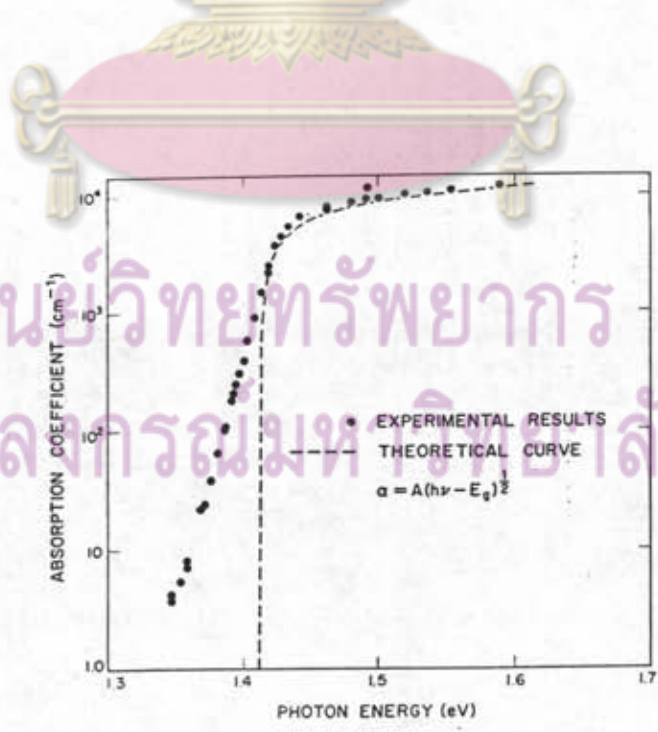


ส่วนหางของเออบาค

โดยทั่วไปการดูดกลืนแสงพื้นฐานของของแข็งเกิดขึ้นเนื่องจากการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบนำ ดังได้กล่าวแล้วในบทที่ 3 ด้วยเหตุผลดังกล่าวการดูดกลืนแสงของของแข็งควรจะมี เมื่อพลังงานโฟตอนของแสงต่ำกว่าขนาดช่องว่างแถบพลังงานของของแข็งนั้น แต่ได้มีการพบเห็นกันโดยทั่วไปว่า ในบริเวณที่พลังงานโฟตอนของแสงต่ำกว่าขนาดช่องว่างแถบพลังงานเล็กน้อยมีการดูดกลืนแสงเกิดขึ้น ซึ่งสามารถสังเกตได้อย่างเด่นชัด โดยเฉพาะอย่างยิ่งในสารที่มีโครงสร้างแถบพลังงานเป็นแบบตรง เนื่องจากมีขอบเขตการดูดกลืนที่ชัดเจน ดังรูปที่ 5.1 การดูดกลืนแสงบริเวณนี้เรียกว่า "การดูดกลืนส่วนหาง" (absorption tail)



รูปที่ 5.1 แสดงการดูดกลืนแสงพื้นฐานของ GaAs และการดูดกลืนส่วนหาง

การดูดกลืนส่วนหางนี้เกิดขึ้นเนื่องจากการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนบริเวณ ส่วนหางของแถบพลังงาน (band tail) จากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบนำ ซึ่งเกิดขึ้นเนื่อง จากความไม่เป็นระเบียบของสาร การดูดกลืนส่วนหางนี้จะเป็นสาเหตุทำให้อุปกรณ์เชิงแสง เช่น เลเซอร์ไดโอด, ไดโอดเปล่งแสง มีประสิทธิภาพลดต่ำลง และเปล่งแสงที่มี ความถี่ในช่วงกว้างออกมา ส่วนหางของแถบพลังงานยังเป็นสาเหตุของกระบวนการทราปปีง ซึ่ง เป็นสาเหตุสำคัญในการทำให้เกิดการรีคอมบิเนชัน (recombination) ในอุปกรณ์กึ่งตัวนำ พวกอัลตรา และทำให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าวงจรมืด (open circuit voltage) ของ เซลล์แสงอาทิตย์มีค่าต่ำลง [2] ดังนั้นส่วนหางของแถบพลังงานจึงไม่เป็นที่ต้องการใน การผลิตอุปกรณ์กึ่งตัวนำเชิงแสงชนิดต่าง ๆ

5.1 ความไม่เป็นระเบียบและส่วนหางของเออबाट

การดูดกลืนแสงบริเวณส่วนหางนี้ได้มีการศึกษากันมานาน พบว่าสัมประสิทธิ์การดูด กลืนแสงในบริเวณนี้มีลักษณะเป็นแบบ เอ็กซ์โปเนนเชียลอย่างง่าย ดังสมการ [2,18-21]

$$\alpha = \alpha_1 \exp[(h\nu - E_g)/E_0] ; h\nu < E_g \approx E_1 \quad (5.1)$$

เมื่อ α_1 คือ ค่าคงที่

E_g คือ ขนาดช่องว่างแถบพลังงานยังผล (effective band gap)

E_0 คือ ความกว้างเอ็กซ์โปเนนเชียล (width of exponential)

เนื่องจากส่วนหางการดูดกลืนนี้ได้มีการศึกษาครั้งแรกในสารประกอบเงินโบรไมด์ (AgBr) โดยเออबाट (Urbach) [1] ดังนั้นการดูดกลืนส่วนหางนี้จึงเป็นที่รู้จักกันในนามของ "ส่วน หางของเออबाट" (Urbach tail) สมการ (5.1) สามารถเขียนใหม่ให้อยู่ในแบบที่เป็น สากลได้ว่า [18]

$$\alpha = \alpha_1 \exp[(h\nu - E_g)^n/E_0] \quad (5.2)$$

ซึ่งในกรณีของเออบาค $n = 1$

ความกว้างเอ็กซ์โปเนนเชียลเป็นปริมาณที่แสดงถึงความกว้างของส่วนหางการดูดกลืน ซึ่งขึ้นอยู่กับความไม่เป็นระเบียบของสาร พบว่าโดยทั่วไปความกว้างเอ็กซ์โปเนนเชียลมีการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิดังสมการ [18-20]

$$E_0 = (k_B \theta / \sigma_0) [(1/2) + \{1 / (\exp(\theta/T) - 1)\}] \quad (5.3)$$

และจากการที่ได้มีผู้ทำการศึกษาส่วนหางของเออบาคที่เกิดขึ้นจากความไม่เป็นระเบียบเนื่องจากความร้อนในสารอัลคาไลฮาไลด์ (alkali halides) เช่น โพตัสเซียมคลอไรด์ (KCl) พบว่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนสอดคล้องกับสมการ (5.1) และ (5.3) ถึง 4 ระดับ (order) ของขนาดของสัมประสิทธิ์การดูดกลืน มีความกว้างเอ็กซ์โปเนนเชียล ≈ 0.5 eV ที่อุณหภูมิ 78 K [2] สำหรับในสารกึ่งตัวนำ เช่น (CdS) มีความสอดคล้องถึง 3 ระดับของขนาดของสัมประสิทธิ์การดูดกลืน และมีความกว้างเอ็กซ์โปเนนเชียล ≈ 10 meV ที่อุณหภูมิ 78 K [2] ความแตกต่างที่เห็นได้อย่างชัดเจนของความกว้างเอ็กซ์โปเนนเชียลระหว่างสารอัลคาไลฮาไลด์กับสารกึ่งตัวนำ แสดงให้เห็นว่าอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอน (หรือเอ็กซิตอน (exciton)) กับโฟนอนในสารอัลคาไลฮาไลด์มีความรุนแรงมาก แต่ในสารกึ่งตัวนำมีความรุนแรงของอันตรกิริยานี้น้อย

ศูนย์วิทยทรัพยากร

ส่วนหางการดูดกลืนนี้จะสามารถสังเกตเห็นได้ เมื่ออิเล็กตรอนสังเกตเห็นความไม่เป็นระเบียบของตำแหน่งของไอออนของสาร ทำให้ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนมีระดับแตกต่างออกไปจากเดิม เนื่องจากศักย์ของไอออนต่าง ๆ ที่มีอิทธิพลต่ออิเล็กตรอนขึ้นอยู่กับตำแหน่งของไอออนนั้น ๆ [2, 19] ในผลึกที่มีอุณหภูมิสูงตำแหน่งของไอออนมีการสั่นเนื่องจากความร้อน ซึ่งจะมีการเปลี่ยนตำแหน่งอยู่ตลอดเวลา ดังนั้นระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจึงมีการเปลี่ยนแปลงตลอดเวลาเช่นกัน ทำให้ขอบของแถบพลังงานมีลักษณะพร่ามัวไม่ชัดเจน เกิดเป็นส่วนหางของแถบพลังงานขึ้น ส่วนหางของแถบพลังงานนี้จะขยายเข้ามาในช่องว่างแถบพลังงาน ซึ่งเป็นสาเหตุให้การดูดกลืนแสงบริเวณใกล้ขอบเขตการดูดกลืนแสงไม่ชัดเจน

เนื่องจากการย้ายสถานะของอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ไปยังส่วนหางของแถบนำ ความกว้างของส่วนหางของแถบพลังงานที่ขยายเข้ามาในช่องว่างแถบพลังงาน จะขึ้นอยู่กับปริมาณความไม่เป็นระเบียบ ถ้าความไม่เป็นระเบียบมีมากส่วนหางของแถบพลังงานก็จะขยายกว้างออกไปมาก และถ้าความไม่เป็นระเบียบมีน้อยส่วนหางของแถบพลังงานก็จะแคบลง ดังนั้นในผลึกที่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิความกว้างของส่วนหางของแถบพลังงานจึงเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิด้วย ในสารอสัณฐานความไม่เป็นระเบียบเกิดขึ้นเนื่องจากความไม่เป็นคาบของตำแหน่งของไอออน ซึ่งจะปรากฏขึ้นอย่างตายตัวไม่เปลี่ยนแปลง ในสารที่มีสารเจือปนไอออนของสารเจือปนจะเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของไอออนของสารเดิมทำให้เกิดความไม่เป็นระเบียบขึ้น

เดวว์และเรดฟิลด์ (Dow และ Redfield) ได้แสดงให้เห็นว่าสมการที่ (5.3) มีผลมาจากความไม่เป็นระเบียบเนื่องจาก โฟนอนในโมดคลื่นแสงตามยาว (longitudinal optical phonon) [20] โดยพิจารณาในแง่ของสนามไฟฟ้า (F) ที่เกิดขึ้นเนื่องจากความไม่เป็นระเบียบนี้ สนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะรบกวนระบบทำให้ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอน ($\Psi_n(r)$) ภายในระบบเปลี่ยนแปลง ไปขึ้นกับสนามไฟฟ้านั้น

$$\Psi_n(r) \rightarrow \Psi_n(r, F)$$

ซึ่งสามารถหาฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนในระบบใหม่ ($\Psi_n(r, F)$) ได้จากทฤษฎีการรบกวน และจากความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืน [20]

$$\alpha \propto \sum_n \left| \Psi_n(0) \right|^2 \delta(\hbar\nu - E_n - E_n) \quad (5.4)$$

จะสามารถหาสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงบริเวณการดูดกลืนส่วนหางที่เกิดขึ้นเนื่องจากสนามไฟฟ้า F ได้ สนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเนื่องจากความไม่เป็นระเบียบอาจจะ เป็นสนามไฟฟ้าที่สม่ำเสมอ (uniform) หรือไม่สม่ำเสมอก็ได้ ในกรณีของสนามที่ไม่สม่ำเสมอสามารถแทนได้ด้วยผลบวกของสนามที่สม่ำเสมอขนาดต่าง ๆ ดังนั้น

$$\alpha = \int_0^{\infty} P(F)\alpha(F)dF \quad (5.5)$$

เมื่อ $P(F)$ คือโอกาสของการเกิดสนาม F ในกรณีที่สนามไฟฟ้ามีการกระจายเป็นแบบเกาส์เซียน (Gaussian) [20]

$$P(F) = [(2/3)\pi\langle F^2 \rangle]^{-3/2} 4\pi F^2 \exp(-3F^2/2\langle F^2 \rangle) \quad (5.6)$$

ดังนั้น
$$\alpha = \alpha_1 \exp[g(h\nu - E_1)/F_{rms}] \quad (5.7)$$

เมื่อ g คือค่าคงที่ และ $F_{rms} = \langle F^2 \rangle$

ในกรณีที่ความไม่ระเบียบเกิดขึ้นเนื่องจาก โฟนอนใน โมดคลื่นแสงตามยาว เตาว์และเรดฟิลด์ ได้แสดงให้เห็นว่า F_{rms} มีการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิดังสมการ [20]

$$F_{rms} = \frac{gk_B\theta}{\sigma_0} \left| 1 + \frac{1}{\exp(\theta/T) - 1} \right| \quad (5.8)$$

จากสมการที่ (5.1), (5.7) และ (5.8) เราจะได้ว่า

$$E_0 = \frac{k_B\theta}{\sigma_0} \left| 1 + \frac{1}{\exp(\theta/T) - 1} \right| \quad (5.9)$$

ซึ่งตรงกับสมการที่ (5.3)

จากการที่ความไม่ระเบียบสามารถเกิดขึ้นได้จากสาเหตุหลายสาเหตุ ดังนั้น ย่อมเป็นไปได้ว่าความไม่ระเบียบเนื่องจากสาเหตุต่าง ๆ สามารถเกิดขึ้นพร้อมกัน สำหรับในกรณีของความไม่ระเบียบเนื่องจากความร้อน และความไม่ระเบียบจาก

โครงสร้างผลึก (ในสารอสัณฐาน) จะส่งผลกระทบต่อค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนในลักษณะที่เหมือนกัน ทำให้ความกว้างเอ็กซ์โปเนนเชียลเป็นผลรวมของเทอมโครงสร้าง ($E_0(X)$) และเทอมความร้อน ($E_0(T)$) โคดี (Cody) ได้เสนอแบบจำลองของความกว้างเอ็กซ์โปเนนเชียลที่รวมผลของความไม่เป็นระเบียบทั้งสองไว้ด้วยกัน คือ [22]

$$E_0(T, X) = E_0(X) + E_0(T)$$

$$= (k_B \theta / \sigma_0) [(1 + X)/2 + \{1 / (\exp(\theta/T) - 1)\}]$$
(5.10)

$$X = \langle u^2 \rangle_x / \langle u^2 \rangle_0$$
(5.11)

เมื่อ $\langle u^2 \rangle_x$ คือ การขจัดกำลังสองเฉลี่ยเนื่องจากความไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างผลึก
 $\langle u^2 \rangle_0$ คือ การขจัดกำลังสองเฉลี่ยเมื่อไม่มีความไม่เป็นระเบียบ

ปริมาณ X ในสมการที่ (5.11) จะมีค่าเป็นศูนย์เมื่อไม่มีความไม่เป็นระเบียบเนื่องจากโครงสร้างผลึก ซึ่งจะทำให้สมการที่ (5.11) เท่ากับสมการที่ (5.3) นั้นเอง

5.2 ความหนาแน่นของระดับพลังงาน (density of states)

การศึกษาความหนาแน่นของระดับพลังงานของส่วนหางของแถบพลังงานเป็นวิธีการหนึ่งที่พยายามจะอธิบายการเกิดการดูดกลืนส่วนหาง จากการศึกษาความหนาแน่นของระดับพลังงานไม่สามารถที่จะหาได้ด้วยทฤษฎีการรบกวน ดังนั้นในครั้งแรกของการศึกษาได้มีผู้พยายามใช้วิธีการกึ่งแบบฉบับ (semiclassical) [2, 18, 19] คำนวณหาความหนาแน่นของระดับพลังงานบริเวณส่วนหางของแถบพลังงาน วิธีการนี้จะสามารถใช้ได้ในกรณีที่ตัวยมีการเปลี่ยนแปลงอย่างช้า ๆ ในกรณีที่คอร์ดรีเลชันเลนจมีค่าสูงมาก ($L \rightarrow \infty$) ความหนาแน่นของระดับพลังงาน ($\rho(E)$) จะอยู่ในรูปของ

$$\rho(E) \propto \exp[(E - E_1)^2 / 2\xi]$$
(5.12)

เมื่อ ξ คือ ขนาดของการเปลี่ยนแปลงของศักย์แบบสุ่ม (random potential)

ต่อมาแฮลเพอร์ริ่งและแลกซ์ (Halperin และ Lax) [2,18,19] ได้ใช้วิธีการเชิงตัวเลข (numerical method) หาคความหนาแน่นของระดับพลังงานที่ทุก ๆ ค่าของคอร์ดรีเลชันเลนจก์ พบว่าความหนาแน่นของระดับพลังงานในกรณีของสารกึ่งตัวนำที่มีการได้ปอย่างหนัก (heavy dope) คือ

$$\left. \begin{aligned} \rho(E) &\propto \exp[(E - E_1)^n/E_0] \\ n \rightarrow 1/2 & , \quad L \rightarrow 0 \\ n \rightarrow 2 & , \quad L \rightarrow \infty \end{aligned} \right\} \quad (5.13)$$

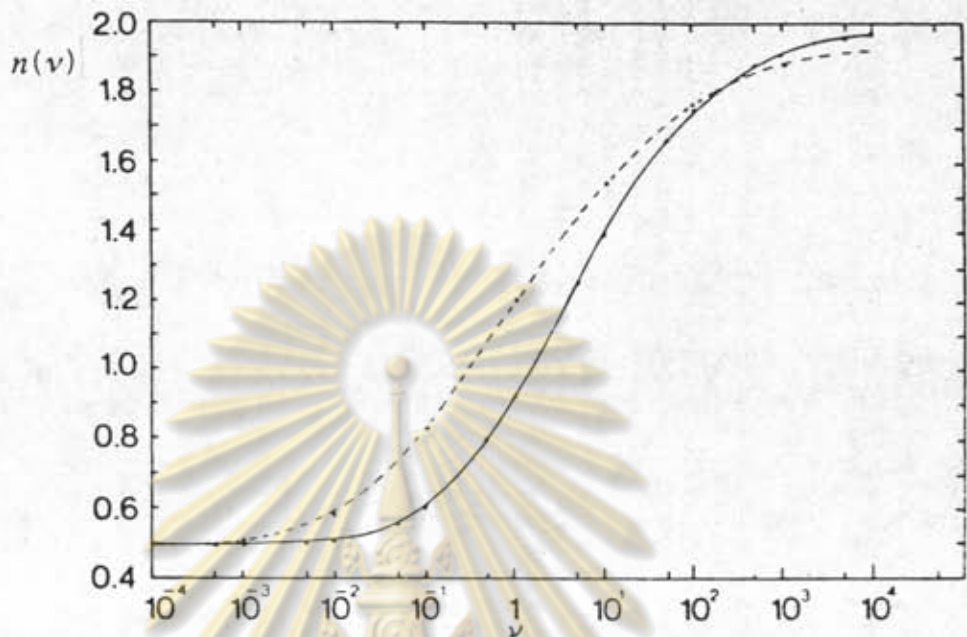
ปริมาณ n จะมีค่าอยู่ระหว่าง $1/2 - 2$ ขึ้นอยู่กับคอร์ดรีเลชันเลนจก์ L และพลังงาน E ($n = n(L, E)$)

วิรุฬห์ สายคณิต ได้วิเคราะห์หาคความหนาแน่นของระดับพลังงานโดยใช้วิธีการพาสอินทิกรัล (path integral) ได้ผลสอดคล้องกับแฮลเพอร์ริ่งและแลกซ์ [18,19] เมื่อรวมผลการคำนวณนี้เข้ากับ Lloyd-Best variational principle สามารถที่จะคำนวณหาค่า $n(L, E)$ ได้ดังรูปที่ 5.2 ในกรณีที่ความไม่ระเบียบกระจายแบบแบบเกาส์เซียน และโดยฟังก์ชันกรีนคูลอมบ์ (screened Coulomb function) [19] โดยที่การเปลี่ยนแปลงของศักย์ภายในของสารสามารถหาได้จาก

$$W(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \langle V(\mathbf{r})V(\mathbf{r}') \rangle - \langle V(\mathbf{r}) \rangle^2 \quad (5.14)$$

ซึ่งสามารถเขียนได้อยู่ในรูปของฟังก์ชันเกาส์เซียน (Gaussian function) ได้ว่า [2]

$$W(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \xi \exp[-(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2/L^2] \quad (5.15)$$



รูปที่ 5.2 แสดงค่า n ที่ขึ้นกับ v โดยที่ $v = 2m^* L^2 (E_1 - E) / \hbar^2$ สำหรับศักย์ที่กระจายแบบเกาส์เซียน (—) และฟังก์ชันสกรีนคูลอมบ์ (---)

จากการหาความหนาแน่นของระดับพลังงานบริเวณส่วนหางของแถบพลังงานด้วยวิธีการต่าง ๆ ได้แสดงให้เห็นว่า

$$P(E) \propto \exp[(E - E_1)^n / E_0]$$

จากการที่สัมประสิทธิ์การดูดกลืนส่วนหางเป็นสัดส่วนกับความหนาแน่นระดับพลังงานบริเวณส่วนหางของแถบพลังงาน นักวิทยาศาสตร์หลาย ๆ คนจึงได้แนะนำว่าปริมาณทั้งสองมีความสัมพันธ์กันเป็นแบบเชิงเส้น [18, 19] โดยที่ $n(L, E)$ มีค่าอยู่ระหว่าง $1/2 - 2$ ซึ่งในกรณีของเออบาค $n = 1$ วิจิต ศรีตระกูล และคณะได้แสดงให้เห็นว่าในกรณีของ $n = 1$ สำหรับสารอสังฐานของซิลิกอน (a-Si) และสารอสังฐานของไฮโดรจีเนทซิลิกอน (a-Si:H) ความกว้างเอ็กซ์โปเนนเชียลที่คำนวณได้จากความหนาแน่นของระดับพลังงานสอดคล้องกับค่าที่ได้จากผลการทดลองของโคตี [19, 22]

จากทฤษฎีความหนาแน่นของระดับพลังงานนี้จะสามารถอธิบายการเกิดการดูดกลืนส่วนทางได้ตลอดทั้งช่วง มากกว่าสมการของเออบาคเนื่องจากปริมาณ n นอกจากจะขึ้นอยู่กับคอร์รีเลชันเลนจ์แล้ว ยังขึ้นอยู่กับพลังงาน E อีกด้วย ซึ่งจะทำให้ค่า n ที่ขนาดพลังงานต่าง ๆ ไม่เท่ากัน แต่สำหรับส่วนทางของเออบาคเป็นกรณีที่ $n = 1$ ซึ่งจะครอบคลุมการดูดกลืนส่วนทางได้เพียงบางส่วนเท่านั้น และค่าคอร์รีเลชันเลนจ์นี้เองที่ทำให้สามารถอธิบายการดูดกลืนส่วนทาง เนื่องจากความไม่เป็นระเบียบต่าง ๆ บนพื้นฐานเดียวกันได้ แต่อย่างไรก็ตามสมการของเออบาคก็ยังมีประโยชน์ในการศึกษาการดูดกลืนแสงส่วนทางของสารต่าง ๆ อยู่มาก รวมทั้งแบบจำลองของโคตที่สามารถใช้ได้ทั้งสารที่เป็นผลึก พหุผลึก และอสัณฐาน

5.3 ขนาดช่องว่างแถบพลังงานและความกว้างเอ็กซ์โปเนนเชียล

ในบทที่ 4. ได้กล่าวไว้แล้วว่า การเปลี่ยนแปลงขนาดช่องว่างแถบพลังงานมีอิทธิพลมาจากการขยายตัวของโครงสร้างผลึก และอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับโฟนอน

$$\partial E_g / \partial T = (\partial E_g / \partial T)_d + (\partial E_g / \partial T)_{ph}$$

สำหรับผลึกสารกึ่งตัวนำสามารถที่จะเขียนได้ว่า [22]

$$E_g(T) = E_g(0) - D(\langle u^2 \rangle_T - \langle u^2 \rangle_0) \quad (5.16)$$

เมื่อ D คือ ดีฟอร์มเมชันโพเทนเชียลลำดับที่สอง (second-order deformation potential)

ซึ่งจากสมการที่ (5.10), (5.11) และ (5.16) จะสามารถเขียนขนาดช่องว่างแถบพลังงานที่อุณหภูมิ T ในเทอมของความกว้างเอ็กซ์โปเนนเชียลได้ว่า

$$E_g(T) = E_g(0) - \langle u^2 \rangle_0 D [E_g(T)/E_g(0) - 1] \quad (5.17)$$

แสดงให้เห็นว่าขนาดช่องว่างแถบพลังงานมีความสัมพันธ์กับความกว้างเอ็กซ์โปเนนเชียลของ

ส่วนหางของเอออบาคเป็นแบบเชิงเส้นโดยมีค่าคงที่เท่ากับ $E_{\text{u}}(0) + \langle u^2 \rangle_{\text{D}}$ และมีความชันเท่ากับ $-\langle u^2 \rangle_{\text{D}}/E_{\text{u}}(0)$



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย