สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

โครงสร้างผลึกและแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ

คุณสมบัติร่วมที่สำคัญของสารกึ่งตัวนำคือ

1) มีสัมประสิทธิ์อุณหภูมิของความต้านทานเป็นลบ (negative temperature coefficient of resistance) คือเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นความต้านทานจะลดลง

2) มีสภาพต้านทานไฟฟ้าประมาณ $10^{-3} - 10^{6}$ Ω-cm ที่อุณหภูมิห้อง

3) มีคุณสมบัติเกี่ยวกับการแปลงกระแสสลับให้เป็นกระแสตรง (rectifying effects)

4) สามารถตอบสนองต่อแสง กล่าวคือ เมื่อแสงตกกระทบสารจะมีแรงเคลื่อนไฟฟ้า (Photovoltage) เกิดขึ้น และความต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงได้

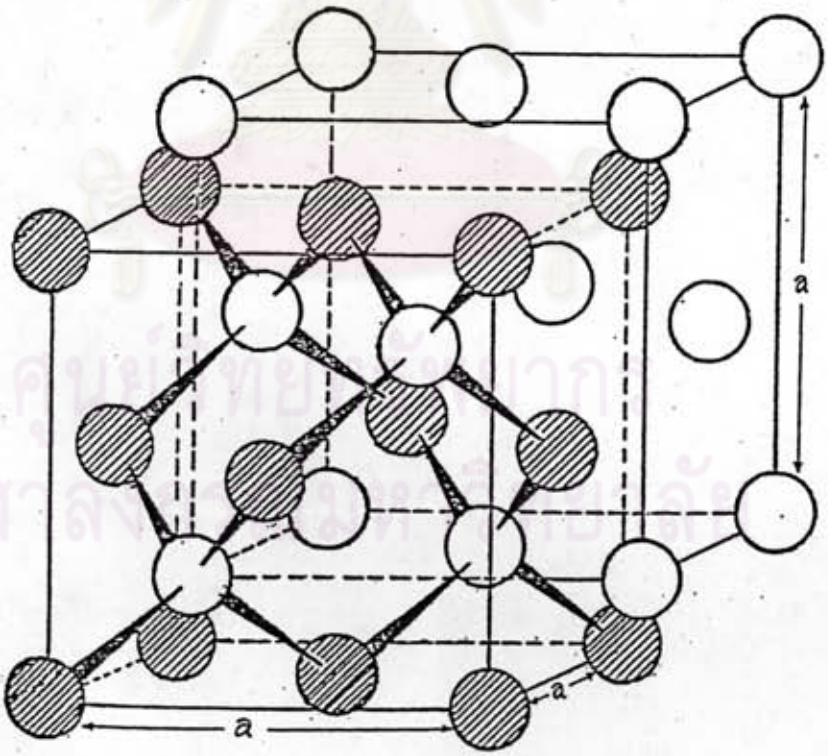
คุณสมบัติเหล่านี้สามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎีแถบพลังงาน ดังนั้นเพื่อความสมบูรณ์ของเนื้อหาของการวิจัย ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีแถบพลังงานพร้อมทั้งวิธีที่นิยมใช้วัดค่าช่องว่างแถบพลังงาน โดยจะเริ่มจากการเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบของอะตอมในผลึก และจะใช้แบบของโครนิกและเพนนี (Kronig and Penny's model) แสดงให้เห็นว่าการเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบนี้ทำให้เกิดช่องว่างแถบพลังงานขึ้นได้ สำหรับตัวอย่างของโครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำบางตัวที่ได้ยกมาเป็นตัวอย่างนั้น จะเน้นผลของอันตรกริยา 2 อันตรกริยา คืออันตรกริยาที่เกิดจากสปินกับออร์บิท (spin-orbit interaction) ของอิเลกตรอน และอันตรกริยาที่เกิดจากสนามของผลึกซึ่งไม่เป็นลูกบาศก์ (noncubic crystalline field) โดยอันตรกริยาทั้งสองเป็นอันตรกริยาที่สำคัญในสารกลุ่มซาลโคไพไรท์ ซึ่งทำให้ระดับพลังงานของแถบวาเลนซ์แยกจากกัน

2.1 โครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำ

ถ้าแบ่งโครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำที่เกิดจากการเรียงตัวของอะตอมที่จับกันแบบเตทตระฮีดรอลบอนด์ (tatrahedral bond) จะแบ่งออกได้เป็นชนิดใหญ่ ๆ 3 ชนิด (เฉพาะที่เกี่ยวกับซาลโคไพไรท์)คือ

2.1.1 โครงสร้างผลึกแบบเพชร (diamond structure)

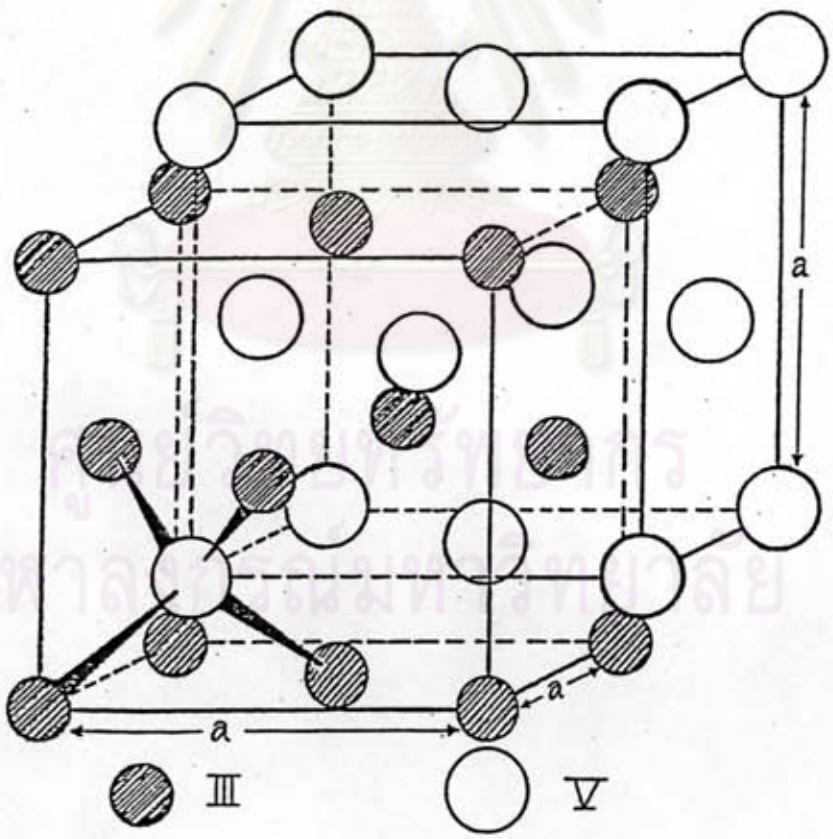
โครงสร้างแบบนี้เป็นโครงสร้างของสารกึ่งตัวนำที่เป็นธาตุในหมู่ IV คือ C, Si, Ge และ Sn เราอาจพิจารณาได้ว่าโครงสร้างแบบเพชร เกิดจากการเอาโครงผลึกแบบเฟซเซนเตอร์คิวบิก (face-centered cubic lattices, $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) สองโครงมาวางเหลื่อมกันเป็นระยะทาง $\frac{1}{4}$ ของเส้นทแยงมุม โดยอะตอมของโครงผลึกทั้งสองเป็นอะตอมชนิดเดียวกัน ดังรูป 2.1 จะเห็นว่าโครงผลึกแบบนี้เป็นรูปลูกบาศก์ซึ่งบิดเบี้ยวได้ยากมาก เพราะอะตอมที่จับในแต่ละแขนของเตทตระฮีดรอลบอนด์เป็นอะตอมชนิดเดียวกัน แรงดึงจึงเท่ากันทุกทาง โครงผลึกจึงสมมาตรมาก



รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างผลึกแบบเพชร แรเงาให้เห็นเฟซเซนเตอร์คิวบิกซ้อนกันอยู่เป็นระยะ $\frac{a}{4}$, $\frac{a}{4}$, $\frac{a}{4}$

2.1.2 โครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์

ส่วนมากเป็นโครงสร้างของสารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม III-V เช่น GaAs, GaSb, InSb เป็นต้น โครงสร้างแบบนี้ที่จริงก็คือโครงสร้างแบบเพชรนั่นเอง แต่โครงผลึกเฟซเซนเตอร์คิวบิกสองโครงที่เหลื่อมกันนั้น แต่ละโครงก็เป็นของอะตอมแต่ละชนิด ดังรูป 2.2 ถึงแม้ว่าโครงสร้างแบบนี้จะประกอบด้วยอะตอมต่างกัน 2 ชนิด แต่อะตอมที่ปลายแขนของเตทระฮีดรอลบอนด์ของอะตอมแต่ละตัวยังคงเป็นอะตอมชนิดเดียวกัน ตัวอย่างเช่นในกรณีของ GaAs ปลายแขนของ Ga จะมี As จับอยู่ 4 อะตอม และที่ปลายแขนของ As ก็มี Ga จับอยู่ 4 อะตอมเช่นกัน ดังนั้นโครงผลึกแบบนี้ยังคงเป็นลูกบาศก์อยู่ แต่จะมีสมมาตรน้อยกว่าโครงผลึกแบบเพชร



รูปที่ 2.2 แสดงโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์

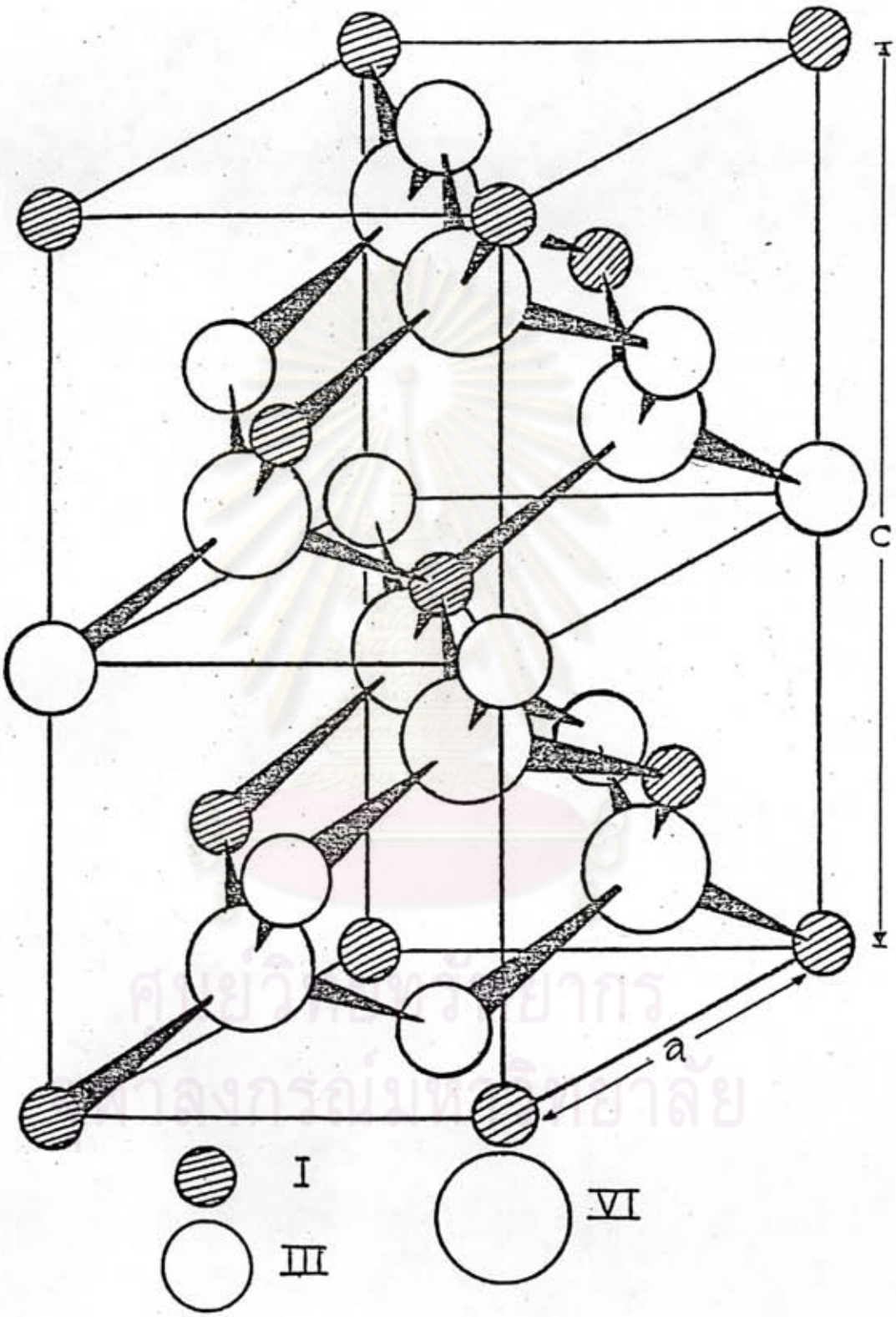
2.1.3 โครงสร้างผลึกแบบชาลโคไพไรท์ (chalcopyrite structure)

โครงสร้างนี้พบมากในสารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม I-III-VI_2 และ II-IV-V_2 โครงสร้างแบบชาลโคไพไรท์นี้จริง ๆ แล้วก็คือโครงสร้างผลึกแบบเพชรเช่นกันกับซิงค์เบลนด์ แต่คราวนี้มีอะตอมต่างกันถึง 3 ชนิด และหน่วยเซลล์ของชาลโคไพไรท์ก็โตกว่าหน่วยเซลล์ของโครงสร้างผลึกแบบเพชร 2 เท่า รูปที่ 2.3 แสดงโครงสร้างผลึกแบบชาลโคไพไรท์

เนื่องจากโครงสร้างแบบนี้ประกอบด้วยอะตอมต่างกันถึง 3 ชนิดจับกันแบบไม่สมมาตร ตัวอย่างเช่น $AgGaTe_2$ สองแขนของเตตระฮีดรอลบอนด์ของ Te จะมี Ag จับอยู่ 2 อะตอม ส่วนอีกสองแขนจะมี Ga จับอยู่สองอะตอม แรงดึงที่ดึงอะตอม Te จึงไม่เท่ากัน ดังนั้นโครงผลึกของชาลโคไพไรท์จึงบิดเบี้ยวไปจากรูปลูกบาศก์

การบิดเบี้ยวนี้เองที่ทำให้สารในกลุ่มชาลโคไพไรท์มีอันตรกริยาที่เกิดจากสนามของผลึกซึ่งไม่เป็นลูกบาศก์เกิดขึ้น เมื่อดูจากรูป 2.3 จะเห็นว่าโครงผลึกของชาลโคไพไรท์ (โครงผลึกในอุดมคติซึ่งไม่บิดเบี้ยว) ความยาวของแกนซี (c-axis) จะเป็นสองเท่าของความยาวของแกนเอ (a-axis) ในหน่วยเซลล์ นั่นคือถ้าโครงผลึกไม่บิดเบี้ยว ค่า $\frac{c}{a}$ จะเท่ากับ 2 และค่า $(\frac{c}{a} - 2)$ จะเป็นตัวแปรตัวหนึ่งที่บอกว่าระดับพลังงานของแถบวาเลนซ์ จะแยกออกจากกันเท่าไรเนื่องจากผลของอันตรกริยาที่เกิดจากสนามของผลึกซึ่งไม่เป็นลูกบาศก์ (ดูในหัวข้อ 2.6)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



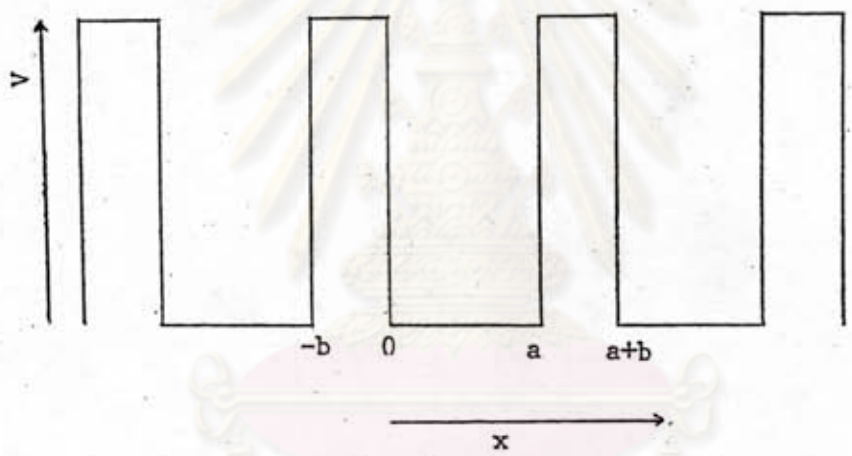
รูปที่ 2.3 แสดงโครงสร้างผลึกแบบชาลโคไพไรท์ (กลุ่ม $I\text{-}III\text{-}VI_2$)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.2 อิเลกตรอนในผลึก

ในหัวข้อ 2.1 ได้แสดงให้เห็นถึงการจับกันอย่างเป็นระเบียบของอะตอมในผลึก ในหัวข้อนี้จะแสดงให้เห็นว่าความเป็นระเบียบของผลึกนี้ ถึงแม้จะประมาณอย่างง่าย ๆ โดยใช้แบบของโครนิกและเพนนีก็ทำให้เกิดช่องว่างแถบพลังงานขึ้นได้

อิเลกตรอนในผลึกนั้นต่างจากอิเลกตรอนธรรมดาทั่ว ๆ ไปคือ อิเลกตรอนในผลึกอยู่ในสนามศักย์ที่มีความเป็นคาบ (สนามศักย์ของอะตอม) ลองพิจารณาปัญหานี้โดยใช้คณิตศาสตร์ดู เพื่อความง่ายจะพิจารณาในหนึ่งมิติและให้สนามศักย์ V(x) มีลักษณะดังรูป 2.4 คือ



รูปที่ 2.4 แสดงบ่อศักย์ที่มีความเป็นคาบ

$V = 0$ เมื่อ $0 < x < a$ และ $V = V_o$ เมื่อ $-b < x < 0$

สมการชโรดิงเจอร์ในหนึ่งมิติในกรณีนี้คือ

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi = 0 \quad \text{เมื่อ} \quad 0 < x < a \qquad 2.2.1$$

และ $$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V_o) = 0 \quad \text{เมื่อ} \quad -b < x < 0 \qquad 2.2.2$$

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จากทฤษฎีของบลอค [4] (Bloch's theorem) ซึ่งกล่าวว่าคำตอบของสมการชโรดิงเจอร์สำหรับสนามศักย์ที่มีความเป็นคาบ ในหนึ่งมิติจะอยู่ในรูป

$$\Psi(x) = U_k(x)e^{ikx} \qquad 2.2.3$$

โดย $U_k(x)$ คือฟังก์ชันที่มีความเป็นคาบ ซึ่งในกรณีนี้

$$U_k[x + (a + b)] = U_k(x) \qquad 2.2.4$$

จากสมการ 2.2.1 ถึง 2.2.4 เมื่อใช้เงื่อนไขง่าย ๆ ของโครนิกและเพนนี คือสมมุติให้ลิมิตของ b ย่างเข้าสู่ศูนย์ และลิมิตของ V_o ย่างเข้าสู่อนันต์ แต่ให้ผลคูณ $V_o b$ ยังคงมีค่า (exist) จะได้ว่า [5]

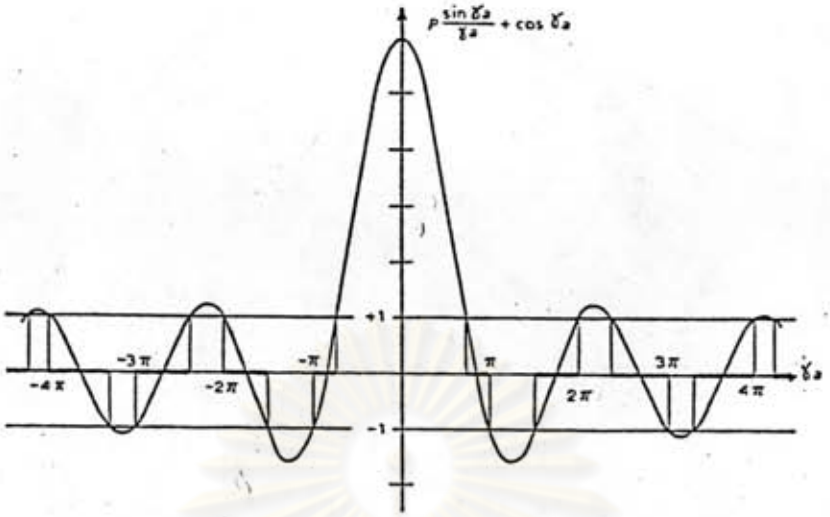
$$\cos ka = \frac{P}{\gamma a}\sin \gamma a + \cos \gamma a \qquad 2.2.5$$

โดย $$\gamma = \frac{(2mE)^{\frac{1}{2}}}{\hbar} \qquad 2.2.6$$

k = เลขคลื่นของอิเลกตรอน

$$P = \lim_{\substack{b\to 0 \\ V_o\to\infty}} \left[\frac{m}{\hbar^2} ab(V_o - E)\right] \qquad 2.2.7$$

ค่าทางซ้ายมือของสมการ 2.2.5 คือ cos ka นั้นมีค่าตั้งแต่ -1 ถึง +1 ดังนั้นเมื่อเขียนกราฟของผลบวก $\frac{P}{\gamma a}\sin \gamma a + \cos \gamma a$ กับ γa ดังรูป 2.5 ค่าผลบวกที่เป็นไปได้มีค่าตั้งแต่ -1 ถึง +1 เช่นกัน จากรูป 2.5 จะเห็นว่า γa มีค่าที่เป็นไปได้เป็นช่วง ๆ (ก็คือ γ มีค่าได้เป็นช่วง ๆ)



รูปที่ 2.5 แสดงกราฟของ $\frac{P}{\gamma a}\sin \gamma a + \cos \gamma a$ กับ γa เมื่อ $P = 5$ จะเห็นค่า γa ที่เป็นไปได้สี่แถบแรกขีดไว้ด้วยเส้นหนัก

จากสมการ 2.2.6 จะได้ว่า

พลังงานของอิเลกตรอน $$E = \frac{\hbar^2 \gamma^2}{2m} \qquad 2.2.8$$

เนื่องจาก γ มีค่าได้เป็นช่วง ๆ พลังงาน E จึงมีค่าได้เป็นช่วง ๆ เช่นกัน ค่าพลังงานที่เป็นไปไม่ได้ก็คือช่องว่างแถบพลังงานนั่นเอง ค่าพลังงานที่เป็นไปได้จะสลับกับช่องว่างแถบพลังงานไปเรื่อย ๆ

2.3 บริลลันโซน (Brillouin zone)

ถ้าดูจากรูปที่ 2.5 จะเห็นว่าจุดวิกฤตที่อาจทำให้เกิดช่องว่างแถบพลังงานเกิดขึ้นคือเมื่อ $\gamma a = j\pi$ เมื่อ j คือจำนวนเต็มใด ๆ และเมื่อพิจารณาจากสมการ 2.2.6

$$\gamma = \hbar^{-1}(2mE)^{\frac{1}{2}} = \hbar^{-1}\left(\frac{2m^2v^2}{2}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{mv}{\hbar} = \frac{2\pi}{\lambda}$$ เมื่อ λ คือความยาวคลื่นของอิเลกตรอน

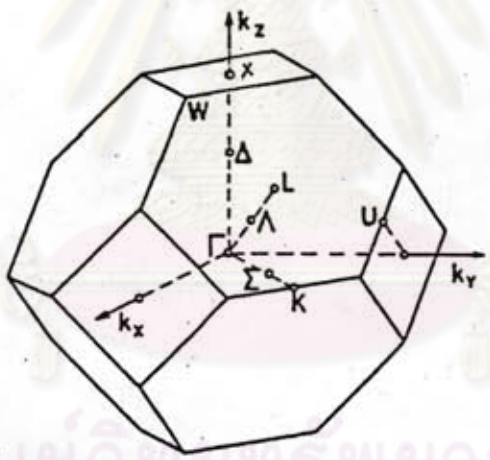
นั่นคือ จุดวิกฤตเกิดเมื่อ $j\lambda = 2a$ หรือก็คือเมื่อ $k = \frac{j\pi}{a}$ ซึ่งเป็นกรณีเฉพาะ $\theta = \frac{\pi}{2}$ ในเงื่อนไขของแบรก (Bragg's condition) $2a\sin\theta = j\lambda$ นั่นเอง เราจึงนิยามบริลลันโซนดังนี้

บริลลันโซนแรกอยู่ในช่วงของ k ซึ่ง $-\frac{\pi}{a} < k < +\frac{\pi}{a}$

บริลลันที่สองอยู่ในช่วงของ k ซึ่ง $-\frac{2\pi}{a} < k < -\frac{\pi}{a}$ รวมกับ $\frac{\pi}{a} < k < \frac{2\pi}{a}$ ด้วย

บริลลันโซนอื่น ๆ ก็นิยามทำนองเดียวกัน จะเห็นว่าแต่ละบริลลันโซนจะมีความยาวเท่ากัน

ในกรณีบริลลันโซนในสามมิติก็ยังคงใช้เงื่อนไขคล้ายกัน รูปที่ 2.6 แสดงตัวอย่างของบริลลันโซนในสามมิติ

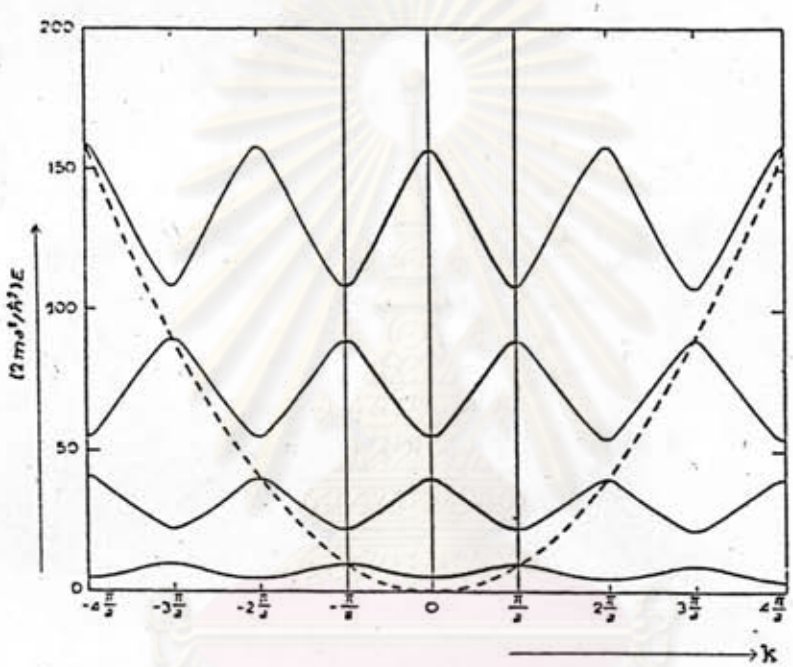


รูปที่ 2.6 แสดงบริลลันโซนแรกของเฟซเซนเตอร์คิวบิก

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.4 <u>ริดิวซ์โซน</u> (reduce zone)

จากสมการที่ 2.2.5 คือ $\cos ka = \frac{P}{\gamma a}\sin \gamma a + \cos \gamma a$ นั้นถ้าแทนค่า k ด้วย $k \pm \frac{2j\pi}{a}$ แล้วสมการนี้จะไม่เปลี่ยนแปลง รูปที่ 2.7 เป็นรูปที่แสดง E กับ k ของสมการ 2.2.5 (หรือจากรูป 2.5)



รูปที่ 2.7 แสดงกราฟของ E (ในหน่วย $\frac{\hbar^2}{2ma^2}$) กับ k ซึ่งเขียนจากรูปที่ 2.5 เส้นประแสดงกราฟของอิเลกตรอนอิสระ

จากรูป 2.7 จะเห็นว่าเราสามารถเขียนกราฟของ E กับ k (กราฟนี้ก็คือโครงสร้างแถบพลังงานนั่นเอง) เฉพาะในบริลลันโซนแรกก็ได้ความหมายดีพอแล้ว เพราะที่บริลลันโซนอื่น ๆ รูปร่างของกราฟก็จะซ้ำกับรูปร่างในบริลลันโซนแรก การเขียนกราฟเฉพาะในบริลลันโซนแรกนี้เรียกว่าการเขียนแบบรีดิวซ์โซน

ที่กล่าวมาแล้วทั้งหมดข้างต้นจะเห็นได้ว่าอิเลกตรอนในผลึกนั้นมีคุณสมบัติแตกต่างจากอิเลกตรอนธรรมดา อิเลกตรอนในผลึกมีระดับพลังงานทั้งที่เป็นไปได้และเป็นไปไม่ได้ ช่วง

พลังงานที่เป็นไปไม่ได้เรียกว่าช่องว่างแถบพลังงาน ความสัมพันธ์ของ E กับ k ของอิเลกตรอนในผลึกนั้นเป็นความสัมพันธ์แบบหลายค่า (multivalues) และเราสามารถเขียนโครงสร้างแถบพลังงานเพียงแค่บริลลันโซนแรกก็ได้

2.5 อิเลกตรอนในสนามศักย์ที่เป็นคาบแต่มีค่าเป็นศูนย์ (empty lattice model)

ในผลึกจริง ๆ นั้นสนามศักย์ (อันตรกริยา) ไม่ได้อยู่ในรูปง่าย ๆ ดังข้อสมมุติของโครนิกและเพนนี จริง ๆ แล้วมีอันตรกริยามากมายหลายอย่างที่กระทำกับอิเลกตรอน แต่เราสนใจเฉพาะอันตรกริยาของสปินกับออร์บิทและอันตรกริยาที่เกิดจากสนามของผลึก ซึ่งไม่เป็นลูกบาศก์ เพราะสองอันตรกริยานั้นเป็นอันตรกริยาที่สำคัญในสารกลุ่มซาลโคไพไรท์

เราจะพิจารณาโครงสร้างแถบพลังงานกันใหม่ในหัวข้อนี้ และจากที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 2.4 ว่าเราอาจเขียนโครงสร้างแถบพลังงานเฉพาะในบริลลันโซนแรกก็ได้ ดังนั้นในหัวข้อนี้จึงจะพิจารณาโครงสร้างแถบพลังงานในรีดิวซ์โซน โดยจะสมมุติให้อิเลกตรอนอยู่ในสนามศักย์ที่มีค่าเป็นศูนย์แต่สนามศักย์นี้ยังคงมีคุณสมบัติของความเป็นคาบอยู่ ซึ่งในหัวข้อถัดไปคือหัวข้อ 2.6 จะเห็นว่าเมื่อมีอันตรกริยากระทำแล้วโครงสร้างแถบพลังงานในหัวข้อ 2.5 นี้ จะเปลี่ยนไปอย่างไร

ในกรณีที่สนามศักย์มีความเป็นคาบแต่มีค่าเป็นศูนย์ E กับ k จะสัมพันธ์กันดังนี้ [6]

$$E_K(k) = \frac{\hbar^2}{2m}(k + K)^2 \qquad 2.5.1$$

เมื่อ K คือเวคเตอร์ของแลททิสกลับ (reciprocal lattice vectors)

ในที่นี้จะพิจารณาพวกโครงสร้างผลึกแบบเพชร (เฟซเซนเตอร์คิวบิก) ซึ่งมีแลททิสกลับเป็นบอดีเซนเตอร์คิวบิก (body-centered cubic) เพื่อความง่ายสมมุติให้ด้านของบอดีเซนเตอร์คิวบิกยาวด้านละ 2 หน่วย และจะตัดเทอม $\frac{\hbar^2}{2m}$ ออกคือจะพิจารณา E กับ k ซึ่ง

$$E_K(k) = (k + K)^2 \qquad 2.5.2$$

พวกโครงสร้างผลึกแบบเพชรจะมีเวคเตอร์ของแลททิสกลับดังนี้

$K_o = 0$

$K_1 = (\pm 1, \pm 1, \pm 1)$ มี 8 เวคเตอร์ยาวเวคเตอร์ละ $\sqrt{3}$ หน่วย

$K_2 = (\pm 2, 0, 0)$ มี 6 เวคเตอร์ยาวเวคเตอร์ละ 2 หน่วย

$K_3 = (\pm 2, \pm 2, 0)$ มี 12 เวคเตอร์ยาวเวคเตอร์ละ $\sqrt{8}$ หน่วย

และยังมีเวคเตอร์อื่นต่อไปอีก

ที่ $k = 0$ (ที่จุด Γ ของบริลลันโซน) จากสมการ 2.5.2 เมื่อแทนค่า K ต่าง ๆ ลงไปจะได้

$E_o = 0$ และเป็นสถานะไม่ทรุด (nondegenerate)

$E_1 = 3$ สถานะทรุด 8 ครั้ง

$E_2 = 4$ และเป็นสถานะทรุด 6 ครั้ง และมี E อื่น ๆ ต่อไปอีก

ถ้าพิจารณา k ตามแนวทิศ (0, 1, 0) คือจากจุด Γ ไปยังจุด X ของบริลลันโซน และในบริลลันโซนแรก จะได้ $k_x = k_z = 0$ และ $0 \leqslant k_y \leqslant 1$

สำหรับ K_o จากสมการ 2.5.2 จะได $E_o = k_y^2$ และเป็นสถานะไม่ทรุด

สำหรับ K_1 ค่าที่เป็นไปได้คือ $k_x + K_x = \pm 1$, $k_y + K_y = k_y \pm 1$, $k_z + K_z = \pm 1$ ซึ่งจะได้พลังงานเป็นสองแถบคือ

$E_1 = 2 + (k_y - 1)^2$ เป็นสถานะทรุด 4 ครั้ง

$E_1 = 2 + (k_y + 1)^2$ เป็นสถานะทรุด 4 ครั้ง

แถบแรกพลังงานจะลดเมื่อ k_y เพิ่ม ส่วนแถบหลังพลังงานจะเพิ่มเมื่อ k_y เพิ่ม

สำหรับ K_2 ค่าที่เป็นไปได้คือ

$k_x + K_x = \pm 2$ $\quad k_y + K_y = k_y$ $\quad k_z + K_z = 0$

$k_x + K_x = 0$ $\quad k_y + K_y = k_y \pm 2$ $\quad k_z + K_z = 0$

$k_x + K_x = 0$ $\quad k_y + K_y = k_y$ $\quad k_z + K_z = \pm 2$

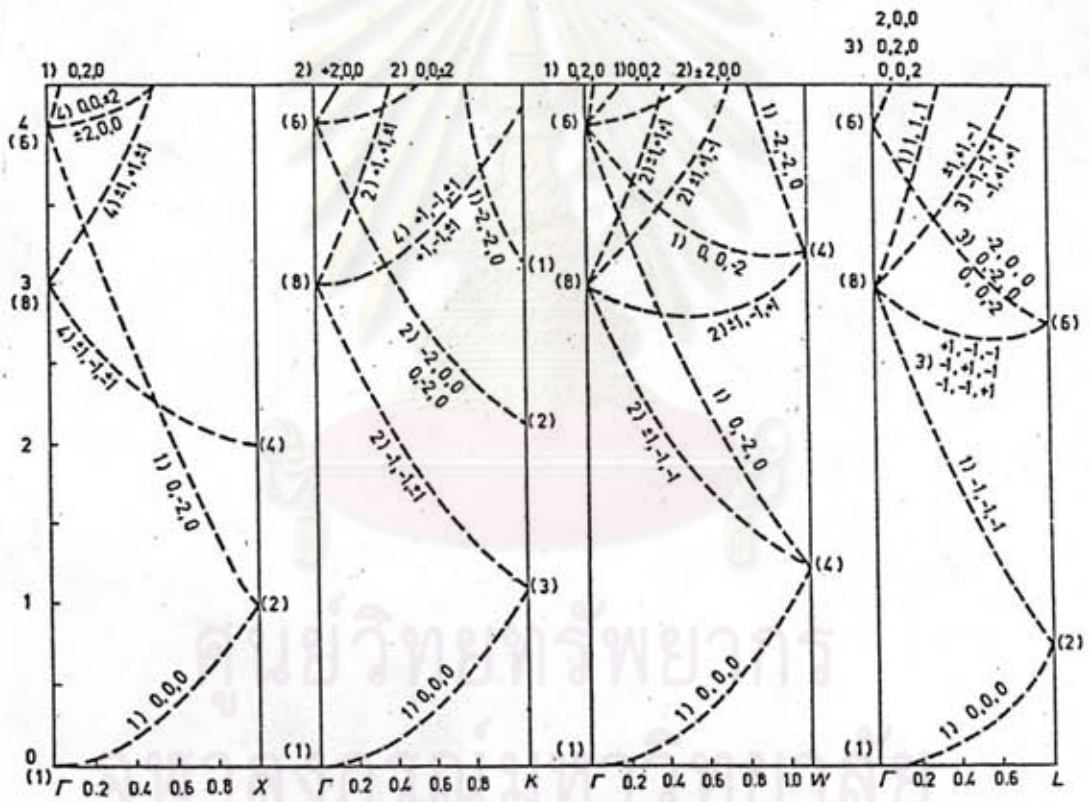
ซึ่งจะได้พลังงานเป็นสามแถบคือ

$$E_2 = 4 + k_y^2 \quad \text{เป็นสถานะทรุด 4 ครั้ง}$$

$$E_2 = (k_y - 2)^2 \quad \text{เป็นสถานะไม่ทรุด}$$

$$E_2 = (k_y + 2)^2 \quad \text{เป็นสถานะไม่ทรุด}$$

กราฟของ E กับ k ได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.8 และสำหรับ k ในทิศอื่นก็พิจารณาในทำนองเดียวกัน



รูปที่ 2.8 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานในรีดิวซ์โซนของพวกโครงผลึกแบบเพชร เมื่อคิดว่าสนามศักย์เป็นคาบแต่มีค่าเป็นศูนย์

009546

2.6 โครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ

ในหัวข้อนี้จะดูโครงสร้างแถบพลังงานจริง ๆ ของสารกึ่งตัวนำ โดยเน้นผลข้องอันตรกริยา 2 อันตรกริยาคือ

ก. อันตรกริยาที่เกิดจากสปินกับออร์บิท (spin-orbit interaction) ของอิเลกตรอนซึ่งเป็นผลทางสัมพัทธภาพ (relativistic effect) และเป็นอันตรกริยาที่สำคัญในสารกึ่งตัวนำหลายชนิด โดยเฉพาะพวกที่มีน้ำหนักอะตอมมาก ๆ แถบวาเลนซ์จะแยกออกจากกันเนื่องจากอันตรกริยาชนิดนี้อย่างเห็นได้ชัด

ข. อันตรกริยาที่เกิดจากสนามผลึกซึ่งไม่เป็นลูกบาศก์ (noncubic crystalline field) เกิดขึ้นในสารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ ไม่เกิดกับพวกที่มีโครงสร้างแบบเพชรหรือซิงค์เบลนด์ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 2.1 ว่า เนื่องจากซาลโคไพไรท์ประกอบด้วยอะตอมที่ต่างกันถึง 3 ชนิด จึงทำให้โครงผลึกบิดเบี้ยวไปจากรูปลูกบาศก์ การบิดเบี้ยวนี้ทำให้ระดับของแถบวาเลนซ์ที่จุด Γ ของซาลโคไพไรท์แยกออกจากกันดังสมการ [7]

$$\Delta_{cf} = \frac{3}{2} B \left(2 - \frac{c}{a}\right)$$

โดย Δ_{cf} คือพลังงานที่แยกเนื่องจากสนามของผลึกซึ่งไม่เป็นลูกบาศก์

B คือศักย์บิดเบี้ยว (deformation potential)

c คือเวคเตอร์หลักในแกนซีของซาลโคไพไรท์

a คือเวคเตอร์หลักในแกนเอของซาลโคไพไรท์

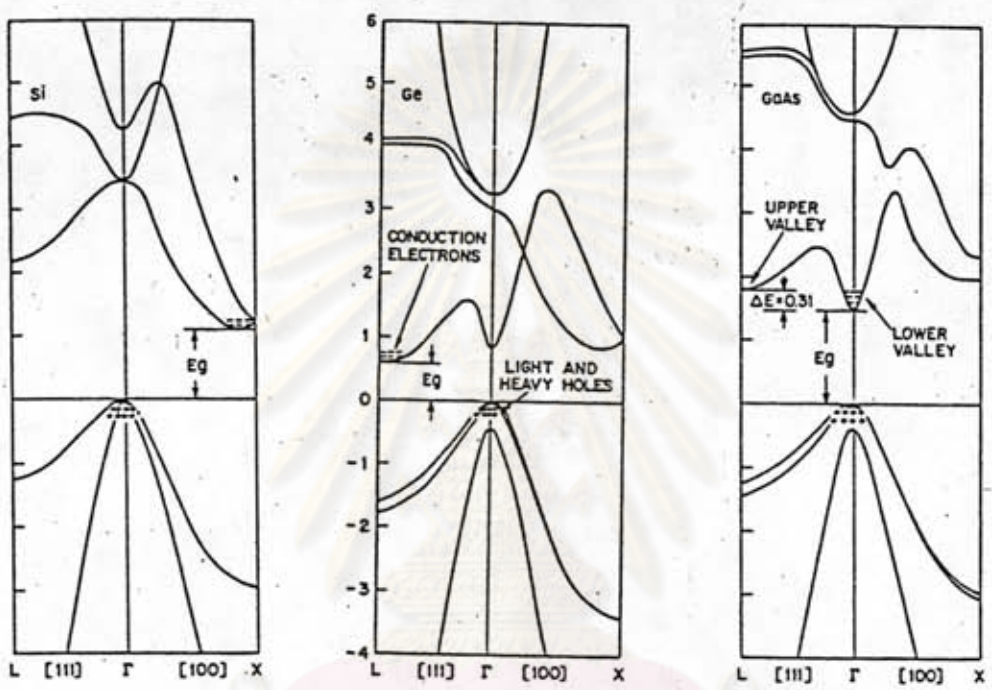
ต่อไปนี้เป็นตัวอย่างของโครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำบางตัว

2.6.1 โครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำซิลิกอน

สารกึ่งตัวนำซิลิกอน (Si) มีโครงสร้างแถบพลังงานเป็นแบบเฉียง คือจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์อยู่ไม่ตรงกับจุดต่ำสุดของแถบนำ โดยจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์อยู่ที่จุด Γ ส่วนจุดต่ำสุดของแถบนำอยู่ที่จุด X ของบริลลันโซน ดังรูป 2.9 ก Si มีการแยกของแถบวาเลนซ์ 0.044 eV เนื่องจากอันตรกริยาของสปินกับออร์บิท

2.6.2 โครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำเยอร์มาเนียม

เยอร์มาเนียม (Ge) มีโครงสร้างแถบพลังงานเป็นแบบเฉียง จุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์อยู่ที่จุด Γ ส่วนจุดต่ำสุดของแถบนำอยู่ที่จุด L ของบริลลันโซน ดังรูป 2.9 ข Ge มีการแยกของแถบวาเลนซ์ 0.29 eV เนื่องจากอันตรกริยาของสปินกับออร์บิท



รูปที่ 2.9 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานของ ก Si ข Ge ค GaAs ในรีดิวซ์โซน

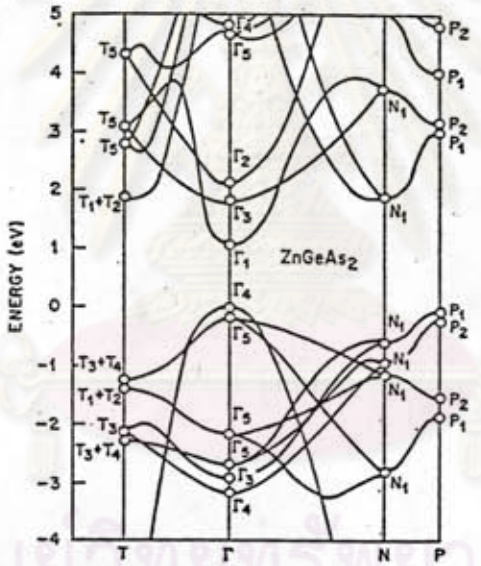
2.6.3 โครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำแกลเลียมอาร์ซีไนด์

แกลเลียมอาร์ซีไนด์ (GaAs) มีโครงสร้างแถบพลังงานเป็นแบบตรง ทั้งจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์และจุดต่ำสุดของแถบนำต่างก็อยู่ที่จุด Γ ของบริลลันโซน ดังรูปที่ 2.9 ค GaAs มีการแยกของแถบวาเลนซ์ 0.33 eV เนื่องจากอันตรกริยาของสปินกับออร์บิท

2.6.4 โครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำชาลโคไพไรท์

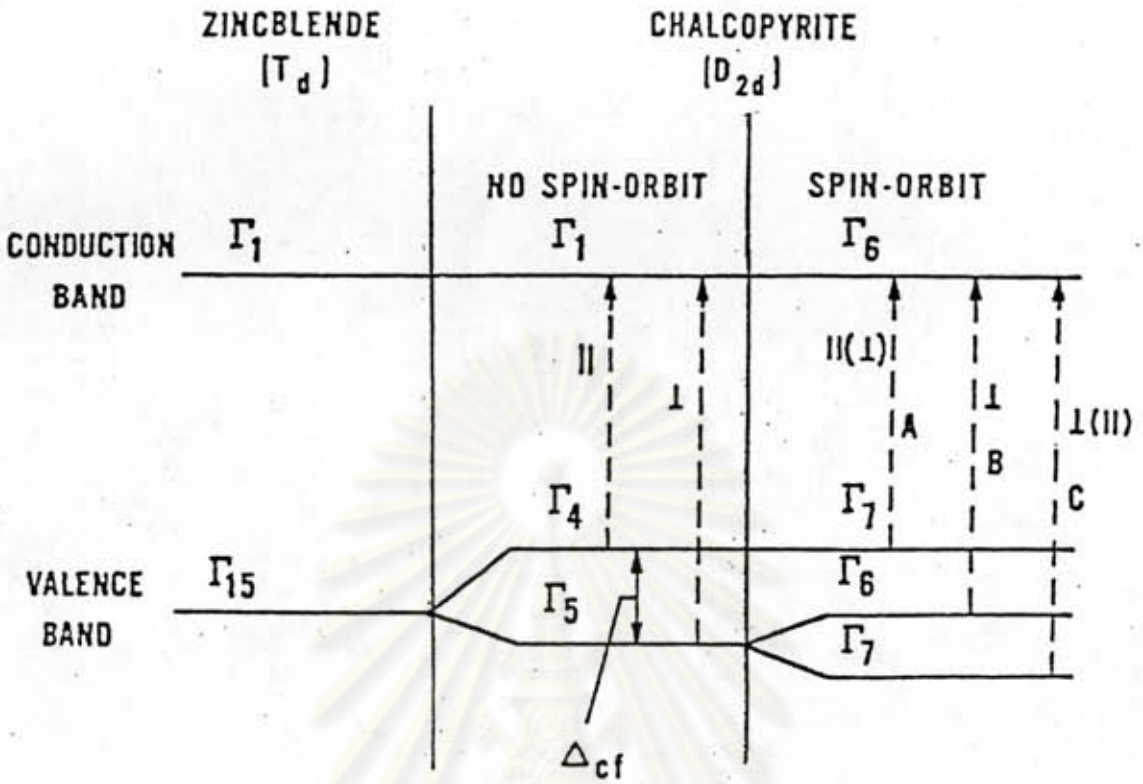
ชาลโคไพไรท์มีโครงสร้างแถบพลังงานเป็นแบบตรง ทั้งจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์และจุดต่ำสุดของแถบนำต่างก็อยู่ที่จุด Γ ของบริลลันโซน ดังรูป 2.10 เนื่องจากโครงสร้างแบบนี้มีอันตรกริยาทั้งจากสปินกับออร์บิท และจากสนามของผลึกซึ่งไม่เป็นลูกบาศก์ ทำให้แถบวาเลนซ์แยกออกเป็น 3 ระดับ ช่องว่างแถบพลังงานของแถบวาเลนซ์แต่ละระดับกับแถบนำเรียกว่า E_A, E_B และ E_C ตามลำดับ ดังรูปที่ 2.11

สำหรับ $AgGaTe_2$ นั้นมีผู้รายงานว่า [8] ค่าช่องว่างแถบพลังงานเมื่อวัดด้วยวิธีคาโธโดลูมิเนสเซนซ์ (Cathodoluminescence) E_A = 1.32 eV E_B = 1.43 eV และ E_C = 2.23 eV ตามลำดับ



รูปที่ 2.10 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานของชาลโคไพไรท์ $ZnGeAs_2$ โดยไม่คิดผลจากอันตรกริยาของสปินกับออร์บิท

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.11 แสดงการแยกของแถบวาเลนซ์ของชาลโคไพไรท์

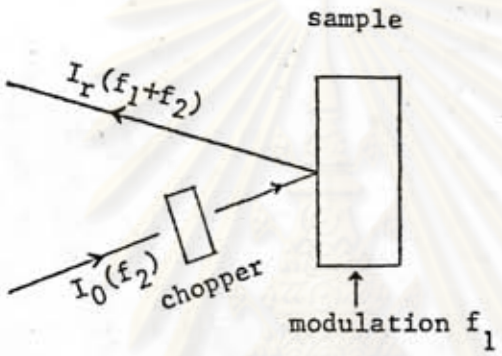
2.7 วิธีวัดค่าช่องว่างแถบพลังงาน

โดยทั่วไปแล้ววิธีที่นิยมใช้วัดค่าช่องว่างแถบพลังงานมี 2 วิธี คือวิธีวัดมอดดิวเลทรีเฟลกแตนซ์ (modulated reflectance) และวิธีวัดการดูดกลืนแสง (optical absorption) ต่อไปนี้ จะกล่าวอย่างง่าย ๆ ถึงหลักการและวิธีวัดของทั้งสองวิธีพร้อมตัวอย่างของผลการวัดของสารบางตัว

2.7.1 วิธีวัดมอดดิวเลทรีเฟลกแตนซ์

หลักการของวิธีนี้คือเมื่อฉายแสงลงบนสารกึ่งตัวนำแล้ววัดสัมประสิทธิ์ของการสะท้อนของแสง R จะพบว่า R ในช่วงที่แสงมีพลังงานเท่ากับช่องว่างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ จะมีการเปลี่ยนแปลงมากกว่า R ในช่วงอื่น ๆ แต่การเปลี่ยนแปลงที่ว่ามากนี้ยังคงสังเกตเห็นได้ยาก เพื่อจะให้เห็นได้ชัดเจนจึงนิยมวัดเป็นอนุพันธ์คือวัดเป็น $\frac{\Delta R}{R}$ แทน

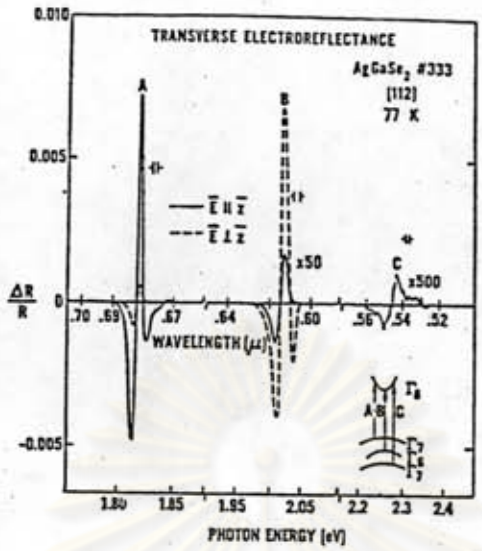
โดย ΔR คือสัมประสิทธิ์ของการสะท้อนของแสงในส่วนที่เกิดจากมอดดิวเลท (modulated) ซึ่งการมอดดิวเลทนี้ อาจเป็นการมอดดิวเลทสนามไฟฟ้าหรือ อาจเป็นการมอดดิวเลท ความยาวคลื่นของแสงที่ฉายลงไป หรืออาจมอดดิวเลทอื่น ๆ เพื่อความเข้าใจดูในรูป 2.12 ซึ่งแสดงหลักการอย่างง่ายของมอดดิวเลทรีเฟลกแตนซ์



รูปที่ 2.12 แสดงหลักการของวิธีวัดมอดดิวเลทรีเฟลกแตนซ์

ในรูป 2.12 สารตัวอย่างจะถูกมอดดิวเลทด้วยความถี่ f_1 และแสงที่มีความเข้ม I_o จะถูกฉายผ่านตัวตัดแสง (chopper) ลงบนสารตัวอย่าง ตัวตัดแสงนี้มีความถี่ f_2 วัดความเข้มของแสงที่สะท้อนออกมาทั้งที่เป็นฟังก์ชันของ f_1 คือ $I_r(f_1)$ และทั้งที่เป็นฟังก์ชันของ f_2 คือ $I_r(f_2)$ ค่า $\frac{I_r(f_1)}{I_r(f_2)}$ ก็คือค่าของ $\frac{\Delta R}{R}$ นั่นเอง

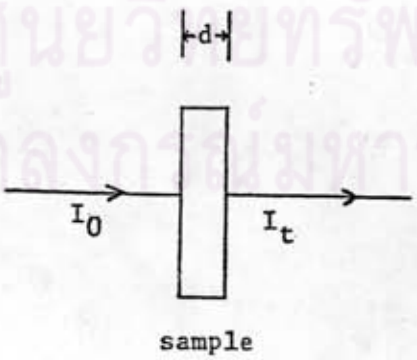
ดังนั้นเมื่อเปลี่ยนพลังงานแสงไปเรื่อยแล้วเขียนกราฟของ $\frac{\Delta R}{R}$ กับพลังงานของแสง ถ้ามีการเปลี่ยนแปลงของ $\frac{\Delta R}{R}$ ตรงไหน ตรงนั้นก็คือช่องว่างแถบพลังงาน ดังรูป 2.13 ซึ่งเป็นการมอดดิวเลทสนามไฟฟ้า วิธีมอดดิวเลทสนามไฟฟ้านี้ เรียกว่าอิเลกโตรรีเฟลกแตนซ์ (electroreflectance)



รูปที่ 2.13 แสดงผลการวัดอิเลกโตรรีเฟลกแตนซ์ของ $AgGaSe_2$ (7)

2.7.2 วิธีวัดการดูดกลืนแสง

วิธีง่าย ๆ ของการวัดการดูดกลืนแสงคือฉายแสงที่มีความเข้ม I_o ลงบนสารกึ่งตัวนำซึ่งหนา d แล้ววัดความเข้ม I_t ของแสงที่ทะลุผ่านสารกึ่งตัวนำไปได้ ดังรูป 2.14



รูปที่ 2.14 แสดงการวัดการดูดกลืนแสง

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ถ้าแสงตกตั้งฉากกับสารกึ่งตัวนำจะได้ว่า [9]

$$R = \frac{I_r}{I_o} = \frac{(\eta-1)^2 - \kappa^2}{(\eta+1)^2 + \kappa^2} \qquad 2.7.2.1$$

$$T = \frac{I_t}{I_o} = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)} \qquad 2.7.2.2$$

เมื่อ η คือค่าจริงของดัชนีหักเห

κ คือค่าจินตภาการของดัชนีหักเห

α คือสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสง

ซึ่งเมื่อประมาณว่า $I_t = I_o e^{-\alpha d}$ 2.7.2.3

เราก็จะได้ค่า $\alpha(h\nu)$ เพราะค่า I_t, I_o และ d รู้หมดแล้วจากการวัดในรูป 2.14 ซึ่งเมื่อรู้ $\alpha(h\nu)$ จะทำให้รู้ว่าสารนั้นมีโครงสร้างแถบพลังงานเป็นแบบตรงหรือแบบเฉียง โดยดูจากกราฟของ α กับ $h\nu$ ซึ่งถ้า [10]

ก. ถ้า α เกิดจากการย้ายสถานะแบบตรง (direct transition) ความสัมพันธ์ของ α กับพลังงานแสง $h\nu$ จะอยู่ในรูป

$$h\nu - E_g \propto (h\nu\alpha)^2 \qquad 2.7.2.4$$

ดังนั้นถ้า α เกิดจากการย้ายสถานะแบบตรง เมื่อเราเขียนกราฟของ $(h\nu\alpha)^2$ กับ $h\nu$ กราฟที่ได้จะเป็นกราฟเชิงเส้น และสามารถหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน E_g ได้ โดย $E_g = h\nu$ เมื่อ $(h\nu\alpha)^2 = 0$

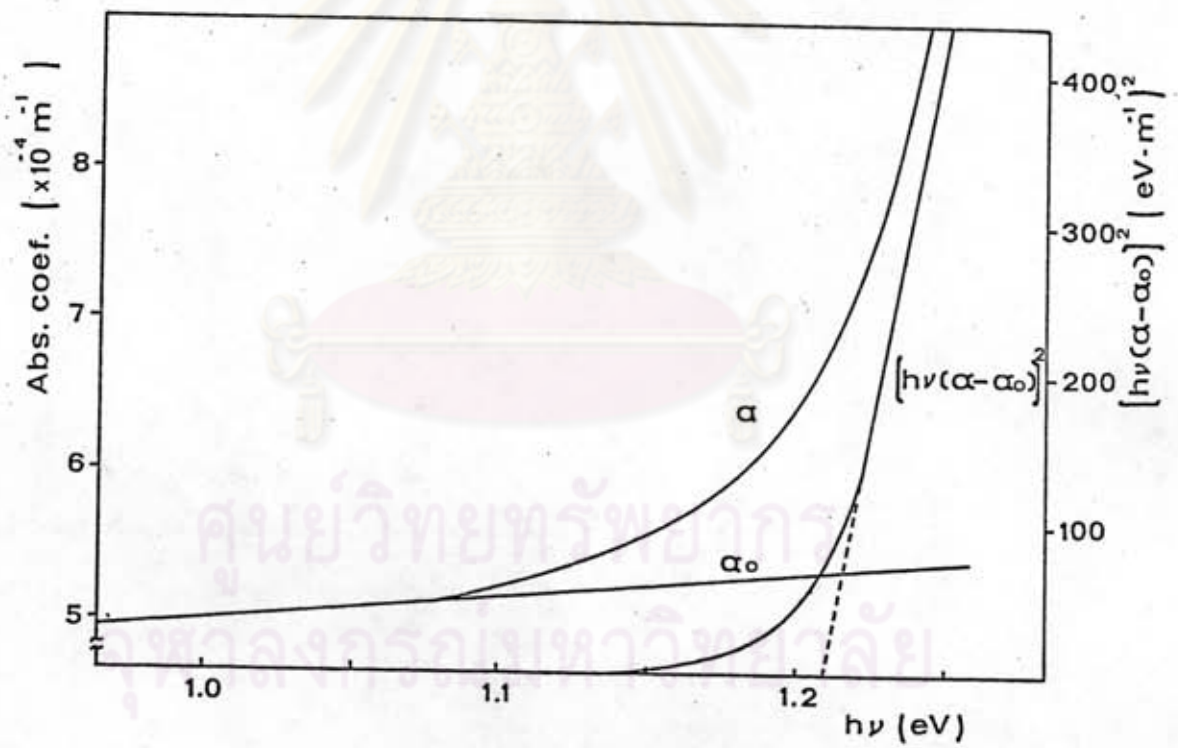
ข. ถ้า α เกิดจากการย้ายสถานะแบบเฉียง (indirect transition) ความสัมพันธ์ของ α กับ $h\nu$ จะอยู่ในรูป

$$h\nu - E_g \propto (h\nu\alpha)^{\frac{1}{2}} \qquad 2.7.2.5$$

ดังนั้นถ้า α เกิดจากการย้ายสถานะแบบเฉียง เมื่อเราเขียนกราฟของ $(h\nu\alpha)^{\frac{1}{2}}$ กับ $h\nu$ กราฟที่ได้จะเป็นกราฟเชิงเส้น และหา $E_g = h\nu$ ได้เมื่อ $(h\nu\alpha)^{\frac{1}{2}} = 0$

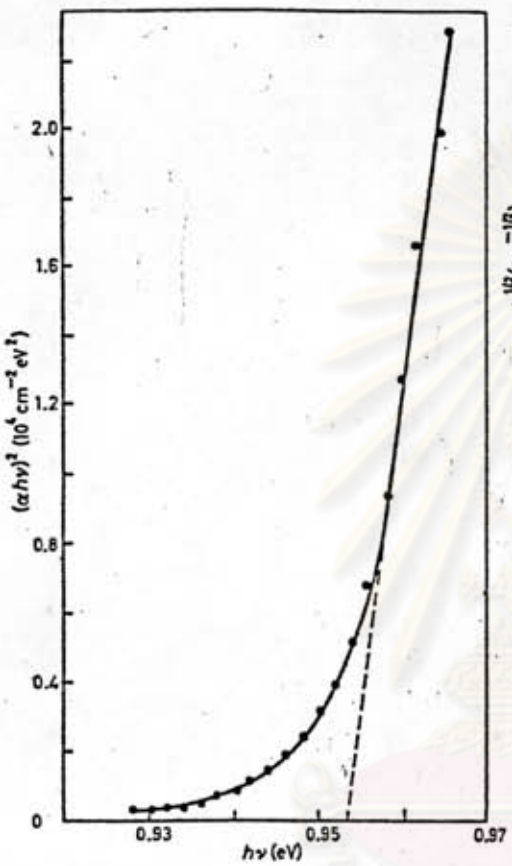
ในกรณีที่มีสัมประสิทธิ์การดูดกลืนพื้นหลัง α_o อยู่ด้วยจะต้องหัก α_o ออกจาก α ในสมการ 2.7.2.4 และ 2.7.2.5 เสียก่อน

รูปที่ 2.15 2.16 ก และ 2.16 ข เป็นตัวอย่างของผลการวัดการดูดกลืนแสง

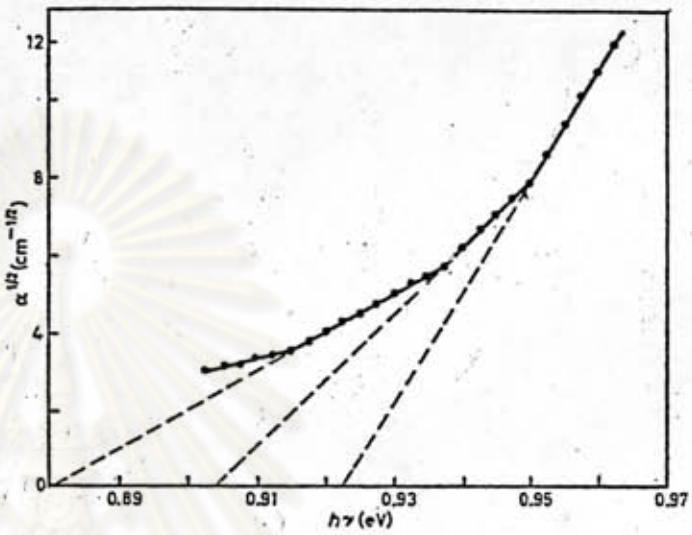


รูปที่ 2.15 แสดงผลการวัดการดูดกลืนแสงของ $AgGaTe_2$ [9] ซึ่งเมื่อคิดว่า $AgGaTe_2$ มีโครงสร้างแถบพลังงานเป็นแบบตรง จะได้ $E_g = 1.21$ eV

รูป 2.16 ก. และ ข. ข้างล่างนี้เขียนจากข้อมูลของการทดลองเดียวกัน [11]



รูปที่ 2.16 ก. แสดง $(h\nu\alpha)^2$ กับ $h\nu$ ของ $CuInSe_2$



รูปที่ 2.16 ข. แสดง $\alpha^{\frac{1}{2}}$ กับ $h\nu$ ของ $CuInSe_2$ จากรูปนี้จะเห็นว่ามีการย้ายสถานะแบบเฉียงใน $CuInSe_2$ เช่นกัน

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย