

บทที่ 10

ฟิสิกส์สถานะของแข็งเบื้องต้น

วัสดุประสงค์

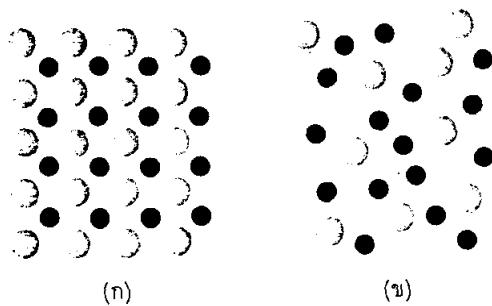
หลังจากศึกษาบทที่ 10 แล้ว นักศึกษาสามารถ

- 1) อธิบายความแตกต่างระหว่างอัตโนมัติ และผลิกได้
- 2) บรรยายความไม่สมบูรณ์ของผลิกแบบต่าง ๆ ได้
- 3) อธิบายทฤษฎีอิเล็กตรอนอิสระยุคเก่าและทฤษฎีกลศาสตร์ควอนตัมของอิเล็กตรอน อิสระได้
- 4) อธิบายทฤษฎีโซนและทฤษฎีแกบได้
- 5) บอกความแตกต่างของอนุวัติ ตัวนำ และสารกึ่งตัวนำโดยใช้ทฤษฎีแกบได้
- 6) บรรยายสารกึ่งตัวนำชนิดอิเล็กทรอนิกส์และชั้นนิดพีได้
- 7) ทำแบบฝึกหัดได้อย่างน้อย 5 ข้อ

10.1 สถานะทางพิสิกส์ของสาร

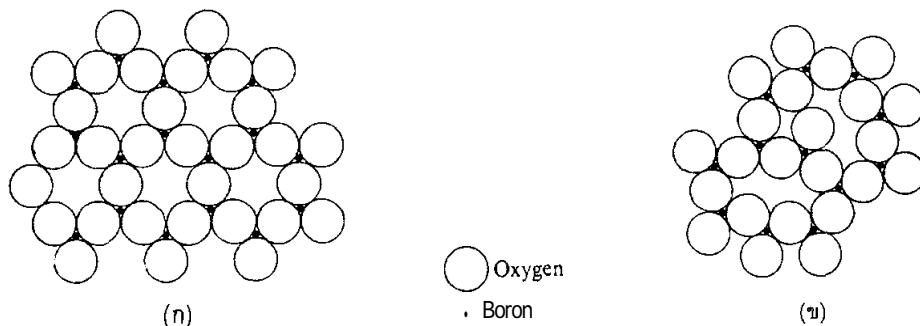
เมื่ออัตโนมัติและโมเลกุลจำนวนมากถูกนำเข้ามาใกล้กัน ลักษณะและความรุนแรงของอันตรายร้ายแรงระหว่างอัตโนมัติและโมเลกุลเหล่านี้จะเป็นตัวกำหนดสถานะทาง ของเหลว รีด ของแข็งที่ก่อรูปขึ้นมา ในสถานะการระระยะทางเฉลี่ยระหว่างโมเลกุลมีค่ามากเมื่อเทียบกับชนิดของโมเลกุล เพราะฉะนั้นแรงระหว่างโมเลกุลจึงมีค่าน้อยกว่าแรงที่อัตโนมัติยึดกันในโมเลกุล ในสถานะของแข็งแรงที่ยึดอัตโนมัติหรือโมเลกุลไว้ด้วยกันอยู่ในลำดับของแรงพันธะโมเลกุล และระยะห่างระหว่างอัตโนมัติหรือโมเลกุลส่วนมากคงที่

ของแข็งมี 2 ชนิด คือ ของแข็งผลึก (crystalline solid) ประกอบด้วยอัตโนมัติที่จัดเรียงกันอย่างเป็นระเบียบหรือ อย่างเป็นคาดในสามมิติ และของแข็งอสัณฐาน (amorphous solid) เป็นของแข็งที่ภายในอัตโนมัติไม่มีการจัดเรียงอย่างเป็นระเบียบหรือมีการจัดเรียงอย่างน้อยมาก รูปที่ 10.1 แสดงความแตกต่างระหว่างของแข็งผลึกและของแข็งอสัณฐาน ตัวอย่างของของแข็งอสัณฐาน เช่น แก้ว ไม้ กระดาษและพลาสติก



รูป 10.1 (g) ของแข็งผลึก (h) ของแข็งอสัณฐาน

ของแข็งบางชนิดพบว่าอยู่ในรูปทั้งผลึกและอสัณฐาน รูปที่ 10.2 ก) แสดงผลึก B_2O_3 (ไบโรมันไดโรอกไซด์) มีอัตโนมืออกรชีเจนจัดเรียงแบบเชิงชั้นโภนอล รูป 10.2 ข) แสดงอสัณฐาน B_2O_3 ซึ่งมีระเบียบพิสัยสั้น (short-range order)



รูป 102 (f) ผลึก B_2O_3 (g) อสัณฐาน B_2O_3

พิจารณาคำถ้าสามข้อเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึก ก) เมื่อนำอะตอมจำนวนมากเข้ามาใกล้กัน ทำไม่อะตอมเหล่านี้จึงก่อให้เกิดโครงสร้างอย่างเป็นคบันในสถานะพลังงานต่ำสุด ข) ลักษณะและจุดกำเนิดของแรงที่ยึดอะตอมเหล่านี้ไว้ด้วยกันคืออะไร ค) ระดับพลังงานที่อนุญาต (allowed energy levels) ของอิเล็กตรอนในอะตอมของผลึกคือ อะไร

คำตอบข้อ ก) ยังไม่ทราบ แต่อย่างไรก็ตามเราต้องยอมรับโครงสร้างอย่างเป็นคบันนี้ คำตอบข้อ ข) คือ แรงดึงดูดไฟฟ้าพิสัยสั้นระหว่างอะตอม แรงพันธะในของแข็งมีลักษณะเช่นเดียวกับแรงพันธะในโมเลกุล คำตอบข้อ ค) ได้มาจากการเปรียบเทียบกับโมเลกุล เมื่ออะตอมจำนวนมากถูกนำเข้ามาใกล้กันในสถานะของแข็ง แต่ละระดับพลังงานจะแยกออกจากกันเป็นระดับย่อย ๆ อยู่ใกล้กันมาก และก่อรูปเป็นแถบพลังงาน (energy band) รายละเอียดจะกล่าวต่อไป

พลังงานยึดเหนี่ยวของผลึกเป็นตัววัดเสถียรภาพของผลึก ยิ่งผลึกมีพลังงานยึดเหนี่ยวมากจำนวนพลังงานที่ใช้ในการแยกออกเป็นอะตอมย่อย ๆ ยิ่งมากด้วย พลังงานยึดเหนี่ยว มีค่าเท่ากับพลังงานของผลึกในสถานะพลังงานต่ำสุด (ที่ศูนย์องค์ความนูรรณ์) ลบด้วยผลรวมของพลังงานสถานะพื้นของอะตอมเดียว ๆ ดังนั้นพลังงานยึดเหนี่ยว มีค่าเป็นลบและเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาตรของผลึก โดยปกติแล้วพลังงานยึดเหนี่ยวที่นิวยอร์กเป็นอิเล็กตรอนโวลท์ต่ออะตอม หรือต่ำโมเลกุล ($1 \text{ eV}/\text{อะตอม} = 23.052 \text{ กิโลแคลอรี่ ต่ำโมล}$)

10.2 พันธะในของแข็ง

ของแข็งผลึกแบ่งออกเป็น 5 พากใหญ่ ๆ ด้วยกัน ตามลักษณะและความแรงของพันธะ พันธะเหล่านี้ได้แก่

1. พันธะไออันนิก (ionic bond) พลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ $5-10 \text{ eV}/\text{โมเลกุล}$ เช่นโซเดียมคลอไรด์
2. พันธะโค瓦เลนท์ (covalent bond) พลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ $10 \text{ eV}/\text{โมเลกุล}$ เช่นเพชร
3. พันธะไฮdroเจน (hydrogen bond) พลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ $0.5 \text{ eV}/\text{โมเลกุล}$ เช่นน้ำแข็ง
4. โมเลกุล (molecular) พลังงานยึดเหนี่ยว มีค่าสูงถึง 0.1 eV เช่น มีธน CH_4
5. พันธะโลหะ (metallic bonded) พลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ $1-5 \text{ eV}/\text{โมเลกุล}$ เช่นโซเดียม

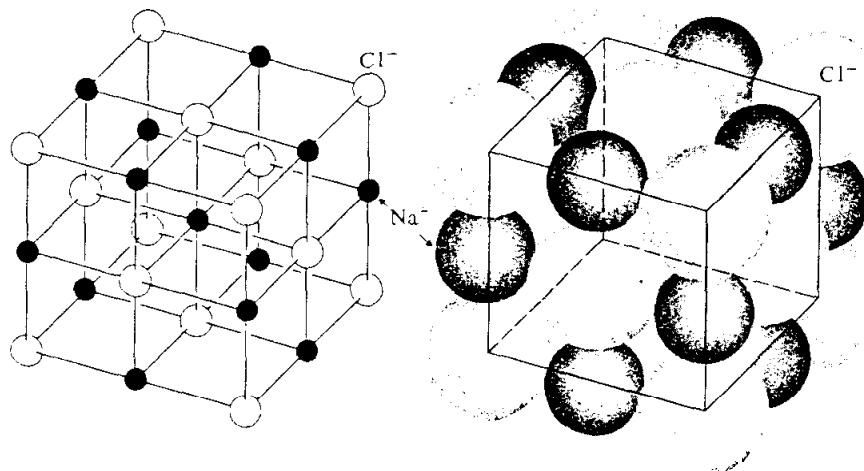
10.2.1) พลีกไอออนิก

ประกอบด้วยไอออนบวกและลบจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ พันธะเกิดขึ้นเมื่ออะตอมที่สูญเสียอิเล็กตรอนได้ง่าย (ธาตุในกลุ่มที่ I) รวมกับอะตอมที่มีอิเล็กตรอนยึดอย่างหนึ่งแน่น (ธาตุในกลุ่มที่ VII) อะตอมหนึ่งให้อิเล็กตรอนแก่อิเล็กตรอนหนึ่ง ดังนั้นอะตอมแรกจึงมีประจุบวกและอะตอมหลังมีประจุลบ ในสภาวะสมดุลที่เสถียรแรงดึงดูดระหว่างไอออนที่มีประจุต่างชนิดกันมีค่ามากกว่าแรงผลักระหว่างไอออนที่มีประจุชนิดเดียวกัน

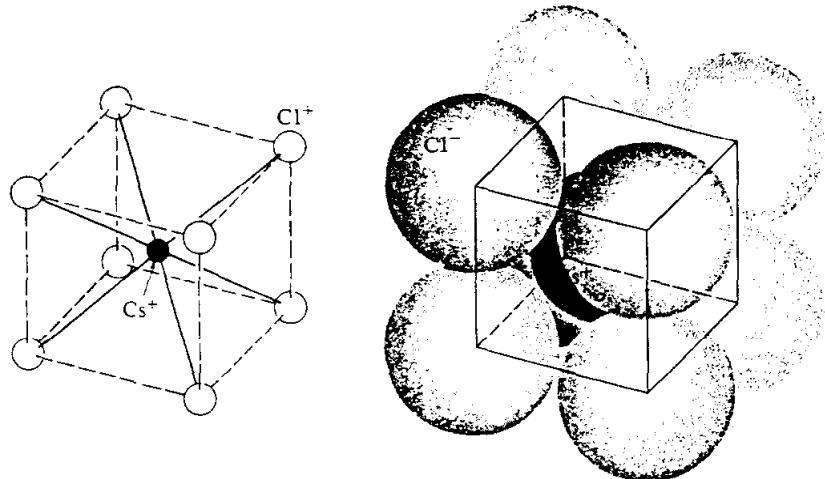
โดยทั่ว ๆ ไปแล้วมีโครงสร้าง 2 ประเภท ที่พบในพลีกไอออนิก คือ

ก) โครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่มีจุดศูนย์กลางที่หน้า (face-centered cubic, fcc) เช่น โซเดียมคลอไรด์ ดูรูป 10.3

ข) โครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่มีจุดศูนย์กลางในตัว (body-centered cubic, bcc) เช่น ซีเซียมคลอไรด์ ดูรูป 10.4 ระยะห่างระหว่างไอออนที่เหมือนกันใน NaCl คือ 5.62 \AA และใน CsCl คือ 4.11 \AA จำนวนโคงอร์ดinenชัน (coordination number) เป็นจำนวนของไอออนต่างชนิดกันที่ใกล้ที่สุด (nearest neighbors) รอบ ๆ ไอออนแต่ละตัวในพลีกมีค่าเท่ากับ 6 สำหรับ NaCl และ 8 สำหรับ CsCl



รูป 10.3 โครงสร้างของพลีก NaCl แบบรูปลูกบาศก์ที่มีจุดศูนย์กลางที่หน้า



รูป 10.4 โครงสร้างของผลึก CsCl แบบรูปอุกนาศก์ที่มีจุดศูนย์กลางในตัว

พลังงานเกาะกัน (cohesive energy) หรือพลังงานศักย์ภายในของผลึกไอออนิกเป็นผลรวมของ ก.) แรงดูดกันทางไฟฟ้าสถิตย์รวมระหว่างไอออน ข.) แรงผลักพิสัยสั้น เนื่องจาก การผลักกันของนิวเคลียส และการผลักกันของอิเล็กตรอนในชั้นล็อกซ์ (closed shells) ของไอออน ต่างชนิดกัน พลังงานศักย์ทางไฟฟ้าสถิตย์ (คูลอมบ์, coul) รวม V_{coul} ($F = -\partial V / \partial r$) ของผลึก ไอออนิก กำหนดโดย

$$V_{\text{coul}} = -\frac{\alpha e^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \quad (10.1)$$

เมื่อ r เป็นระยะระหว่างไอออนสองตัวที่ใกล้ที่สุด

α คือค่าที่เมดเดอลุง (Madelung's constant) ซึ่งขึ้นกับรูปทรงเรขาคณิตของผลึก ส่วนมากมีค่าอยู่ระหว่าง 1.6 และ 1.8 สำหรับผลึก fcc เช่น NaCl ค่า $\alpha = 1.7476$ และผลึก bcc เช่น CsCl ค่า $\alpha = 1.7627$

ตัวอย่างที่ 10.1 จงแสดงว่าสำหรับผลึก fcc เช่น NaCl ค่าคงที่เมดเดอลุง, α เท่ากับ 1.7476

วิธีทำ การหาค่าคงที่ของเมดเดอลุง เราต้องคำนวณหาพลังงานศักย์คูลอมบ์รวม, V_{coul} ที่กระทำต่อแต่ละไอออน พิจารณา Na^+ ไอออนในผลึก NaCl (รูป 10.3) มี Cl^- ไอออนจำนวน 6 ตัวที่เป็นไอออนที่ใกล้ที่สุดกับ Na^+ ไอออนซึ่งแต่ละตัวอยู่ห่าง Na^+ ไอออนเป็นระยะ r

ดังนั้นพลังงานศักย์ของ Na^+ ไอออนนี้ และ Cl^- ไอออน 6 ตัวคือ

$$V_6 = -6 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

ไอออนที่ใกล้สุดตัดไปของ Na^+ ไอออนนี้คือ Na^+ ไอออนอื่น ๆ อีก 12 ตัว ซึ่งแต่ละตัวอยู่ห่างเป็นระยะ $\sqrt{2} r$ ดังนั้นพลังงานศักย์ระหว่าง Na^+ ไอออนนี้ และ Na^+ ไอออนอื่น ๆ 12 ตัว คือ

$$V_{12} = + 12 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\sqrt{2}r}$$

ไอออนที่ถัดออกไปเป็นกลุ่มของ Cl^- ไอออน 8 ตัว แต่ละตัวห่างเป็นระยะ $\sqrt{3} r$ พิจารณาในทำนองเดียวกันนี้ไปเรื่อย ๆ ถ้ารวมเทอมเหล่านี้ทั้งหมดเราจะได้

$$\begin{aligned} V_{\text{coul}} &= V_6 + V_{12} + V_8 + \dots \\ &= I \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(6 \cdot \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - 3 + \dots \right) \\ &= -1.7476 \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \end{aligned}$$

เมื่อเปรียบเทียบสมการข้างต้นนี้กับสมการ 10.1) เราจะได้ $\alpha = 1.7476$

แมกซ์บอร์น (Max Born) นักฟิสิกส์ชาวเยอรมันได้ประมาณแรงผลักโดยศักย์

$$V_{\text{rep}} = A \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^n} \quad (10.2)$$

เมื่อ A และ n เป็นค่าคงที่ n มากกว่า 1 ทำให้เกิดแรงพิสัยสั้น

ดังนั้นศักย์บัญชีรวม (total effective potential) E_p คือ

$$\begin{aligned} E_p &= V_{\text{coul}} + V_{\text{rep}} \\ &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\alpha}{r} + \frac{A}{r^n} \right) \quad (10.3) \end{aligned}$$

แต่ที่ระยะสมดุล $r = r_o$ พลังงานศักย์มีค่าน้อยที่สุด กล่าวคือ

$$\begin{aligned} \left(\frac{dE_p}{dr} \right)_{r=r_o} &= 0 \\ -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{\alpha}{r_o^2} + \frac{nA}{r_o^{n+1}} \right) &= 0 \\ \text{ได้ } A &= \frac{\alpha(r_o^{n-1})}{n} \end{aligned}$$

ดังนั้นพลังงานศักย์ที่ระยะสมดุล คือ

$$E_{p, r_o} = -\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r_o} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (10.4)$$

ตัวอย่างที่ 10.2 สำหรับผลึก NaCl, $r_o = 2.81 \text{ \AA}$, $\alpha = 1.7476$ และ $n = 9$ จงคำนวณหาพลังงาน
เ合一กันรวมต่ออะตอม

วิธีทำ พลังงานแลบทิกซ์ (Lattice energy) หมายถึง พลังงานที่ใช้ก่อรูปผลึกขึ้นมาจากไอออน
(ตามสมการ 10.4) คือ

$$\begin{aligned} E_{p, r_o} &= -\alpha \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r_o} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \\ &= -1.7476 \times 9 \times 10 \text{ N} \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{coul}^2} \left(\frac{1.6 \times 10^{-19} \text{ coul}}{2.81 \times 10^{-10} \text{ m}} \right)^2 \left(1 - \frac{1}{9} \right) \\ &= 1.22 \times 10^{-18} \text{ J} \times \frac{1}{1.6 \times 10^{-19} \text{ J eV}} \\ &= -7.94 \text{ eV/คู่} \text{ ไอออน} \end{aligned}$$

อาจกล่าวว่า พลังงานแลบทิกซ์/ไอออน คือ $\frac{1}{2} (-7.94) = -3.97 \text{ eV}$. ลบพลังงานที่ใช้สร้าง
ไอออน Na^+ และ Cl^- จากอะตอม Na และ Cl ซึ่งเท่ากับ $(+ 5.14 - 3.61) = +1.53 \text{ 2V/คู่}$ ไอออน
หรือ 0.77 eV/ไอออน ดังนั้นพลังงานเ合一กันรวมต่ออะตอม คือ

$$\begin{aligned} E_{cohe.} &= (-3.97 + 0.77) \text{ eV/อะตอม} \\ &= -3.20 \text{ eV/อะตอม} \end{aligned}$$

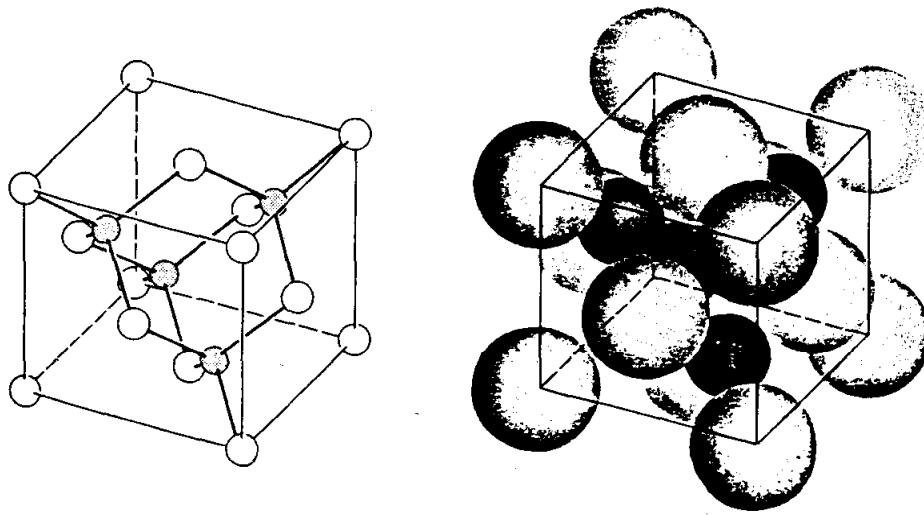
ค่านี้สอดคล้องกับค่าที่สังเกตได้จากการทดลอง คือ -3.28 eV/อะตอม

เนื่องจากความแรงของพันธะไอออนิก ผลึกไอออนิกส่วนใหญ่จึงค่อนข้างแข็งแต่ปกติ
แล้วจะเปราะและมีจุดหลอมเหลวสูง นอกจากนี้ยังเป็นตัวนำความร้อนและตัวนำไฟฟ้าที่เลวเพราะ
มีอิเล็กตรอนอิสระน้อยมาก ไอออนของอะตอมในผลึกไอออนิกมีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็มในชั้น
แสดงว่า ไอออนเหล่านี้ไม่มีโมเมนต์แม่เหล็ก ดังนั้นผลึกไอออนิกส่วนใหญ่จะเป็นสารแม่เหล็ก
ไดอะ (diamagnetic)

10.2.2. ผลึกโควาเลนท์

พันธะในผลึกโควาเลนท์คล้ายกับพันธะโควาเลนท์ในโมเลกุลเช่น H_2 แต่ละอะตอม
ในพันธะโควาเลนท์จะใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน อิเล็กตรอนที่ใช้ร่วมกันนี้จะอยู่ระหว่างอะตอมทั้ง
สองมากกว่าในริเวณอื่น ๆ

ตัวอย่างของผลึกโควาเลนท์ คือ เพชร ซิลิกอน ซิลิกอนคาร์บไบด์ และเจอร์มาเนียม
รูปที่ 10.5 แสดงผลึกของเพชรซึ่งมีโครงสร้างแบบเตต拉หีดรออล (tetrahedral) ซึ่งเกิดจากอะตอม
คาร์บอนแต่ละตัวสร้างพันธะโควาเลนท์กับอะตอมอื่นอีก 4 ตัว ความยาวของแต่ละพันธะคือ¹
ระยะห่างระหว่างอะตอมคาร์บอน 2 ตัว ในผลึกเพชร คือ 1.54 \AA จำนวนโโคออร์ดิเนชันของ
คาร์บอนเท่ากับ 4



รูป 10.5 พลีกพันธะโควาเลนท์ของเพชร

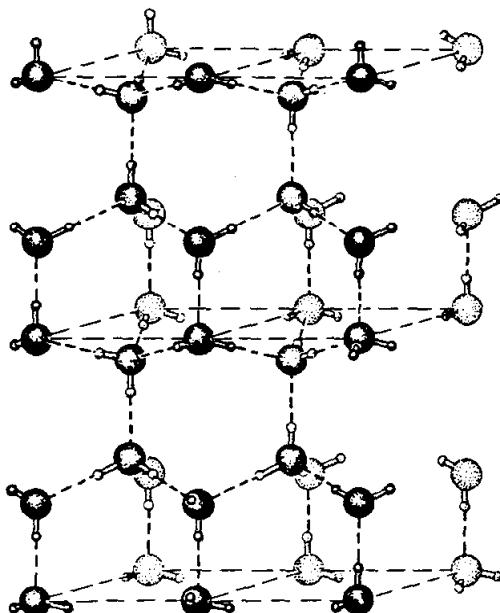
พลีกโควาเลนท์มีพลังงานการกัน (cohesive energy) ประมาณ 6 ถึง 12 eV/อะตอม ดังนั้นพันธะโควาเลนท์จึงแข็งแรงมาก เช่น พลังงานยึดเกาะของคาร์บอนในพลีกเพชรเท่ากับ 7.4 eV/อะตอม ใน SiC เท่ากับ 12.3 eV/อะตอม การที่มีพันธะโควาเลนท์ที่แข็งแรงเช่นนี้จึงเป็นการอธิบายได้ว่าทำไมพลีกที่มีพันธะโควาเลนท์จึงแข็งและยากแก่การทำลาย เป็นที่ทราบกันดี ว่าเพชรเป็นสารที่แข็งที่สุดและซิลิกอนคาร์บิดใช้เป็นวัตถุสำหรับขัดในทางอุตสาหกรรม ซึ่งทราบกันในนามของคาร์บอรัลดัม สำหรับพลีกโควาเลนท์มีจุดหลอมเหลวสูงมาและไม่ละลาย ในของเหลวหลายชนิด พลีกโควาเลนท์มีอิเล็กตรอนอิสระน้อยมาก เช่นเดียวกับพลีกไออกอนิก ดังนั้นพลีกโควาเลนท์นี้จึงเป็นตัวนำความร้อนและไฟฟ้าที่เลวเช่นกัน นอกจากนี้พลังงานที่จะทำให้เกิดการกระดุนสถานะแรกของพลีกโควาเลนท์มีค่าสูง (ประมาณ 6 eV/อะตอม ในพลีกเพชร) ถ้าเปรียบเทียบกับพลังงานของโฟตอนในช่วงที่มองเห็นได้ซึ่งมีค่าประมาณ 0.8-3.1 eV ฉะนั้นจึงทำให้พลีกโควาเลนท์ส่วนใหญ่ไปร่องแสงเนื่องจากไม่มีการคุกคักแสงเกิดขึ้น

10.2.3) พลีกพันธะไฮโครเจน

อะตอมไฮโครเจนปกติมีอิเล็กตรอน 1 ตัว จึงควรจะสร้างพันธะโควาเลนท์ กับไฮโครเจโนอะตอมอื่น แต่ปรากฏว่าอะตอมไฮโครเจนสร้างพันธะกับอิเล็กโตรเนกติฟอะตอม (electronegative atoms) เช่น ออกซิเจน ฟลูออรีน หรือ ในไฮโครเจนด้วยพันธะไฮโครเจน ตัวอย่าง เช่น H₂O, HF และ NH₃, พลีกพันธะไฮโครเจนที่คล้ายกับพลีกพันธะไฮออกอนิก เนื่องจากพันธะไฮโครเจนอ่อนมาก และยังมีไดโอล莫เมนต์ไฟฟ้า (electrical dipole moment) อย่างถาวรสอดด้วยไม่เลกุลีความเป็นข้าว (polar molecule)

นอกจากน้ำจุดหลอมเหลวและจุดเดือดของผลึกพันธะไฮโดรเจนจะค่อนข้างสูงกว่าสารประกอบที่มีลักษณะคล้ายผลึกพันธะไฮโดรเจน เช่น น้ำมีจุดเดือด 100°C เมื่อเทียบกับจุดเดือดของสารประกอบไฮโดรเจดของโลหะ (nonmetallic hydride) เช่น H_2Te , H_2Se และ H_2S ซึ่งมีจุดเดือดตั้งแต่ -2° , -42° , และ -60°C ตามลำดับ

พันธะไฮโดรเจนอาจจะเกิดขึ้นได้ เช่น ในสารประกอบไฮโดรเจดของโลหะซึ่งมีอะตอมหนึ่งในโมเลกุลมีความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนจากไฮโดรเจนได้ดีจะทำให้ไฮโดรเจนอะตอมถูกดึงเป็นไอออนบาง ตัวอย่างโมเลกุลเหล่านี้ได้แก่ H_2F_2 , H_3F_3 , H_4F_4 , H_5F_5 ,..... ซึ่งอาจเขียนได้ดังนี้ $\text{HF} \cdot \text{HF}$, $\text{HF} \cdot \text{HF} \cdot \text{HF}$, $\text{HF} \cdot \text{HF} \cdot \text{HF} \cdot \text{HF}$,..... โมเลกุลอาจจะต่อกันเป็นโซ่อิงโครงสร้างของน้ำแข็งในรูปที่ 10.6



รูป 10.6 โครงสร้างโซ่อิงโมเลกุln้ำในน้ำแข็ง

โมเลกุลของน้ำจะมีโครงสร้างเตトラหีดราล การที่มีโครงสร้างเปิดเป็นเหตุให้โครงสร้างของน้ำแข็งมีปริมาตรมากกว่าน้ำ หรือ อาจกล่าวง่าย ๆ ว่า น้ำแข็งมีความหนาแน่น้อยกว่าน้ำ เมื่อน้ำแข็งหลอมเหลวพันธะของโซ่อิงแตกตัวออกทำให้เป็นกลุ่มเล็ก ๆ หมายความว่า ความหนาแน่นของน้ำที่ 0°C จะน้อยกว่าที่ 4°C ซึ่งเป็นจุดที่น้ำมีความหนาแน่นมากที่สุด

10.2.4) ผลึกโมเลกุล

ผลึกโมเลกุลเกิดการรวมตัวของโมเลกุลที่ไม่มีช้า (nonpolar) ทำให้โมเลกุลแบบนี้ไม่มีไดโอลไม่มีเอนต์ไฟฟ้าอย่างถาวร อิเล็กตรอนในโมเลกุลจะวางตัวเป็นคู่สมบูรณ์ ดังนั้น

จึงไม่มีการเกิดพันธะโควาเลนท์ระหว่างอะตอมในโมเลกุล ตัวอย่างเช่น ก๊าซเดี่ยวย He, Ne, Ar, Kr, Xe และ Rn เป็นก๊าซที่มีอิเลกตรอนชั้นนอกครบทุกชั้น ของแข็งจึงจัดเป็นผลึกโมเลกุล ตัวอย่างอื่น ๆ เช่น Cl_2 , I_2 , CO_2 และ CH_4 ในสถานะของแข็ง

โมเลกุลในผลึกโมเลกุลจะจับกันด้วยแรงระหว่างโมเลกุลที่เรียกว่า แรงวันเดอร์瓦ลล์ แรงนี้มีค่าเปรียบเทียบ $1/r^7$ ซึ่งจะเห็นว่าเป็นแรงอ่อนมาก อย่างไรก็ตามเมื่อไม่มีพันธะไออกอนิก พันธะโควาเลนท์ หรือ พันธะโลหะ พันธะวันเดอร์วาลล์สามารถตอบสนองต่อการเกิดความ แน่นจากสถานะก๊าซเป็นของเหลว และเกิดการเปลี่ยนจากของเหลวเป็นของแข็ง แม้ว่าโมเลกุล ซึ่งเป็นผลึกโมเลกุลนี้จะไม่มีไดโพลโมเมนต์ไฟฟ้าอย่างถาวรแต่ก็จะปรากฏไดโพลโมเมนต์ไฟฟ้า อย่างชั่วคราว อันตรกิริยาระหว่างไดโพลโมเมนต์ไฟฟ้าชั่วคราวนี้จึงทำให้เกิดแรงวันเดอร์วาลล์ การที่มีพลังงานพันธะต่ำมาก ($\sim 0.1 \text{ eV}$) จึงเป็นผลให้ผลึกโมเลกุลมีจุดหลอมเหลวและจุดเดือด ต่ำมาก

ข้อสังเกต คุณสมบัติที่สำคัญของสารทั้งก้อน เช่น ความตึงผิว แรงเสียดทาน และ ความหนืด เกิดขึ้นเนื่องจากแรงวันเดอร์วาลล์

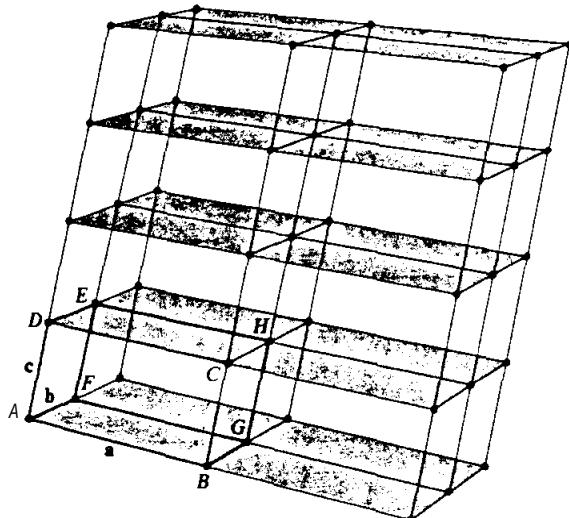
10.2.5) ผลึกโลหะ

ถ้าอะตอมที่มีอิเลกตรอนวาเลนซ์ซึ่งยึดอย่างอ่อน ๆ ถูกนำเข้ามาใกล้กัน เพื่อก่อรูปเป็นของแข็ง อิเลกตรอนวาเลนซ์แต่ละตัวเคลื่อนที่ไปกลับกันเพื่อคงตัวหนึ่งตัวได้ มากกว่าที่มันจะอยู่ในกรณีอะตอมเดียวโดย ๆ ดังนั้นพลังงานศักย์ของอิเลกตรอนในผลึกจะน้อย กว่าของอิเลกตรอนในอะตอมเดียว พลังงานศักย์ที่ลดลงนี้นำไปสู่การก่อรูปของพันธะโลหะ แต่อย่างไรก็ตามเมื่อพลังงานศักย์ลดลงพลังงานจลน์ของอิเลกตรอนวาเลนซ์จะเพิ่มขึ้น ดังนั้น อิเลกตรอนตัวหนึ่งจะเป็นอิเลกตรอนอิสระ อิเลกตรอนอิสระเหล่านี้ในผลึกไม่ได้เป็นของไออกอน ตัวใดตัวหนึ่ง แต่จะเคลื่อนที่อย่างอิสระตลอดทั้งเลขทิชผลึก และเรารู้ว่ามันเป็นก๊าซอิเลกตรอน (electron gas) พันธะโลหะเป็นผลจากการดึงดูดระหว่างไออกอนบวกและก๊าซอิเลกตรอน อิเลก- ตรอนอิสระเหล่านี้ในโลหะอาจมีพลังงานระหว่างศูนย์และค่าที่มากที่สุด E_F ซึ่งเรียกว่า พลังงาน เพอร์มิ ตัวอย่างเช่นในโลหะเงิน พลังงานเพอร์มิ คือ 4.72 eV

การที่โลหะมีอิเลกตรอนอิสระ (หรือก๊าซอิเลกตรอน) เป็นผลให้โลหะเป็นตัวนำความ ร้อนและตัวนำไฟฟ้าที่ดี เนื่องจากอิเลกตรอนเหล่านี้สามารถถูกกลืนพลังงานจำนวนต่ำ ๆ ได้ และสามารถถูกกลืนโดยตัวเองได้ซึ่งเป็นการอธิบายว่าทำไมโลหะจึงทิบแสง พันธะ โลหะแข็งแรงน้อยกว่าพันธะไออกอนิกหรือพันธะโควาเลนท์ แต่มากกว่าพันธะวันเดอร์วาลล์ ตัวอย่างเช่น พลังงานการเกาะของทองแดงและตะกั่วคือ $3.5 \text{ eV}/\text{อะตอม}$ และ $2.0 \text{ eV}/\text{อะตอม}$ ตามลำดับ

10.3 การจัดจำแนกของโครงสร้างผลึก

ในหัวข้อที่แล้วเราได้กล่าวถึงโครงสร้างของผลึกบางชนิด เช่น โครงสร้างแบบรูปลูกบาศก์ที่มีจุดศูนย์กลางที่หน้าของ NaCl โครงสร้างแบบรูปลูกบาศก์ที่มีจุดศูนย์กลางในตัวของ CsCl โครงสร้างแบบเตตราэดรอยดอลโควาเลนท์ของเพชร เป็นต้น



รูป 10.7 ແລກທີ່ຂອງພຶດືກ 3 ມີຕີ ຈຶ່ງມີຮູບ ABCDEFGH ເປັນເຊລໜຶ່ງທຸນ່ວຍຂອງແລກທີ່

ກຸ່ມື້ງທີ່ເລີກທີ່ສຸດໃນພຶດືກຈຶ່ງແກ່ໂຄງສ້າງເຮົາກວ່າ ເຊລໜຶ່ງທຸນ່ວຍ (unit cell) ເຮົາຈະກຳລ່ວງໄດ້ວ່າ ພຶດືກປະກອບດ້ວຍການຈັດເຮັງຕັວຂອງເຊລໜຶ່ງທຸນ່ວຍ ກລ່ວມື້ອ ເຊລໜຶ່ງທຸນ່ວຍນີ້ຈະຫຼັ້ງ ກັນໃນຫົວໜ່າເສັມຄ່າທຸນ່ວຍທຸກທີ່ສຸດທຸກທາງໃນພຶດືກ ຮູບທີ່ 10.7 ແສດພຶດືກ 3 ມີຕີຈຶ່ງມີຮູບ AB CDEFGH ເປັນເຊລໜຶ່ງທຸນ່ວຍຂອງແລກທີ່ ແລະ ກໍາຫນດໂດຍເວັກເຕັກຢືນຮູານ (basis vectors) \vec{a} , \vec{b} ແລະ \vec{c} ການເຄື່ອນຍ້າຍການຈັດທັງໝົດຂອງ ABCDEFGH ໂດຍເລີ່ມຈຳນວນເຕີມຄູນກັບເວັກເຕັກ \vec{a} , \vec{b} ແລະ \vec{c} ຕາມທີ່ກັ້ງ 3 ນີ້ ເປັນການເຄື່ອນຍ້າຍມັນໄປຢັງຫົວໜ່ິ້ນ ຈຸ່າ ຂອງພຶດືກ ຈຶ່ງຈະໄດ້ລັກຊະແໜ່ວຍກັບຕອນເວັມຕັ້ນ ດັ່ງນັ້ນພຶດືກທັງກົນຈະສ້າງຂຶ້ນມາໄດ້ຈາກຂວາງການນີ້ຫຼັ້ງ ກັນສໍາຮັບທຸກຄ່າທີ່ເປັນໄປໄດ້ຂອງເລີ່ມຈຳນວນເຕີມທີ່ຄູນກັບເວັກເຕັກຢືນຮູານ ທີ່ອີກແກນພຶດືກ \vec{a} , \vec{b} ແລະ \vec{c} ຈຸດໄດ້ ຈຸ່າ ອູ່ຢູ່ທ່າງຈຸດອອຣິຈິນເປັນຮະຍະ \vec{r}' ອາຈອ່າຍ່າງຈຸດອື່ນ ຈຸ່າ ເປັນຮະຍະ \vec{r} ໂດຍຄວາມສັມພັນນີ້

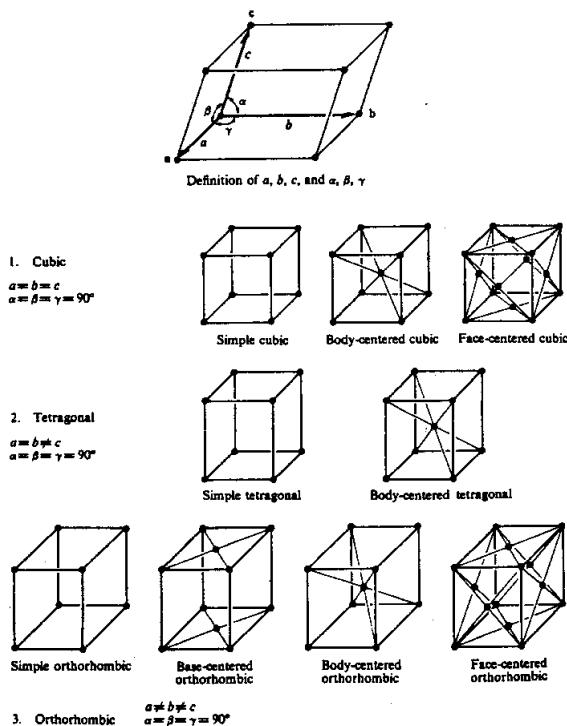
$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{T} \quad (10.5)$$

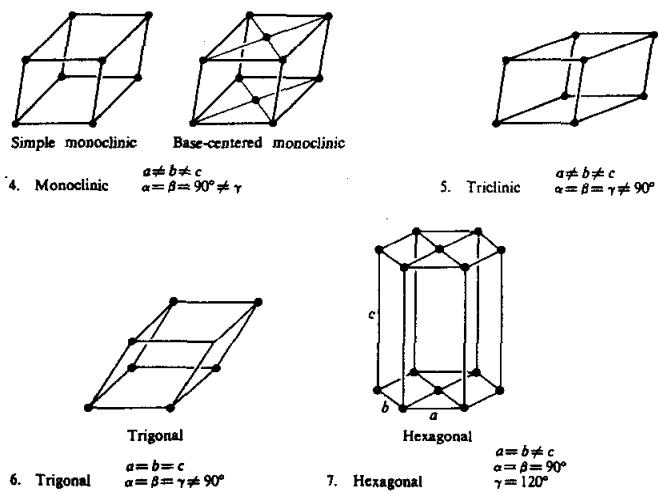
$$\text{ເມື່ອ } \vec{T} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c} \quad (10.6)$$

ໃນກັ້ນີ້ T ເຮັດວຽກຕັວດຳເນີນການການເຄື່ອນຍ້າຍ (translation operator) ແລະ n_1, n_2, n_3 ເປັນເລີ່ມຈຳນວນເຕີມໃດ ຈຸດທີ່ໄດ້ຈາກການດຳເນີນການເຄື່ອນຍ້າຍນີ້ກື້ອ ແລກທີ່ ແຕ່ລະຈຸດໃນແລກທີ່ນີ້ເຮັດວຽກກ່າວ່າ ຈຸດແລກທີ່ (lattice point)

เราเลือกความยาวของเวกเตอร์ \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} และมุม α , β , γ ระหว่างเวกเตอร์เหล่านี้ค่าใด ๆ ก็ได้ ทำให้เราคิดว่ามีจำนวนของแลททิซที่แตกต่างกันเป็นจำนวนมากซึ่งไม่เป็นความจริงจากการใช้คุณสมบัติของความสมมาตรอาจแบ่งแลททิซออกเป็นกลุ่ม เราอาจล่าวว่า การดำเนินการสมมาตร (symmetry operation) เป็นวิธีหนึ่งที่หลังจากได้กระทำแล้วบริเวณรอบ ๆ ผลึกไม่เปลี่ยนแปลง การดำเนินการสมมาตรมี 4 ประเภทใหญ่ ๆ คือ 1) การเคลื่อนย้าย 2) การหมุน 3) การสะท้อน 4) การกลับ (inversion)

สำหรับการดำเนินการการเคลื่อนย้ายได้ก้าวมาแล้ว วัตถุมีสมมาตรการหมุน (rotation symmetry) รอบแกน ถ้าหลังจากที่มันหมุนไปเป็นมุม θ แล้วมีบริเวณรอบ ๆ มันเหมือนก่อน การหมุน วัตถุมีสมมาตรการสะท้อนถ้าหลังจากที่มันสะท้อนตามเส้น (กรณี 2 มิติ) หรือระนาบ (กรณี 3 มิติ) แล้วมันยังคงไม่เปลี่ยน วัตถุมีสมมาตรการกลับถ้าหลังจากมันกลับผ่านจุดแล้วมีการเปลี่ยนจากรอบด้านซ้ายมือเป็นรอบด้านขวามือ การดำเนินการหมุน การสะท้อน การกลับ หรือรวมของการดำเนินการหักสามเร tegik ว่า กลุ่มจุด (point group) บราเวียส (A.-Bravais) สรุปจากการรวมกลุ่มจุดและกลุ่มเคลื่อนย้ายได้ว่า แลททิซที่เกิดขึ้นมีเพียง 14 ชนิด ซึ่งแลททิซ 14 แบบ เรียกว่า แลททิซบราเวียส (Bravais lattices) ดังแสดงในรูป 10.8 ซึ่งจัดจำพวกได้เป็น 7 ระบบดังตารางที่ 10.1





รูป 10.8 แลททิซบร้าเวียส์ 14 ชนิดที่จำแนกออกเป็นระบบผลึก 7 ระบบ

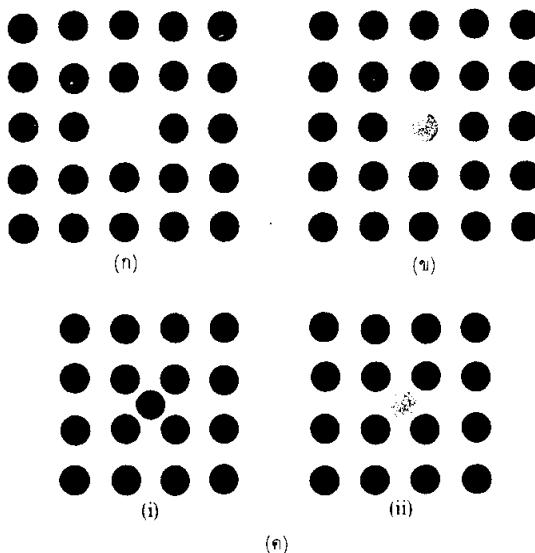
ตาราง 10.1 แสดงระบบของผลึก 7 ระบบ และแลททิซบร้าเวียส์ 14 ชนิด

ระบบผลึก	จำนวนของแลททิซ บร้าเวียส์ในระบบ	ชนิดของ แลททิซบร้าเวียส์	ลักษณะเฉพาะ ของเซลล์หนึ่งหน่วย	ความยาวและมุม ที่ต้องระบุ
1. Cubic	3	simple body-centered face-centered	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a
2. Tetragonal	2	simple body-centered	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, c
3. Orthorhombic	4	simple base-centered body-centered face-centered	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, b, c
4. Monoclinic	2	simple base-centered	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	a, b, c γ
5. Triclinic	1	simple	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	a, b, c α
6. Trigonal (rhombohedral)	1	simple	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	a α
7. Hexagonal	1	simple	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	a, c

10.4 การบกพร่องเป็นจุดและดิสโลเกชัน

ผลึกที่มีแลททิซสมบูรณ์นั้นโดยปกติจะไม่ค่อยพบ เนื่องจากการก่อรูปเป็นผลึกจะมีความไม่สมบูรณ์ของแลททิซบ้าง ซึ่งความไม่สมบูรณ์ของแลททิซผลึกแบ่งออกเป็น 2 กลุ่ม คือ ก) การบกพร่องเป็นจุด (point defects) และ ข) ดิสโลเกชัน (dislocation)

ก. การบกพร่องเป็นจุด การบกพร่องเป็นจุดมักจะเกิดขึ้นในบริเวณจำกัด และอาจแบ่งได้เป็น 3 ชนิด คือ 1) ที่ว่าง (vacancies) 2) การแทนที่ด้วยสารเจือปน (substitutional impurities) 3) การมีสารเจือปนแทรกระหว่างแลททิซ (interstitial impurity) ดูรูปที่ 10.9)

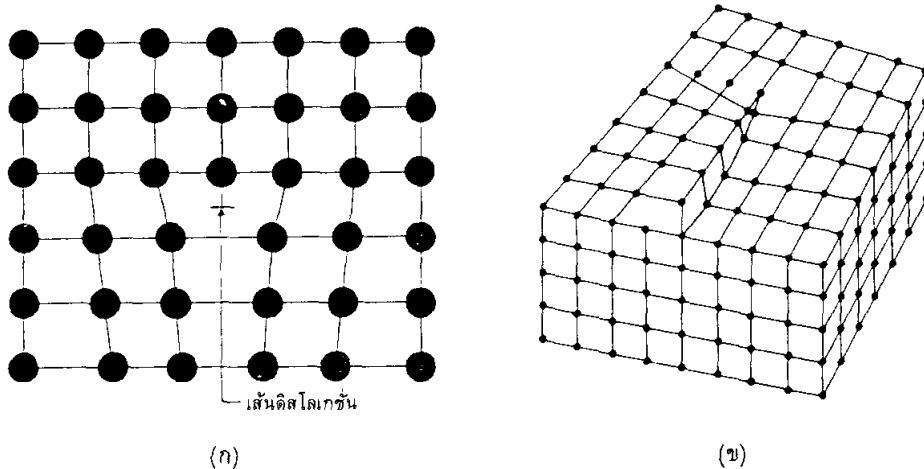


รูป 10.9 การบกพร่องเป็นจุดเนื่องจาก (ก) ที่ว่าง (ข) การแทนที่ด้วยสารเจือปน (ค) การมีสารเจือปนแทรกระหว่างแลททิซ

รูปที่ 10.9 ก) แสดงการบกพร่องเป็นจุดซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากมีที่ว่าง ณ บางจุดแลททิซ กล่าวคืออะตอมหายไปจากตำแหน่งที่กำหนดให้ ที่ว่างนี้จะเกิดขึ้นเมื่ออะตอมได้รับพลังงานมากพอ ที่จะทำลายพันธะกับอะตอมข้างเคียงแล้วหลุดออกจากตำแหน่ง ผลลัพธานี้ (ประมาณ 1-2 eV สำหรับผลึก) อาจได้จากการสั่นพาราความร้อน (thermal vibration) ที่อุณหภูมิสูง ตั้งนั้นการบกพร่องแบบนี้จึงมีมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

รูปที่ 10.9 ข) แสดงการถูกแทนที่ด้วยสารเจือปน อะตอมที่จัดเรียงเป็นระเบียบถูกแทนที่ด้วยอะตอมเปลกปลอมอื่น รูปที่ 10.9 ค) แสดงการบกพร่องเป็นจุดเนื่องจากอะตอมแทรกระหว่างแลททิซ (interstitial atom) อะตอมนี้อาจเป็นชนิดเดียวกับอะตอมในแลททิซ (รูปที่ 10.9 ค (i)) หรืออาจเป็นอะตอมเปลกปลอมอื่น (รูปที่ 10.9 ค. (ii)) ที่ว่างไอย่อนบวกและที่

ว่า ไอออนลบซึ่งเกิดขึ้นพร้อมกันเรียกว่า การบกพร่องชอตต์基 (Schottky defect) อะตอมแทรกระหว่างเลಥิซ และที่ว่า ไอออนลบซึ่งเกิดขึ้นพร้อมกันเรียกว่า การบกพร่องเฟรนเกล (Frenkel defect)



รูป 10.10 การบกพร่องเป็นเส้นหรือดิสโลเกชัน (ก) ดิสโลเกชัน ขอบ (ห) ดิสโลเกชันสกรู

ข. ดิสโลเกชัน การบกพร่องเป็นเส้นในผลึก เรียกว่า ดิสโลเกชัน สมมุติว่ามีเส้นของอะตอมที่มีโคออร์ดินेटไม่เหมือนกับอะตอมอื่นในผลึก เราถ้าว่าวัสดุมีดิสโลเกชัน (พิจารณา รูปที่ 10.10) ดิสโลเกชันไม่เพียงแต่เปลี่ยนคุณสมบัติไฟฟ้าและแสง แต่ยังช่วยเราเข้าใจคุณสมบัติ พลascitik ของแข็ง และคุณสมบัติการอ่อนตัวของโลหะ พลังงานที่ใช้เพื่อให้เกิดดิสโลเกชัน นี้มีค่าประมาณ 3 eV ดิสโลเกชันมี 2 ประเภทใหญ่ ๆ คือ ดิสโลเกชันขอบ (edge dislocation) (รูปที่ 10.10 ก) และดิสโลเกชันสกรู (screw dislocation) (รูปที่ 10.10 ห)

10.5 ทฤษฎีอิเล็กตรอนอิสระของโลหะ

คุณสมบัติเกี่ยวกับความร้อน ไฟฟ้า และแม่เหล็กของแข็งถูกกำหนดด้วยประจุอินทรินซิก (intrinsic charge) โนเมนต์แม่เหล็ก และการกระจายของอิเล็กตรอนรอบ ๆ อะตอม เมื่อจัดจำพวกของแข็งตามการจัดตัวของอิเล็กตรอนอาจแบ่งได้เป็น ก) ฉนวน หรือ ข) โลหะ ในการณ์ของฉนวนอิเล็กตรอนส่วนใหญ่จะยึดแน่นอยู่กับอะตอมมีอิเล็กตรอนจำนวนน้อยมากที่เคลื่อนที่อย่างอิสระไปในผลึกได้ สำหรับโลหะมีอิเล็กตรอนที่หลุดจากอะตอมของมันได้ง่าย และสามารถเคลื่อนที่อย่างอิสระไปในผลึกได้ เราจะพิจารณาคุณสมบัติของโลหะโดยใช้ทฤษฎีอิเล็กตรอนอิสระอย่างคร่าว ๆ

10.5.1) ทฤษฎีอิเล็กตรอนอิสระตามแบบบุคคล

ในปี ค.ศ.1900 พอล คาร์ล ลัตวิกดรูด (Paul Karl Ludwig Drude) ได้เสนอว่าสำหรับโลหะไออกอนบางอยู่นี่กับที่แต่อิเล็กตรอนน้ำหนา เนื่องจากมีความสามารถเคลื่อนที่ไปไหนามาให้ภายในไฟฟ้า จึงเรียกว่า อิเล็กตรอนอิสระเหล่านี้เรียกว่า อิเล็กตรอนตัวนำ (conduction electrons) และอิเล็กตรอนในเชลล์ จึงเรียกว่า อิเล็กตรอนแกนไอกอน (ion-core electrons) ในปี ค.ศ.1909 เอช เอ โลเรนซ์ (H.A.Lorentz) ได้เสนอแนวความคิดเข้ารวมด้วยทำให้เกิดการตั้งทฤษฎีอิเล็กตรอนอิสระบุคคลและของครูด-ลอร์เรนท์ ซึ่งสรุปได้คือ i) ใช้สถิติบุคคลของแมกน็อกซ์เวลล์-โบลท์-มานน์กับการอิเล็กตรอนอิสระ ii) การผลักกันระหว่างอิเล็กตรอนอิสระจะตึงได้ iii) ไอกอนน้ำหนาทำให้เกิดสนามของศักย์ที่คงที่

ทฤษฎีนี้ประสบความสำเร็จในการอธิบายการนำความร้อนและการนำไฟฟ้า ได้อย่างดีเช่น อธิบายกฎของโอล์ม และความสัมพันธ์ระหว่าง การนำความร้อน และการนำไฟฟ้า ได้ แต่อย่างไรก็ตามพบว่าไม่สามารถอธิบายการนำไฟฟ้าที่ขึ้นกับอุณหภูมิได้ และความร้อนจำเพาะอิเล็กตรอน (electronic specific heats) ของโลหะตลอดจนคุณสมบัติแม่เหล็ก เช่น ไดอะแมกเนติก ซัสเซปติบิลิตี้ (diamagnetic susceptibility)

ก. การนำไฟฟ้าและการนำความร้อน ตามกฎของโอล์ม กระแส (I) ในโลหะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความต่างศักย์ (V) ที่ให้แก่โลหะ กล่าวคือ

$$I = \frac{V}{R} \quad (10.7)$$

เมื่อ R คือ ความต้านทาน ถ้ากำหนดความหนาแน่น กระแส $J = I/A$ เมื่อ A คือ พื้นที่หน้าตัดของตัวนำ และ $V = \epsilon/\tau$ เมื่อ ϵ คือ สนามไฟฟ้า และ τ เป็นความยาวของตัวนำ ดังนั้น เราอาจเขียนกฎของโอล์มได้ดังนี้

$$JA = \frac{\epsilon l}{R} \text{ หรือ } J = \frac{l}{AR} \cdot \epsilon$$

$$\text{จะได้ว่า } J = \frac{1}{\rho} \cdot \epsilon = \sigma \cdot \epsilon$$

(10.8)

$$\text{เมื่อ } \sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{AR}$$

ในที่นี้ ρ คือ สภาพการต้านทาน (resistivity) และ σ เป็นสภาพการนำ (conductivity) ของโลหะ

ตามทฤษฎีอิเลกตรอนอิสระยุคเก่า เราได้ว่า

$$\sigma_{\text{ทฤษฎี}} \equiv \frac{10^6}{\sqrt{T}} \quad (10.9)$$

เมื่อ T เป็นอุณหภูมิสัมบูรณ์ แต่จากการทดลองทราบบว่า σ เป็นสัดส่วนโดยตรงกับ $1/T$ ยกเว้นที่อุณหภูมิต่ำ

$$\sigma_{\text{ทดลอง}} \propto \frac{1}{T} \quad (10.10)$$

ในทางตรงข้ามทฤษฎียุคเก่าทำนายอัตราส่วนระหว่างการนำไฟฟ้า σ กับการนำความร้อน K ได้อ้างถูกต้องว่า เป็นสัดส่วนโดยตรงกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ T คือ

$$\frac{1}{T} \frac{\sigma}{K} = \text{ค่าคงที่} \approx 2.5 \quad (10.11)$$

อัตราส่วน σ/K เรียกว่า อัตราส่วนไวเด็มานน์-ฟرانซ์ (Wiedemann-Franze)

ข. ความร้อนจำเพาะ (specific heat) ตามทฤษฎีของแก๊ส ถ้ากาซอิเลกตรอนประพฤติตัวเหมือนแก๊สอุดมคติ ความร้อนจำเพาะควรมีค่าเท่ากับ $\frac{3}{2} R$ เมื่อ R เป็นค่าคงที่ของแก๊ส (universal gas constant) แต่จากการทดลองพบว่าความร้อนจำเพาะของกาซอิเลกตรอน อิสระขึ้นกับอุณหภูมิตามความสัมพันธ์

$$C_v \text{ อิเลกตรอน} = 10^{-4} RT \quad (10.12)$$

จากที่กล่าวข้างต้นและข้อบกพร่องอื่น ๆ ของทฤษฎีอิเลกตรอนอิสระยุคเก่าทำให้มีการเสนอแนวความคิดใหม่ขึ้นมาโดยชอมเมอร์เฟล์ด (Sommerfeld) ซึ่งเราจะกล่าวต่อไป

10.5.2) ทฤษฎีอิเลกตรอนอิสระตามแบบกลศาสตร์ควอนตัม (แบบของชอมเมอร์เฟล์ด)

ในปี ค.ศ.1928 ชอมเมอร์เฟล์ดได้เสนอเปลี่ยนแปลงแก้ไขทฤษฎียุคเก่า 2 ประการ ประการแรกต้องพิจารณาอิเลกตรอนอิสระในโลหะโดยใช้กลศาสตร์ควอนตัม ซึ่งนำไปสู่แนวความคิดที่ว่าอิเลกตรอนเหล่านี้มีพลังงานเป็นค่าไม่ต่อเนื่อง ประการที่สอง ต้องใช้สถิติเฟอร์มิ-ดิ랙กับกาซอิเลกตรอน เราแบ่งการพิจารณาออกเป็น 2 ส่วนด้วยกันคือ

i) การประยุกต์กลศาสตร์ควอนตัม และสถิติเฟอร์มิ-ดิแรค กับอิเลกตรอนอิสระในโลหะตามชอมเมอร์เฟล์ด ศักยภาพในผลึกโลหะอาจสมมุติได้ว่ามีค่าคงที่ ดังนั้นจึงไม่มีแรงลับพธ์ กระทำต่ออิเลกตรอนในผลึก การเคลื่อนที่ของอิเลกตรอนถูกจำกัดด้วยกำแพงศักย์สูงมากที่บริเวณขอบของผลึก เพื่อความง่ายเราจะพิจารณาผลึกเป็นกล่องรูปลูกบาศก์ ความยาว L บรรจุ

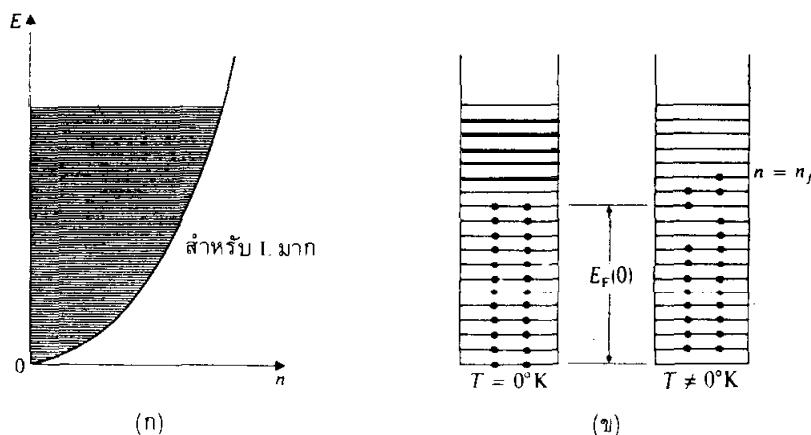
อิเลกตรอนอิสระ จากบทที่ 6 ได้แสดงแล้วว่า พลังงานของอิเลกตรอนในกล่องที่กว้าง L กรณี หนึ่งมิติ คือ

$$E_x = n_x^2 \frac{h^2}{8mL^2}, \quad n_x = 1, 2, 3, \dots \quad (10.13)$$

ดังนั้น เป็นมวลของอิเลกตรอน สำหรับกรณีสามมิติสมการ (10.13) อาจเขียนได้เป็น

$$E_n = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \frac{h^2}{8mL^2} \quad - \quad \frac{h^2}{8mL^2} \quad (10.14)$$

เมื่อ $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$; $n_x = 1, 2, 3, \dots, n_y = 1, 2, 3, \dots, n_z = 1, 2, 3, \dots$



รูป 10.11 (ก) กราฟของ E กับ n แสดงระดับกึ่งต่อเนื่องสำหรับอนุภาคนอกกล่อง 1 มิติที่มี L มาก
(ข) การครอบครองระดับพลังงานโดยอิเลกตรอน

รูป 10.11 (ก) แสดงกราฟของ E กับ n เราสามารถแสดงว่าถ้า L จะน้อยเช่น L = 0.1 เซนติเมตร ความห่างกันระหว่างระดับพลังงานคือ $\sim 10^{-4}$ eV ซึ่งมีค่าน้อยมาก จนอาจสมมุติได้ว่า ระดับพลังงานเหล่านี้มีค่าใกล้กัน ลักษณะเป็นกึ่งต่อเนื่อง (quasi-continuum) แต่ละระดับพลังงานกำหนดด้วยเลขค้อนต้ม 4 ตัว n_x, n_y, n_z และ n เมื่อ $n = \pm \frac{1}{2}$ เนื่องจาก n มีค่าได้เพียง 2 ค่าเท่านั้น แต่ละระดับพลังงานจึงมีอิเลกตรอนอยู่ได้เพียง 2 ตัว ดังแสดงในรูป 10.11 (ข) พลังงานสถานะพื้น คือ พลังงานของอิเลกตรอนในระดับพลังงานสูงสุด ($n = n_f$) แสดงดังรูป 10.11 (ข) เป็นพังก์ชันของ n และ L พลังงานของอิเลกตรอนสูงสุดค่านี้ที่คล้องจองกับ $n = n_f$ ที่ศูนย์ของศาสัมบูรณ์ เรียกว่า พลังงานฟอร์มิที่จุดศูนย์ (zero-point Fermi energy) $E_F(0)$

โดยปกติแล้วเรารอイヤกทราบสถานะพื้นหรือพลังงานเฟอร์มิในเทอมของจำนวนอิเล็กตรอนทั้งหมดและขนาดของกล่อง สมมุติว่ามี N อิเล็กตรอนต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร ดังนั้นจำนวนอิเล็กตรอนทั้งหมดในระบบคือ NL^3 ให้แต่ละจุดแลกทิชมีอิเล็กตรอนที่มีเลขค่าอนตัม n_x, n_y, n_z และ m_s เราได้พลังงานเฟอร์มิที่จุดศูนย์

$$E_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 N)^{2/3} \quad (10.15)$$

สมการข้างต้นจะเห็นว่าพลังงานเฟอร์มิเป็นพังก์ชันของจำนวนอิเล็กตรอนต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร (N)

ตัวอย่างที่ 10.8 จงคำนวนหาพลังงานเฟอร์มิของโซเดียมที่ศูนย์องค์สัมบูรณ์

วิธีทำ จากสมการ (10.15) $E_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 N)^{2/3}$

เมื่อ $\hbar = 1.054 \times 10^{-34} \text{ J-sec. m} = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg.}$

และ N เป็นจำนวนของอิเล็กตรอนต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรในโซเดียม ซึ่งหาได้จาก

$$\begin{aligned} N &= \rho \frac{N_A}{A} \\ &= \frac{0.9712 \text{ g/cm}^3 \times 6.02 \times 10^{23} \text{ g/mole}}{22.9898 / \text{mole}} \\ &= 2.53 \times 10^{22} / \text{cm}^3 \end{aligned}$$

แทนค่า \hbar, m และ N จะได้

$$\begin{aligned} E_F(0) &= \frac{(1.054 \times 10^{-34} \text{ J-sec})^2 (3 \times \pi^2 \times 2.53 \times 10^{22} / \text{cm}^3)^{2/3}}{2 \times 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg.}} \\ &= 5.03 \times 10^{-23} \frac{\text{j}^2 \cdot \text{sec}^2}{\text{kg cm}^2} \\ &= \frac{5.03 \times 10^{-19} \text{ J}}{1.6 \times 10^{-19} \text{ J/eV}} \end{aligned}$$

หรือ $E_F(0) = 3.15 \text{ eV}$

การคำนวนพลังงานจนนิ่งลี่ $E(0)$ ของอิเล็กตรอน ในโลหะที่ศูนย์เคลวิน เราต้องรู้ความหนาแน่นของสถานะ $g(E)$ ซึ่งกำหนดว่าเป็นจำนวนของสถานะต่อหนึ่งหน่วยช่วงพลังงานต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร เมื่อ

$$\int_0^{E_F(0)} g(E) dE = N \quad (10.16)$$

$$\text{และ } E(0) = \frac{\int_0^{E_F(0)} g(E) EdE}{\int_0^{E_F(0)} g(E) dE} \quad (10.17)$$

เมื่อรวมสมการข้างต้นนี้กับสมการ (10.15) จะได้

$$g(E) = \left[\frac{\pi^2 m}{2 h^2} \right]^{3/2} E^{1/2} \quad (10.18)$$

$$\text{และ } \bar{E}(0) = \frac{3}{5} E_F(0) \quad (10.19)$$

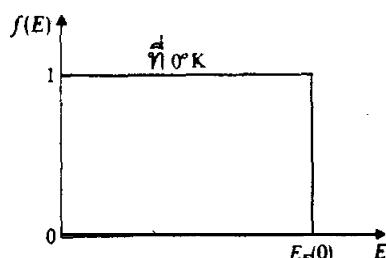
ข้อสังเกตตามกลศาสตร์ยุคเก่า $\bar{E}(0)$ ควรเป็นคูนย์ที่คูนย์เคลวิน

จากสมการข้างต้นที่คูนย์เคลวิน สถานะพลังงานทั้งหมดจะคงอยู่ใน $E > E_F(0)$ ว่างเปล่า ความน่าจะเป็น $f(E)$ ที่สถานะถูกครอบครองกำหนดโดย

$$f(E) = 1 \quad \text{สำหรับ } E < E_F(0) \quad (10.20)$$

$$f(E) = 0 \quad \text{สำหรับ } E > E_F(0)$$

รูปที่ 10.12 แสดงกราฟของ $f(E)$ กับ E



รูป 10.12 พังก์ชันการกระจาย $f(E)$ กับ E ที่ 0°K

เนื่องจากอิเล็กตรอนเป็นเฟอร์มิオン การกระจายของอิเล็กตรอนในโลหะสำหรับสถานะพลังงานต่าง ๆ ควรกำหนดโดยสติติเฟอร์มิ-ดิแรค คือ

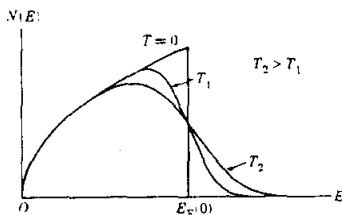
$$\begin{aligned} N(E)dE &= g(E)f(E)dE \\ &= \frac{g(E)dE}{e^{(E - E_F)/kT} + 1} \end{aligned} \quad (10.21)$$

$$\text{เมื่อ } f(E) = \frac{1}{e^{(E - E_F)/kT} + 1} \quad (10.22)$$

$N(E)$ เป็นจำนวนของอิเลกตรอนต่อหน่วยพลังงานในสถานะพลังงาน E และ E_F เป็นพลังงานเฟอร์มิที่อุณหภูมิ T เคลวิน กำหนดโดย

$$E_F = E_F(0) \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left[\frac{kT}{E_F(0)} \right]^2 \right\} \quad (10.23)$$

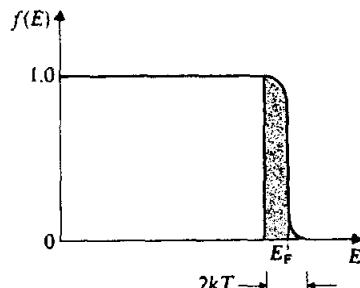
รูปที่ 10.13 แสดงกราฟของ $N(E)$ กับ E สำหรับโลหะที่อุณหภูมิต่าง ๆ



รูป 10.13 กราฟของ $N(E)$ กับ E สำหรับโลหะที่อุณหภูมิต่าง ๆ

เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นมากกว่าศูนย์เคลวิน อิเลกตรอนที่อยู่ในระดับพลังงานต่ำกว่า E_F จะถูกกระตุ้นไปยังระดับพลังงานที่สูงกว่า E_F ที่อุณหภูมิ T เคลวิน เนื่องจากอิเลกตรอนที่อยู่ในระดับพลังงานระหว่าง $E_F - kT$ กับ E_F เท่านั้นที่ถูกกระตุ้นไปยังระดับพลังงานระหว่าง E_F และ $E_F + kT$ (สำหรับอิเลกตรอนตัวอื่นถูกกระตุ้นจะเข้าไปอยู่ในสถานะพลังงานซึ่งตามหลักเกิดกันของเพาล์แล้วเป็นไปไม่ได้) อัตราส่วนของอิเลกตรอนในโลหะที่สามารถถูกกระตุ้นโดยแหล่งภายนอก เช่น ความร้อน ไฟฟ้า หรือแม่เหล็ก เท่ากับอัตราส่วนของพื้นที่ແลengak กับพื้นที่ห้องหมุด แสดงดังรูปที่ 10.14 กล่าวคือ

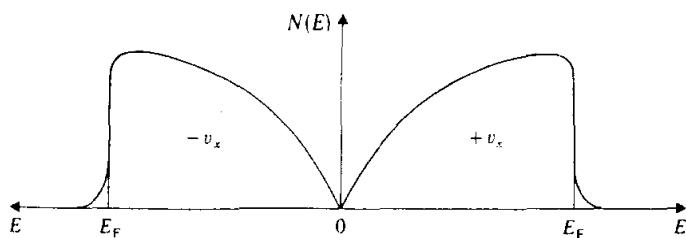
$$\frac{\text{พื้นที่ແลengak}}{\text{พื้นที่ห้องหมุด}} = \frac{kT}{E_F} \approx \frac{0.03}{3.00} = \frac{1}{100} \quad (10.24)$$



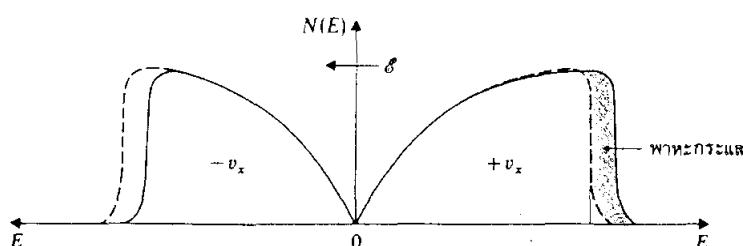
รูป 10.14 อัตราส่วนของพื้นที่ແลengak ต่อพื้นที่ห้องหมุดเท่ากับอัตราส่วนของอิเลกตรอนที่ถูกกระตุ้นเมื่ออุณหภูมิของโลหะเท่ากับ T

ii) การประยุกต์ทฤษฎีกับคุณสมบัติของโลหะ เราชอบนัยคุณสมบัติบางประการของโลหะโดยใช้ทฤษฎีความต้มของอิเล็กตรอนอิสระ

ก) การนำไฟฟ้าของโลหะ ตามทฤษฎีความต้มของอิเล็กตรอนอิสระในโลหะจะอยู่ในสถานะพลังงานที่กำหนดแน่นอนซึ่งเป็นไปตามสถิติเพอร์มิ-ดิเรค รูปที่ 10.15 เป็นกรณีที่ไม่มีสนามภายนอก อิเล็กตรอนเคลื่อนที่อย่างสุ่ม (random) กล่าวคือมีอิเล็กตรอนจำนวนมากเคลื่อนที่ด้วยความเร็วที่กำหนดในทิศ $+v_x$ พอกับในทิศ $-v_x$ ดังนั้นจึงไม่มีกระแสลัพท์ เมื่อให้สนามไฟฟ้า E เข้าไป อิเล็กตรอนถูกเร่งไปยังขั้นบากของสนาม การเร่งนี้หมายถึงเพิ่มความเร็วและพลังงาน แต่เฉพาะอิเล็กตรอนที่มีพลังงานใกล้พลังงานเฟอร์มิ E_F เท่านั้นจึงได้รับพลังงานพอที่จะกระจายใหม่ดังรูปที่ 10.16 อิเล็กตรอนเหล่านี้ที่เหลือในทิศ $+v_x$ เป็นผลให้เกิดกระแสไฟฟ้า และมีส่วนช่วยเหลือในการนำไฟฟ้า การคำนวณโดยใช้หลักของทฤษฎีนี้แสดงว่า สภาพนำไฟฟ้า σ เป็นสัดส่วนผกผันกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ T ซึ่งให้ค่าตรงกับผลการทดลอง



รูป 10.15 ในกรณีที่ไม่มีสนามไฟฟ้าภายนอก อิเล็กตรอนเคลื่อนที่อย่างสุ่ม



รูป 10.16 เมื่อให้สนามไฟฟ้า E ในทิศดังรูป จะมีอิเล็กตรอนที่เหลือช่วยให้เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้น

ข) การนำความร้อนของโลหะ ในโลหะการนำความร้อนเกิดขึ้นทั้งจากการสั่นของอะตอมและอิเล็กตรอนอิสระ สำหรับสารที่ไม่ใช่โลหะการนำความร้อนเกิดขึ้นจากการสั่นของอะตอมเป็นหลัก แทนที่จะกล่าวเกี่ยวกับการสั่นของอะตอมเราจะกล่าวถึงในเทอมของไฟฟ้า

อน (phonon) (เปรียบเทียบกับโฟตอนซึ่งเป็นความตั้มของพลังงานการแผ่รังสี โฟนอนเป็นความตั้มของพลังงานการสั่น) จำนวนของโฟนอนเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แต่ว่าถ้าอิสระเฉลี่ย (mean free paths) ของโฟนอน ยังคงมีค่าน้อย ($10 - 100 \text{ \AA}$) ดังนั้นสำหรับสารที่ไม่ใช่โลหะ การนำความร้อนจึงมีค่าน้อยมาก ถึงแม้ว่าอิสระเฉลี่ยของโฟนอนในโลหะจะมีค่าน้อยแต่ของอิเล็กตรอนอิสระมีค่ามาก ดังนั้นอิเล็กตรอนอิสระจึงเป็นเหตุให้โลหะเป็นตัวนำความร้อนที่ดี ทฤษฎีความตั้มของอิเล็กตรอนอิสระได้ทำนายกฎของไว้น์มานน์-ฟราวน์ที่ว่า $(1/T)(\sigma/K) = \text{คงที่} \times \text{ความสมพันธ์ระหว่างสภาพนำไฟฟ้าและสภาพนำความร้อน}$

ก) ความร้อนจำเพาะอิเล็กตรอนของโลหะ (electronic specific heats) ความร้อนจำเพาะของโลหะอาจเขียนได้ (อิเล็กตรอนมี 3 ระดับขั้นความเสรี (degrees of freedom))

$$C_v = C_v(\text{อะตอม}) + C_v(\text{อิเล็กตรอน})$$

$$= 3R + \frac{3}{2}R = \frac{9}{2}R$$

แต่เป็นที่ทราบกันดีว่าความร้อนจำเพาะของของแข็งทั้งหมดที่อุณหภูมิสูงกว่าค่า γ ที่มีค่าเท่ากับ $3R$ ดังนั้นเราต้องนำ $\frac{3}{2}R$ ตามสถิติของเฟอร์มิ-ดิแรค ที่อุณหภูมิ T ได้ γ อิเล็กตรอนที่มีพลังงานในช่วง $E_F \pm kT$ เท่านั้น (ดูรูปที่ 10.14) จึงดูดกลืนความร้อนอัตราส่วนของอิเล็กตรอนเหล่านี้คือ $2kT/E_F$ ดังนั้นความร้อนจำเพาะอิเล็กตรอนกำหนดโดย

$$\begin{aligned} C_v(\text{อิเล็กตรอน}) &= \frac{3}{2}R \times \frac{2kT}{E_F} \\ &= \frac{3RkT}{E_F} = \gamma T \end{aligned} \quad (10.25)$$

เมื่อ $\gamma = 3Rk/E_F$ มีค่าน้อยมาก จึงละทิ้งเทอม $C_v(\text{อิเล็กตรอน})$ และจะได้

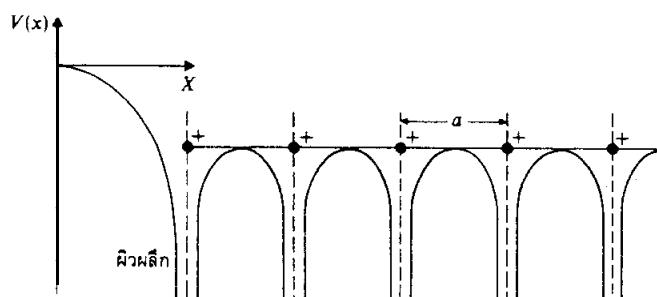
$$C_v = C_v(\text{อะตอม})$$

10.6 อิเล็กตรอนในศักย์เป็นคาน

ทฤษฎีอิเล็กตรอนอิสระรวมกับเงื่อนไขการควบคุมไดร์และสถิติเฟอร์มิ-ดิแรค สามารถอธิบายปรากฏการณ์ต่าง ๆ จำนวนมากได้ เช่น คุณสมบัติเกี่ยวกับความร้อนและไฟฟ้าของของแข็ง แต่ยังไร์กิตามมีลักษณะที่สำคัญของของแข็งอีกหลายอย่างที่อธิบายไม่ได้ เช่น ทำไม่ของแข็งบางชนิดจึงเป็นฉนวนบางชนิดจึงเป็นตัวนำ และบางชนิดจึงเป็นสารกึ่งตัวนำ คำอธิบายบัญหาต่าง ๆ นี้ต้องใช้ทฤษฎีความตั้มของของแข็งที่เรียกว่าทฤษฎีแบบของของแข็ง (band theory of solids) การพิจารณาเมื่อ 2 วิธีที่แตกต่างกันแต่ผลลัพธ์ที่ได้นั้นเหมือนกัน วิธีแรก เป็นการประยุกต์แบบของอิเล็กตรอนอิสระโดยการพิจารณาการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนใน

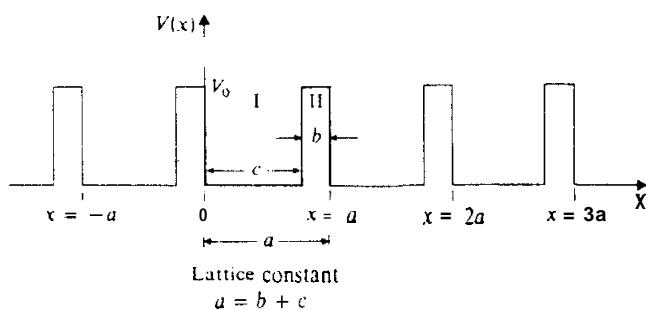
ศักย์เป็นค่าหรือที่เรียกว่า ทฤษฎีโซน (zone theory) วิธีที่สองเรียกว่า การประมาณยึดแน่น (tight-binding approximation) หรือเรียกว่าทฤษฎีแถบ (band theory) ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงแบบแรกก่อนและแบบที่สองนั้นจะกล่าวในหัวข้อต่อไป

ทฤษฎีอิเล็กตรอนอิสระ สมมุติว่าการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในผลึกเป็นอิสระและอิเล็กตรอนเหล่านี้สามารถเคลื่อนที่ไปไหนก็ได้ในผลึกโดยมีกำแพงศักย์สูงมากอยู่ที่ผิวของผลึกเพื่อกันไม่ให้อิเล็กตรอนหลุดออกไปจากผลึก แต่ความจริงแล้วไม่เป็นเช่นนั้นศักย์จริงๆ นั้นเป็นค่าดังรูป 10.17 สำหรับกรณีผลึกหนึ่งมิติ การเป็นค่าของศักย์เป็นผลมาจากการอันตรกิริยาคูลومบ์ระหว่างอิเล็กตรอนเคลื่อนที่กับประจุที่เรียงอย่างเป็นค่าซึ่งเกิดจากไอออนบวกที่อยู่ตำแหน่ง lattice sites (lattice sites)



รูป 10.17 ศักย์เป็นค่าของผลึกที่มีແລກທີ່ເຮັດວຽກຂອງຢ່າງຄານທີ່ສມບູຽນ

การหาระดับพลังงานที่อนุญาต (allowed energy) ของอิเล็กตรอนต้องหาจากการแก้สมการคลีนโซร์ดิงเจอร์ของอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ในศักย์เป็นค่าดังนี้ ปัญหานี้จะง่ายขึ้นและไม่มีผลต่อคำอุบเมื่อเราแทนศักย์ของรูป 10.17 ด้วยศักย์เป็นค่าที่มีกำแพงศักย์เป็นสี่เหลี่ยมดังรูป 10.18 ซึ่งเรียกว่าแบบของ โครนิก-เพนเนย์ (Kronig-Penney model)



รูป 10.18 หลุมสี่เหลี่ยมของศักย์เป็นค่าที่ใช้ในแบบของโครนิก-เพนเนย์

สมการคลื่นໂງරดີງເຈອຣທີ່ຕ້ອງຫາຄໍາຕອນກືອ

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \psi(x) = 0 \quad (10.26)$$

เมื่อ $V(x) = 0$ ในช่วงที่ I และ $V(x) = +V_0$ ในช่วงที่ II ผลของศักย์เป็นค่าบวกต่อพังก์ชันคลื่น คือ การเปลี่ยนพังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอน e^{ikx} เป็นต้น

$$\psi(x) = u(x) e^{ikx} \text{ เมื่อ } k = \frac{\sqrt{2m(E - V(x))}}{\hbar} \quad (10.27)$$

$u(x)$ เป็นมอดูลูส์เพทติงแอนด์ปลิจูด (modulating amplitude) ซึ่งมีค่าเกือบทุกหนึ่งที่ศูนย์กลางของบ่อ และมีค่าต่างจากหนึ่งที่ใกล้ๆ ขอบของแต่ละบ่อ เนื่องจาก $u(x)$ มีค่าซ้ำๆ จากแลบทิกหนึ่งไปยังอีกแลบทิกหนึ่ง (ให้ a = ที่ว่างของแลบทิก (latice spacing)) ดังนั้นจะเป็นไปตาม

$$u(x) + a = u(x) \quad (10.28)$$

สมการ (10.27) และ (10.28) เป็นทฤษฎีของบล็อช (Bloch's theorem) จากการใช้ทฤษฎีของบล็อชและเงื่อนไขข้อบ่งบอกเป็นควบคับ ความต่อเนื่องของฟังก์ชันคลื่นและความต่อเนื่องของอนพันธ์ของฟังก์ชันคลื่น จะได้ความสัมพันธ์ ดังนี้

$$\cos ks = P \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a \quad (10.29)$$

เมื่อ P เป็นค่าคงที่ กำหนดโดย

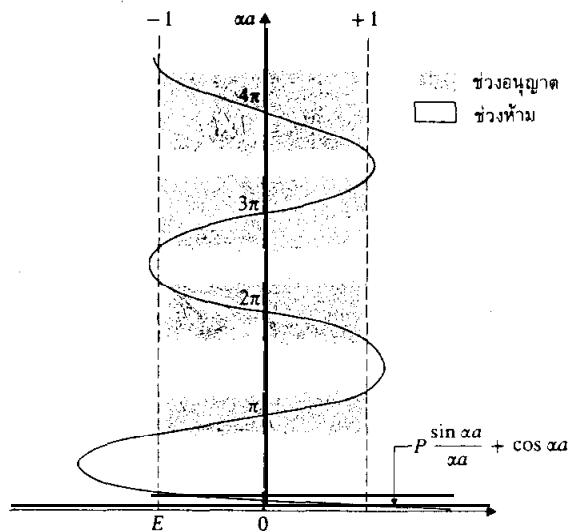
$$P = \lim_{\beta \rightarrow 0} \left(\frac{1}{2} \beta^2 ab \right) = \frac{ma}{\hbar^2} V_o b \quad (10.30)$$

$$\alpha = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad \text{และ} \quad \beta = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \quad (10.31)$$

จากการพิจารณาสมการ (10.29) เราจะได้รับตัวบ่งชี้ที่อนุญาติของอิเล็กตรอนในศักย์เป็นความดังต่อไปนี้

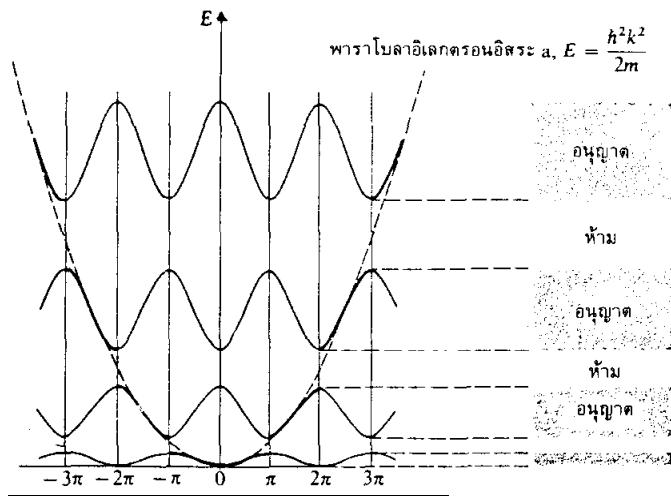
ก) การพิจารณาด้านขวางของสมการ รูป 10.19 เป็นกราฟของเทอมความเมื่อยของสมการ (10.29) คือ $P \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a$ กับ αa เส้นประนัยแนวตั้งคือลิมิตของ +1 และ -1 (ซึ่งได้จากเทอมข้ายเมื่อยของสมการ (10.29)) ; $\cos kx$ สำหรับค่าจริงของ k คำตอบที่มีความหมายในทางพิสิกส์ต้องอยู่ภายใต้ช่วงทั้งสองนี้ แสดงด้วยเส้นทึบในแนวตั้ง ตามแกน αa พลังงานที่อนุญาตของอิเลกตรอนซึ่งเคลื่อนที่ในศักย์เป็นคาบเรียกว่า ແບນอนุญาต (allowed bands) หรือช่วงอนุญาต (allowed regions) หรือโซนอนุญาต (allowed zones) ແບນอนุญาตเป็นบริเวณ

ແລ້ງໃນຮູບ (10.19) ຮະຫວ່າງແຕບອນຸຍາຕື່ອແຕບໜຳ (forbidden bands) ອີ່ອຊ່ວງໜຳ (forbidden regions) ອີ່ອໂຈນໜຳ (forbidden zones) ຂອງພລັງງານ ຜຶ່ງອີເລັກຕຣອນໄມ່ສາມາດຄົມໄດ້ ຂະນະທີ່ມັນແຄລືອນທີ່ໃນສັກຍິປັນຄານ



ຮູບ 10.19 ຂ່ວງອນຸຍາຕື່ອແຕບໜຳສໍາຫຼັບອີເລັກຕຣອນໃນສັກຍິປັນຄານ

໬) ການພິຈາລະນາດ້ານຫ້າຍຂອງສມການ ເປັນກາຮອີບາຍສມການ (10.29) ໂດຍຕຽງແລະໄດ້ຮັບປະໂຍ້ນມາກວ່າ ເສັ້ນໜາໃນຮູບ 10.20 ແສດງກາຟພລັງງານທີ່ອນຸຍາຕື່ອ ka ຄ້າໜ້າຍເຈາພລັງງານທີ່ອນຸຍາຕື່ອເຫຼົານີ້ໄປທາງໜ້າມືອ ຈະໄດ້ແຕບອນຸຍາຕື່ອແລະຮະຫວ່າງແຕບເຫຼົານີ້ເປັນແຕບໜຳ



ຮູບ 10.20 ກາຟ E ກັນ ka ສໍາຫຼັບອີເລັກຕຣອນໃນສັກຍິປັນຄານ

เส้นประของพาราโบลาในรูป 10.20 คล้องจังกับกรณีอิเล็กตรอนอิสระ ซึ่ง $E = k^2 h^2 / 2m$ เส้นหนากอยู่ห่างเส้นประพาราโบลาเฉพาะในย่านใกล้เคียงกับ $\pm n\pi$ เมื่อ n เป็นจำนวนเต็มหมายความว่าอิเล็กตรอนซึ่งเคลื่อนที่ในศักย์เป็นค่าประพฤติตัวคล้ายกับอิเล็กตรอนอิสระสำหรับค่า k ส่วนมาก ยกเว้นที่บริเวณใกล้ ๆ $\pm n\pi$

ความไม่ต่อเนื่องของพลังงานที่อนุญาตเกิดขึ้นที่ $\cos ka = \pm 1$

$$\boxed{ka = \pm n\pi; \quad n = 0, 1, 2} \quad (10.32)$$

ถ้าแทน $k = 2\pi/\lambda$ จะได้

$$n\lambda = 2a \quad (10.33)$$

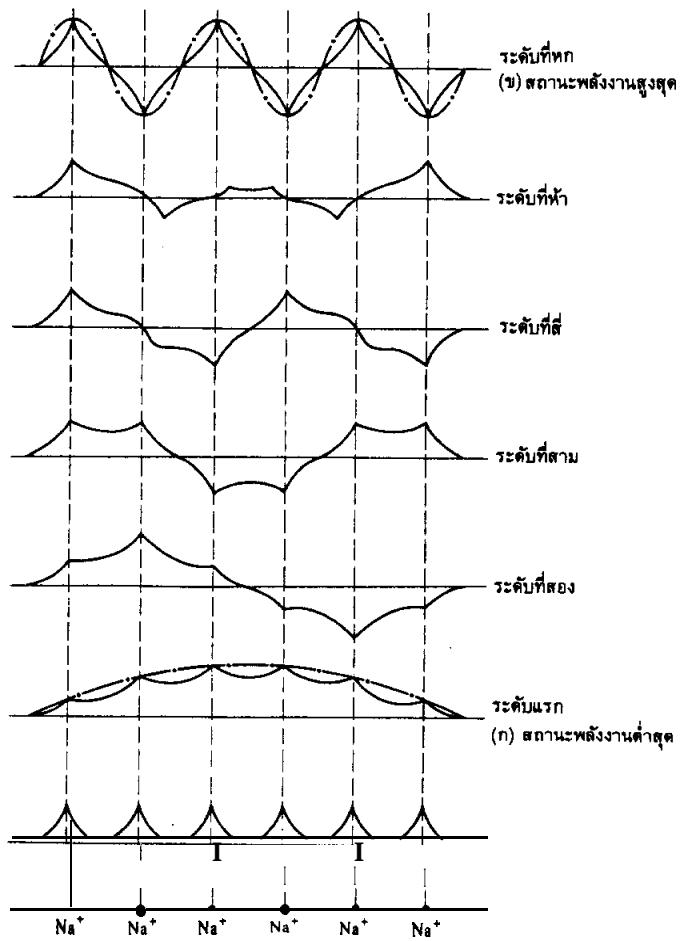
สมการนี้สอดคล้องกับเงื่อนไขของเบรก์ กณิต $\theta = 90^\circ$ ($n\lambda = 2a \sin \theta$) หมายความว่าความไม่ต่อเนื่องนั้นแทนบริเวณซึ่งคลื่นอิเล็กตรอนถูกสะท้อนกลับ บริเวณที่อิเล็กตรอนมีค่า k อยู่ระหว่าง 0 และ π/a (คือ $n = 1$ ในสมการ 10.32) เรียกว่า โซนบริวยงที่หนึ่ง (first Brillouin zone) โซนบริวยงที่สองเป็นบริเวณที่อิเล็กตรอนมีค่า k ระหว่าง π/a และ $2\pi/a$ โซนบริวยงที่สามและอื่น ๆ ที่สูงขึ้นไปอาจคำนวณได้ด้วยวิธีเดียวกันนี้

10.7 ทฤษฎีแบบของของแข็ง

ดวน ดวน และสารกึ่งดวนมีการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกัน ดวนเป็นดวนนำไฟฟ้าที่เลว เช่น เพชร ดาวห์ ของแข็งโควาเลนท์ และของแข็งไอโอนิก ดวนเป็นดวนนำไฟฟ้าที่ดี เช่น เงิน และโลหะอื่น ๆ การนำไฟฟ้าของสารกึ่งดวนอยู่ระหว่างดวนและดวน เช่น เจร์ มนเนียม (Ge) และซิลิคอน (Si) เราจะศึกษาสารทั้งสามประเภทตามทฤษฎีแบบ หรือทฤษฎีการประมาณยืดแหน่

ทฤษฎีการประมาณยืดแหน่สมมติว่าแต่ละอิเล็กตรอนยืดแหน่อยู่กับนิวเคลียส การสมมติเช่นนี้ตรงข้ามกับกรณีของทฤษฎีโซน แต่ผลลัพธ์ที่ได้เกือบเหมือนกัน เพื่อความสะดวกจะใช้ทฤษฎีโซนเมื่อพิจารณาโลหะ แต่จะใช้ทฤษฎีแบบสำหรับดวนและสารกึ่งดวน

การหาระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในของแข็ง เราต้องรู้ระดับพลังงานของอะตอม แต่ละตัวที่นำเข้ามาใกล้กันเพื่อก่อรูปเป็นของแข็ง สมมติว่าเรานำอะตอมไฮโดรเจน 2 ตัว เข้ามาใกล้กันเพื่อก่อรูปเป็นโมเลกุล ระดับพลังงาน $1s$ หักสอง (ของแต่ละอะตอม) จะกลายเป็นระดับพลังงานใหม่ 2 ระดับของโมเลกุลที่มีพลังงานต่างกัน ในกรณีของแข็งมีอะตอมจำนวนมาก ลักษณะเช่นนี้จะยุ่งยาก ตัวอย่างเช่น สมมติว่าเรานำอะตอมโซเดียม 6 อะตอมที่มีอิเล็กตรอนอยู่ในสถานะ $3s$ เข้ามาใกล้กัน จะได้พิงก์ชันคลื่น 6 พิงก์ชัน ดังแสดงในรูป 10.21 การ

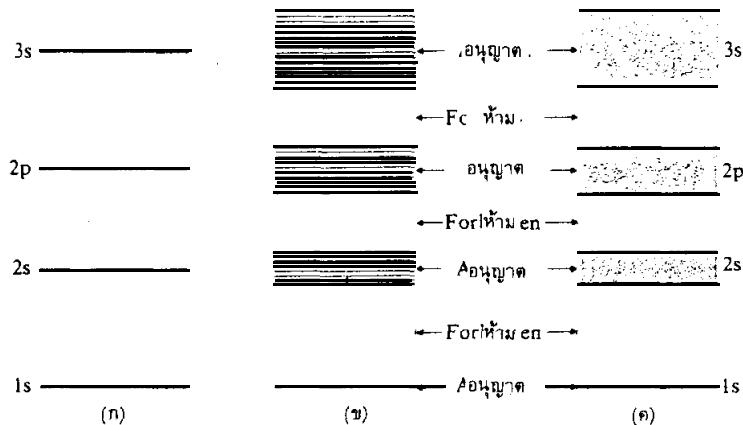


รูป 10.21 (ก) พังก์ชันคลีนสมมาตรที่มีพลังงานต่ำสุด

(ข) พังก์ชันคลีนไม่สมมาตรที่มีพลังงานสูงสุดอีกสี่พังก์ชันมีพลังงานระหว่าง 2 ค่านี้

รวมกันในรูป 10.21 (ก) เป็นพังก์ชันคลีนสมมาตรและมีพลังงานน้อยที่สุด ขณะที่ในรูป 10.21 (ข) เป็นพังก์ชันคลีนไม่สมมาตรและมีพลังงานมากที่สุด พลังงานของพังก์ชันคลีนรวมกัน ๑ อยู่ระหว่างค่าทั้งสอง แต่ซึ่งกับว่าจะตอมเหล่านี้เข้ามาใกล้กันอย่างไร

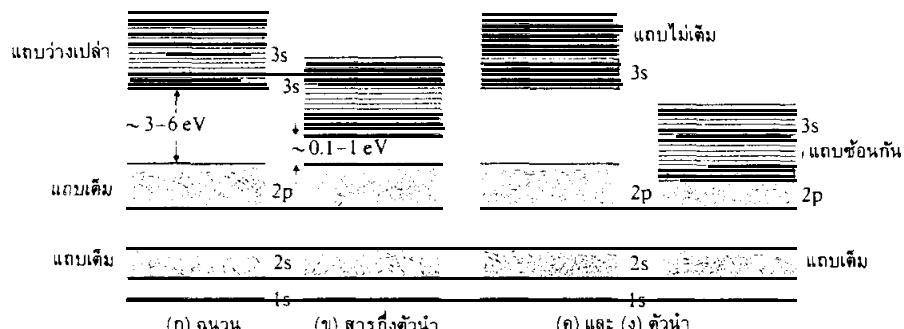
ผลของการก่อรูปแบบพลังงานแสดงดังรูป 10.22 จำนวนสถานะของพลังงานทั้งหมดจะเป็นตัวเลขเนื่องจากสpin ถ้ามีอะตอมจำนวนมาก ระดับพลังงานในแบบจะเกือบต่อเนื่อง ดังแสดงในรูป 10.22 (ค) สำหรับระดับ 1s, 2s, 2p และ 3s ของอะตอมโซเดียม N ตัวที่แยกห่างกัน เมื่อก่อรูปเป็นของแข็งจะเกิดแบบพลังงานที่อนุญาตและแบบห้ามของ 1s, 2s, 2p



รูป 10.22 ระดับพลังงานของ (ก) อะตอมเดี่ยว
(ข) ของแข็งที่ประกอบด้วยอะตอมจำนวนน้อย
(ก) ของแข็งที่ประกอบด้วยอะตอมจำนวนมาก

และ 3s โดยปกติแล้วในการก่อรูปเป็นของแข็งจากอะตอม N ตัว จะมีสถานะ 2n สถานะในแต่ละແຕบ 1s, 2s, 3s, ..., 6N สถานะในแต่ละແຕบ 2p, 3p, 4p, ..., 10N สถานะในแต่ละແຕบ 3d, 4d, ..., และอื่นๆ กล่าวคือ

$$\text{จำนวนของสถานะในแต่ละແຕบ } l = 2(2l+1) N \quad (10.34)$$

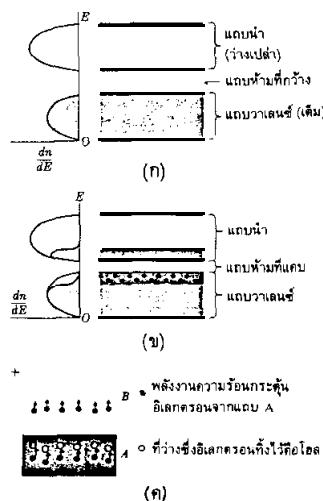


รูป 10.23 ของแข็งจำแนกเป็น 3 ชนิด (ก) จำนวน (ข) สารกึ่งตัวนำ (ก) และ (ข) ตัวนำ
เมื่อของแข็งก่อรูปขึ้นมาจะมีแกนพลังงาน 4 ประภาก ดังแสดงในรูป 10.23 ซึ่ง
เป็นการจัดจำแนกของแข็งออกเป็นจำนวน สารกึ่งตัวนำและตัวนำ พิจารณาแต่ละกรณีดังนี้
(ก) จำนวน สารที่มีແຕบพลังงานดังรูป 10.23 (ก) เรียกว่าวนวน ลักษณะที่สำคัญ
ของແຕบพลังงานนี้คือ ແຕบท้ามระหว่างແຕบที่มีอิเลกตรอนบรรจุอยู่เต็มสูงสุดกับແຕบว่างเปล่า
ต่ำสุด มีค่ามากประมาณ 3 ถึง 6 eV แม้แต่เราระดับต่ำๆ อิเลกตรอนด้วยความร้อน หรือด้วยสนาม
ไฟฟ้า อิเลกตรอนจากແຕบที่มีอิเลกตรอนบรรจุอยู่เต็มก็ไม่สามารถกระโดดไปยังແຕบว่างเปล่า

ได้ นอกจากนี้ยังไม่สามารถเคลื่อนที่ในแบบที่ตัวเองอยู่ได้ (มีอิเล็กตรอนอยู่เต็ม) เพราะจะขัดกับหลักการกีดกันของเพาล์ ดังนั้นจึงไม่มีอิเล็กตรอนอิสระ ซึ่งเป็นเหตุผลที่ว่าทำไมสารประเภทนี้ จึงเป็นตัวนำไฟฟ้าที่เลวและจัดเป็นอ่อนนวน ตาราง 10.2 แสดงความกว้างของแกบห้ามระหว่างแกบที่มีอิเล็กตรอนอยู่เต็มสูงสุดกับแกบว่างเปล่าต่ำสุดของจำนวนเปรียบเทียบกับของสารกึ่งตัวนำ แกบสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็มหรือเพียงบางส่วน เรียกว่าแกบวาเลนซ์ ตาราง 10.2 พลังงานแกบห้าม

ชนวน	แกบห้าม (eV)	สารกึ่งตัวนำ	แกบห้าม (eV)
เพชร (C)	5.33	ซิลิกอน (Si)	1.14
ตะกั่วออกไซด์ (ZnO)	3.2	เจอร์มาเนียม (Ge)	0.67
เงินคลอไรด์ (Ag Cl)	3.2	เทลลูเรียม (Te)	0.33

ข) สารกึ่งตัวนำ สารที่มีแกบพลังงานดังแสดงในรูป 10.23 (ข) เรียกว่าสารกึ่งตัวนำ ลักษณะที่สำคัญของแกบพลังงานนี้ คือ ช่วงแกบห้ามระหว่างแกบวาเลนซ์และแกบว่างเปล่าต่ำสุดมีค่าน้อยมาก ประมาณ 0.1 ถึง 1 eV (ดูตาราง 10.2) อิเล็กตรอนในแกบวาเลนซ์สามารถกระโดดไปยังแกบว่างเปล่าได้ไม่ยากนักเมื่อถูกกระตุ้นด้วยความร้อนหรือสนาમไฟฟ้า รูป 10.24 (ก) และ (ข) แสดงการกระจายของอิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวนำที่ 0°K และ 300°K



รูป 10.24 การกระจายของอิเล็กตรอนในแกบนำและแกบวาเลนซ์ของสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ที่
(ก) 0°K (ข) 300°K (ค) โอกาสเกิดขึ้นหลังจากอิเล็กตรอนถูกกระตุ้น

เมื่ออิเล็กตรอนในแกนวาเลนซ์ถูกกราะตุ้นให้ไปอยู่ในແຕบว่างเปล่า จะทิ้งสถานะว่าง (vacancies) ขึ้นในແຕบวาเลนซ์ สถานะว่างนี้เรียกว่า โฮล (hole) อิเล็กตรอนตัวอื่นในແຕบวาเลนซ์ สามารถเคลื่อนที่ไปยังสถานะว่างได้ คล้ายกับโฮลเคลื่อนที่ (ในทิศตรงข้ามกับอิเล็กตรอนเคลื่อนที่) โฮลประพฤติตัวคล้ายกับวัตถุมีประจุ +e ตรงข้ามกับประจุของอิเล็กตรอน และจะมีส่วนช่วยในการเกิดกระแสไฟฟ้าอีกด้วย ดังนั้นพาหะประจุ (charge carrier) ของสารกึ่งตัวนำ จึงได้แก่ โฮลในແຕบวาเลนซ์และอิเล็กตรอนในແຕบว่างเปล่า ตามที่แสดงในรูป

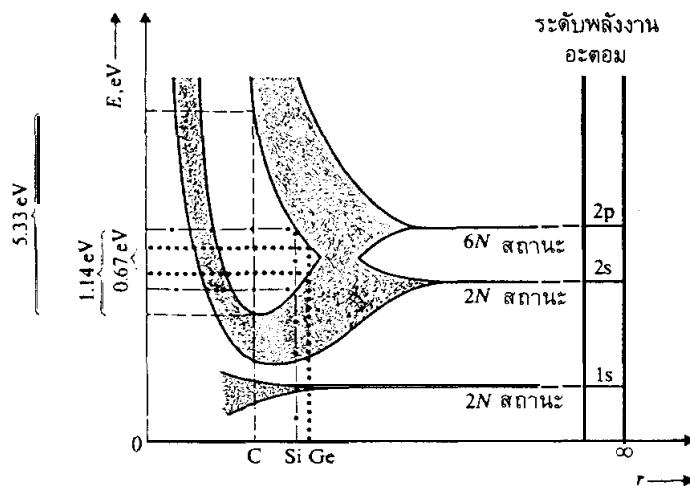
ค) ตัวนำ สารที่มีແບບພลังงานดังรูป 10.23 (ค) หรือ (ง) เรียกว่าตัวนำ ลักษณะที่สำคัญของແບບພลังงานนี้คือ ແບບພลังงานສູງສຸດທີ່ມີອີເລກຕຣອນບຣຈູຢູ່ນັ້ນມີອີເລກຕຣອນຍູ່ເພີຍບາງສ່ວນ (ຮູບ 10.23 (ຄ)) ທີ່ແບບວ່າງເປົລາຊົ້ອນ (overlap) ກັບແບບທີ່ມີອີເລກຕຣອນບຣຈູຢູ່ເຕີມ (ຮູບ 10.23 (ງ)) ສາງທີ່ມີແບບພລັງງານແຫ່ນນີ້ເຮັດວ່າຕັ້ນໆ

ตัวอย่างเช่นโซเดียม ($Z = 11$) มีโครงสร้างอิเล็กตรอน $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ของแข็งที่ประกอบด้วยอะตอมโซเดียม N อะตอม มี $1s$ อิเล็กตรอนจำนวน $2N$ สถานะ $2s$ อิเล็กตรอนจำนวน $2N$ สถานะ $2p$ อิเล็กตรอนจำนวน $6N$ สถานะ และ $3s$ อิเล็กตรอนจำนวน N สถานะหมายความว่า แทน $1s$, $2s$ และ $2p$ มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็ม แต่แทน $3s$ มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เพียงครึ่งหนึ่ง ดังนั้นโซเดียมและโลหะอัลคาไลน์อื่น ๆ ควรเป็นตัวนำ ซึ่งก็เป็นเช่นนั้นจริง ๆ แต่มีรายละเอียดที่ยุ่งยากกว่านี้ กล่าวคือ ระยะสมดุลระหว่างอะตอมโซเดียมที่ก่อรูปเป็นของแข็งเท่ากับ r_0 (3.67×10^{-8} ซม.) ที่ระยะนี้ตามทฤษฎีการประมาณยึดแน่น แทน $1s$, $2s$ และ $2p$ ยังคงไม่ถูกรบกวนและแยกห่างกัน แต่แทนพลังงานที่คล้อยจองกับสถานะ $3s$ และ $3p$ ซ้อนกัน หมายความว่า อิเล็กตรอนตัวนำ N ตัวในสถานะ $3s$ มีจำนวน $2N$ สถานะใน $3s$ และ $6N$ สถานะใน $3p$ นั่นคือมีสถานะห้องหมอด $8N$ สถานะสำหรับอิเล็กตรอนตัวนำที่จะอยู่ได้

พิจารณาแมกนีเซียม ($Z=12$) โครงรูปอิเล็กตรอนคือ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ หมายความว่า อะบ 1s, 2s, 2p และ 3s มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็ม ดังนั้นแมกนีเซียมควรเป็นฉนวน แต่ไม่เป็น เช่นนั้น เพราะกรณีนี้คล้ายกับของโซเดียมคืออะบ 3s และ 3p ของแมกนีเซียมจะซ่อนกัน นั่นคือ มีสถานะทั้งหมด 8N สถานะ แต่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เพียง 2N สถานะ มีสถานะเหลือสำหรับ อิเล็กตรอนตัวนำจะอยู่ได้อีก แมกนีเซียมจึงเป็นตัวนำ สำหรับธาตุกรานซิชัน อะบ 3d, 4s และ 4p ซ่อนกัน และสำหรับธาตุหายาก (rare earth) อะบ 4f, 5d, 6s และ 6p ซ่อนกัน ดังนั้นธาตุเหล่านี้จึงเป็นตัวนำ

พิจารณาความแตกต่างระหว่างจำนวนและสารกึ่งตัวนำตามทฤษฎีແຕບ ກຽດນຸ່ວມ
ໃຫ້ເພີ່ມ (C) ເປັນຕົວອ່າງເຊິ່ງມີໂຄຮງຮູບອີເລັກຕຣອນ $1s^2 2s^2 2p^2$ ເນື້ອ N ອະຕອມກຳນົດອົບອ່າງຮູບເປັນ
ຂອງເພີ່ມ ດາວວ່າແຕບທີ່ 3 ດີ້ວ່າ $1s$, $2s$ ແລະ $2p$ ຈະກ່ອຽນປັບປຸງມາໂດຍທີ່ແຕບ $1s$ ແລະ $2s$ ມີອີເລັກຕຣອນ

บรรจุอยู่เดิมและจำนวน $6N$ สถานะของแกน $2p$ จะมีอิเลกตรอนบรรจุอยู่เพียง $2N$ สถานะเท่านั้น ปรากฏว่าลักษณะเช่นนี้ไม่เกิดขึ้น หลังจากนำอะตอมคาร์บอน เข้ามาใกล้กันเพื่อก่อรูปเป็นของแข็งระดับพลังงาน $2s$ และ $2p$ จะขยายออกกลาญเป็นແຕบ ขณะที่ระยะห่างระหว่างอะตอมลดลงແຕบหึ้งสองจะซ้อนกัน ดังแสดงในรูป 10.25 ซึ่งมีสถานะหึ้งหมุด $8N$ สถานะ ($2N + 6N$) และถ้าระยะนี้อยู่ๆ ก็แกบที่ซ้อนกันจะแยกออกเป็น 2 ແຕบ โดยที่แต่ละແຕบจะมีสถานะควบคุม-ต้ม $4N$ สถานะ เมื่อคาร์บอนอยู่ในสถานะของแข็งที่เสียร อิเลกตรอน 4 ตัวของอะตอมคาร์บอน ที่เคยอยู่ในสถานะ $2s$ และ $2p$ จะบรรจุอยู่ในແຕบต่ำกว่าด้วยจำนวน $4N$ อิเลกตรอน ขณะที่ແຕบสูงกว่าประกอบด้วย $4N$ สถานะที่ว่างเปล่า ระยะสมดุลของเพชรประมาณ 1.5×10^{-8} ซม. ที่จุดนี้ແຕบท้ามระหว่างແຕบวาเลนซ์และແຕบว่างเปล่าต่ำสุดมีค่าประมาณ 5eV ซึ่งมีค่ามาก ดังนั้นเพชรจึงเป็นชนวนที่ดี



รูป 10.25 การก่อรูปของແຕบพลังงานในเพชร (C) ชิลิกอน (Si) และเจอร์มานีียม (Ge)

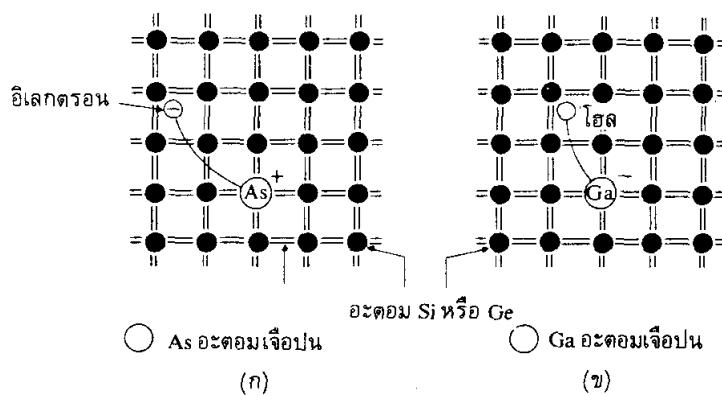
ແຕบพลังงานของคาร์บอนที่แสดงดังรูป 10.9 สามารถประยุกต์ใช้กับสารกึ่งตัวนำ เช่น Si และ Ge ได้ (ยกเว้นແຕบพลังงานนี้คล้องจองกับระดับพลังงานอะตอมที่ต่างกัน) ระยะสมดุลของอะตอม Si และ Ge มากกว่าในกรณีของเพชร ดังนั้นจะແຕบท้ามที่แคบกว่า กล่าวคือ ประมาณ 1.2 eV ใน Si และ 0.7 eV ใน Ge (ดูรูป 10.25) ແຕบท้ามที่แคบของ Si และ Ge แสดงว่า อิเลกตรอนในແຕบวาเลนซ์สามารถถูกกระตุนด้วยความร้อนไปยังແຕบนำที่ว่างเปล่าได้ ซึ่งเป็นเหตุให้สารกึ่งตัวนำนี้มีสภาพเป็นตัวนำ

10.8 สารกึ่งตัวนำอินทริบิกและสารกึ่งตัวนำเจือปน

ในหัวข้อที่แล้วเรากล่าวถึงสารกึ่งตัวนำซึ่งเมื่ออิเล็กตรอนในแกนวาเลนซ์ได้รับพลังงานความร้อนแล้วจะถูกกระตุ้นไปอยู่ในแกนนำพร้อมกับทิ้งสถานะว่างที่เรียกว่า ไฮโล ไว้ในแกนวาเลนซ์ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นอิเล็กตรอนในแกนวาเลนซ์จะถูกกระตุ้นไปยังแกนนำได้มากขึ้น จำนวนพานะประจุของสารกึ่งตัวนำขึ้นกับพลังงานความร้อนที่กระตุ้น เราเรียกสารกึ่งตัวนำประเภทนี้สารกึ่งตัวนำอินทรินซิก (intrinsic semiconductor)

เราสามารถเพิ่มจำนวนพาหะประจุให้แก่สารกึ่งตัวนำอินทริชิกได้โดยการเติมอะตอมสารเจือปน (impurity) ลงไปในสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ เรียกสารกึ่งตัวนำประเภทนี้ว่า สารกึ่งตัวนำเจือปน (impurity semiconductor) ถ้าเติมสารเจือปนในกลุ่มที่ V ของตารางธาตุเรียกสารกึ่งตัวนำนี้ว่าเป็นชนิดเด็น (n-type) ถ้าเติมสารเจือปนในกลุ่มที่ III ของตารางธาตุเรียกสารกึ่งตัวนำชนิดนี้ว่าเป็นชนิดพี (p-type) การเติมสารเจือปนหมายถึงการแทนที่อะตอมของซิลิโคนหรือเจ็อร์มาเนียมที่ตำแหน่งแลบทิกด้วยอะตอมของสารเจือปน

พิจารณาการเติมฟอสฟอรัสหรืออาร์เซนิก (หรือธาตุอื่น ๆ ในกลุ่มที่ V ของตารางธาตุ) จำนวนเล็กน้อยลงไปในผลึกซิลิกอนหรือเจื้อร์มาเนียมในฐานะที่เป็นสารเจือปน อะตอนซิลิกอนหรือเจื้อร์มาเนียมแต่ละตัวมีอิเลกตรอนavaเลนซ์ 4 ตัว ขณะที่ธาตุในกลุ่ม V มีอิเลกตรอนavaเลนซ์ 5 ตัว อิเลกตรอน 4 ตัวของอะตอนสารเจือปนจะสร้างพันธะโควาเลนท์กับอิเลกตรอนของอะตอนสารกึ่งตัวนำข้างเคียง 4 อะตอนดังแสดงในรูป 10.2 (ก) สำหรับอิเลกตรอนavaเลนซ์ตัวที่ 5 จะยึดอย่างอ่อน ๆ กับอะตอนสารเจือปน ดังนั้นแต่ละอะตอนสารเจือปนในสารกึ่งตัวนำจะมีอิเลกตรอนพิเศษหนึ่งตัว อิเลกตรอนเหล่านี้ไม่สามารถถอยู่ในแบบavaเลนซ์ เพราะมีอิเลกตรอนอยู่เต็ม แต่มันจะสร้างระดับพลังงานที่อยู่ใต้แบบน้ำ (รูป 10.27 ก) ขึ้นมาเรียกว่าระดับผู้ให้



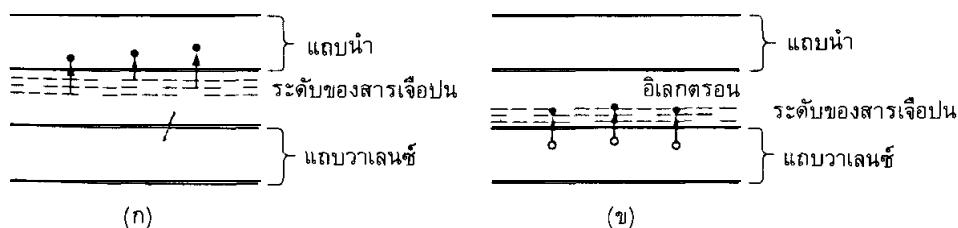
รูป 10.26 (ก) สารกึ่งตัวนำชนิดอิม

(๑) สารกีวตัวนำชนิดพี

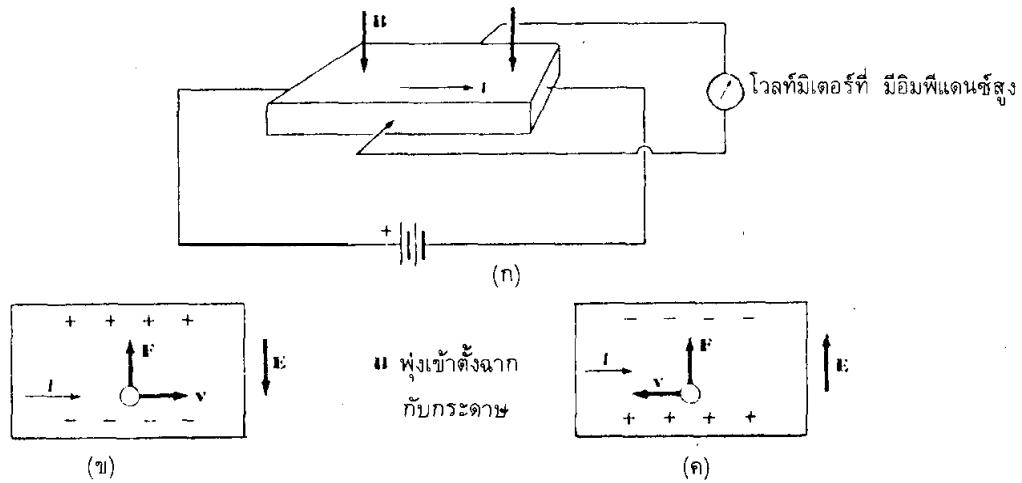
(donor level) ระดับผู้ให้อิเล็กตรอนที่สูงกว่าระดับนำประมาณหนึ่งส่วนศิบ eV ดังนั้นมีอุณหภูมิประมาณ 20°K อิเล็กตรอนพิเศษนี้สามารถถูกกระตุ้นไปยังแถบนำได้ และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น อิเล็กตรอนในแถบวาวาเลนซ์จะถูกกระตุ้นให้ไปอยู่แถบนำได้เช่นกัน พาหะประจุจะประกอบด้วยอิเล็กตรอนในแถบนำ (ซึ่งเกิดจากการกระตุ้นอิเล็กตรอนในระดับผู้ให้และอิเล็กตรอนในแถบวาวาเลนซ์) กับไฮโลในแถบวาวาเลนซ์ อย่างไรก็ตามพาหะประจุจะเป็นอิเล็กตรอนมากกว่าไฮโล จึงเรียกว่าสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n มาจาก negative) อะตอมสารเจือปนในกลุ่มที่ V เรียกว่า อะตอมผู้ให้ (donor atom)

พิจารณาการเติมอะตอมสารเจือปนกลุ่มที่ III เช่น Al, Ga หรือ In ลงไปในสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ อะตอมในกลุ่มที่ III มีอิเล็กตรอนวาวาเลนซ์เพียง 3 ตัวเท่านั้น อิเล็กตรอน 3 ตัวนี้จะสร้างพันธะโควาเลนซ์กับอะตอมสารกึ่งตัวนำข้างเคียง 4 อะตอม จึงขาดอิเล็กตรอนอีกหนึ่งตัวในพันธะที่ 4 ลักษณะเช่นนี้เรารอจากล่าว่าว่ามีไฮโลเกิดขึ้นที่ตำแหน่งของอะตอมสารเจือปนอิเล็กตรอนจากอะตอมสารกึ่งตัวนำข้างเคียงสามารถเคลื่อนที่ไปยังที่ว่างหรือไฮโลได้ มองดูคล้ายกับไฮโลเคลื่อนที่ เราเรียกอะตอมสารเจือปนกลุ่ม III ว่าอะตอมผู้รับ (acceptor atom) อะตอมสารเจือปนนี้จะทำให้เกิดระดับพลังงานที่อยู่เหนือแถบวาวาเลนซ์เล็กน้อย เรียกว่าระดับผู้รับ (acceptor level) ดังรูป 10.27 (ข) จึงใช้พลังงานไม่มากนัก (อุณหภูมิประมาณ 20°K) ที่จะกระตุ้นอิเล็กตรอนในแถบวาวาเลนซ์ให้ไปอยู่ในระดับผู้รับ ซึ่งทำให้เกิดไฮโลในแถบวาวาเลนซ์ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น อิเล็กตรอนในแถบวาวาเลนซ์จะถูกกระตุ้นให้ไปอยู่ในแถบนำ พาหะประจุประกอบด้วยอิเล็กตรอนในแถบนำและไฮโลในแถบวาวาเลนซ์ (เกิดจากอิเล็กตรอนถูกกระตุ้นไปยังระดับผู้รับและแถบนำ) แต่พาหะประจุส่วนใหญ่เป็นไฮโล จึงเรียกว่าสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p มาจาก positive)

การนำไปไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำชนิดพี หรือชนิดเอ็น จะมีค่ามากกว่าของสารกึ่งตัวนำอินทรินซิก ใน การเติมสารเจือปนนี้จะใช้วิธีการแพร่ (diffusion) โดยที่อัตราส่วนของอะตอมสารเจือปนต่ออะตอมสารกึ่งตัวนำประมาณ 1 ต่อ 10^6 จึงทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงที่สำคัญในการนำไปไฟฟ้า



รูป 10.27 แสดงระดับพลังงานสารเจือปน (ก) ชนิดพี (ข) ชนิดเอ็น



รูป 10.28 (ก) การจัดเครื่องมือเพื่อสังเกตปรากฏการณ์ฮอลล์

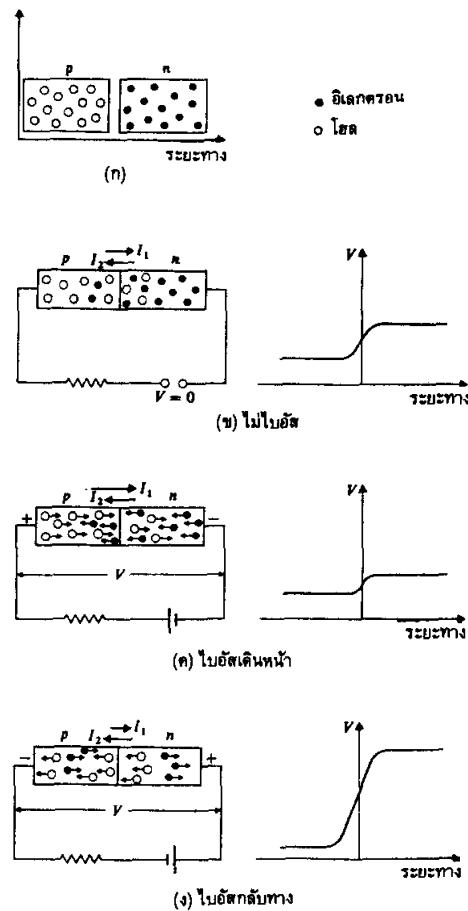
(ข) กระแสไฟฟ้าโดยประจุบวก

(ค) กระแสไฟฟ้าโดยประจุลบ

การวัดการนำไฟฟ้าโดยปกติแล้วไม่สามารถบอกความแตกต่างระหว่างชนิดอิเล็กทรอนและชานิดพีได้ แต่ปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall effect) สามารถใช้หาได้ว่า กระแสไฟฟ้าเกิดจากประจุไฟฟ้าชนิดบวกหรือลบ ปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นเมื่อให้สนามแม่เหล็กตั้งฉากกับทิศของกระแส ดังแสดงในรูป 10.28 (ก) สมมติว่าการนำไฟฟ้าเกิดขึ้นเนื่องจากการเคลื่อนที่ของประจุบวก ประจุเหล่านี้จะเคลื่อนที่ในทิศเดียวกับกระแส เมื่อให้สนามแม่เหล็กกับสารตัวอย่าง สนามแม่เหล็กจะกระทำต่อประจุเหล่านี้ด้วยแรง $q(\vec{v} \times \vec{B})$ ทิศของแรงคือ \vec{F} (ดูรูป 10.28 (ข)) และเป็นผลให้ประจุบวกกระทำให้ไปอยู่ด้านหนึ่งของสารตัวอย่างลักษณะเช่นนี้ ไม่ได้เกิดขึ้นต่อเนื่องไปเรื่อยๆ ไม่มีสิ้นสุด เพราะประจุที่ถูกดึงดูดมารักษาไว้จะสร้างสนามไฟฟ้าขึ้นมาจนกระแสทั้งสองฝ่ายต้องตัดกัน จึงต้องมีแรงต้านทานต่อการไหลของกระแส จึงสามารถวัดขนาดและเครื่องหมายได้

สมมติว่าการนำไฟฟ้าเกิดขึ้นเนื่องจากประจุลบ ซึ่งเคลื่อนที่ในทิศทางตรงข้ามกับทิศของกระแส ดังรูป 10.28 (ค) ทั้งเครื่องหมาย q และ v จะตรงข้ามกับกรณีประจุบวก ทิศของ \vec{F} จึงเหมือนกัน และความต่างศักย์ของฮอลล์จะกลับข้ามกับกรณีประจุบวก ดังนั้นเครื่องหมายของความต่างศักย์ของฮอลล์จึงเป็นตัวกำหนดได้ว่าการนำไฟฟ้าเกิดเนื่องจากอิเล็กตรอนหรือโอลล์

สำหรับสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำ หลักสำคัญเบื้องต้นคือหลักของรอยต่อพี-เอ็น การประดิษฐ์รอยต่อพี-เอ็น เริ่มจากการเปลี่ยนแปลงผลึกเดียวของสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ให้เป็นชนิดเอ็นโดยเติมสารเจือปนชนิดให้อิเล็กตรอน แล้วจึงเปลี่ยนแปลงผลึกเดียวของสารที่เหลือให้เป็นชนิดพี โดยการเติมสารเจือปนชนิดรับอิเล็กตรอน บริเวณที่แยกชนิดเอ็นจากชนิดพี เรียกว่ารอยต่อพี-เอ็น คุณสมบัติที่สำคัญของสารกึ่งตัวนำได้โดย ทรานซิสเตอร์และสิ่งประดิษฐ์อื่น ๆ ล้วนแล้วแต่ถูกกำหนดด้วยคุณสมบัติของรอยต่อพี-เอ็นนี้



รูป 10.20 (ก) สารชนิดพีและชนิดเอ็นก่อนเกิดรอยต่อ
 (ข) หลังจากเกิดรอยต่อพี-เอ็น
 (ก) ให้ความต่างศักย์ V แบบใบอัมพ์เดินหน้า
 (ล) ให้ความต่างศักย์ V แบบใบอัมพ์กลับทาง

เมื่อเกิดรอยต่อพี-เอ็น โอลจะแพร่จากซ้ายไปขวาและอิเลกตรอนจะแพร่จากขวาไปซ้าย ทำให้เกิดความต่างศักย์ขึ้น ดังรูป 10.29 (ข) โอลบางตัวที่มีพลังงานมากพอ จะแพร่ข้ามรอยต่อไปยังบริเวณอีก แสดงการรวมตัวกับอิเลกตรอนตัวนำ (conduction electron) ทำให้เกิดกระแสไฮล์ 1 จากด้านพีไปยังด้านอีก ในขณะเดียวกันการระคุ้นของพลังงานความร้อนจะทำให้เกิดคู่อิเลกตรอน-ไฮล์ขึ้นในด้านอีก และไฮล์ที่เกิดนี้จะแพร่ข้ามรอยต่อไปยังบริเวณพีทำให้เกิดกระแส I_2 ที่สภาวะสมดุลกระแสทั้งสองคือ I_1 และ I_2 จะเท่ากัน เมื่อเราให้ความต่างศักย์ V (ดูรูป 10.29 (ค)) โดยที่ขั่วบวกของเซลไฟฟ้าต่อ กับด้านพี และขั่วลบของเซลไฟฟ้าต่อ กับด้านอีก เรียกว่า ไบอัสเดินหน้า (forward bias) กำเพงศักย์ที่บริเวณรอยต่อจะลดลง กระแส I_1 มีค่าเพิ่มขึ้น สำหรับกระแสอิเลกตรอนตรงข้ามกับกระแสไฮล์ ในขณะที่ไบอัสเดินหน้า อิเลกตรอนจำนวนมากสามารถข้ามกำเพงศักย์ได้ และไปรวมกับกระแสไฮล์ในทิศทางตรงกันข้าม ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าขนาดใหญ่ ในกรณีตรงกันข้าม ถ้าต่อขั่วลบเข้ากับด้านพี และขั่วบวก กับด้านอีก เรียกวาระบบกลับทาง (reverse bias) กำเพงศักย์บริเวณรอยต่อจะมีค่าเพิ่มขึ้น กระแส I_1 ลดลง แต่กระแส I_2 ไม่เปลี่ยนแปลง ดังรูป 10.29 (ง)

สรุป

ของแข็งสามารถจำแนกออกเป็นอสัณฐาน ซึ่งมีการจัดเรียงตัวของอะตอมไม่เป็นระเบียบและผลึกที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมอย่างเป็นระเบียบ

ถ้าจำแนกตามชนิดของพันธะจะแบ่งออกเป็น 5 ประเภท คือ (1) ผลึกไอโซนิก (2) ผลึกโควาเลนต์ (3) ผลึกพันธะไฮโดรเจน (4) ผลึกโมเลกุล และ (5) ผลึกพันธะโลหะ เลขโคออร์ดเนชันเป็นจำนวนไม่องค์นิดตรงข้ามที่อยู่ใกล้ที่สุด

เซลล์นี้หน่วยเป็นกลุ่มที่เล็กที่สุดในผลึกซึ่งแทนโครงสร้างของผลึกนั้น หรืออาจกล่าวได้ว่า เมื่อใช้การดำเนินการเคลื่อนย้ายซ้ำ ๆ กันจะทำให้เกิดผลึกขึ้นมา 例外ของจุดที่ได้จากการดำเนินการเคลื่อนย้ายเรียกว่าแลบทิช

การดำเนินการสมมาตรมี 4 ประเภทใหญ่ ๆ คือ (1) การเคลื่อนย้าย (2) การหมุน (3) การสะท้อน (4) การกลับ หากการใช้การดำเนินการเหล่านี้ บรรยายสรุปได้ว่ามีแลบทิช 14 ชนิดที่เรียกว่า แลบทิชบราร์เวียส ซึ่งจำแนกออกเป็นระบบผลึก 7 ระบบ

ความไม่สมบูรณ์ของแลบทิชผลึกแบ่งเป็น 2 กลุ่ม คือ ความบกพร่องเป็นจุดและดิสโลเกชัน

สำหรับสารที่เป็นผวนวน อิเล็กตรอนจะยึดเหนืออยู่กับอะตอม และไม่สามารถเคลื่อนที่อย่างอิสระในผลึก โลหะเป็นตัวนำที่ดีจะมีอิเล็กตรอนซึ่งไม่ยึดเหนือกับอะตอมและสามารถเคลื่อนที่ในผลึกอย่างอิสระ

ครูดและโลเรนทซ์เป็นผู้เสนอทฤษฎีอิเล็กตรอนอิสระยุคเก่าของโลหะ ซึ่งสามารถทำนายกฎของโอล์ม และความสัมพันธ์ระหว่างสภาพการนำความร้อนและไฟฟ้าได้ แต่ทฤษฎีนี้ ไม่สามารถทำนายสภาพนำไฟฟ้าที่ขึ้นกับอุณหภูมิ และความร้อนจำเพาะอิเล็กตรอนของโลหะตลอดจนคุณสมบัติของแม่เหล็กเช่น ไดอะแมกเนติกซ์สเซพติบิลิตี เป็นต้น ปัญหาดังกล่าวจะหมดไปเมื่อชอมเมอร์เฟลต์ได้เสนอทฤษฎีอิเล็กตรอนอิสระตามแบบกลศาสตร์ควอนตัมขึ้น

การจัดจำแนกของแข็งออกเป็น ชนวน ตัวนำและสารกึ่งตัวนำ อธิบายได้ด้วยทฤษฎีควอนตัม มีวิธีการเบื้องต้น 2 วิธี คือ (1) ทฤษฎีไซน์ หรือการประยุกต์แบบอิเล็กตรอนอิสระโดยพิจารณาการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในศักย์เป็นค่าบ (2) การประมาณยึดเหนือทฤษฎี แทน ถ้าแทนศักย์เป็นค่าบด้วยศักย์เป็นค่าบของกำแพงสีเหลี่ยม ซึ่งเป็นแบบโครงนิก-เพนเนีย เราสามารถหาค่าตอบของสมการคลื่นโซนดิจิทัลเจอร์ในศักย์นี้จากการใช้ทฤษฎีของบล็อกและโดยวิธีนี้จะได้แบบพลังงานที่อนุญาต และแบบห้ามสำหรับอิเล็กตรอนในของแข็ง

ชนวนเป็นสารที่ແղนห้าม (ซึ่งอยู่ระหว่างแบบที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็มสูงสุด และแบบว่างเปล่าต่ำสุด) มีค่ามากประมาณ 3 ถึง 6 eV สำหรับตัวนำ แต่บางกรณีอาจมีอิเล็กตรอน

บรรจุเพียงบางส่วน หรือถ้าແຕບວາເລັນໝີອີເລກຕຣອນບຣຈຸອູຍ່ເຕັມ ແຕບວ່າງເປົ່າຄັດໄປຈະຫຸອນ ກັບແຕບວາເລັນໝີນັ້ນ

ສາຮກິ່ງຕັ້ນໜ້າອິນທຣິນໝີກີມອີເລກຕຣອນກະໂໂດດໄປຢັງແກບນຳ ແລະສ່ຽງໂສລື້ນໃນແຕບວາເລັນໝີ ທີ່ເກີດຈາກກາຮະດູນດ້ວຍຄວາມຮັນ ການນຳຂອງສາຮກິ່ງຕັ້ນໜ້າອິນທຣິນໝີກະຈະດີ້ນ ເນື່ອເຕີມສາຮເຈືອປັນລົງໄປໃນສາຮກິ່ງຕັ້ນໜ້າບຣິສຸກ໌ ເຮົາກວ່າສາຮກິ່ງຕັ້ນໜ້າເຈືອປັນ ມີ 2 ປະເທດຄົອໜິດ ພຶພະໜິດເວັນ

แบบฝึกหัดบทที่ 10

1. จงแสดงว่าสำหรับผลึกรูปลูกบาศก์ที่มีจุดคุณย์กลางในตัว เช่น CsCl มีค่าคงที่เมดเดอลุง เป็น 1.7627
2. จงคำนวณพลังงานศักย์ของซีเซียมคลอไรด์ กำหนดระยะห่างระหว่างอะตอมที่สมดุลคือ 3.56 \AA และ n เท่ากับ 11.5
3. สำหรับผลึก KCl ค่าคงที่เมดเดอลุง คือ 1.746 และระยะสมดุลระหว่างไอออนเท่ากับ 3.14 \AA พลังงานการแตกตัวเป็นไอออนของโปตัสเซียมเท่ากับ 4.34 eV และอิเล็กตรอนแอฟพินิตี ของคลอรีนคือ 3.61 eV จงคำนวณหาพลังงานยึดเหนี่ยวของ KCl
4. จงคำนวณหาพลังงานเฟอร์มิของกองแดงที่ 0°K และที่ 300°K
5. จงหาอัตราส่วนอย่างประมาณของอิเล็กตรอนอิสระในทองแดงที่อยู่ในสถานะกราดูน (ก) ที่อุณหภูมิหภูมิห้อง (ข) ที่อุณหภูมิ 1087°C เมื่อพลังงานเฟอร์มิของกองแดงเท่ากับ 7.1 eV
6. กำหนดพลังงานเฟอร์มิของอะลูมิเนียมคือ 11.7 eV ความร้อนจ้าเพาะอิเล็กตรอนของอะลูมิเนียมที่อุณหภูมิ 1000°K มีค่าเท่าใด
7. ธาตุไดบังที่เหมาะสมสำหรับการเป็นสารเจือปนในชิลิกอนเพื่อทำให้เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี และชนิดเอ็น