเซลล์มีแปดอะตอมและอะตอม

ของโครงผลึกทั้งสองเป็นชนิดเดียวกัน มีค่าอเล็กโตรเนกาติวิตีเท่ากัน ซึ่งอยู่ที่ตำแหน่ง

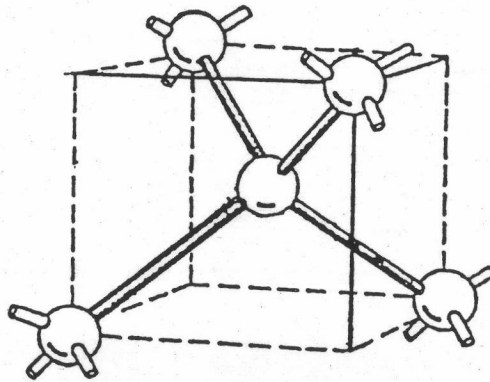
000,	$0 \frac{1}{2}$	$1 \frac{1}{2}$	$1 \frac{1}{2}$	$0 \frac{1}{2}$	$1 \frac{1}{2}$	$1 \frac{1}{2}$	$0 \frac{1}{2}$	$1 \frac{1}{4}$	$1 \frac{1}{4}$	$1 \frac{1}{4}$	$3 \frac{1}{4}$	$3 \frac{1}{4}$	$3 \frac{1}{4}$	$1 \frac{1}{4}$	$3 \frac{1}{4}$
------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------

ดังรูปที่ 2.4 ก, ข ดังนั้นแต่ละแขนของพันธะสี่หน้าจึงมีแรงดึงดูดซึ่งกันและกัน

เท่ากันทุกทิศทาง นอกจากนี้แต่ละอะตอมยังมี พันธะโควาเลนซ์ที่แข็งแรงกับอะตอมข้างเคียง 4 อะตอม จึงทำให้โครงผลึกแบบนี้ เป็นรูปลูกบาศก์ซึ่งบิดเบี้ยวได้ยาก โครงผลึกจึงสมมาตรมากที่สุด ในจำนวนโครงสร้างทั้งหมดของกลุ่มนี้



ก



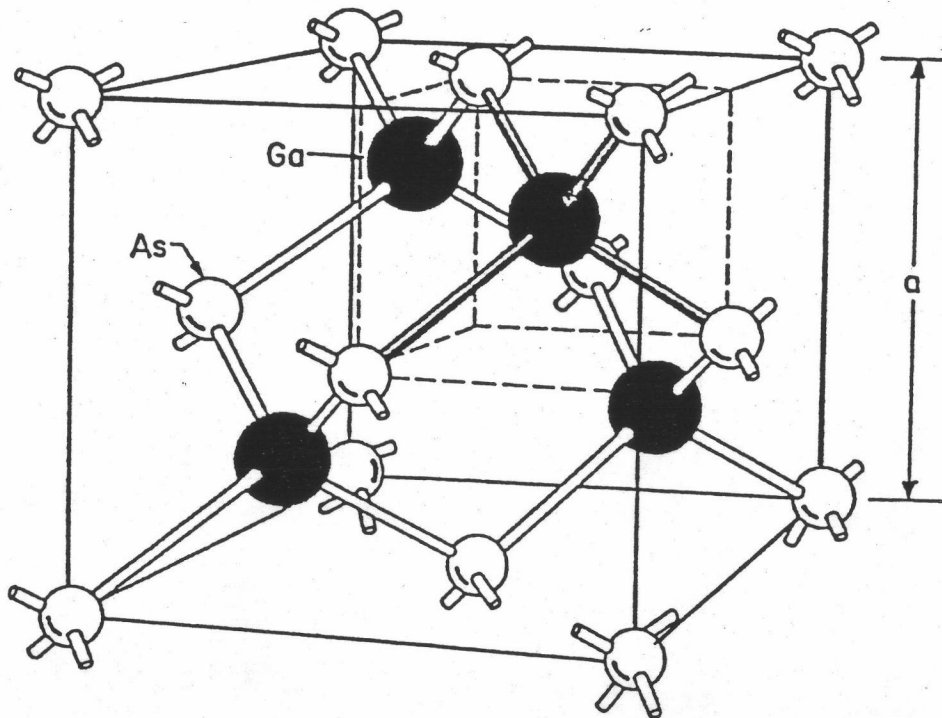
ข

รูปที่ 2.4 แสดง ก. การจัดเรียงตัวของอะตอมในโครงสร้างผลึกแบบเพชร
 ข. ส่วนหนึ่งในรูป 2.4 ก. ซึ่งมีการยึดกันระหว่างอะตอมแบบพันธะสี่หน้า

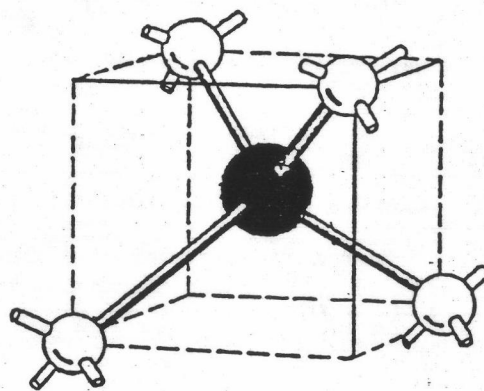
2.2.2 โครงสร้างแบบสฟาเลอไรท์หรือซิงค์เบลนด์ (sphalerite or zincblende structure)

สารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบนี้ได้แก่ สารประกอบกึ่งตัวนำในกลุ่ม III-V และ II-VI เช่น GaAs[12], GaSb, InSb เป็นต้น โครงสร้างแบบที่มีความสัมพันธ์โดยตรงกับ

โครงสร้างแบบเพชร ได้จากการเอาโครงผลึกแบบเฟซเซ็นเตอร์คิวบิก 2 โครง ซึ่งมีค่าคงที่ของโครงผลึก $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ [13] มาซ้อนเหลื่อมกันแต่ต่างกันครึ่งที่แต่ละโครงผลึกเฟซเซ็นเตอร์คิวบิก ที่ซ้อนเหลื่อมกันนั้น แต่ละโครงเป็นอะตอมของธาตุแต่ละชนิด ดังรูป 2.5



ก



ข

รูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างผลึกแบบเพชรมิกซ์เบลนด์

ถึงแม้ว่าโครงสร้างแบบนี้จะประกอบด้วยอะตอมต่างชนิดกัน 2 ชนิด ค่าอิเล็กทรอนิกส์ของอะตอมแต่ละชนิดต่างกัน แต่อะตอมที่ปลายแขนของมันจะชี้หน้าของอะตอมแต่ละตัวยังคงเป็นอะตอม

ชนิดเดียวกัน ดังนั้นความยาวพันธะของแต่ละอะตอมจึงเท่ากัน โครงผลึกแบบนี้จึงยังคงเป็นรูป ลูกบาศก์ อยู่แต่จะมีสมมาตรน้อยกว่าโครงสร้างแบบเพชร ในหนึ่งหน่วยเซลล์ประกอบไปด้วย อะตอมสองชนิด แต่ละชนิดมีสี่อะตอม ตัวอย่างเช่น GaAs

อะตอมของ Ga อยู่ที่ตำแหน่ง $000, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$

อะตอมของ As อยู่ที่ตำแหน่ง $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$

ปลายแขน Ga จะมี As จับอยู่ที่อะตอมและปลายแขน As จะมี Ga จับอยู่ที่อะตอมเช่นเดียวกัน

โลหะผสมของสารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม III-V จะยังคงมีโครงสร้างแบบ ซิงค์เบลนด์ แต่ในกรณีนี้อะตอมของธาตุอื่น ๆ ที่อยู่ในกลุ่ม III (หรือกลุ่ม V) ที่เราแปรเปลี่ยนอัตราส่วนผสม (เช่น Ga และ In ในโลหะผสม $Ga_x In_{(1-x)}$, As) จะเรียงตัวอย่างสุ่ม (random) อยู่ในโครงผลึกย่อยเฟส เซ็นเตอร์คิวบิก ของธาตุกลุ่ม III

2.2.3 โครงสร้างแบบซาลโคไพไรต์ (Chalcopyrite structure) [5,8,9,14,15]

โครงสร้างแบบนี้เป็นโครงสร้างของสารประกอบสารกึ่งตัวนำเชิงสาม ซึ่งได้แก่กลุ่ม I-III-VI₂ และกลุ่ม II-IV-V₂ โครงสร้างแบบนี้จริง ๆ แล้วคล้ายกับโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ (ชนิดกลุ่ม II-VI และ III-V ตามลำดับ) แต่คราวนี้มีอะตอมต่างกันถึง 3 ชนิด และ หนึ่งหน่วยเซลล์ของซาลโคไพไรต์ก็โตกว่าหน่วยเซลล์ของโครงสร้างผลึกแบบ ซิงค์เบลนด์ 2 เท่า ดังรูปที่ 2.6 กล่าวคือ โครงสร้างแบบนี้ได้จากการขยายหน่วยเซลล์ของซิงค์เบลนด์ ออกเป็นสองเท่าตามแกน c หนึ่งหน่วยเซลล์ของซาลโคไพไรต์ จึงเป็นสองเท่าของซิงค์เบลนด์ และมีสี่พันธะอะตอม หรือมีลักษณะเป็นบอดี เซ็นเตอร์ เททระ โทนอนล ซึ่งมีค่าคงที่ของโครงผลึก $a=b \neq c$ และ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ตัวอย่างเช่นสารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม I-III-VI₂ ในโครงผลึก เฟส เซ็นเตอร์คิวบิกอันหนึ่งประกอบด้วยอะตอมของธาตุในกลุ่ม I และ III เรียงสลับกันตามแนวแกน c และ โครงผลึกอีกอันหนึ่งมีเจนาอะตอมของธาตุกลุ่ม VI เรียงอยู่ในหนึ่งเซลล์ โครงสร้างผลึก แบบซาลโคไพไรต์ สำหรับกรณีของกลุ่ม I-III-VI₂ จะมีตำแหน่งอะตอมของอะตอมชนิดต่าง ๆ อยู่ใน จุดต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

ธาตุกลุ่ม	I	อยู่ใน ตำแหน่ง	0 0 0
ธาตุกลุ่ม	III	อยู่ใน ตำแหน่ง	0 0 $\frac{1}{2}$
ธาตุกลุ่ม	VI	อยู่ใน ตำแหน่ง	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{8}$

สำหรับกรณีกลุ่ม I-III-VI₂ ที่เป็นผลมาจากเกิดการเลือนแบบเทระโกนอล (tetragonal distortion) จะมีจำนวนและตำแหน่งอะตอมของธาตุต่าง ๆ ดังนี้คือ

ธาตุกลุ่ม I มีสี่อะตอมอยู่ที่ตำแหน่ง 000, $\frac{0}{2} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} \frac{0}{2} \frac{1}{4}$

ธาตุกลุ่ม III มีสี่อะตอมอยู่ที่ตำแหน่ง $\frac{00}{2} \frac{1}{4}$, $\frac{0}{2} \frac{1}{4} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{0}{2}$, $\frac{1}{2} \frac{0}{2} \frac{3}{4}$

ธาตุกลุ่ม VI มีแปดอะตอมอยู่ที่ตำแหน่ง $x \frac{1}{4} \frac{3}{8}$, $x \frac{1}{4} \frac{7}{8}$, $\frac{3}{4} x \frac{1}{8}$, $\frac{1}{4} \bar{x} \frac{1}{8}$, $\bar{x} \frac{3}{4} \frac{3}{8}$, $\bar{x} \frac{3}{4} \frac{7}{8}$,
 $\frac{1}{4} \bar{x} \frac{5}{8}$, $\frac{3}{4} x \frac{5}{8}$

โดยที่ $x = \frac{1}{4} + u$ และ $\bar{x} = \frac{3}{4} + u$ และ u คือการเลือนของแอนไอออน

(anion displacement) หรือค่าการเลือนแบบเทระโกนอล (tetragonal distortion) [8] ซึ่งเกิดขึ้นจากการที่อะตอมของธาตุกลุ่ม VI จับกับอะตอมของธาตุกลุ่ม I และกลุ่ม III อย่างละ 2 อะตอม เนื่องจากเป็นอะตอมของธาตุต่างชนิดกัน 3 ชนิด ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี จึงต่างกัน ขนาดและอำนาจแรงที่กระทำกับแอนไอออน (anion) ทั้งสองข้างทำให้แทนที่แอนไอออนจะอยู่กับที่ มันก็จะเกิดการเลือนไปโดยที่ระนาบข้างบนยุบตัวลงมา และแนวการเลือนจะเป็นไปตามระนาบ เช่น แนวแกน x (x-axis) ดังนั้นสำหรับสารประกอบกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรต์ สามารถสรุปสาเหตุที่เกิดการเลือนแบบเทระโกนอลได้เป็นข้อ ๆ ดังนี้คือ

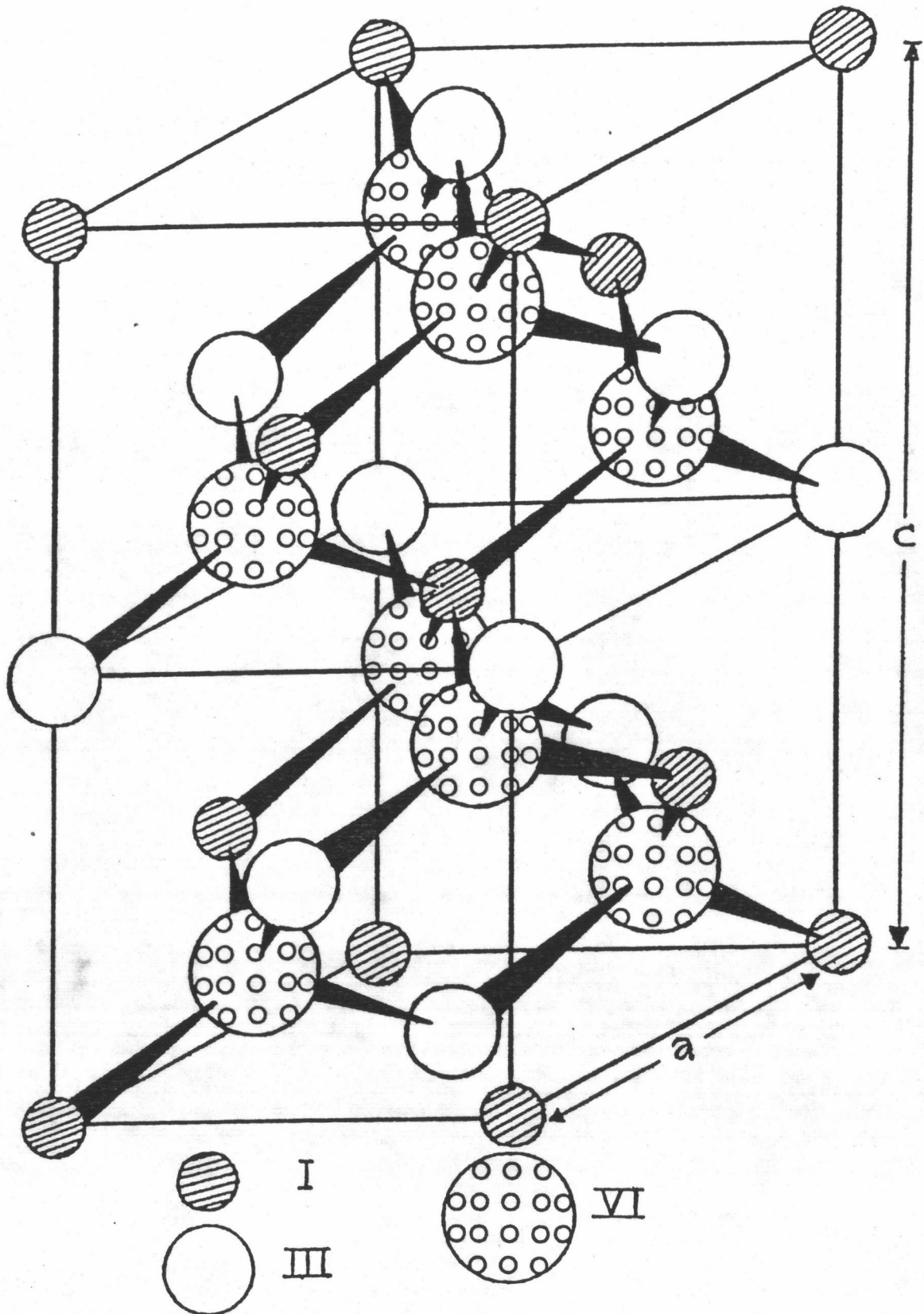
1. ความไม่สมมาตรของแคทไอออน (cationic asymmetry) คือแรงดึงดูดที่แคทไอออน (cation) กระทำต่อ แอนไอออนทั้งสองข้างไม่เท่ากันจึงเป็นเหตุให้ความยาวของพันธะ (bond length) ไม่เท่ากัน จึงทำให้โครงสร้างบิดเบี้ยวไป

2. เทระโกนอล คอมเพรสชัน (tetragonal compression) คือเกิดระนาบข้างบนยุบตัวลงมาทำให้ค่า $\frac{c}{a} = 2$

3. การเลือนของแอนไอออน (anionic displacement) คือเกิดแอนไอออนเลือนไปตามแนวขนานกับระนาบหรือแนวแกน x (x-axis) ทำให้ค่า $x \neq \frac{1}{4}$

โลหะผสมของสารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม I-III-VI₂ และ II-IV-V₂ ก็จะมีโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรต์ แต่ในกรณีนี้อะตอมของธาตุต่าง ๆ ของกลุ่ม I (หรือกลุ่ม III หรือกลุ่ม VI สำหรับ I-III-VI₂) ที่เราแปรเปลี่ยนอัตราส่วนผสม จะเรียงตัวอยู่อย่างสลับในแลตทิซเหมือนกับกรณีของซิงค์เบลนด์ ตัวอย่างเช่น Cu Ga Se_{2(1-x)}S_{2x} อะตอมของธาตุกลุ่ม I คือ Cu และกลุ่ม III คือ Ga จะอยู่ในตำแหน่งเหมือนเดิมในหน่วยเซลล์ ส่วนตำแหน่งอะตอมของธาตุกลุ่ม VI ในหน่วยเซลล์จะมีอะตอมของ Se และ S เรียงตัวอยู่อย่างสลับ

ในการวิจัยครั้งนี้เป็นการศึกษาสารกึ่งตัวนำ CuInSe₂ ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรต์ที่พบว่ามีค่า $\frac{c}{a} = 2.000$ ที่อุณหภูมิห้อง [8]



รูปที่ 2.6 แสดงโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์ กลุ่ม I-III-VI₂