

รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

เรื่อง

การดูดกลืนแสงเชิงทฤษฎีของซิลิกอนรูพรุน
Theoretical optical absorption of porous silicon

โดย

รองศาสตราจารย์ ดร. วิชิต ศรีตระกูล และ อาจารย์ ดร. เจษฎา สุขพิทักษ์
วิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพฯ 10330

รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการวิจัยเรื่อง(ภาษาไทย)...การดูดกลืนแสงเชิงทฤษฎีของซิลิกอนรูพรุน.....

(ภาษาอังกฤษ)...Theoretical optical absorption of porous silicon.....

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยประจำปี...2548.....จำนวนเงิน...289,000.....บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย...1.....ปี เริ่มทำการวิจัยเมื่อ ...1 ตุลาคม 2547.....

รายงานการวิจัย ระหว่าง 1 ตุลาคม 2547 ถึง 30 กันยายน 2548

รายนามคณะผู้วิจัย พร้อมทั้งหน่วยงานที่สังกัดและหมายเลขโทรศัพท์

1.1 รองศาสตราจารย์ ดร. วิชิต ศรีตระกูล (60 %) รหัสนักวิจัยแห่งชาติ 37-10-0001

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพฯ 10330

E-mail : swichit@chula.ac.th

โทรศัพท์ : 02 2185125 แฟกซ์ : 02 2531150

1.2 อาจารย์ เจษฎา สุขพิทักษ์ (40 %)

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพฯ 10330

E-mail : jsukpitak@hotmail.com

โทรศัพท์ : 02 2185109 แฟกซ์ : 02 2531150

สถาบันวิจัยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการอุดหนุนจากทุนการวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดิน ในปีพ.ศ. 2548 และยังได้รับการสนับสนุนจากหน่วยงานต้นสังกัด คือ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในการใช้คอมพิวเตอร์ หนังสือต่างๆจากห้องสมุด สถานที่ในการทำวิจัย และอุปกรณ์อำนวยความสะดวกต่างๆ



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ เราประสงค์ที่จะสำรวจความสามารถการดูดกลืนแสงของซิลิกอนรูพรุนทางทฤษฎี วัสดุชนิดนี้มีศักยภาพสูงในการเรืองแสงในช่วงความยาวคลื่นที่มนุษย์สามารถมองเห็นได้ ความเข้าใจวัสดุนี้ทางทฤษฎียังไม่แจ่มชัดและยังต้องการการสำรวจต่อไปอีก เราได้จำลองให้วัสดุนี้เป็นระบบไรระเบียบที่ประกอบด้วยผลึกซิลิกอนที่มีช่องว่างจำนวนมากที่กระจายตัวแบบสุ่มอยู่ภายในช่องว่างหรือรูพรุนนี้อาจรวมตัวกันให้มีรูปลักษณะทางเรขาคณิตอย่างใดก็ได้ และแน่นอนที่มันจะทำให้มีพื้นที่ผิวภายในเพิ่มขึ้น สิ่งนี้เป็นลักษณะเฉพาะพิเศษของซิลิกอนรูพรุน วัสดุนี้จึงถูกจำลองให้เป็นระบบไรระเบียบชนิดหนึ่ง โดยการใช้การประมาณแบบอิเล็กตรอนเดี่ยว วัสดุนี้จึงเป็นเหมือนกับอิเล็กตรอนตัวเดียวที่จมอยู่ในศักย์ยังผลหนึ่งที่รวมอันตรกิริยากับอนุภาคอื่นๆในระบบ ศักย์กระเจิงอันเกิดจากช่องว่างหรือที่เรียกว่าตัวกระเจิงได้ถูกสมมุติให้มีลักษณะเป็นฟังก์ชันแบบเกาส์เซียน นอกจากนี้ เรายังได้สมมุติให้ศักย์ที่จุดกึ่งกลางระหว่างตัวกระเจิงสองตัวที่ใกล้กันมีค่าเท่ากับค่าอัมพลิจูดของตัวกระเจิงเดี่ยว เราได้ใช้วิธีการรวมเส้นทางของฟายน์แมนที่สายคณิตได้พัฒนามาใช้กับระบบไรระเบียบมาหาความหนาแน่นสถานะอิเล็กตรอนของวัสดุชนิดนี้ งานส่วนนี้เกี่ยวข้องกับเทคนิคทางคณิตศาสตร์ที่ยากมากและได้ทำแล้วเสร็จ เราจึงรายงานสมการแบบวิเคราะห์ของความหนาแน่นของสถานะอิเล็กตรอนของซิลิกอนรูพรุนที่จำลองขึ้นมา ทฤษฎีนี้สามารถอธิบายการกว้างขึ้นของช่องว่างพลังงานที่นำไปสู่การเลื่อนไปทางแสงสีน้ำเงินได้เป็นอย่างดี เราได้เสนอผลการคำนวณความหนาแน่นของสถานะของแถบพลังงานวาเลนซ์และแถบนำทางตัวเลขในรายงานนี้ เราได้ให้ทฤษฎีทั้งทางมหภาคและจุลภาคสำหรับการดูดกลืนแสงของวัสดุชนิดหนึ่งเพื่อให้ผู้อ่านได้รับความคิดพื้นฐานที่จะนำไปสู่การคำนวณหาสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงทางด้านทฤษฎี เราได้ใช้ทฤษฎีทางจุลภาคที่พัฒนาโดยสะเดินมาหาสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงของซิลิกอนรูพรุนตามแบบจำลอง เราได้ปรับเอาเมทริกซ์ของ

การเปลี่ยนสถานะจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบนำที่เราพัฒนาขึ้นสำหรับสารกึ่งตัวนำที่ถูกโคปอย่างหนักมาใช้กับระบบของเรา เราคำนวณสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงภายใต้ข้อสมมุติที่ว่าพลังงานเฟอร์มีของระบบไม่เปลี่ยนแปลงและยังคงอยู่ที่กึ่งกลางช่องว่างพลังงานแม้ว่าจะมีการเปลี่ยนค่าความพรุนของระบบพารามิเตอร์ที่เราสมมุติขึ้นสองปริมาณ ได้แก่ ความแรงของการกระเจิง และ ค่าความยาวคอร์เลชัน ถูกทดสอบว่ามีผลต่อสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงอย่างไร เรายังรายงานผลที่ได้ในรายงานนี้ด้วยแล้ว ตอนสุดท้าย เราจะรายงานค่าสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงที่คำนวณได้เทียบกับผลการคำนวณของโควาล์ฟกับคณะและผลการทดลองที่เป็นของก้อนซิลิกอน ซิลิกอนรูพรุน และของซิลิกอนที่มีรูพรุนเล็กน้อย เราสรุปงานวิจัยนี้และอภิปรายงานที่อาจทำต่อไปอีกได้ไว้ในบทสุดท้าย



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Abstract

In this research project, we intend to investigate theoretically the optical absorption ability of porous silicon which has a very high potential to produce luminescence in human visible wavelength region. Theoretical understanding of this material is still not clear and needs to be investigated further. We model the material as a disordered system consisting of crystalline silicon with a large number of randomly distributed vacancies inside. Vacancies or pores may form any geometrical shapes and certainly create large surface area which is a special character of porous silicon. By using the one-electron approximation, the material is like a single electron embedded in an effective potential that includes all interactions with other particles in the system. The scattering potential energy due to vacancies or the so-called scatterers is assumed to be a Gaussian function. Besides, the scattering potential at the middle point between two scatterers is assumed equal to that of a single scatterer. Feynman's path integral formalism for disordered systems developed by Sa-yakanit is applied to our modeled porous silicon to determine its electronic density of states. This part of work involves very complicated mathematical techniques and has been accomplished. An analytic expression for the density of states of our modeled porous silicon has been achieved and reported here. The theory explains well the band gap widening of porous silicon which leads to the blue shift of the luminescence spectrum. Numerical calculations of the density of states of the valence and conduction bands are reported. We present in this report both macroscopic and microscopic theories of light absorption by a material for readers to obtain basic ideas how to achieve the optical absorption coefficient from theoretical point of view. We employ the microscopic theory developed earlier by Stern to find the

optical absorption coefficient of our modeled porous silicon. The matrix element of transition between valence and conduction bands is adopted from our previous work developed for heavily doped semiconductors. The optical absorption coefficients of the system with various porosities are determined while the Fermi energy is assumed unchanged and fixed at the middle of the band gap. The two assumed parameters, the scatterer strength and the correlation length, are varied so that their effects on the absorption coefficients are able to be observed. Our calculated optical absorption coefficient for a certain porosity is compared with that of Kovalev's theoretical calculation, and also with experiments for bulk, amorphous, and micro-porous silicon. Conclusions of this research and discussion for future work are provided in the last section of the report.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	i
บทคัดย่อ	ii
Abstract	iv
สารบัญภาพ	viii
คำอธิบายสัญลักษณ์	xi
1. บทนำ	1
2. ซิลิกอน	4
2.1 ซิลิกอน : ผลึกสมบูรณ์	4
2.2 ซิลิกอนอสัณฐาน : ผลึกไม่สมบูรณ์	6
2.3 ซิลิกอนรูพรุน : ผลึกไม่สมบูรณ์ที่อยู่ระหว่างซิลิกอนสองชนิดนั้น	8
3. ซิลิกอนรูพรุน	10
3.1 ลักษณะปรากฏของซิลิกอนรูพรุน	10
3.2 คุณสมบัติทางโครงสร้าง	14
3.3 คุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์	17
3.4 คุณสมบัติทางแสง	18
3.5 ความสำคัญของซิลิกอนรูพรุน	20
4. การกำหนดสัมประสิทธิ์ของดุดกลืนแสง	21
4.1 ทฤษฎีทางมหภาค	21
4.2 ทฤษฎีทางจุลภาค	23
5. การดุดกลืนแสงของซิลิกอนรูพรุน	28
5.1 ทฤษฎีที่ใช้หลักการเบื้องต้น (first principle)	33

5.2 ทฤษฎีที่ใช้หลักการประกอบกับผลการทดลอง (semi-empirical)	33
6. ทฤษฎีของเราในการหาความหนาแน่นของสภาวะ	35
6.1 แบบจำลอง : ระบบไรระเบียบ	35
6.2 วิธีการ : การรวมเส้นทางแบบพายน์แมน	37
6.3 รายละเอียดการหาความหนาแน่นของสภาวะ	41
6.4 การประมาณและความสมบูรณ์ของทฤษฎี	42
6.5 สมการแวนเดอร์วาลส์	52
6.6 ผลของรูพรุนต่อแถบพลังงาน	53
7. เมทริกซ์ของการเปลี่ยนสภาวะ (transition matrix element)	55
7.1 เมทริกซ์ของ Kane	55
7.2 เมทริกซ์ของ Eagles	56
7.3 เมทริกซ์ของ Casey and Stern	57
7.4 เมทริกซ์ของเรา	58
8. ผลการหาค่าสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสง	59
8.1 ความหนาแน่นของสภาวะของซิลิกอนรูพรุน	60
8.2 เมทริกซ์ของการเปลี่ยนสภาวะที่นำมาใช้	67
8.3 อิทธิพลของ scatterer strength v_0 และ correlation length L	70
8.4 ผลของการเปลี่ยนค่าความพรุนต่อสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสง	73
9. สรุปและวิจารณ์ผล	77
10. บรรณานุกรม	80
ภาคผนวก ก คุณสมบัติทางฟิสิกส์บางประการของซิลิกอน	82
ภาคผนวก ข ค่าดัชนีหักเห n และ extinction coefficient k ของซิลิกอน	92
ภาคผนวก ค พลังงานศักย์ของตัวกระเจิง	93

สารบัญภาพ

	หน้า
รูปที่ 1 ลักษณะของซิลิกอนบริสุทธิ์	4
รูปที่ 2 ภาพถ่ายแสดงลักษณะผิวของซิลิกอนรูพรุนที่เกิดจากการกัดทางไฟฟ้า	11
รูปที่ 3 ภาพถ่ายแสดงการเรืองแสงของซิลิกอนรูพรุนที่มีลักษณะออกไปทางแสงสีแดง	12
รูปที่ 4 ภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบกวาดทะเลดูแสดงลักษณะผิวของซิลิกอนรูพรุน	15
รูปที่ 5 แสดงความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่ส่องผ่านซิลิกอนรูพรุนชนิด p+ หนา 20 μm ที่มีขดแบเรก (004) (ในรูปคือ P) กับของซิลิกอนที่เป็น substrate (ในรูปคือ S) และ D คือ การกระเจิงอันเนื่องมาจากผลึกจิวที่อยู่ในซิลิกอนรูพรุน	15
รูปที่ 6 แสดงผลการทดลอง (วงกลมเปิด) ความเข้มของการกระจายรอบๆ แกน (004) ของการเลี้ยวเบนแบเรกที่เกิดจากซิลิกอนรูพรุนชนิด p+ ซึ่งเป็นผลรวมจากซิลิกอนรูพรุน (por-Si) และผลึกซิลิกอนที่เป็น substrate (c-Si) เส้นทึบแสดงถึงผลรวมของทั้งสองส่วน	16
รูปที่ 7 การเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ผลึก $\Delta a/a$ ตามค่าความพรุน (porosity) ในตัวอย่างซิลิกอนรูพรุนสามชุด แต่ละชุดใช้สัณฐานลักษณะต่างกัน	16
รูปที่ 8 การเปลี่ยนแปลงของพื้นที่ผิวเฉพาะ ตามค่าความพรุน (porosity) ในตัวอย่างซิลิกอนรูพรุนสองชุด แต่ละชุดใช้สัณฐานลักษณะต่างกัน	17
รูปที่ 9 รูปบนแสดงค่าการส่องผ่านของซิลิกอนรูพรุนที่มีค่าความพรุนต่างๆ เทียบกับค่าที่วัดจากผลึกซิลิกอน (c-Si กับ bulk Si) หนา 20 μm ส่วนรูปล่างเป็นสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงของผลึกซิลิกอนนาโนกลุ่มหนึ่งในสารตัวอย่างที่มีขนาดจาก 4.3 ถึง 2.4 nm	18
รูปที่ 10 รูปทางด้านซ้ายมือทั้งแถว แสดงโครงสร้างจำลองในอุดมคติ เทียบกับโครงสร้างที่พบในธรรมชาติทางด้านขวามือ โดยที่ รูป a) เป็นผลึกจิวขนาดนาโนเมตรที่อาจมีช่องว่าง (vacancy) อยู่ด้วย รูป b) เป็นผลึกจิวที่ประกอบไปด้วยรูปทรงแบบแท่ง (column) และแบบทรงกลมรวมกัน รูป	30

c) เป็นผลึกจิวที่ประกอบไปด้วยรูปทรงแบบแท่งอย่างเดี่ยว และ รูป d) เป็นภาพตัดขวางของผลึกจิวที่ประกอบไปด้วยรูปทรงแบบแท่งอย่างเดี่ยว	
เทียบกับที่พบในธรรมชาติอย่างไม่ค่อยมีระเบียบในรูปขวามือ	
รูปที่ 11 แสดงช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรง แต่เมื่อมีความไร้ระเบียบเกิดขึ้นจึงเกิดการพับแถบพลังงานแล้วเลื่อนขึ้น ปรากฏเป็นการกว้างขึ้นของช่องว่างพลังงาน	31
รูปที่ 12 แสดงบ่อศักย์แบบ harmonic ที่มีค่า ω น้อย หลุมกว้าง จะมีระดับพลังงานต่ำสุดต่ำ เมื่อเทียบกับบ่อศักย์แบบ harmonic ที่มีค่า ω มาก หลุมแคบ จะมีระดับพลังงานต่ำสุดสูงกว่า	43
รูปที่ 13 แสดงความหนาแน่นของสถานะของแถบวาเลนซ์กับของแถบนำซึ่งต่างกันที่ค่าของมวลยังผล ในรูปได้แสดงถึงค่าของ band gap ของซิลิกอนรูปพรุนด้วย	60
รูปที่ 14 แสดงความหนาแน่นของสถานะของสารกึ่งตัวนำที่โคปอย่างหนักของ Sa-yakanit และ Glyde	61
รูปที่ 15 แสดงความหนาแน่นของสถานะที่ได้เทียบกับ parabolic band	62
รูปที่ 16 แสดงการเลื่อนของยอดการเกิด photoluminescence ไปทางด้านความยาวคลื่นต่ำลง เมื่อ ผลึกซิลิกอนถูกกักคานขึ้น แล้วกลายเป็นซิลิกอนรูปพรุนที่มีค่าความพรุนมากขึ้น	63
รูปที่ 17 แสดงภาพจากจินตนาการที่เกิดการเลื่อนขึ้นของค่าพลังงานศักย์เฉลี่ยของผลึก ก่อนที่จะมีช่องว่าง (empty site) และหลังจากที่มีช่องว่าง	64
รูปที่ 18 ภาพที่แสดงให้เห็นอย่างง่ายว่าระยะห่างเฉลี่ยของอะตอมซิลิกอนน้อยลงเมื่ออยู่ในสภาพ อัดแน่นในรูปขวามือ เมื่อเทียบกับผลึกซิลิกอนที่เป็นระเบียบในรูปซ้ายมือ	66
รูปที่ 19 แสดงการเลื่อนของยอดการเกิด photoluminescence ไปทางด้านความยาวคลื่นต่ำลง เมื่อ ผลึกซิลิกอนถูกกักคานขึ้น แล้วกลายเป็นซิลิกอนรูปพรุนที่มีค่าความพรุนมากขึ้น	66

รูปที่ 20 แสดงการเกิด optical transition ที่เป็นไปได้สี่แบบ จาก localized states และ delocalized states ในแถบพลังงานหนึ่งไปยัง localized states และ delocalized states ในอีกแถบพลังงานหนึ่ง	68
รูปที่ 21 แสดงการเกิด optical transition ในผลึกที่มี direct band gap	68
รูปที่ 22 แสดงผลการทดลองสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงสำหรับ L ที่มีค่า 0.5a ถึง 0.9a	71
รูปที่ 23 แสดงผลการทดลองสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงสำหรับ L ที่มีค่า 1a ถึง 5a	71
รูปที่ 24 แสดงผลการทดลองสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงสำหรับ ν_0 ที่มีค่า 0.02 eV ถึง 0.1 eV	72
รูปที่ 25 แสดงผลการทดลองสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงสำหรับ ν_0 ที่มีค่า 0.1 eV ถึง 1 eV	73
รูปที่ 26 แสดงผลการทดลองสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงสำหรับ p ที่มีค่า 0.1 ถึง 0.9	74
รูปที่ 27 แสดงความหนาแน่นของสถานะของซิลิกอนรูพรุนที่มีความพรุน 0.1	75
รูปที่ 28 แสดงผลการทดลองสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงเทียบกับอุณหภูมิของ Kovalev และคณะ	75
รูปที่ 29 แสดงผลการทดลองสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงของ microporous silicon	76
รูปที่ 30 แสดงผลการคำนวณของเราไปเทียบกับผลการทดลองดังกล่าว สำหรับ $p = 0.72$	76
รูปที่ 31 แสดงสเปกตรัมของแสงเป็นความยาวคลื่นและพลังงานเป็น eV	77

คำอธิบายสัญลักษณ์

p	ความพรุน หรือ porosity
d	ความยาวกักเก็บ (confining length)
ΔE_u	พลังงานกักเก็บ (confining energy)
E_g	ช่องว่างพลังงาน
m	มวลยังผลของอิเล็กตรอน
$v(\bar{x} - \bar{x}_i)$	พลังงานศักย์ของ ณ ตำแหน่ง \bar{x} อันเกิดจากตัวกระเจิงที่ตำแหน่ง \bar{x}_i
L	correlation length หรือ Lagrangian
v_0	ความแรง หรือ อัมพลิจูดของพลังงานศักย์ $v(\bar{x} - \bar{x}_i)$
$\Phi[\bar{x}(\tau)]$	อัมพลิจูดของการพบ (อนุภาค หรือ คลื่น) ณ ตำแหน่ง \bar{x} และ เวลา τ
$S[\bar{x}(\tau)]$	action
h, \hbar	ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck)
$K(\bar{x}_2, \bar{x}_1; t, 0)$	propagator
Ω	ปริมาตรทั้งหมด
n_2	ความหนาแน่นของบ่อศักย์ N_2 บ่อต่อปริมาตรทั้งหมด
$W(\bar{x}(\tau) - \bar{x}(\sigma))$	autocorrelation function
$W(\bar{k})$	Fourier transform ของ $W(\bar{x}(\tau) - \bar{x}(\sigma))$
$\rho(E)$	ความหนาแน่นของสภาวะ
S_0	trial action
S_0^f	trial action ซึ่งรวมพิจารณาแรงส่ง
ξ_L	การกระเพื่อมของพลังงานรอบๆค่าเฉลี่ยยกกำลังสอง
ε	ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก
σ	สภาพนำไฟฟ้า
E_f	Fermi energy
\bar{K}	propagation wave vector

ω	ความถี่เชิงมุมของแสง
n	ดัชนีหักเหของตัวกลางส่วนที่เป็นปริมาณจริง
k	ดัชนีหักเหของตัวกลางส่วนที่เป็นปริมาณจินตภาพ (extinction coefficient)
α	สัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสง
$\vec{A}(\vec{r}, t)$	vector potential
M_{cv}	เมทริกซ์ของการเปลี่ยนสถานะ
$\rho_j(E, \hbar\omega)$	ความหนาแน่นของสภาวะร่วม (joint density of states)
$f(E)$	Fermi function
E_0'	พลังงานศักย์รวมของตัวกระเจิงทั้งหลาย
ξ_L'	Dimensionless energy fluctuation $\xi_L' = \xi_L / E_L^2$
E_{vm} และ E_{cm}	mobility edges ในแถบวาเลนซ์ และในแถบนำ
p	ปริมาณที่ Kane เป็นผู้กำหนดขึ้น
M_0^2	ปริมาณเมทริกซ์ของ Kane
Δ	Split-off energy
$ M_{env} ^2$	ปริมาณเมทริกซ์ส่วนที่ขึ้นกับ envelope function
γ_c และ γ_v	Localization variational parameters
k_c และ k_v	Delocalization variational parameters
a	Lattice constant ของซิลิกอน
a'	Lattice constant ของซิลิกอนรูพรุน
D_0 และ D	ความหนาแน่นของซิลิกอนและของซิลิกอนรูพรุน
N_0 และ N	จำนวนอะตอมต่อหน่วยปริมาตรของซิลิกอนและของซิลิกอนรูพรุน

1. บทนำ

นักฟิสิกส์ด้านวัสดุควบแน่น (condensed matter physicists) พยายามเข้าใจพฤติกรรมด้านมหภาค (macroscopic) ของวัสดุเป็นก้อนที่ภายในมีความเป็นระเบียบของโครงสร้างที่เราเรียกว่า ผลึก (crystals) ในอีกด้านหนึ่งนักฟิสิกส์จะมองลงไปถึงพฤติกรรมของอะตอม หรือ โมเลกุลเล็กๆ ที่ประกอบขึ้นมาเป็นผลึกซึ่งเป็นขอบเขตที่ถือว่าเป็นจุลภาค (microscopic) ในหลายปีที่ผ่านมา ปรากฏว่ามีวัสดุที่มีขนาดอยู่ระหว่างการเป็นจุลภาค (10^1 อะตอม) กับการเป็นมหภาค (10^{23} อะตอม) ที่เราจะเรียกต่อไปว่าเป็น มัชฌิมภาค (mesoscopic) และมีงานทางฟิสิกส์มากมายที่เป็นเรื่องเกี่ยวกับระบบที่ไม่ได้เป็นผลึกสมบูรณ์แบบ แต่ประกอบไปด้วยความไร้ระเบียบ (disordered systems) เล็กน้อย (ได้แก่สารกึ่งตัวนำที่ถูกรเจือ หรือ ถูกโคป) จนกระทั่งเป็นระบบที่ไร้ระเบียบโดยสิ้นเชิง (ได้แก่สารกึ่งตัวนำชนิดโคปอย่างหนัก (heavily doped semiconductors) กับ สารพวกอสัณฐาน หรือ amorphous material) งานวิจัยนี้จะเป็นการศึกษาของระบบของซิลิกอนรูพรุนซึ่งเป็นระบบที่ไร้ระเบียบปานกลาง และมีจำนวนอะตอมที่เกี่ยวข้องไม่มากนัก ระบบชนิดนี้จึงเป็นชนิดมัชฌิมภาคและไร้ระเบียบในเวลาเดียวกัน แต่เนื่องจากการพิจารณามัชฌิมภาคเป็นเรื่องยากจึงจำเป็นต้องสมมุติว่าระบบนี้เป็นระบบมหภาคที่ประกอบไปด้วยความไร้ระเบียบเพียงอย่างเดียว

ซิลิกอนเป็นวัสดุที่ไม่มีประสิทธิภาพในการเปล่งแสงเอาเสียเลย ไม่ว่าจะทำการกระตุ้นโดยใช้แสงหรือใช้ไฟฟ้าแล้วก็ตาม วัสดุนี้มีค่าช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรง (indirect band gap) 1.12 eV ที่อุณหภูมิห้อง การรวมตัวกันของอิเล็กตรอนในแถบนำกับโฮลในแถบวาเลนซ์แล้วเกิดการเปล่งแสงออกมา ที่มักจะเรียกกันว่า radiative recombination จะเป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับอนุภาคที่สามคือ โฟนอน (phonon) หรือ การสั่นของผลึกเพื่ออนุรักษ์โมเมนตัมเมื่อมีการรวมตัวกัน เหตุนี้เองการรวมตัวกันที่เกิดขึ้นในสารที่มีช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรงจึงไม่มีการเปล่งแสงออกมา พลังงานที่เกิดขึ้นถูกเปลี่ยนไปเป็นความร้อนในผลึกซิลิกอน ประสิทธิภาพของการเปล่งแสงจึงถือว่าน้อยมากเกือบเป็นศูนย์ คุณสมบัติของซิลิกอนเปลี่ยนไปเมื่ออยู่ในรูปแบบที่มีมิติต่ำลง (low dimensional structure) เช่น ซิลิกอนมีขนาดบางลงมากๆ นักวิทยาศาสตร์พบว่า ช่องว่างพลังงานจะกว้างขึ้น (band gap widening) สิ่งนี้เป็นผลจากการที่อนุภาคอิเล็กตรอนและ โฮลต้องการค่าพลังงานควอนตัมต่ำสุดค่าหนึ่งที่มีค่าสูงขึ้นกว่าเดิม ตามหลักความไม่แน่นอนของไฮเซนเบิร์ก การ

คำนวณโดยจำลองแบบอนุภาคในกล่องศักย์โดยอาศัยกลศาสตร์ควอนตัมทำให้สามารถทำนายได้ว่า การที่ช่องว่างพลังงานเพิ่มขึ้นเกิดขึ้นเมื่อมิติเล็กลงไปอยู่ในช่วง 1 – 5 nm เรา จะเห็นได้ว่าโครงสร้างที่เล็กมากๆ ในซิลิกอนขนาดนาโนเมตรจะเปลี่ยนค่าช่องว่างพลังงาน นอกจากนี้ นักวิทยาศาสตร์ ยังคาดการณ์ว่า ซิลิกอนในสองมิติจะมีช่องว่างแถบพลังงาน เป็น direct band gap อีกด้วย ด้วยเหตุผลนี้จึงเป็นที่คาดว่าซิลิกอนรูพรุนซึ่งมีมิติเป็นสองกว่าๆ ตามการคิดแบบ fractal dimension จึงน่าจะมีช่องว่างแถบพลังงาน เป็นลูกผสมระหว่าง direct band gap กับ indirect band gap สิ่งที่คาดการณ์นี้จะปรากฏออกมาให้เห็นในการ คอบสนองทางแสงของมัน

กิจกรรมด้านแสงของซิลิกอนในรูปผลึกยังคงมีลักษณะที่จำกัดอยู่กับการเรืองแสง จากวัสดุที่เป็นก้อนโต (bulk material) การประดิษฐ์ซิลิกอนให้เป็นอุปกรณ์ด้าน อิเล็กทรอนิกส์เชิงแสงหรือออฟโตอิเล็กทรอนิกส์จึงเป็นไปได้ยากยิ่ง ทั้งนี้เนื่องจากซิลิกอน มีแถบช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรง ถึงแม้ว่าซิลิกอนจะเป็นวัสดุสำคัญอันดับหนึ่งใน อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ในโลกปัจจุบันก็ตาม ในปี ค.ศ. 1990 นักฟิสิกส์พบว่าซิลิกอนที่มี รูพรุนจำนวนมากสามารถเปล่งแสงอย่างมีประสิทธิภาพในช่วงคลื่นที่มนุษย์มองเห็น ได้ จากการที่สังเกตพบการเรืองแสงนั้นทำให้สถานการณ์ดังกล่าวกระตือรือร้น และทำให้ ซิลิกอนเป็นความหวังขึ้นมาใหม่

การค้นพบการเรืองแสงของซิลิกอนรูพรุนประกอบกับการปลูกผลึกแบบ โครงสร้างที่มีขนาดเล็กถึงนาโนเมตรทำให้เกิดวิชาออฟโตอิเล็กทรอนิกส์สาขาใหม่ที่มี รากฐานมาจากธาตุซิลิกอนและเทคโนโลยีใหม่ด้านเซลล์สุริยะ นอกจากนี้ยังเป็นคู่แข่งชั้น ที่มีศักยภาพสูงในการทำเป็นตัวตรวจหาแสงและตัวรับรู้ก๊าซอีกด้วย

ในงานวิจัยนี้เราเน้นงานทางด้านทฤษฎี โดยเฉพาะอย่างยิ่งทฤษฎีที่อธิบายการ ดูดกลืนแสงของซิลิกอนรูพรุน ซึ่งสัมพันธ์กับการเปล่งแสงโดยตรง เราจะเสนอสาระสำคัญของ ผลงานวิจัยด้านการทดลองในช่วงเวลาที่ผ่านมาราวสิบห้าปีเท่าที่สามารถสืบค้นได้ ทั้งใน เชิงโครงสร้างและคุณลักษณะทางกายภาพต่างๆ หลังจากนั้นก็จะอภิปรายถึงรูปแบบจำลอง ต่างๆที่ใช้ทางทฤษฎีที่จะนำไปสู่คุณสมบัติของซิลิกอนรูพรุน และสุดท้ายเราจะเสนอ แบบจำลองของเรา แล้วเสนอวิธีการคำนวณหาองค์ประกอบต่างๆสำหรับการหาสัมประสิทธิ์ ของการดูดกลืนแสง ได้แก่ ความหนาแน่นของสถานะของอิเล็กตรอน (density of electronic states หรือ DOS) เมทริกซ์การเปลี่ยนสถานะทางแสง (optical transition matrix element

(OTME หรือเขียนสั้นๆว่า ME) และหาสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงในที่สุด ในโครงการนี้ เราได้เริ่มสร้างแบบจำลองสำหรับซิลิกอนรูพรุน แล้วหาทฤษฎีที่เหมาะสมมาหาความหนาแน่นของสถานะของซิลิกอนรูพรุนในแบบวิเคราะห์ เพื่อที่จะได้นำไปใช้ในการหาการดูดกลืนแสงต่อไป เราได้สำรวจหาทฤษฎีการดูดกลืนแสงทั้งทาง มหภาคและทางจุลภาคเพื่อปรับมาใช้กับระบบของเรา นอกจากนี้เรายังแสวงหาเมทริกซ์ของการเปลี่ยนสถานะทางแสงต่างๆที่เหมาะสมมาใช้กับระบบของเรา หลังจากนั้นก็ได้ทำการหาผลการคำนวณสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสง พร้อมกับอภิปรายผลที่ได้ รวมทั้งประโยชน์ที่ได้ พร้อมทั้งข้อดีและข้อด้อยของแบบจำลอง เพื่อที่จะได้เป็นแนวทางในการนำไปปรับปรุงทฤษฎีในอนาคตต่อไป

เราจะนำเสนอสิ่งต่างๆในหัวข้อถัดไป ตามนี้ คือ ซิลิกอนและคุณสมบัติโดยทั่วไป ในบทที่ 2 ซิลิกอนรูพรุนในบทที่ 3 การดูดกลืนแสงรวมทั้งทฤษฎีต่างๆ ในบทที่ 4 และ 5 แบบจำลองและทฤษฎีของเราในการหาความหนาแน่นของสถานะ รวมทั้งรายละเอียดการประมาณต่างๆ ในบทที่ 6 เมทริกซ์ของการเปลี่ยนสถานะต่างๆ ในบทที่ 7 และ ผลการหาสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสง ในบทที่ 8 หลังจากนั้นในบทที่ 9 จะเป็นการสรุปและอภิปราย บรรณานุกรม ในบทสุดท้าย ภาคผนวก ก ที่ แนบข้างท้าย เป็นข้อมูลทางกายภาพของซิลิกอนบริสุทธิ์ ที่จำเป็นต้องคำนึงถึงเมื่อศึกษาซิลิกอนรูพรุน ภาคผนวก ข เป็นค่าดัชนีหักเห และ extinction coefficient ของซิลิกอนรูปแบบต่าง ๆ เพื่อให้ผู้อ่านได้ดูเปรียบเทียบและเข้าใจเมื่อได้อ่านทฤษฎีการดูดกลืนแสงทางมหภาคในบทที่ 4 นี้ สุดท้ายคือภาคผนวก ก ที่กล่าวถึงพลังงานศักย์ของตัวกระเจิงตามทฤษฎีนี้

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2. ซิลิกอน

2.1 ซิลิกอน : ผลึกสมบูรณ์

ซิลิกอนคือธาตุทางเคมีที่มีสัญลักษณ์ Si มาจากภาษาละตินว่า silicium มีตัวเลขอะตอม 14 มีอิเล็กตรอนวงนอกสุดสี่ตัว เป็นธาตุที่เป็นสารกึ่งตัวนำ ซิลิกอนมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาด้อยกว่าคาร์บอนซึ่งอยู่ในกลุ่มเดียวกัน ซิลิกอนเป็นธาตุที่มีมากที่สุดเป็นอันดับที่สองในเปลือกโลกส่วนที่เป็นของแข็ง โดยมีมากถึง 25.7% โดยน้ำหนัก มันปรากฏในดินเหนียว แร่หินฟีนมา (feldspar) หินแกรนิต หินเขียวหนุมาน หรือ หินควอร์ตซ์ และ ทรายทั่วไป โดยหลักๆอยู่ในรูปของซิลิกอนไดออกไซด์ ซึ่งรู้จักกันในรูปของซิลิกา (silica SiO_2) และ สารประกอบพวกซิลิเกต (silicates SiO_4^{4-}) ซึ่งเป็นองค์ประกอบของซิลิกอน, ออกซิเจนและโลหะ ซิลิกอนเป็นส่วนประกอบหลักของแก้ว ซีเมนต์ (cement) เซรามิกส์ สิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำส่วนใหญ่ และซิลิโคน ซิลิกอนถูกใช้อย่างกว้างขวาง ในอุตสาหกรรมสารกึ่งตัวนำ ทั้งนี้ เพราะซิลิกอนกับซิลิกอนไดออกไซด์ ทำให้เกิดรอยต่อ (junction) ที่ดีระหว่างสารกึ่งตัวนำกับสาร ไดอิเล็กตริก เมื่อเทียบกับรอยต่อระหว่างสารสองชนิดอื่นๆ



รูปที่ 1 ลักษณะของซิลิกอนบริสุทธิ์

ลักษณะเด่น

ซิลิกอนในรูปแบบของผลึก มีลักษณะสีเทาและมีความเหนียวมันของโลหะ แม้ว่ามันเป็นธาตุที่ค่อนข้างเฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมี ซิลิกอนมีปฏิกิริยาเคมีกับธาตุในกลุ่มฮาโลเจน (halogens) และกับค่างเฉื่อย แต่ไม่เกิดปฏิกิริยาเคมีกับกรดส่วนใหญ่ (ยกเว้น

ของผสมระหว่างกรดไนตริกกับกรดเกลือ) ผลึกซิลิกอนบริสุทธิ์แทบจะไม่ปรากฏในธรรมชาติ ซิลิกอนที่พบในธรรมชาติโดยปกติอยู่ในรูปของซิลิกา (silica หรือ SiO_2) ผลึกซิลิกอนบริสุทธิ์สามารถค้นพบได้ในรูปที่ปะปนอยู่กับทอง หรือในวัสดุที่พ่นออกมาจากภูเขาไฟ ซิลิกอนบริสุทธิ์มีสัมประสิทธิ์ของความต้านทานไฟฟ้าต่ออุณหภูมิเป็นลบ ทั้งนี้เนื่องจากพาหะการนำไฟฟ้าของซิลิกอนมีค่าสูงขึ้นตามอุณหภูมินั่นเอง

ลักษณะค้อย

ซิลิกอนเป็นวัสดุที่มีประสิทธิภาพในการเปล่งแสงต่ำมาก ไม่ว่าจะทำการกระตุ้นโดยใช้แสงหรือใช้ไฟฟ้าแล้วก็ตาม วัสดุนี้มีค่าช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรง (indirect band gap) 1.14 eV การรวมตัวกันของอิเล็กตรอนในแถบนำกับโฮลในแถบวาเลนซ์แล้วเกิดการเปล่งแสงออกมา ที่มักจะเรียกกันว่า radiative recombination จะเป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการสั่นของผลึกหรือในทางกลศาสตร์ควอนตัมอาจกล่าวได้ว่าเป็นอนุภาคที่สามคือ โฟนอน (phonon) ทั้งนี้เพื่ออนุรักษ์โมเมนตัมเมื่อมีอันตรกิริยากัน เหตุนี้เองการรวมตัวกันที่เกิดขึ้นในสารที่มีช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรงจึงไม่มีการเปล่งแสงออกมา พลังงานที่เกิดขึ้นถูกเปลี่ยนไปเป็นความร้อนในผลึกซิลิกอน ประสิทธิภาพของการเปล่งแสงจึงถือว่าน้อยมากเกือบเป็นศูนย์

การประยุกต์

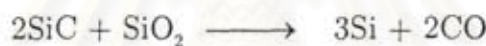
ซิลิกอนเป็นธาตุประโยชน์สำคัญยิ่งในอุตสาหกรรมต่างๆ ซิลิกอนไดออกไซด์ในแบบรูปแบบของทรายและดินเหนียวคือส่วนประกอบที่สำคัญของคอนกรีตและอิฐ และยังใช้เพื่อผลิตซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ ซิลิกอนเป็นธาตุที่สำคัญมากสำหรับชีวิตพืชและสัตว์ สิ่งมีชีวิตที่เรียกว่าไดอะตอมสามารถดึงเอาซิลิกาจากน้ำมาสร้างกำแพงเซลล์เพื่อป้องกันตัวเอง นอกจากนี้ยังมีประโยชน์อื่นๆอีกเช่นทำไปผลิตสารเคลือบเงาสำหรับเครื่องบินดินเผา เหล็กกล้าซิลิกอน (silicon steel) แก้วทั่วไป สารขัดผิว เช่น ซิลิกอนคาร์ไบด์ สิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำต่างๆที่ใช้ในทางอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์ เซลล์สุริยะ สารกึ่งตัวนำสารกึ่งตัวนำที่ใช้รับรู้ วัสดุทางการแพทย์ซึ่งได้แก่ซิลิโคนที่ใช้ในการเสริมทรวงอกและทำเลนส์ตา นอกจากนี้แล้วยังใช้ผลิตจอภาพบนที่ใช้แสดงผล เป็นต้น

การผลิต

ในทางอุตสาหกรรมซิลิกอนถูกเตรียมโดยให้ความร้อนจากซิลิกาที่มีความบริสุทธิ์สูง ในเตาเผาที่มีเครื่องอาร์คไฟฟ้าที่ทำด้วยคาร์บอน ขั้วไฟฟ้ามีอุณหภูมิสูงกว่า 1,900 C คาร์บอน จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับซิลิกาแล้วทำให้เกิดซิลิกอนดังสมการทางเคมี



ซิลิกอนเหลวถูกรวบรวมไว้ที่ด้านล่างของเตาเผา ในที่สุดก็จะถูกเทออกมาแล้วทำให้เย็น ซิลิกอนที่ผลิตโดยกระบวนการนี้ มีชื่อเรียก Metallurgical grade silicon ซิลิกอนชนิดนี้มีความบริสุทธิ์อย่างน้อย 99% อย่างไรก็ตามวิธีการนี้อาจทำให้เกิด ซิลิกอนคาร์ไบด์ด้วย อย่างไรก็ตามในการเตรียมนี้หากพยายามรักษาปริมาณของ SiO_2 ให้สูงไว้ ซิลิกอนคาร์ไบด์ก็จะถูกขจัดออกไปเองตามสมการต่อไปนี้



การตกผลึก

ผลึกของซิลิกอนที่ใช้สำหรับผลิตอุปกรณ์ส่วนใหญ่ผลิตโดยวิธี โซซรัลสกี (Czochralski) ซึ่งเป็นวิธีที่ถูกลงในขณะนี้ อย่างไรก็ตามซิลิกอนชนิดผลึกเดี่ยวที่ปลูกโดยวิธีนี้มีสิ่งแปลกปลอมปนมามาก อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งพวกที่ใส่พลังสูง (high power) จึงต้องใช้วิธีอื่นที่ได้ซิลิกอนที่บริสุทธิ์กว่า ได้แก่ วิธีการที่เรียกว่าฟลอตโซน (float-zone)

2.2 ซิลิกอนอสัณฐาน : ผลึกไม่สมบูรณ์

ซิลิกอนอสัณฐาน (amorphous silicon หรือ a-Si) เป็นซิลิกอนรูปแบบหนึ่งที่เป็นผลึกไม่สมบูรณ์ หรือ noncrystalline คือ โดยปกติอะตอมซิลิกอนมีพันธะแบบ tetrahedron กับอะตอมเพื่อนบ้านสี่อะตอม ซิลิกอนอสัณฐานมีพันธะแบบนี้เช่นกันแต่ไม่ได้เรียงกันอย่างมีระเบียบเช่นเดียวกับในผลึกซิลิกอนที่สมบูรณ์ บางอะตอมอาจจะมีพันธะว่างที่เรียกกันว่า dangling bond ซึ่งปรากฏเมื่อมันมีพันธะกับอะตอมเพื่อนบ้านทั้งสี่อะตอมไม่ครบทั้งสี่แขน dangling bond จึงเป็นความบกพร่องที่เกิดขึ้นในก้อนซิลิกอนอสัณฐานทั้งก้อน พันธะ

เหล่านี้ทำให้เกิดความบกพร่องแบบสุ่มในตลอดไปในเครือข่าย นักวิทยาศาสตร์สามารถส่งธาตุไฮโดรเจนเข้าไปเกาะที่แขนว่างเหล่านั้นเพื่อทำให้เป็นซิลิกอนอสัณฐานที่เจือไฮโดรเจน (hydrogenated amorphous silicon)

การประยุกต์

ข้อได้เปรียบข้อหนึ่งซึ่งซิลิกอนอสัณฐานมีอยู่เหนือซิลิกอนชนิดผลึกก็คือ มันค่อนข้างจะเป็นเนื้อเดียวกันไม่ว่าจะขนาดโตเพียงใด ทั้งนี้เพราะโดยธรรมชาติแล้วซิลิกอนอสัณฐานมีความบกพร่องอยู่แล้วทั่วไปภายในเนื้อ ความบกพร่องอื่นใด เช่น สารเจือ (impurities) จะไม่มีผลอย่างรุนแรงต่อลักษณะรวมทั้งสิ้นของมัน อาศัยข้อเท็จจริงที่ว่าเราสามารถสร้างมันขึ้นบนพื้นที่ใดๆได้ โดยวิธีการปลูกผลึกลงไปบนพื้นที่ใหญ่โดยใช้ไอเคมีและใช้พลาสมาช่วย ที่เรียกว่า Plasma-Enhanced CVD (หรือ PECVD) ทำให้มันได้เปรียบกว่าผลึกซิลิกอนซิลิกอนอสัณฐานถูกใช้เป็น active layer ในการผลิตทรานซิสเตอร์ฟิล์มบาง (thin-film transistor หรือ TFT) ซึ่งใช้กันมากที่สุดในการประยุกต์อิเล็กทรอนิกส์ โดยหลักๆได้ใช้ TFT ใน จอผลึกเหลว LCD มันเป็นยังถูกนำมาใช้เป็นวัสดุแปลงแสงเป็นไฟฟ้า (photovoltaic material) เขาสามารถทำให้บางเพียง 1/70 ของเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นผมมนุษย์ เซลล์สุริยะพื้นที่กว้างๆจะสามารถใช้ซิลิกอนอสัณฐานได้ด้วย อย่างไรก็ตาม เซลล์สุริยะเล็กๆที่ใช้ในเครื่องคิดเลขพกพาทำจากซิลิกอนอสัณฐานเป็นเวลาหลายปีแล้ว เขาสามารถปลูกสร้างซิลิกอนอสัณฐานที่อุณหภูมิต่ำมาก และต่ำถึง 75 องศาเซลเซียส เลยทำให้เขาสามารถปลูกสร้างไม่เพียงแต่บนผิวแก้วเท่านั้น แต่ยังสามารถปลูกสร้างลงบนผิวพลาสติกได้ด้วย ซิลิกอนอสัณฐานได้รับความสนใจมากในปัจจุบันเพราะว่าศักยภาพในการผลิตสามารถทำได้ทีละเป็นม้วนๆ นั่นเอง เทคนิคการผลิตนี้ถูกคาดว่าเป็นกระบวนการที่ถูกกว่ามากกว่าการผลิตผลึกซิลิกอนในปัจจุบันมาก

โพลีคริสตัลไลน์ซิลิกอน

โพลีคริสตัลไลน์ซิลิกอน หรือ Polycrystalline silicon หรือ poly-Si เป็นวัสดุที่ประกอบด้วยผลึกซิลิกอนเล็กๆ จำนวนมาก ถือว่าเป็นซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบภายในสูงกว่า a-Si ซิลิกอนชนิดนี้ถูกใช้มาเป็นเวลานานในการผลิตอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ เช่น MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistors) และ CMOS

(Complementary Metal Oxide Semiconductors) กระบวนการผลิตอุปกรณ์เหล่านี้ คือ LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) ที่เป็นเทคนิคที่ใช้อุณหภูมิสูง

นาโนคริสตัลไลน์ซิลิกอน

นาโนคริสตัลไลน์ซิลิกอน (Nanocrystalline nc-Si) เป็นซิลิกอนอีกรูปแบบหนึ่งที่เป็น noncrystalline ถือว่าเป็นซิลิกอนที่มีความเป็นระเบียบภายในสูงกว่า a-Si และมีความคล้ายคลึงกับซิลิกอนอสัณฐาน ตรงที่ว่ามันมี amorphous phase ด้วย อย่างไรก็ตามสิ่งที่มีความแตกต่างของซิลิกอนทั้งสองพวกนี้อยู่ที่ nc-Si มีซิลิกอนชนิดผลึกเม็ดเล็ก ๆ (grains) ฝังอยู่ใน amorphous phase หากเปรียบเทียบกับ poly-Si ซึ่งประกอบด้วยซิลิกอนชนิดผลึกเพียงอย่างเดียว โดยมี grain boundaries เป็นขอบเขตของแต่ละ grain ย่อย บางครั้ง nc-Si รู้จักกันในนามของ microcrystalline silicon ($\mu\text{c-Si}$) ความแตกต่างเพียงอย่างเดียวคือขนาดของ grain ซิลิกอนชนิดผลึก (crystalline silicon) ที่เป็นองค์ประกอบ nc-Si มีข้อได้เปรียบมากกว่า a-Si หลายประการ สิ่งหนึ่งก็คือสามารถมี electrical mobility สูงกว่า และยังสามารถในการดูดกลืนแสงในย่านความยาวคลื่นแสงสีแดงและอินฟราเรด สิ่งนี้ทำให้มันมีความสำคัญสำหรับใช้เป็นเซลล์สุริยะ อย่างไรก็ตาม ข้อได้เปรียบอีกประการหนึ่งที่สำคัญมากที่สุดของ nc-Si คือมีเสถียรภาพสูงกว่า a-Si เหตุผลหนึ่งก็คือซิลิกอนชนิดนี้ประกอบด้วยไฮโดรเจนที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า ถึงแม้ว่าในปัจจุบันซิลิกอนชนิดนี้จะไม่สามารถบรรลุ mobility ที่เท่ากับของ poly-Si แต่ก็ยังมีข้อได้เปรียบเกิน poly-Si ตรงที่ว่าเราสามารถผลิตซิลิกอนชนิดนี้ได้ง่ายกว่า โดยใช้เทคนิคอุณหภูมิต่ำเช่นเดียวกับ a-Si เช่นใช้วิธี PECVD ซึ่งตรงข้ามกับเทคนิคอุณหภูมิสูง เช่น laser annealing ที่ใช้กับ poly-Si

2.3 ซิลิกอนรูพรุน : ผลึกไม่สมบูรณ์ที่อยู่ระหว่างซิลิกอนสองชนิดนั้น

ซิลิกอนรูพรุนเป็นผลึกซิลิกอนที่มีโครงสร้างในลักษณะที่อยู่ระหว่างผลึกซิลิกอนที่สมบูรณ์กับซิลิกอนอสัณฐาน ลักษณะการเกิดคือ การนำเอาอะตอมของผลึกซิลิกอนที่สมบูรณ์ออกไปเป็นจำนวนมาก ซึ่งอาจมีค่าตั้งแต่ 10% จนถึง 80% ลักษณะปรากฏของซิลิกอนรูพรุนคือ รูพรุนเหล่านั้นมีรูปร่างแตกต่างกันมากมาย แต่มีลักษณะเป็นรูลึกลงไป ในเนื้อผลึกเป็นส่วนใหญ่ เนื้อผลึกที่เหลือจึงดูเหมือนปะการัง ผิดกันตรงที่ว่าซิลิกอนรู

พรุนมีเนื้อสารเป็นธาตุซิลิกอน สิ่งพิเศษของซิลิกอนรูพรุนคือ มีพื้นที่ผิวมหาศาล เราจะกล่าวถึงรายละเอียดต่างๆของซิลิกอนรูพรุน โดยละเอียด ในหัวข้อถัดไป



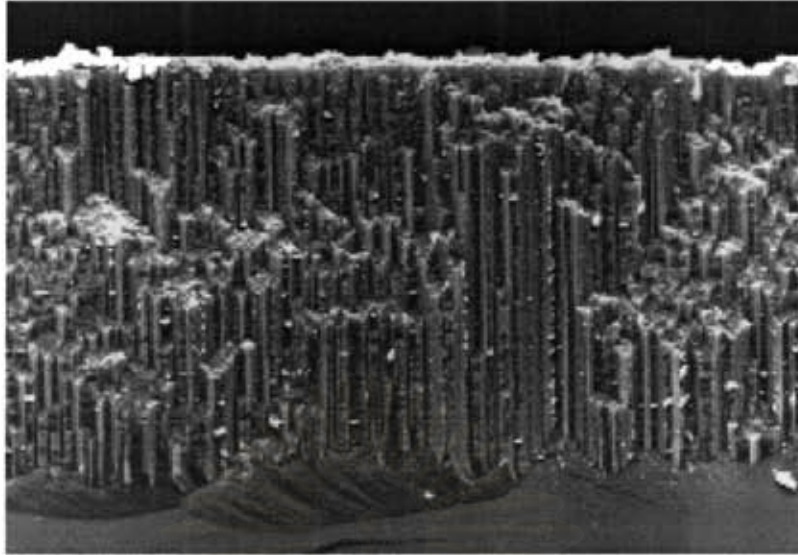
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3. ซิลิกอนรูพรุน

คุณสมบัติของซิลิกอนเปลี่ยนไปเมื่ออยู่ในรูปแบบที่มีมิติต่ำลง (low dimensional structure) เช่น ซิลิกอนมีขนาดบางลงมากๆ หากซิลิกอนมีมิติเล็กกว่า 10 nm สิ่งที่เกิดขึ้นคือ ช่องว่างพลังงานจะกว้างขึ้น (band gap widening) สิ่งนี้เป็นผลจากการที่อนุภาคอิเล็กทรอนิกส์และโฮลต้องการค่าพลังงานควอนตัมต่ำสุดค่าหนึ่งที่มีค่าสูงขึ้นกว่าเดิม ตามหลักความไม่แน่นอนของไฮเซนเบิร์ก การคำนวณโดยจำลองแบบอนุภาคในกล่องศักย์โดยอาศัยกลศาสตร์ควอนตัมทำให้สามารถทำนายได้ว่า การที่ช่องว่างพลังงานเพิ่มขึ้นเกิดขึ้นเมื่อมิติเล็กลงไปอยู่ในช่วง 1 – 5 nm เราจะเห็นได้ว่าโครงสร้างที่เล็กมากๆ ในซิลิกอนขนาดนาโนเมตรจะเปลี่ยนค่าช่องว่างพลังงาน

3.1 ลักษณะปรากฏของซิลิกอนรูพรุน

ซิลิกอนรูพรุนถูกค้นพบ [1] เมื่อปี ค.ศ. 1956 ในระหว่างที่ทำการขัดผิวของแผ่นเวเฟอร์ซิลิกอน (silicon wafer) สำหรับการใช้ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ การขัดผิวคือทำได้โดยการใช้สารละลายที่มีกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) ผสมอยู่เป็นหลัก โดยวิธีการทางไฟฟ้าเคมีและใช้ซิลิกอนเป็นแอโนด [2,3] เลยเรียกวิธีการนี้ว่า อโนไดเซชัน (anodization) เนื่องจากมีการเปลี่ยนแปลงมากมายเกิดขึ้นที่ขั้วแอโนด เป็นที่น่าสังเกตว่าภายใต้สภาวะที่แน่นอนหนึ่ง แผ่นเวเฟอร์ถูกปลอกคลุมไปด้วยสารที่มีลักษณะภายนอกต่างจากซิลิกอนธรรมดา ในภายหลังพบว่า เป็นซิลิกอนรูพรุน หากถูกฉายด้วยแสงอุลตราไวโอเลตแล้วจะเกิดการเรืองแสงได้ แสงที่เกิดขึ้นอยู่ในช่วงความยาวคลื่นที่มนุษย์สามารถมองเห็นได้ ในเบื้องต้น การเรืองแสงถูกพบในช่วงแสงสีแดงและได้แดง ต่อมาพบว่าเกิดการเรืองแสงตั้งแต่ได้แดงไปจนถึงแสงสีน้ำเงิน [4] อโนไดเซชันเป็นคำที่ใช้เรียกวิธีการกัดเซาะ โดยวิธีการทางเคมีไฟฟ้า (electrochemical etching) หรืออาจหมายถึงการเปลี่ยนแปลงที่ขั้วแอโนด เมื่อมีค่าความหนาแน่นของกระแสสูง แต่ความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริกต่ำ จะเป็นผลให้เกิดการขัดผิวโดยทางเคมีไฟฟ้า (electrochemical polishing) กระบวนการนี้เป็นที่รู้จักกันแพร่หลายในการผลิตเวเฟอร์ซิลิกอนที่ราบเรียบจนถึงระดับอะตอม เมื่อใช้ความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริกสูงแต่ความหนาแน่นของกระแสต่ำจะเป็นผลให้พื้นผิวถูกกัดเซาะในลักษณะที่ไม่สม่ำเสมอ แล้วทำให้เกิดชั้นของซิลิกอนรูพรุนหนาเท่าๆกันบนผิวของก้อนซิลิกอนนั้น



รูปที่ 2 ภาพถ่ายแสดงลักษณะผิวของซิลิกอนรูพรุนที่เกิดจากการกัดทางไฟฟ้า

ซิลิกอนรูพรุนที่เปล่งแสงได้สว่างมากได้จากการกัดด้วยสารละลายเอทานอลกับกรดไฮโดรฟลูออริกกับน้ำในอัตราส่วน 2:1:1 และใช้ความหนาแน่นของกระแส 2.5 mA/cm² โดยใช้เวลากัดนานหนึ่งชั่วโมง เป็นผลให้เกิดซิลิกอนรูพรุนที่มีความสม่ำเสมอสูง ซิลิกอนที่ถูกใช้กัดที่ให้ผลดีเป็นซิลิกอนชนิดพี (p-type) และมีแกนผลึกเป็น (100) ในการผลิตซิลิกอนรูพรุนอาจทำได้โดยวิธีอื่นที่ไม่ต้องใช้กระแสไฟฟ้าเลยคือ การเพิ่มกรดไนตริกอีกเล็กน้อยเข้าไปในสารละลายที่ใช้กัด วิธีการนี้เรียกว่า stain etching และมีวิธีอื่นอีกที่เรียกว่า laser assisted etching อย่างไรก็ตามเราถือว่ากระแสไฟฟ้าเป็นองค์ประกอบสำคัญของการสร้างซิลิกอนรูพรุน ซิลิกอนรูพรุนมีลักษณะเฉพาะคือ มีรูพรุนจำนวนมากหลายรูพรุน และมีลักษณะคล้ายกระดูก หากแต่ประกอบไปด้วยธาตุซิลิกอน รูพรุนทั้งหลายมีรูปร่างเรขาคณิตต่างๆ กัน หลายแบบ พารามิเตอร์ต่างๆ ที่เป็นตัวควบคุมการกัดซิลิกอน ได้แก่ ความเข้มข้นของตัวโคปที่จะทำให้สภาพนำไฟฟ้าเป็นแบบ n หรือ p ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าต่อพื้นที่ และความเข้มข้นของอิเล็กโตรไลต์ ลักษณะทางสัณฐานวิทยา (morphology) ที่ปรากฏจะแตกต่างกันไปตั้งแต่ลักษณะ โครงข่ายที่เชื่อมโยงกันอย่างสม่ำเสมอ จนถึงรูพรุนที่มีลักษณะเป็นท่อเส้นยาวหรือเป็นแอ่งกว้าง



รูปที่ 3 ภาพถ่ายแสดงการเรืองแสงของซิลิกอนรูพรุนที่มีลักษณะออกไปทางแสงสีแดง

ในปี ค.ศ. 1990 นักฟิสิกส์คิดว่าซิลิกอนรูพรุนถูกค้นพบใหม่อีกครั้ง เนื่องจากพบว่าสารนี้สามารถเปล่งแสงอย่างมีประสิทธิภาพ ในย่านช่วงคลื่นที่มนุษย์มองเห็นได้ กิจกรรมด้านแสงของซิลิกอนในรูปผลึกยังคงมีลักษณะที่จำกัดอยู่กับการเรืองแสงจากวัสดุที่เป็นก้อนโต (bulk material) การประดิษฐ์ซิลิกอนให้เป็นอุปกรณ์ด้านอิเล็กทรอนิกส์เชิงแสงหรือออฟโตอิเล็กทรอนิกส์จึงเป็นไปได้ยากยิ่ง ทั้งนี้เนื่องจากซิลิกอนมีแถบช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรง ถึงแม้ว่าซิลิกอนจะเป็นวัสดุสำคัญอันดับหนึ่งในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ในโลกปัจจุบันก็ตาม จากการที่สังเกตพบการเรืองแสงอย่างมีประสิทธิภาพ ในย่านช่วงคลื่นที่มนุษย์มองเห็นได้ทำให้สถานการณ์ดังกล่าวกระตือรือร้น และทำให้ซิลิกอนเป็นความหวังขึ้นมาใหม่ จำนวนสิ่งพิมพ์ผลงานทางวิชาการที่ได้ออกมาจนถึงปีปัจจุบันพบว่ามีย่อยมากกว่า 5,900 ผลงาน [5] โดยส่วนใหญ่เป็นงานด้านการทดลอง มีอยู่เพียง 187 ผลงานที่เป็นงานที่เกี่ยวข้องกับทฤษฎี

การค้นพบการเรืองแสงของซิลิกอนรูพรุนประกอบกับการปลูกผลึกแบบโครงสร้างที่มีขนาดเล็กถึงนาโนเมตรทำให้เกิดวิชาออฟโตอิเล็กทรอนิกส์สาขาใหม่ที่มีรากฐานมาจากธาตุซิลิกอนและเทคโนโลยีใหม่ด้านเซลล์สุริยะ นอกจากนี้ยังเป็นตัวแข่งขันที่มีศักยภาพสูงในการทำเป็นตัวตรวจหาแสงและตัวรับรู้ก๊าซอีกด้วย นับตั้งแต่มีการค้นพบซิลิกอนรูพรุน การหาสาเหตุของกลไกการเกิดเครือข่ายที่ซับซ้อนที่อยากจะเข้าใจของรูจำนวนมหาศาลที่เกิดขึ้นในกระบวนการอโนไดเซชันของซิลิกอนรูพรุนในกรดไฮโดรฟลูออริกจึงเป็นปัญหาที่นักวิทยาศาสตร์พยายามอย่างยิ่งที่จะหาคำตอบนี้ แม้ว่าการหาทฤษฎีของโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ (electronic structure) และการเกิด Photoluminescence (PL) นั้นจะดำเนินมาว่าสี่สิบปีแล้วก็ตาม การเกิดซิลิกอนรูพรุนเป็นสิ่งที่ยากยิ่งที่จะเข้าใจ

สร้างแบบจำลองมากมายเพื่ออธิบายการเกิดรูพรุน แต่ก็ไม่ประสบผลสำเร็จจนเป็นที่ยอมรับกันสักเท่าใด

ซิลิกอนรูพรุนที่เกิดขึ้นตามกระบวนการอโนไดเซชันเป็นไปตามหลากหลายเงื่อนไข ซิลิกอนรูพรุนปรากฏออกมามีลักษณะแตกต่างกันและซับซ้อนหลากหลายออกไปเช่นกัน การที่มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาแตกต่างกันนี้น่าจะเป็นผลมาจากกระบวนการหรือกลไกหลักๆ อย่างใดอย่างหนึ่งในทางเคมีเชิงไฟฟ้าของกระบวนการอโนไดเซชันที่กระทำต่อซิลิกอน รูปแบบจำลองส่วนใหญ่ของการปลูกซิลิกอนรูพรุนมุ่งหวังไปสู่การอธิบายการเกิดรูพรุนจำนวนมากในผลึกซิลิกอนบริสุทธิ์ โดยหาการเชื่อมโยงกับอิทธิพลของข้อแฉกและเงื่อนไขของการทำอโนไดเซชันต่อลักษณะของซิลิกอนรูพรุนที่ปรากฏออกมา ถึงกระนั้นก็ยังไม่มีความเข้าใจอย่างเด่นชัดต่อกระบวนการทางเคมีเชิงไฟฟ้าในประเด็นนี้

มีการถ่ายภาพซิลิกอนรูพรุนโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope หรือ TEM) โดยนักวิทยาศาสตร์หลายกลุ่ม [6,7] ภาพที่ได้แสดงให้เห็นว่าซิลิกอนรูพรุนประกอบไปด้วยผลึกจิว (crystallites) ที่อยู่ด้วยกันจำนวนมาก หรือ/และประกอบไปด้วยสายโซ่ผลึกจิวจำนวนมากที่ถูกเชื่อมโยงกันด้วยผนังบางของซิลิกอนจำนวนหนึ่ง ประเด็นสำคัญก็คือ ซิลิกอนที่กล่าวถึงนี้ถูกคาดว่ายังคงมีคุณสมบัติของผลึกซิลิกอนก้อนโต (bulk silicon หรือ crystalline silicon) โดยครบถ้วน ธรรมชาติของรูปทรงเรขาคณิตที่เกิดขึ้นขึ้นอยู่กับ ก) ชนิดของการโคป ข) ระดับของการโคป ค) กระแสไฟฟ้าในกระบวนการอโนไดเซชัน ง) ความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริก เป็นต้น ซิลิกอนชนิดพี (p) ให้รูพรุนที่สม่ำเสมอและเครือข่ายมีการเชื่อมโยงกันดี กล่าวคือ ให้ซิลิกอนรูพรุนที่มีลักษณะคล้ายฟองน้ำ ในกรณีที่เป็นซิลิกอนชนิดเอ็น (n) รูพรุนจะเกิดขึ้นได้เมื่อมีการส่องแสงลงไปช่วย และรูพรุนมักมีลักษณะเชิงเส้น ในกรณีที่มีการโคปอย่างหนัก (ทั้งในกรณี p+ และ n+) ลักษณะรูปทรงเรขาคณิตของรูพรุนจะมีความคล้ายคลึงกับลักษณะฟองน้ำที่เกิดขึ้นในซิลิกอนชนิดพี แต่รูจะมีลักษณะกว้างกว่า หากมีกระแสไฟฟ้าต่อพื้นที่ (หรือที่เรียกว่า ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า) สูงขึ้น ขนาดของรูก็จะโตขึ้นไปอีก ในกรณีที่เป็นชนิดเอ็น รูพรุนชนิดเชิงเส้นมีแนวโน้มที่จะเป็นรูพรุนชนิดท่อ ณ ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าสูงมาก ซิลิกอน จะถูกกัดออกไปโดยสิ้นเชิง และเป็นผลให้เกิดสิ่งที่เรียกว่าการขัดผิวด้วยไฟฟ้า เหตุการณ์เช่นนี้สามารถเกิดขึ้นได้แม้แต่ในกรณีที่ความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริกมีค่าต่ำ

ค่าพารามิเตอร์โดยทั่วไปของลักษณะสื่อที่ใช้อธิบายลักษณะที่ปรากฏของซิลิกอนรูพรุนคือ ความพรุน หรือ porosity สมมุติว่าซิลิกอนก้อนหนึ่งถูกเปลี่ยนไปเป็นซิลิกอนรูพรุน ค่าความพรุนคำนวณได้จากสมการ

$$p = \frac{\text{mass of bulk silicon} - \text{mass of porous silicon}}{\text{mass of bulk silicon}}$$

หากคิดค่าเป็นเปอร์เซ็นต์ก็คูณด้วยตัวเลข 100 นักวิทยาศาสตร์ได้ทดลองแล้วพบว่า ค่าความพรุนมากกว่า 60% ให้การเปล่งความถี่แสงในย่านที่มนุษย์มองเห็นได้ รูปแบบจำลองทั้งหลายมีจุดประสงค์ที่จะอธิบายการเกิดซิลิกอนรูพรุน เราสามารถจำแนกออกได้เป็นสามพวกใหญ่คือ พวกแรกอาศัยสิ่งที่เกิดขึ้นเป็นพื้นฐาน เราเรียกกลุ่มนี้ว่าเป็นพวกอิงปรากฏการณ์ หรือ phenomenological ส่วนพวกที่สองจะพยายามใช้พารามิเตอร์ต่างๆที่เกี่ยวข้องกับการทดลอง หรือแม้แต่ข้อแม้หรือเงื่อนไขของการทำการทดลองมาเป็นพื้นฐานของการจำลอง เราเรียกกลุ่มนี้ว่าเป็นพวกอิงการทดลอง หรือ semi-empirically พวกที่สามใช้แต่การคำนวณหรือสร้างเหตุการณ์โดยใช้คอมพิวเตอร์ เราเรียกกลุ่มนี้ว่าเป็นพวกจำลองเหตุการณ์โดยใช้คอมพิวเตอร์ หรือ computer simulation

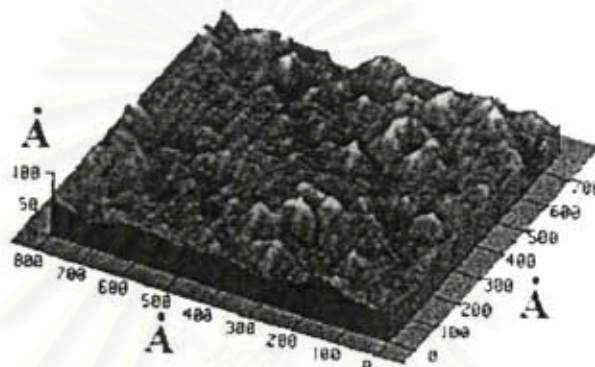
3.2 คุณสมบัติทางโครงสร้าง

โดยทั่วไปซิลิกอนรูพรุนจะมีลักษณะเป็นรูพรุนทั่วทั้งชิ้นคล้ายปะการัง โดยเนื้อซิลิกอนที่คงอยู่ในซิลิกอนรูพรุนยังคงมีโครงสร้างเช่นเดียวกับผลึกซิลิกอนปกติ ส่วนรูพรุนที่เกิดขึ้นนั้นมีลักษณะที่หลากหลายตั้งแต่รูพรุนขนาดเล็กละเอียดเชื่อมต่อกันเป็นโครงข่ายไปจนถึงรูพรุนที่มีลักษณะเป็นเส้นตรง และเป็นแบบท่อ รูพรุนเหล่านี้จะมีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร โดยลักษณะของรูพรุนขึ้นกับตัวแปรต่าง ๆ ในกระบวนการสร้างซิลิกอนรูพรุน ดังนี้

การโคปของซิลิกอน : ถ้าเป็นชนิด p จะทำให้เกิดรูพรุนขนาดเล็กเชื่อมต่อกันเป็นโครงข่าย ในขณะที่ถ้าเป็นชนิด n จะได้รูพรุนที่มีลักษณะเชิงเส้น และถ้ามีการโคป อย่างหนักก็จะทำให้รูพรุนเหล่านั้นมีขนาดใหญ่ขึ้น

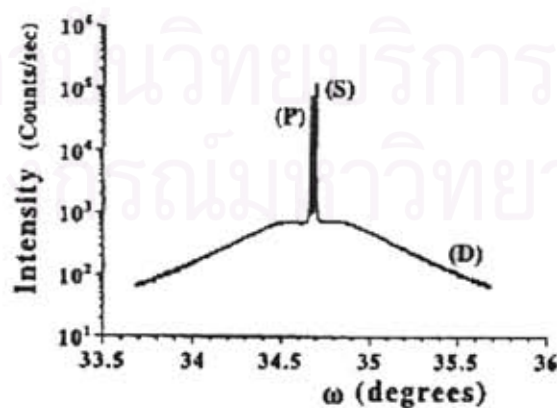
1. ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า : โดยถ้าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในระหว่างกระบวนการมีค่าสูงมากจะไม่ทำให้เกิดรูพรุน แต่จะเป็นการขัดเงาแทน
2. ความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก : โดยถ้ามีความเข้มข้นต่ำมากก็จะไม่ทำให้เกิดรูพรุน แต่จะเป็นการขัดเงาแทนเช่นกัน

มีการศึกษาโครงสร้างในระดับจุลภาคของซิลิกอนรูพรุนในหลายระดับ ตั้งแต่มีการส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน โดยส่องคุณลักษณะภายนอกและภายใน มีการส่องด้วยลำอิเล็กตรอนและอื่นๆ เพื่อดูผลตอบสนองต่อการการเปลี่ยนแปลงพารามิเตอร์ภายนอก รูปที่ 4 แสดงภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบกวาดทะเล (scanning tunneling microscope หรือ STM) ของซิลิกอนรูพรุน [17] ภาพที่เห็นแสดงถึงความไม่ราบเรียบของพื้นผิวภายนอก

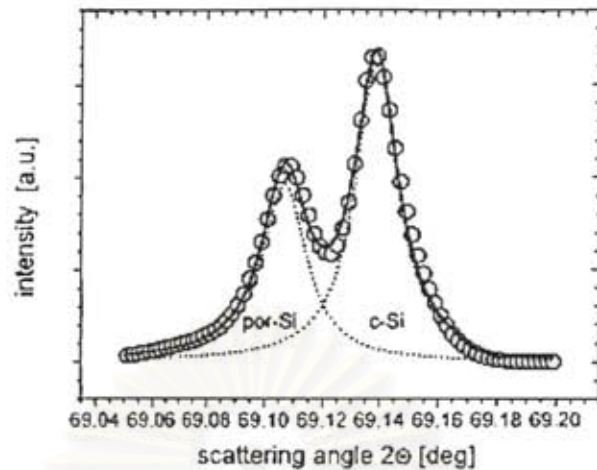


รูปที่ 4 ภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบกวาดทะเลแสดงลักษณะผิวของซิลิกอนรูพรุน

วิธีการ X-ray diffraction เป็นวิธีที่ใช้ประเมินระดับของการเป็นผลึกของซิลิกอนรูพรุน วิธีนี้ให้ค่าคงที่ผลึก (lattice constant) a สำหรับชั้นซิลิกอนรูพรุนได้ด้วย โดยคำนวณมาจากค่ามุมเบรกก์ของการเลี้ยวเบน (diffraction Bragg angle) ตัวอย่างผลการวัดได้แก่รูปข้างล่างนี้ [18]

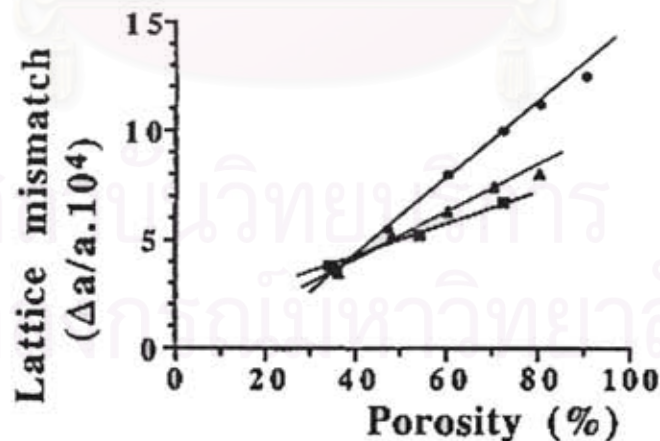


รูปที่ 5 แสดงความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่ส่องผ่านซิลิกอนรูพรุนชนิด p+ หนา 20 μm ที่มียอดเบรกก์ (004) (ในรูปคือ P) กับของซิลิกอนที่เป็น substrate (ในรูปคือ S) และ D คือ การกระเจิงอันเนื่องมาจากผลึกจิวที่อยู่ในซิลิกอนรูพรุน



รูปที่ 6 แสดงผลการทดลอง (วงกลมเปิด) ความเข้มของการกระจายรอบๆ แกน (004) ของการเลี้ยวเบนแบบรอกซ์ที่เกิดจากซิลิกอนรูพรุนชนิด p+ ซึ่งเป็นผลรวมจากซิลิกอนรูพรุน (por-Si) และผลึกซิลิกอนที่เป็น substrate (c-Si) เส้นทึบแสดงถึงผลรวมของทั้งสองส่วน

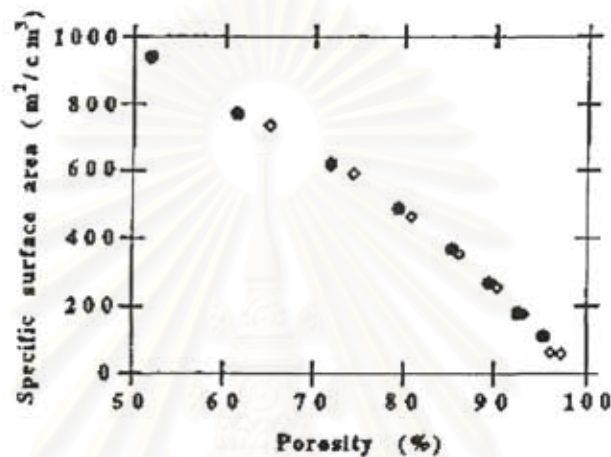
การเปลี่ยนจากผลึกซิลิกอนเป็นซิลิกอนรูพรุนมีผลทำให้เกิดการเพิ่มค่าคงที่ผลึก (lattice constant) ด้วย Bellet และ Dolino [18] ได้รายงานถึงการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ผลึกตามค่าความพรุน (porosity) ตามรูปที่ 5 ค่านี้อาจหมายถึง การที่ซิลิกอนรูพรุนกับผลึกซิลิกอนมีค่า lattice mismatch กันเล็กน้อยแค่นั้นด้วย ค่าที่เกิดขึ้นอยู่ใน order ประมาณ 10^{-4}



รูปที่ 7 การเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ผลึก $\Delta a/a$ ตามค่าความพรุน (porosity) ในตัวอย่างซิลิกอนรูพรุนสามชุด แต่ละชุดใช้สัญลักษณ์ต่างกัน

มีปริมาณที่น่าสนใจอีกปริมาณคือ พื้นที่ผิวที่เกิดขึ้นกับซิลิกอนรูพรุน พื้นที่ผิวนี้เกิดขึ้นทั้งภายนอกและภายในชั้นสาร เขาพบว่าพื้นที่ผิวมีค่ามากเมื่อเทียบกับผลึกซิลิกอน

หรือวัสดุอื่นทั่วไป เทคนิคที่ใช้ในการหาพื้นที่ผิวคือ การให้ชั้นสารตัวอย่างดูดก๊าซเข้าไป การดูดกลืนก๊าซมีค่าสูงขึ้นตามค่าความพรุน ปริมาตรก๊าซที่ถูกดูดกลืนถูกนำไปคำนวณหาพื้นที่ผิว มีผู้รายงานความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ผิวกับความพรุนเอาไว้ [19] ดังรูป ในรูปที่ 8 เป็นข้อมูลสองชุด ชุดแรก (วงกลมทึบ) มีความพรุนเริ่มจาก 51% ชุดที่สอง (ข้าวหลามตัด) มีความพรุนเริ่มจาก 65%



รูปที่ 8 การเปลี่ยนแปลงของพื้นที่ผิวเฉพาะ ตามค่าความพรุน (porosity) ในตัวอย่าง ซิลิกอนรูพรุนสองชุด แต่ละชุดใช้สัญลักษณ์ต่างกัน

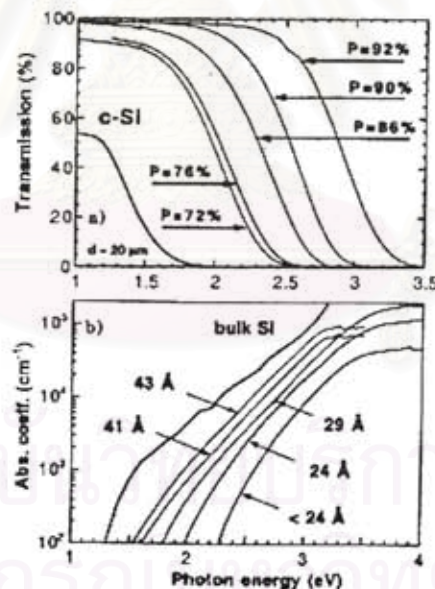
3.3 คุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์

การหาช่องว่างพลังงานอาจทำได้หลายวิธี เช่น ได้จากสเปกตรัมการเรืองแสง ซึ่งเป็นการวัดพลังงานที่อิเล็กตรอนกระโดดข้ามช่องว่างโดยตรง ค่าพลังงาน ณ ยอดสูงสุดของสเปกตรัมการเรืองแสงของสารตัวอย่างจะเป็นตัววัดเปรียบเทียบกัน ส่วนรูปร่างของสเปกตรัมจะเป็นตัวเปลี่ยนแปลงอีกประการหนึ่งที่มีผลมาจากโครงสร้างภายในสารนั้น อย่างไรก็ตามค่าพลังงาน ณ ยอดสูงสุดของสเปกตรัมการเรืองแสงยังไม่สะท้อนถึงค่าของช่องว่างพลังงานโดยตรงออกมา ทั้งนี้เพราะการเรืองแสงอาจมาจากการเปล่งแสงที่มาจากลักษณะอื่นด้วยนอกเหนือไปจากการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนกับโฮล การวัดความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้า (V) กับ กระแสไฟฟ้า (I) ที่เราเรียกว่า VI characteristic ก็อาจนำมาวิเคราะห์หาช่องว่างพลังงานได้ด้วยเช่นกัน นอกจากนี้แล้วยังมีวิธีอื่นๆ อีก ซึ่งล้วนแต่ยังให้ค่าที่ยังไม่น่าเชื่อถือเท่ากับวิธีการทางแสง ยอดสูงสุดของสเปกตรัมการเรืองแสงสามารถแปรค่าไปตั้งแต่ช่วงใกล้อินฟราเรด (near IR) ซึ่งใกล้กับของ bulk Si จนถึงช่วง

แสงสีน้ำเงิน โดยกระจายกว้างราว 2 eV ในขณะนี้ยังไม่มีเทคนิคใดที่บอกความสัมพันธ์ที่ น่าเชื่อถือได้ระหว่างช่องว่างพลังงานที่วัดได้กับจำนวนรูพรุน หรือขนาดของผลึกจิวใน ซิลิกอนรูพรุนได้

3.4 คุณสมบัติทางแสง

จากผลการทดลอง เราทราบว่าช่องว่างพลังงานของซิลิกอนรูพรุนมีค่ามากกว่าค่า ของผลึกซิลิกอน ช่องว่างพลังงานหมายถึงค่าที่วัดจากจุดสูงสุดในแถบวาเลนซ์ไปยังจุด ต่ำสุดของแถบนำ และสามารถวัดค่านี้ได้โดยการให้แสงส่องผ่านสารตัวอย่าง แล้ววัดหา สเปกตรัมของการส่งผ่านนั้น ซิลิกอนรูพรุนมีค่าช่องว่างพลังงานได้หลายค่าขึ้นอยู่กับค่า ความพรุนของสารตัวอย่างว่าเป็นเท่าใด และยังขึ้นอยู่กับความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของสาร ตัวอย่างด้วย รูปที่ 9 ข้างล่างนี้แสดงผลการวัดค่าการส่งผ่าน (transmission) ของซิลิกอนรู พรุนที่มีค่าความพรุนต่างๆ เทียบกับค่าที่วัดจากผลึกซิลิกอน (c-Si กับ bulk Si) หนา 20 μm ส่วนอีกรูปหนึ่งเป็นสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงของผลึกซิลิกอนนาโนกลุ่มหนึ่งในสาร ตัวอย่างที่มีขนาดจาก 4.3 ถึง 2.4 nm [20]



รูปที่ 9 รูปบนแสดงค่าการส่งผ่านของซิลิกอนรูพรุนที่มีค่าความพรุนต่างๆ เทียบกับค่าที่วัดจากผลึก ซิลิกอน (c-Si กับ bulk Si) หนา 20 μm ส่วนรูปล่างเป็นสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงของผลึก ซิลิกอนนาโนกลุ่มหนึ่งในสารตัวอย่างที่มีขนาดจาก 4.3 ถึง 2.4 nm

ซิลิกอนรูพรุนสามารถเปล่งแสงที่มีความเข้มสูงได้ครอบคลุมตั้งแต่รังสีได้แดงจนถึงรังสี เหนือม่วง ดังแสดงในตารางข้างล่าง

ช่วงคลื่น	ความยาวคลื่น (nm)	แถบการ เปล่งแสง	การเปล่งแสง ด้วยโฟตอน	การเปล่งแสง ด้วยไฟฟ้า
เหนือม่วง	~350	แถบ UV	ได้	ไม่ได้
น้ำเงินแกมเขียว	~470	แถบ F	ได้	ไม่ได้
น้ำเงินแกมแดง	800-400	แถบ S	ได้	ได้
ใต้แดง	1500-1100	แถบ IR	ได้	ไม่ได้

โดยแถบ S ได้รับความสนใจศึกษาอย่างกว้างขวาง และมีศักยภาพในเชิงเทคโนโลยีเนื่องจากสามารถเกิดการเปล่งแสงได้จากการกระตุ้นด้วยไฟฟ้า [44] นอกเหนือจากการกระตุ้นด้วยโฟตอน นอกจากนี้แสงที่ปลดปล่อยออกมาสามารถปรับได้ครอบคลุมตั้งแต่สีแดงจนถึงสีน้ำเงิน โดยซิลิกอนรูพรุนที่มีค่าความพรุนต่ำประมาณ 60% จะเปล่งแสงในช่วงสีแดง และเมื่อค่าความพรุนสูงขึ้นแสงที่เปล่งออกมาก็จะมีความถี่สูงขึ้นจนได้สีม่วงเมื่อซิลิกอนมีค่าความพรุนประมาณ 80%

การหาช่องว่างพลังงานอาจทำได้หลายวิธี เช่น ได้จากสเปกตรัมการเรืองแสง ซึ่งเป็นการวัดพลังงานที่อิเล็กตรอนกระโดดข้ามช่องว่างโดยตรง ค่าพลังงาน ณ ยอดสูงสุดของสเปกตรัมการเรืองแสงของสารตัวอย่างจะเป็นตัววัดเปรียบเทียบกัน ส่วนรูปร่างของสเปกตรัมจะเป็นตัวเปลี่ยนแปลงอีกประการหนึ่งที่มีผลมาจากโครงสร้างภายในสารนั้น อย่างไรก็ตามค่าพลังงาน ณ ยอดสูงสุดของสเปกตรัมการเรืองแสงยังไม่สะท้อนถึงค่าของช่องว่างพลังงานโดยตรงออกมา ทั้งนี้เพราะการเรืองแสงอาจมาจากการเปล่งแสงที่มาจากลักษณะอื่นด้วยนอกเหนือไปจากการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนกับโฮล การวัดความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้า (V) กับ กระแสไฟฟ้า (I) ที่เราเรียกว่า VI characteristic ก็อาจนำมาวิเคราะห์หาช่องว่างพลังงานได้ด้วยเช่นกัน นอกจากนี้แล้วยังมีวิธีอื่นๆ อีก ซึ่งล้วนแต่ยังให้ค่าที่ยังไม่น่าเชื่อถือเท่ากับวิธีการทางแสง ยอดสูงสุดของสเปกตรัมการเรืองแสงสามารถแปรค่าไปตั้งแต่ช่วงใกล้อินฟราเรด (near IR) ซึ่งใกล้กับของ bulk Si จนถึงช่วงแสงสีน้ำเงิน โดยกระจายกว้างราว 2 eV ในขณะที่ยังไม่มีเทคนิคใดที่บอกความสัมพันธ์ที่น่าเชื่อถือได้ระหว่างช่องว่างพลังงานที่วัดได้กับจำนวนรูพรุน หรือขนาดของผลึกจิวในซิลิกอนรูพรุนได้

3.5 ความสำคัญของซิลิกอนรูพรุน

นับตั้งแต่การค้นพบของ Canham ที่แสดงซิลิกอนรูพรุนว่าเรืองแสงได้ที่อุณหภูมิห้อง ก็มีงานทางวิทยาศาสตร์ทางเคมีของมันหรือคุณสมบัติทางกายภาพของมันตีพิมพ์ตามมามากมายเป็นพันๆเรื่อง เป็นที่ทราบกันต่อมาว่าซิลิกอนรูพรุนถูกพบว่ามีความสำคัญต่อการประยุกต์ในด้านต่างๆ เช่น อิเล็กทรอนิกส์ การแพทย์ หัววัดต่างๆ เป็นต้น ซิลิกอนได้รับการศึกษากันอย่างกว้างขวางในช่วงหลายปีที่ผ่านมา เพื่อตอบสนองความต้องการที่จะรวมอุปกรณ์ไมโครอิเล็กทรอนิกส์และอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เกี่ยวกับแสงเข้าด้วยกัน โดยทั่วไปซิลิกอนในรูปผลึกเป็นวัสดุที่โดดเด่นอย่างมากและถูกใช้อย่างกว้างขวางในอุปกรณ์ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ แต่ซิลิกอนในรูปผลึกไม่สามารถนำมาใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เกี่ยวกับแสงได้เลย เนื่องจากมีโครงสร้างแถบพลังงานแบบไม่ตรงและมีการดูดกลืนแสงที่ต้องเสียพลังงานให้กับเนื้อผลึก จึงทำให้มีประสิทธิภาพต่ำมากแม้แต่เมื่ออุณหภูมิต่ำ

การศึกษาวิจัยในซิลิกอนรูพรุนที่เกิดขึ้นอย่างกว้างขวางในปัจจุบันนี้เกิดขึ้นจากการที่พบว่าซิลิกอนรูพรุนที่ถูกโคปด้วยสารอื่น เช่น nano ZnS สามารถเปล่งแสงที่มีความเข้มสูงและอยู่ในช่วงแสงขาว^{*}ได้ในปี ค.ศ. 2002 ประเด็นสำคัญที่ทำให้ซิลิกอนรูพรุนเป็นที่น่าสนใจแบ่งออกได้เป็น 3 หัวข้อคือ

1. การที่ซิลิกอนรูพรุนสามารถเปล่งแสงได้แม้ว่าโครงสร้างหลักจะยังคงเป็นผลึกซิลิกอนซึ่งไม่สามารถเปล่งแสงได้อย่างมีประสิทธิภาพ
2. โครงสร้างระดับนาโนที่สามารถเปล่งแสงได้นี้สามารถสร้างขึ้นได้อย่างง่ายและราคาถูกโดยไม่ต้องพึ่งพาเทคโนโลยีระดับสูง
3. ซิลิกอนเป็นวัสดุที่สำคัญและถูกใช้อย่างแพร่หลายที่สุดในเทคโนโลยีต่าง ๆ ซึ่งเป็นส่วนหนึ่งในชีวิตประจำวันของเราในปัจจุบัน ดังนั้นการเกิดขึ้นของอุปกรณ์เปล่งแสงซึ่งทำจากซิลิกอนอาจจะทำให้เกิดอุปกรณ์ประมวลผลซิลิกอนรุ่นใหม่ซึ่งใช้เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์เชิงแสงแทนที่ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ และอาจนำไปสู่การปฏิวัติเทคโนโลยีก็เป็นได้

^{*} K. W. Cheah, Ling Xu, and Xinfan Huang, Nanotechnology 13 (2002) 238 "White light luminescence from nano-ZnS doped porous silicon"

4. การหาสัมประสิทธิ์ของการดุดกลืนแสง

ในบทนี้ เราจะกล่าวถึงการหาสัมประสิทธิ์ของการดุดกลืนแสงของผลึกทั่วไป จนกระทั่งนำไปสู่การดุดกลืนแสงของซิลิกอนรูพรุน ซึ่งเป็นระบบไว้ระเบียนประเภทหนึ่ง ตั้งแต่ทฤษฎีทางมหภาคจนถึงทฤษฎีทางจุลภาค ทฤษฎีทางมหภาคมีพื้นฐานมาจากทฤษฎีแม่เหล็กไฟฟ้าของแมกซ์เวลล์ที่อธิบายว่า คลื่นเดินทางผ่านตัวกลางชนิดหนึ่งไปได้อย่างไร ในขณะที่ทฤษฎีทางจุลภาคมีพื้นฐานมาจากทฤษฎีควอนตัมและพยายามอธิบายพฤติกรรมของอิเล็กตรอนทั้งหลายที่ถูกอิทธิพลมาจากสิ่งรบกวนจากคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือ โฟตอนที่เป็นฟังก์ชันของเวลา การสลายตัวของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่วิ่งเข้าไปในตัวกลางมีความสัมพันธ์โดยตรงกับการดุดกลืนแสงของตัวกลางนั้น สัมประสิทธิ์ของการดุดกลืนแสงจึงถูกนิยามเพื่อใช้บอกสัดส่วนของความเข้มแสงที่ลดลงตามความหนาของตัวกลาง

4.1 ทฤษฎีทางมหภาค

วัสดุต่างๆมีคุณสมบัติทางแสงต่างกัน ในบางความถี่แสงซึ่งเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าผ่านไปได้ แต่ในบางความถี่ผ่านไปไม่ได้ เราจึงเห็นวัสดุทึบแสงบ้าง โปร่งแสงบ้าง แสงบางความถี่อาจถูกวัสดุนั้นดุดกลืนเอาไว้ โดยอาศัยทฤษฎีแม่เหล็กไฟฟ้าของแมกซ์เวลล์ คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เคลื่อนที่ผ่านตัวกลางหนึ่งที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเป็น ϵ สภาพนำไฟฟ้า σ และสภาพซึมซาบได้แม่เหล็ก (magnetic susceptibility) μ สนามแม่เหล็ก \vec{H} และสนามไฟฟ้า \vec{E} จะเป็นไปตามสมการทั้งสี่ต่อไปนี้

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\epsilon}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma}{c} \vec{E} \quad (4-1)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\mu}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (4-2)$$

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0 \quad (4-3)$$

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0 \quad (4-4)$$

ในที่นี้ c คือ อัตราเร็วของแสงในสุญญากาศ และเนื่องจากเราไม่พิจารณาคุณสมบัติทางแม่เหล็ก จึงกำหนดให้ $\mu = 1$ ผลเฉลยของสนามไฟฟ้าจากสมการทั้งสี่คือ

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \exp\{i(\vec{K} \cdot \vec{r} - \omega t)\} \quad (4-5)$$

โดยที่ \vec{K} คือ propagation wave vector และ ω เป็นความถี่เชิงมุมของแสง ทั้งสองปริมาณสัมพันธ์กันผ่านสมการ

$$K^2 = \frac{\omega^2 \epsilon}{c^2} \quad (4-6)$$

ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสามารถเป็นปริมาณเชิงซ้อนได้ คือ

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = \epsilon = \epsilon_1 + 4\pi i\sigma / \omega \quad (4-7)$$

ดัชนีหักเหของตัวกลางก็สามารถเป็นปริมาณเชิงซ้อนได้ด้วย คือ

$$N = n + ik = \epsilon^{1/2} \quad (4-8)$$

โดยที่ n คือดัชนีหักเหของตัวกลางส่วนที่เป็นปริมาณจริง และ k คือดัชนีหักเหของตัวกลางส่วนที่เป็นปริมาณจินตภาพ ที่เรียกว่า extinction coefficient ปริมาณนี้จะเป็นตัวบอกถึงการดูดกลืนแสงของตัวกลาง ปริมาณต่างๆมีความสัมพันธ์กันดังนี้

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (4-9)$$

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi\sigma}{\omega} = 2nk \quad (4-10)$$

$$K = \frac{n\omega}{c} + i\frac{k\omega}{c} = K_1 + iK_2 \quad (4-11)$$

หากสมมุติให้คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ามีสนามไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงเฉพาะในแกน z และจากสมการ (4-5) จะได้

$$E = E_0 \exp\left\{i\omega\left(\frac{nz}{c} - t\right)\right\} \exp\left(-\frac{k\omega z}{c}\right) \quad (4-12)$$

อัตราเร็วของคลื่นในตัวกลางมีค่าเป็น c/n และคลื่นมีค่าอัมพลิจูดลดลงด้วยพจน์

$\exp\left(-\frac{k\omega z}{c}\right)$ สัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงในทิศทาง z ถูกนิยามด้วยสมการต่อไปนี้

$$\alpha = -\frac{1}{I} \frac{dI}{dz} \quad (4-13)$$

โดยที่ ความเข้มของแสง I คือกำลังสองของอัมพลิจูดของคลื่น จากสมการ (4-12) และ (4-13) เราสามารถเขียนได้ว่า

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c} = \frac{\omega\epsilon_2}{nc} \quad (4-14)$$

เราจะเห็นได้ชัดเจนว่า สัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงเป็นปฏิภาคกับความถี่ของคลื่นที่ตกกระทบ และค่า extinction coefficient k หรือ ค่าจินตภาพของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ϵ_2 เราจะเห็นได้ว่าการดูดกลืนแสงที่ความถี่หนึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของตัวกลางหนึ่งๆ

4.2 ทฤษฎีทางจุลภาค

เมื่อพิจารณาการดูดกลืนแสงตามทฤษฎีทางจุลภาคเราใช้ทฤษฎีควอนตัมมาอธิบายอันตรกิริยาอิเล็กตรอนตัวหนึ่งในตัวกลางชนิดหนึ่งกับคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ฉายมาตกกระทบ เนื่องจากระบบของเรามีทั้งอิเล็กตรอนกับนิวคลีอัสจำนวนมาก เราจะกล่าวถึงการประมาณต่างๆ เสียก่อน เพื่อให้เข้าใจขอบเขตความสมบูรณ์ของทฤษฎีนี้

เนื่องจากระบบของเรามีทั้งอิเล็กตรอน N ตัว กับนิวคลีอัสจำนวนมากที่ถูกสมมุติว่าอยู่นิ่ง เมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็กไฟฟ้าที่มี vector potential $\vec{A}(\vec{r}, t)$ จะมีพลังงานจลน์เป็น

$$\text{K.E.} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2m} \left(\vec{p}_i + \frac{e\vec{A}(\vec{r}, t)}{c} \right)^2 \right] \quad (4-15)$$

โดยที่ \vec{p}_i คือ โมเมนตัมของอิเล็กตรอนแต่ละตัว เราได้เลือก Coulomb gauge ที่จะทำให้ $\nabla \cdot \vec{A} = 0$ และยังได้ละทิ้งพจน์ที่เป็น nonlinear ของ vector potential เราจะเขียน Hamiltonian ที่อธิบายอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนแต่ละตัวกับสนามแม่เหล็กไฟฟ้านี้ได้ว่า

$$\hat{H}' = \frac{e}{mc} \sum_{i=1}^N \vec{A}(\vec{r}, t) \cdot \vec{p}_i \quad (4-16)$$

e คือ ขนาดของประจุของอิเล็กตรอน พจน์นี้จะเป็น ส่วนรบกวนที่ขึ้นกับเวลา (time-dependent perturbation) ที่จะทำให้อิเล็กตรอนเปลี่ยนสถานะจากแถบพลังงานหนึ่งไปยังอีกแถบพลังงานหนึ่ง หากหาโอกาสที่อิเล็กตรอนกระโดดขึ้นไปได้ก็จะหาผลที่เกิดจากคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้ได้

การประมาณพื้นฐานที่ใช้ คือการสมมุติว่านิวคลีอัสจำนวนมากอยู่นิ่ง (adiabatic approximation) การมองทั้งระบบเป็นอิเล็กตรอนตัวเดียวที่มองเห็นมวลอื่นๆที่เหลือเป็นศักย์ยังผลเดียว หรือ one-electron approximation ตาม Koopmann's Theorem กับ effective mass approximation [33] การประมาณพื้นฐานเหล่านี้ได้ลดระดับความยุ่งยากของปัญหาไปมาก ปัญหาของระบบหลายมวลถูกลดเหลือระบบมวลเดี่ยวบวกกับอันตรกิริยาเบ็ดเสร็จ ปัญหานี้เมื่อใช้วิธีการแบบควอนตัมก็จะเหลือเพียงสมการไอเกนที่พอจะแก้สมการหาค่าไอเกนได้

หากมีการรบกวน \hat{H}' โอกาสที่จะเกิดการเปลี่ยนสถานะ (transition probability) P จากสถานะเริ่มต้น $|i\rangle$ ที่มีพลังงาน E_i ไปยังสถานะสุดท้าย $|j\rangle$ ที่มีพลังงาน E_j ต่อหน่วยเวลาจะเป็นไปตาม Fermi's Golden Rule ที่ว่า

$$\text{Probability} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle j | \hat{H}' | i \rangle|^2 \delta(E_j - E_i - \hbar\omega) \quad (4-16)$$

$\delta(E_j - E_i - \hbar\omega)$ เป็นพจน์ที่บอกถึงการอนุรักษ์พลังงาน หากพจน์การรบกวนขึ้นกับเวลา เฉพาะพจน์ที่อยู่ใน exponential กล่าวคือ $\hat{H}' = \hat{L} \exp(\pm i\omega t)$ โอกาสต่อเวลาจะเป็น

$$\text{Probability} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle j | \hat{L} | i \rangle|^2 \delta(E_j - E_i - \hbar\omega) \quad (4-17)$$

พจน์ $\hat{L} \exp(-i\omega t)$ จะเป็นการรบกวนที่มีการดูดกลืนโฟตอนที่มีพลังงาน $\hbar\omega$ (หรือคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า หากเรียกตามกลศาสตร์ดั้งเดิม) ในขณะที่พจน์ $\hat{L} \exp(+i\omega t)$ จะเป็นการรบกวนที่มีการปลดปล่อยโฟตอนที่มีพลังงาน $\hbar\omega$ พจน์ในสมการ (4-17) ที่เป็น Dirac delta function จะเป็นตัวบ่งชี้การอนุรักษ์พลังงาน คือ $E_j - E_i = \hbar\omega$ เนื่องจากเราพิจารณาเฉพาะการดูดกลืนโฟตอน เราจะไม่พิจารณาพจน์ที่เป็น $\hat{L} \exp(+i\omega t)$ อีกต่อไป

เราพิจารณาการกระโดดของอิเล็กตรอนจากระดับพลังงานในแถบวาเลนซ์ไปยังระดับพลังงานในแถบนำ เราสมมติให้ฟังก์ชันคลื่นของสภาวะเริ่มต้นและสุดท้ายเป็น ψ_{kv} และ ψ_{kc} ตามลำดับ โดยที่ k เป็น wave vector ที่สภาวะทั้งสอง ซึ่งจำเป็นต้องเท่ากัน หากเป็นการกระโดดขึ้นไปโดยตรง ในการนี้มีการอนุรักษ์โมเมนตัมด้วย เราสามารถเขียนชิ้นส่วนของเมตริกของการเปลี่ยนสภาวะ (matrix element of transition) เป็น

$$\langle j | \hat{H}' | i \rangle = \frac{e}{mc} \langle \psi_{kc} | \hat{L} | \psi_{kv} \rangle \delta_{sc,sv} \quad (4-18)$$

โดย sc และ sv คือ spin ฟังก์ชันคลื่นทั้งสอง ต่อไปเราจะไม่คำนึงถึง spin ที่เป็นการซ้อนทับของสภาวะแบบหนึ่ง และจะคิดว่าระบบของเราเป็น single spin states ทั้งหมด เราจะใส่ผลของ spin เข้าไปอีกครั้งในผลลัพธ์สุดท้ายของสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสง โดยการคูณด้วยเลขสองที่เป็นค่าของ spin degeneracy

Vector potential สามารถเขียนในพจน์ของความถี่และ polarization vector \hat{e} ได้ว่า

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = A_0 \hat{e} \exp[i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)] + \text{complex conjugate} \quad (4-19)$$

โดย \vec{q} เป็น wave vector ของโฟตอนข้างต้นที่ได้กล่าวมาแล้ว เราละทิ้งพจน์ที่เป็น complex conjugate ทิ้งไป เนื่องจากเป็นพจน์ที่ทำให้เกิดโฟตอน ไม่ใช่การดูดกลืนโฟตอน เราเขียนโอกาสที่จะเกิดการเปลี่ยนสภาวะ (transition probability) ต่อหน่วยเวลาได้เป็น

$$\text{Probability} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 |\langle \psi_{kc} | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \hat{e} \cdot \vec{p} | \psi_{kv} \rangle|^2 \delta(E_j - E_i - \hbar\omega) \quad (4-20)$$

โดย E_i และ E_j เป็นระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์และแถบนำ ตามลำดับปกติ ขนาดของ wave vector q ของโฟตอนมีค่าน้อยเมื่อเทียบกับขนาดของ wave vector

ของอิเล็กตรอน ซึ่งมีค่าราว 2-3 อังสตรอม ดังนั้นขนาดของพจน์ exponent ในสมการ (4-20) จึงมีค่าเป็นหนึ่ง และจะได้ว่า

$$\text{Probability} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 |\hat{e} \cdot \vec{M}_{cv}|^2 \delta(E_j - E_i - \hbar\omega)^2 \delta(E_j - E_i - \hbar\omega) \quad (4-21)$$

โดย $\hat{e} \cdot \vec{M}_{cv} = \langle \psi_{kc} | \hat{e} \cdot \vec{p} | \psi_{kv} \rangle$ และขนาดของเมตริกซ์ของการเปลี่ยนสถานะในทิศ \hat{e} คือ

$$M_{cv} = \hat{e} \cdot \int_{\Omega} d\vec{r} \psi_{kc}^*(\vec{k}_c, \vec{r}) (-i\hbar\nabla) \psi_{kv}(\vec{k}_v, \vec{r}) \quad (4-22)$$

โดย Ω คือปริมาตรของวัสดุตัวอย่างทั้งก้อน ในการหา transition rate ต่อหน่วยปริมาตร $W(\omega)$ เราต้องรวมการกระโดดจากสภาวะรวมทุกๆ wave vectors ที่เป็นไปได้ คือ ทุกๆ \vec{k}_v \vec{k}_c และ spin degeneracy หากมีแถบนำหรือแถบวาเลนซ์มากกว่าหนึ่ง เราก็จะต้องรวมแถบทั้งหมดด้วย เนื่องจาก \vec{k}_v \vec{k}_c อยู่ใน first Brillouin zone (BZ) ที่มีความหนาแน่นเป็น $\frac{\Omega}{(2\pi)^3}$ เราสามารถคำนวณ $W(\omega)$ ได้จากสมการ

$$W(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 \Omega \int_{\text{BZ}} \frac{\vec{k}_c}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} \frac{\vec{k}_v}{(2\pi)^3} M_{cv}^2 \delta(E_i - E_j - \hbar\omega) \quad (4-23)$$

สัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงถูกนิยาม [40] อีกแบบหนึ่งว่า เป็นปริมาณพลังงานที่ถูกดูดกลืนในหนึ่งหน่วยเวลาและหนึ่งหน่วยปริมาตร แล้วหารด้วยฟลักซ์ของพลังงานที่เข้ามา ค่าเฉลี่ยของความหนาแน่นของพลังงานในตัวกลางหนึ่งที่มีค่าดัชนีหักเหเป็น n มีค่า

$$u = \frac{n^2 A_0^2 \omega^2}{2\pi c^2} \quad (4-24)$$

ปริมาณนี้มีความหมายเป็นความหนาแน่นของพลังงานอันเกิดจากโฟตอนที่มีความถี่ ω หนึ่งตัว ดังนั้นผลคูณของค่าเฉลี่ยของความหนาแน่นของพลังงานในตัวกลางกับอัตราเร็วที่คลื่นวิ่งในตัวกลาง ($v = c/n$) จึงเป็นด้วยฟลักซ์ของพลังงานที่เข้ามา เราจึงได้สัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงเป็นฟังก์ชันของ $W(\omega)$ ดังนี้

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{\hbar\omega}{u(c/n)} W(\omega) \quad (4-25)$$

หรือ

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{4\pi^2 e^2 \Omega}{m^2 c n \omega} \int_{\text{BZ}} \frac{\vec{k}_c}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} \frac{\vec{k}_v}{(2\pi)^3} M_{cv}^2 \delta(E_i - E_j - \hbar\omega) \quad (4-26)$$

ในวัสดุที่ไร้ระเบียบโดยสิ้นเชิง เช่น สารกึ่งตัวนำที่ถูกโคปอย่างหนัก และสาร

อสังฐาน ซึ่ง wave vector ไม่มีความสำคัญอีกต่อไป การรวมค่า wave vector ตามสมการ (4-23) จึงต้องถูกเปลี่ยนให้เป็นการรวมพลังงานแทน โดยอาศัยนิยามของความหนาแน่นสถานะที่ว่า

$$\rho(E) = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{d\vec{k}}{dE} \quad (4-27)$$

และคุณสมบัติของ Dirac delta function เราสามารถเขียนสมการ (4-26) เสียใหม่เป็น

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2 \Omega}{m^2 c n \omega} \int_{-\infty}^{\infty} dE \rho_v(E) \rho_c(E + \hbar\omega) M_{cv}^2 \quad (4-28)$$

บางที่เขียนผลคูณของความหนาแน่นของสถานะในทั้งสองแถบพลังงานเป็นความหนาแน่นของสถานะร่วม (joint density of states) กล่าวคือ

$$\rho_j(E, \hbar\omega) = \rho_v(E) \rho_c(E + \hbar\omega) \quad (4-29)$$

เราจึงเห็นได้ชัดเจนว่า $\alpha(\omega)$ ขึ้นกับความหนาแน่นของสถานะ ณ สถานะเริ่มต้นและสถานะสุดท้าย และแน่นอนที่ขึ้นอยู่กับ matrix element of transition M_{cv} ที่เชื่อมโยงสถานะเริ่มต้นกับสุดท้ายผ่าน vector potential $\vec{A}(\vec{r}, t)$ ที่เป็นฟังก์ชันของเวลา อย่างไรก็ตามสมการ (4-28) เป็นกรณีที่ยังไม่มีอุณหภูมิมาเกี่ยวข้องด้วย เราอาจกล่าวได้ว่าสมการ (4-28) นั้นใช้กับกรณีที่อุณหภูมิเป็นศูนย์องศาสัมบูรณ์ โดยปกติ ซิลิกอน ณ อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์จะมีอิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์อยู่เต็ม และแถบนำไม่มีอิเล็กตรอนอยู่เลย ทั้งนี้เนื่องจากระบบไม่มี thermal excitation ในการนำเอาผลของอุณหภูมิมาเกี่ยวข้องจึงต้องนำเอาสถิติแบบ Fermi-Dirac มาร่วมด้วย ทั้งนี้เพราะระบบเกี่ยวข้องกับอิเล็กตรอนกับโฮลที่เป็นอนุภาค Fermions การมีอยู่ของอิเล็กตรอนที่พลังงาน E บอกได้ด้วย Fermi function $f(E)$ ที่ถูกกำหนดโดยสมการ

$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E - E_F)/k_B T] + 1} \quad (4-30)$$

โดยที่ E_F คือ Fermi energy ของระบบ การมีอยู่ของที่ว่างที่พลังงาน $E + \hbar\omega$ บอกได้ด้วยฟังก์ชัน $1 - f(E + \hbar\omega)$ ดังนั้น $f(E)[1 - f(E + \hbar\omega)]$ จึงบอกถึงความเป็นไปได้อันเนื่องมาจากอุณหภูมิที่อิเล็กตรอนจะกระโดดจากระดับพลังงาน E ไปยังระดับพลังงาน $E + \hbar\omega$ ทำนองเดียวกันที่ $f(E + \hbar\omega)[1 - f(E)]$ บอกถึงความเป็นไปได้ที่อิเล็กตรอนจะกระโดดจากระดับพลังงาน $E + \hbar\omega$ กลับมายังระดับพลังงาน E เราพบว่า

$$f(E)[1 - f(E + \hbar\omega)] - f(E + \hbar\omega)[1 - f(E)] = f(E) - f(E + \hbar\omega) \quad (4-31)$$

ดังนั้นสมการของสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสง $\alpha(\omega)$ ที่ขึ้นกับอุณหภูมิจึงเป็น

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2 \Omega}{m^2 c n \omega} \int_{-\infty}^{\infty} dE \rho_v(E) \rho_c(E + \hbar\omega) M_{cv}^2 \{f(E) - f(E + \hbar\omega)\} \quad (4-32)$$

นักฟิสิกส์ด้านสารกึ่งตัวนำมักจะเรียก chemical potential ว่า Fermi energy หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งว่า Fermi energy ที่เราใช้นี้แท้จริง คือ chemical potential ของระบบ หากพิจารณารวมเอา spin degeneracy เข้าไปด้วย ก็จะต้องคูณสมการ (4-32) ด้วยเลขสอง

ความซับซ้อนของทฤษฎีนี้ได้ครอบคลุมไปถึงการหาค่าของ chemical potential หรือ Fermi energy ซึ่งขึ้นอยู่กับการนำอนุภาคเข้าหรือออกจากระบบ เช่น ในกรณีสารกึ่งตัวนำทั่วไปที่มีการโด๊ป และในกรณีของเราซึ่งเป็นซิลิกอนรูปผลึก คือ การนำเอาอะตอมทั้งอะตอมออกจากระบบ และปรากฏออกมาในรูปของความพรุนก็ย่อมจะมีการเปลี่ยนแปลงของปริมาณดังกล่าว เพื่อไม่ให้ปัญหาซับซ้อนนักเราจึงสมมติให้ปริมาณนี้คงที่อยู่ที่กึ่งกลางของช่องว่างพลังงานซึ่งเป็นค่าปกติที่อุณหภูมิเป็นศูนย์ ปัญหาที่น่าจะขบคิดต่อไปในอนาคตก็คือ การหาความสัมพันธ์ของ Fermi energy ว่าเป็นฟังก์ชันของความพรุน p อย่างไร



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

5. การดูดกลืนแสงของซิลิกอนรูพรุน

จากการทดลองที่ผ่านมา นักวิทยาศาสตร์ทราบว่า มีแถบพลังงานสามแถบที่ถูกระบุว่าเป็นสเปกตรัมของการเปล่งแสงของซิลิกอนรูพรุน แถบหนึ่งให้แสงในช่วงแสงสีแดงถึงเหลือง-เขียว และมีอายุ (life time) ราว $1 - 10^3 \mu\text{s}$ อีกสองแถบให้แสงในช่วงได้แดง ($\cong 0.8 \text{ eV}$) กับ สีนํ้าเงิน ($\cong 1.8 - 2.8 \text{ eV}$) แสงสีนํ้าเงินมีอายุในช่วง ns เท่านั้น [14] ความเข้มโดยรวมของการเปล่งแสงจึงเป็นของสีแดงมากกว่า 97% สีนํ้าเงินมีส่วนเพียง 1 - 3% เท่านั้นเอง

Canham [4] ได้กล่าวถึงแบบจำลองง่ายๆที่เป็นไปได้แบบหนึ่งสำหรับการเรืองแสงจากเส้นลวดซิลิกอนอิสระจำนวนหนึ่ง ในทางกลศาสตร์ควอนตัม เรามีหลักความไม่แน่นอนของไฮเซนเบิร์ก ซึ่งกล่าวถึงการเพิ่มของพลังงานจลน์ของอนุภาคหนึ่ง หากถูกกักไว้ในที่ที่จำกัดมากขึ้น การเพิ่มของพลังงานจลน์เป็นปฏิภาคผกผันกับพื้นที่ที่กักเก็บ หรือ $\Delta E_u \propto 1/d^2$ โดย d คือความยาวกักเก็บ (confining length) มีการอ้างถึง ΔE_u ว่าเป็นพลังงานกักเก็บ (confining energy) ด้วยเช่นกัน ยอดของสเปกตรัมของการเรืองแสงอาจถูกผลการดูดกลืนอื่นๆ เช่น เอ็กซิตอน (exciton) และ โฟนอน (phonon) ลดทอนได้ หากคิดว่าอิทธิพลของส่วนนี้เป็น ΔE_v ยอดของของสเปกตรัมของการเรืองแสงจะเป็น

$$\hbar\omega_p = E_g + \Delta E_u - \Delta E_v \quad (5-1)$$

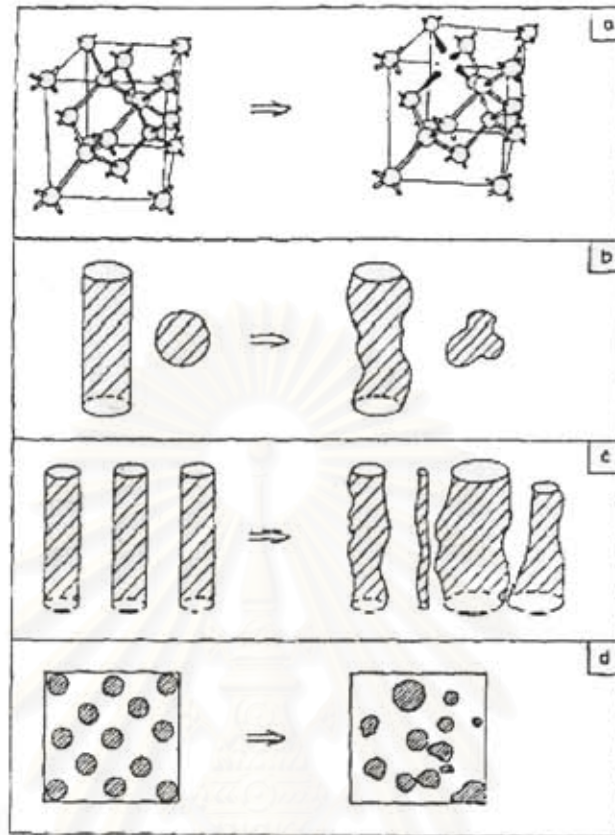
โดย ω_p เป็นความถี่เชิงมุมของแสงที่ยอดสเปกตรัม และ E_g เป็นช่องว่างพลังงานของซิลิกอน (1.1 eV) มีผู้ทำการคาดคะเนค่าของ ΔE_u สำหรับแถบนำกับแถบวาเลนซ์แยกกันว่าแตกต่างกันเท่าไรโดยการคิดรูปทรงเรขาคณิตของรูพรุนที่แตกต่างกัน [15] มีผู้ที่ใช้แบบจำลองการจำกัดที่แบบนี้ไปหาโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์แล้วไปอธิบายการเปล่งแสงของซิลิกอนรูพรุน [16] อย่างไรก็ตามนักฟิสิกส์ได้พบว่า แบบจำลองนี้ยังไม่เพียงพอที่จะอธิบายปรากฏการณ์ต่างๆที่เกิดขึ้นจากซิลิกอนรูพรุนได้ทั้งหมด เช่น ก) แถบสเปกตรัมการเรืองแสงที่กว้างมาก ข) ยอดของสเปกตรัมการเรืองแสงมีการแปรเปลี่ยนตามสภาพผิวของสารตัวอย่าง ค) ตามแบบจำลองนี้ จะให้การทำนายได้เพียงยอดเดียว ซึ่งแตกต่างจากผลการทดลอง ง) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น ค่าช่องว่างพลังงานแบบ indirect ของผลึกซิลิกอนจะมีค่าลดลง แต่ในสเปกตรัมการเรืองแสงไม่มีแนวโน้มแน่นอนว่าจะเลื่อนไปในทางใดและสามารถเกิดได้ทั้งสองทิศทาง จ) เมื่อเพิ่มความดัน ช่องว่างพลังงานแบบ indirect ของผลึก

ซิลิกอนจะมีค่าลดลงเช่นกัน แต่ในสเปกตรัมการเรืองแสงเกิดการเลื่อนไปทางพลังงานสูงขึ้น กล่าวคือเป็น blue shift แล้วก็คงที่ แม้ว่าจะเพิ่มความดันขึ้นไปอีกก็ตาม

ในสถานการณ์เช่นนี้จึงเป็นการยากที่จะยึดแต่แบบจำลองดังกล่าวแบบเดียวไว้อธิบายปรากฏการณ์ทั้งหลายของซิลิกอนรูพรุน คาดว่าจะต้องอาศัยความรู้ทางฟิสิกส์อื่นมาช่วยด้วย การเพิ่มขนาดของช่องว่างพลังงานในซิลิกอนรูพรุนตามแนวความคิดของแบบจำลองดังกล่าวมีความเป็นไปได้สูงมาก หากสามารถคำนวณปริมาณที่เรียกว่า oscillator strength สำหรับการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากจุดสูงสุดในแถบวาเลนซ์ไปยังจุดต่ำสุดในแถบนำก็จะสามารถให้คำอธิบายรูปลักษณะของสเปกตรัมการเรืองแสงได้ อย่างไรก็ตาม การคำนวณนี้มีความละเอียดอ่อนและความยากมาก

ซิลิกอนรูพรุนมีสิ่งประหลาดที่ยากยิ่งจะอธิบาย คือ การเปล่งแสงที่มองเห็นได้ เราประสงค์ที่จะเข้าใจการเปล่งแสงที่เกิดจากการกระตุ้นโดยแสงอื่นที่เรียกกันว่า photoluminescence รวมถึงคุณลักษณะการส่อ (characteristic) ของการกระตุ้น และการสลายตัวของมัน เราพยายามทบทวนความเข้าใจในเรื่องของ photoluminescence ว่าเกิดขึ้นได้อย่างไร การคำนวณหาโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของซิลิกอนรูพรุนเป็นวิธีที่จะนำไปสู่ความเข้าใจดังกล่าว วิธีการต่างๆล้วนแต่ยากๆทั้งสิ้น ซิลิกอนรูพรุนเป็นวัสดุที่ซับซ้อนและมีความไร้ระเบียบมากมายหลากหลายรูปแบบ ด้านซ้ายของรูปที่ 10 ข้างล่างแสดงถึงความซับซ้อนไม่มากนักในอุดมคติที่พอจะนำไปคำนวณหาโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ได้ ด้านขวาของรูปที่ 10 เป็นเสมือนลักษณะจริงของความซับซ้อนที่ปรากฏ

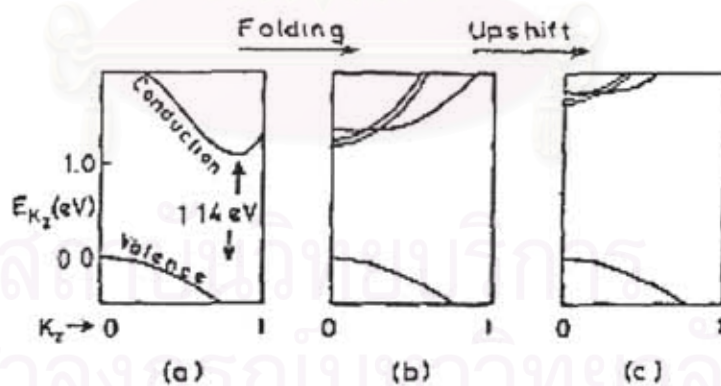
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 10 รูปทางด้านซ้ายมือทั้งแถว แสดงโครงสร้างจำลองในอุดมคติ เทียบกับ โครงสร้างที่พบในธรรมชาติทางด้านขวามือ โดยที่ รูป a) เป็นผลึกจิวขนาดนาโนเมตรที่อาจมีช่องว่าง (vacancy) อยู่ด้วย รูป b) เป็นผลึกจิวที่ประกอบไปด้วยรูปทรงแบบแท่ง (column) และแบบทรงกลมรวมกัน รูป c) เป็นผลึกจิวที่ประกอบไปด้วยรูปทรงแบบแท่งอย่างเดียว และ รูป d) เป็นภาพตัดขวางของผลึกจิวที่ประกอบไปด้วยรูปทรงแบบแท่งอย่างเดียวเทียบกับที่พบในธรรมชาติอย่างไม่ค่อยมีระเบียบในรูปขวามือ

ในระดัจลภาคซิลิกอนรูปหุนประกอบไปด้วยผลึกจิวขนาดนาโนเมตร (nanocrystallites) จำนวนมหาศาล ผลึกจิวถูกคาดว่ามีคุณสมบัติเช่นเดียวกับซิลิกอนก้อนโต (bulk silicon) การเรียงตัวภายในผลึกจิวควรจะเหมือนกับ โครงสร้างแบบเพชร ในผลึกซิลิกอน แน่แน่นอนว่าต้องมีความบกพร่อง หรือ defects จำนวนหนึ่งที่เกิดจากที่ว่าง (vacancy) ชนิดต่างๆ และการยึดเกาะระหว่างอะตอมแบบหลวมๆที่เรียกว่า แดงกลิ้งบอนด์ (dangling bonds) [ตามรูปที่ 10a] ผลึกจิวนาโนเหล่านี้เกิดขึ้นในสองลักษณะคือ แบบแท่ง หรือที่เรียกว่าแบบ columnar หรือ แบบ pillar หรือ แบบ rod แบบจุด (dot) หรือ แบบทรงกลม (sphere) หรือ แบบผสมของทั้งสองลักษณะ [ตามรูปที่ 10b] อย่างไรก็ตามผิวของซิลิกอน

รูพรุนก็จะไม่ราบเรียบไปทั้งหมดและมีพื้นที่ผิวมากมาย ผลึกจิวาโนเองก็ปรากฏรูปร่างเป็นหลายลักษณะต่าง ๆ กัน และมีขนาดตั้งแต่ 2 ถึง 10 nm การวางตัวของผลึกจิวาโนมีลักษณะไม่แน่นอนและไร้ระเบียบแบบสุ่ม (random) คุณสมบัติทางกายภาพของซิลิกอนรูพรุนจึงประหลาด มีลักษณะคล้ายกระดูกพรุนแบบฟองน้ำแต่ทำประกอบไปด้วยธาตุซิลิกอน ในการคำนวณโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ตามแบบจำลองที่รวมความไร้ระเบียบทุกอย่างจึงดูเหมือนว่าจะเป็นไปได้ยากยิ่ง ประเด็นนำร่องที่ควรนำไปใช้ในการคำนวณได้แก่ ก) โครงสร้างของผลึกจิวาโนแต่ละชิ้นน่าจะมีผลคล้ายคลึงกับซิลิกอนก้อนโต กล่าวคือ มีค่าคงที่โครงผลึก (lattice constant) $a = 5.43$ อังสตรอม เท่ากัน ข) ในโครงสร้างแบบแท่ง ความยาวของแต่ละแท่งมีค่าราว 1,000 เท่าของรัศมีหน้าตัด อัตราส่วนนี้เรียกว่า อัตราส่วนปรากฏ หรือ aspect ratio ค) ค่าพื้นที่ผิวของผลึกนาโนจิวาโนทั้งหลายมีค่าสูงมาราว 1 ถึง $10 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ ง) ค่าความพรุน หรือ porosity ของโครงสร้างมีค่าสูงราว 80% ในการคำนวณต่าง ๆ มักใช้แบบจำลองที่วาดไว้อย่างสมบูรณ์แบบตามรูปด้านซ้ายมือของรูปที่ 10 และอาจใช้ข้อแม้ขอบเขตแบบคาบ (periodic boundary condition) เพื่อให้การคำนวณง่ายขึ้น กล่าวคือสามารถใช้ทฤษฎีบทของบล็อค (Bloch's theorem) ได้ กล่าวคือเราสามารถบรรยายถึงโครงสร้างแถบพลังงาน (energy band structure) ของซิลิกอนรูพรุนได้



รูปที่ 11 แสดงช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรง แต่เมื่อมีความไร้ระเบียบเกิดขึ้นจึงเกิดการพับแถบพลังงานแล้วเลื่อนขึ้น ปรากฏเป็นการกว้างขึ้นของช่องว่างพลังงาน [9]

โครงสร้างแถบพลังงานของผลึกซิลิกอนมีขอบล่างของแถบนำ (conduction band) ไม่ตรงกับขอบบนของแถบวาเลนซ์ (valence band) ค่าของช่องว่างพลังงาน (energy gap) มีค่า 1.14 eV จึงเป็นช่องว่างแบบไม่ตรง หรือ indirect รูปที่ 11a) แสดงช่องว่างพลังงาน

แบบไม่ตรง แต่เมื่อมีความไร้ระเบียบเกิดขึ้นจึงเกิดการพับแถบพลังงานแล้วเลื่อนขึ้น ปรากฏเป็นการกว้างขึ้นของช่องว่างพลังงาน รูปที่ 11b) และ c) ค่านี้คล้องจองกับพลังงานของแสงในช่วงคลื่นได้แดง (infrared) ซึ่งมีค่าความยาวคลื่นราว 2×10^4 อังสตรอม หรือ 2,000 nm การหาโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของซิลิกอนรูพรุนมีจุดประสงค์เพื่ออธิบายการเรืองแสงอย่างมีประสิทธิภาพในย่านที่มนุษย์มองเห็น ดังนั้นเราจึงคาดว่าซิลิกอนรูพรุนน่าจะ ก) มีช่องว่างแถบพลังงานแบบตรง หรือ direct ที่มีขอบล่างของแถบนำ ตรงกับขอบบนของแถบวาเลนซ์ ข) มีช่องว่างแถบพลังงานที่กว้างขึ้น เพื่อที่แสงที่ดูดกลืนมีพลังงานสูงขึ้นมาอยู่ในย่านความยาวคลื่นในย่านที่มนุษย์มองเห็น และ ค) ค่าเมทริกซ์ของของการดูดกลืนแสง (optical matrix element) มีค่าสูงมากพอที่จะทำให้กิจกรรมทางแสงมีประสิทธิภาพสูง ในการเข้าใจประเด็นทั้งสามนี้ เราต้องทราบว่าผลึกซิลิกอนมีช่องว่างแบบไม่ตรง เวลาเกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจำเป็นต้องมีการอนุรักษ์โมเมนตัมด้วย นอกเหนือจากการอนุรักษ์พลังงาน ดังนั้นจึงมีโมเมนตัม ของผลึกมาเกี่ยวข้องด้วยและไม่สามารถเปล่งแสง (radiative recombination) ได้เมื่อมีอิเล็กตรอนกระโดดจากแถบนำมายังแถบวาเลนซ์ หรือ บางทีก็มองว่าเป็นการรวมตัวของอิเล็กตรอนกับโฮล ประเด็นถัดไปก็คือ การดูดกลืนแสงหรือเปล่งแสงในย่านที่มนุษย์มองเห็น ได้จำเป็นต้องมีแถบพลังงานที่กว้างขึ้น และประเด็นสุดท้ายก็คือ ค่าเมทริกซ์ของของการดูดกลืนแสง เป็นค่าที่บอกถึงอันตรกิริยาที่แสงเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์มายังแถบนำ หรือ กลับกัน หากค่านี้มีค่าสูงก็จะทำให้กิจกรรมทางแสงมีค่าสูงด้วย ดังนั้นค่าของเมทริกซ์ของของการดูดกลืนแสง จึงต้องมีค่าสูงพอประมาณที่จะทำให้การดูดกลืนแสงหรือการเปล่งแสงมีประสิทธิภาพสูง

ผลึกซิลิกอนมีแถบนำที่เทียบเท่ากันหกตำแหน่ง คือที่ค่าเวกเตอร์คลื่น

$\vec{k} = \{\pm(0, 0, 0.85), \pm(0, 0.85, 0), \pm(0.85, 0, 0)\}$ ในหน่วยของ $2\pi/a_0$ แถบพลังงานมีลักษณะที่ไม่เหมือนกันในทุกทิศทาง หรือ ที่เรียกว่า anisotropic มวลยังผลในแนวตามยาว (longitudinal effective mass) คือ $m_L = 0.92m_0$ และ มวลยังผลในแนวขวาง (transverse effective mass) คือ $m_T = 0.19m_0$ โดย m_0 คือ มวลของอิเล็กตรอนอิสระ จุดสูงสุดของแถบนำอยู่ที่ศูนย์กลางโซน ($\vec{k} = (0, 0, 0)$) และเป็นชนิดฝ่อ (degenerate) กล่าวคือมีฟังก์ชันคลื่นได้หลายแบบชนพลังงานเดียวกัน หากซิลิกอนรูพรุนมีโครงสร้างแบบแท่งและมีการเรียงตัวในแนวแกน z การลดสมมาตรที่เป็นผลมาจากความไร้ระเบียบน่าจะนำจุดต่ำสุดของแถบนำมายู่ที่ศูนย์กลางโซน [8] ยิ่งไปกว่านั้นการบีบอัดในแท่งจะเพิ่มพลังงานจลน์ของ

อิเล็กทรอนิกส์ ตามหลักความไม่แน่นอนของไฮเซนเบิร์ก การเลื่อนของพลังงานจะเป็นปฏิภาคผกผันกับมวลยังผลทั้งสองและกับขนาดพื้นที่หน้าตัดของแท่ง ค่าต่ำสุดของแถบนำซึ่งอยู่ที่ $\pm(0.85, 0, 0)$ จะถูกยกขึ้นไปด้วยค่ามวลยังผล m_T ที่มีค่าน้อยลง ส่วนค่าต่ำสุดของแถบนำที่ $\pm(0, 0.85, 0)$ และที่ $\pm(0.85, 0, 0)$ จะถูกยกขึ้นไปด้วยเช่นกันแต่ด้วยปริมาณที่น้อยกว่า เนื่องจากมีค่ามวลยังผล m_T ตัวหนึ่ง กับ m_L อีกตัวหนึ่งมาเกี่ยวข้อง ตำแหน่งเหล่านี้คือตำแหน่งต่ำสุดของแถบนำ และทำให้เป็นช่องว่างพลังงานแบบตรง (direct band gap) ประกอบกับการเกิดสภาพซ้อนสถานะ (degeneracy) ที่เกือบจะเป็นสี่พับ (four fold) [9]

ในการคำนวณโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของซิลิกอนรูพรุนอาจจะจำลองให้เป็นผลึกจิวจำนวนมากรวมกัน หรือ ที่เรียกว่าแบบคลัสเตอร์ (cluster) โดยไม่คำนึงถึงเงื่อนไขขอบเขตแบบมีคาบ (periodic boundary condition) ปัจจุบันยังไม่มีการคำนวณใดที่ประสบความสำเร็จเป็นที่เด่นชัดในการทำนายการเลื่อนห่างกันของแถบพลังงานที่คาดว่าจะได้เกิดขึ้นนั้น การคำนวณทางทฤษฎีสามารถแบ่งออกได้เป็นสองกลุ่มใหญ่ๆ คือ ก) พวกที่ใช้หลักการเบื้องต้น (first principle) เท่านั้น และ ข) พวกที่ใช้หลักการประกอบกับผลการทดลองมาเป็นเหตุจูงใจ (semi-empirical) เราจะขอยกตัวอย่างของนักวิทยาศาสตร์บางท่านมาประกอบดังนี้

5.1 ทฤษฎีที่ใช้หลักการเบื้องต้น (first principle)

Read และคณะ [10] ได้พิจารณาลวดเส้นเล็กๆที่เรียกว่า เส้นลวดควอนตัม (quantum wire) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางราว 12 - 23 อังสตรอม แล้วคำนวณหาช่องว่างพลังงานกับค่าเมทริกซ์ของการดูดกลืนแสง ของมัน โดยการใช้ศักย์เทียม (pseudopotential) เขาได้พิจารณาลวดควอนตัมโดยการจำลองให้เป็นแท่งเล็กยาวและมีหน้าตัดเป็นรูปสี่เหลี่ยม ลักษณะเช่นนี้คล้ายคลึงกับแบบจำลองแบบแท่ง (columnar) ในซิลิกอนรูพรุน เขาได้นำผลการคำนวณไปเทียบกับผลการทดลองของซิลิกอนรูพรุนที่มีความพรุนประมาณ 80% พบว่าได้ผลใกล้เคียงกันมาก

5.2 ทฤษฎีที่ใช้หลักการประกอบกับผลการทดลอง (semi-empirical)

ตามรูป 1c หากเรียกท่อนเล็กๆ (column) แต่ละชิ้นว่าเป็น ซูเปอร์เซลล์ (supercell) บางคนคิดว่าหน้าตัดเป็นวงกลมบ้าง เป็นจัตุรัสบ้าง หรือเป็นสี่เหลี่ยมผืนผ้าบ้าง ที่มีขนาด

ต่างกัน เป็นต้น บ้างก็อาจนำเอาเงื่อนไขขอบเขตแบบมีคาบมาประกอบ ช่องว่างระหว่างรูพรุนทั้งหลายก็คาดว่าจะยังคงเป็นซีกอนอย่างสมบูรณ์ ขนาดของรูพรุนมีค่าราว 2 – 3 nm แขนงของรูพรุนสามารถตั้งได้ฉากกับแกนผลึก (001) หรือ (110) ช่องว่างเหล่านี้มักถูกจำลองให้มีพลังงานศักย์คงที่ที่เป็นบวกในกรณีที่เป็นสภาวะในแถบนำ และเป็นลบในกรณีที่เป็นสภาวะในแถบวาเลนซ์ ขนาดของศักย์ก็ปรับได้ตามความคิดแบบ semi-empirical เพื่อให้ผลการคำนวณคล้อยจองกับผลการทดลอง Xia และ Chang [11] ได้สร้างแบบจำลองที่เรียกว่า ซูเปอร์เซลล์ตามที่ได้อธิบายข้างต้นประกอบกับใช้เงื่อนไขขอบเขตแบบมีคาบ แบบจำลองนี้มีลักษณะภายนอกคล้ายกับซีกอนรูพรุนจากการทดลองมาก เขาได้นำเอาวิธีการของ Cohen และคณะ [12] กับ degenerate perturbation theory [13] มาคำนวณหาโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ หรือ โครงสร้างแบนด์ (band structure) ตามแบบจำลองนี้ แล้วพบว่าจุดต่ำสุดของแถบนำเปลี่ยนไปจาก $k_x = 0.85$ มาอยู่ที่ $k_x = 0.15$ ในหน่วย $2\pi/a_0$ หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งว่าช่องว่างพลังงานเกือบจะเป็นแบบตรง ยิ่งไปกว่านั้นขนาดของช่องว่างพลังงานก็ถูกขยายออกไปเป็นเกือบ 2 eV นอกจากนี้เขายังได้คำนวณค่าเมทริกซ์ของการดูดกลืนแสง M_{cv} และพบว่าโครงสร้างรูพรุนแบบวงกลมที่ตั้งฉากกับแกน (001) ให้ค่าสูงที่สุด เขาจึงสรุปว่าแบบจำลองแบบแท่งที่มีหน้าตัดวงกลม (circular columnar pore) น่าจะเป็นผู้เข้าแข่งขันที่มีศักยภาพสูงที่สุดในการทำนายการเรืองแสงของซีกอนรูพรุน ดังนั้นตามทฤษฎีนี้ซีกอนรูพรุนจึงน่าจะมีโครงสร้างแบบ indirect gap ซึ่งเกือบเป็น degenerate และมี direct gap ผสมอยู่ด้วย การเรืองแสงจึงน่าจะมีกลไกการเกิดขึ้นผสมกันระหว่างการเปลี่ยนสภาวะแบบ direct ที่อุณหภูมิต่ำ และ แบบ indirect ผ่าน phonon ที่อุณหภูมิต่ำสูงขึ้น กระบวนการเช่นนี้ก็จะสามารถอธิบายการที่การเรืองแสงขึ้นกับอุณหภูมิ

สถาบันวิจัยการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

6. ทฤษฎีของเราในการหาความหนาแน่นของสถานะ

6.1 แบบจำลอง : ระบบไร้ระเบียบ

จากพื้นฐานความรู้ทางทฤษฎีและการทดลอง ทำให้เรามีภาพที่เกิดขึ้นในใจว่า ซิลิกอนรูพรุนเกิดจากอะตอมซิลิกอนที่มาอัดกันแน่น แต่ไม่แน่นขนาดที่เป็นผลึกโดยสมบูรณ์ และประกอบด้วยรูพรุนขนาดจิวจำนวนมหาศาล หรืออาจมองในอีกลักษณะหนึ่งว่า ซิลิกอนรูพรุน เป็นผลึกซิลิกอนที่ไม่สมบูรณ์ที่มีอะตอมตามตำแหน่งที่ควรจะมีอะตอมอยู่ได้หายไปมากมายจำนวนหนึ่ง โครงสร้างทางกายภาพส่วนใหญ่จึงยังคงเป็นผลึกซิลิกอน แต่ประกอบไปด้วย ความบกพร่อง (defects) ต่างๆ ยิ่งซิลิกอนรูพรุนมีค่าความพรุนมากเท่าใดค่าของความบกพร่องยิ่งมากขึ้นด้วย เราจึงมองว่าซิลิกอนรูพรุนเป็นระบบที่ไร้ระเบียบ (disordered system) แบบหนึ่งที่มีระดับของความไร้ระเบียบตามค่าของความพรุน (porosity) ของซิลิกอนรูพรุน ยิ่งไปกว่านั้นเรายังตั้งสมมุติฐานว่า ความบกพร่องที่เกิดขึ้นเกิดจากการดึงอะตอมออกไปแบบสุ่ม (random) ดังนั้นรูพรุนที่เกิดขึ้นจึงเป็นรูพรุนที่เกิดขึ้นแบบสุ่ม รูพรุนต่างๆ มีโอกาสที่จะอยู่ติดกันแล้วรวมตัวเป็นท่อ หรือ ช่องว่างอื่นที่โตกว่าหนึ่งอะตอมได้ ท่อนี้จึงมีขนาดใหญ่เล็กได้ตามการสุ่ม ขนาดของท่อ อาจมีขนาดเล็กตั้งแต่หนึ่งอะตอมจนโตถึงหลายๆ อะตอม ช่องว่างเหล่านี้ประพาดตัวเป็นบ่อศักย์ควอนตัมที่มีขนาดตั้งแต่หนึ่งอังสตรอมจนถึงหลายๆอังสตรอม

ความคิดเช่นนี้มีพื้นฐานทางฟิสิกส์มาจากข้อเท็จจริงอีกประการหนึ่งคือ เมื่อมีการลดมิติของผลึกซิลิกอนให้บางลงมากๆ จากสามมิติลงมาเหลือสองมิติในรูปของฟิล์มบางซิลิกอน จากการทดลอง พบว่า ฟิล์มบางซิลิกอนมีช่องว่างของแถบพลังงานเปลี่ยนไปโดยมีแนวโน้มว่าจะมีค่ากว้างขึ้น (bandgap widening) และยังมีแนวโน้มว่าช่องว่างของแถบพลังงานจะแปรเปลี่ยนจากชนิดไม่ตรง (indirect bandgap) มาเป็นชนิดตรง (direct bandgap) ด้วย อีกประการหนึ่งคือ การเพิ่มขึ้นของความไร้ระเบียบ (disorder) ในซิลิกอนรูพรุนอันเนื่องมาจากช่องว่างจำนวนมากนั้น เป็นตัวการให้เกิดระดับพลังงานเพิ่มขึ้นมาในช่องว่างของแถบพลังงาน หากความไร้ระเบียบมีค่ามากระดับพลังงานเหล่านี้จะเพิ่มขึ้นและเข้าไปรวมตัวกับแถบพลังงานเดิม คือรวมกับแถบนำ และรวมกับแถบวาเลนซ์ได้ แถบนำและแถบวาเลนซ์จึงมีหางแถบพลังงาน (energy band tails) เกิดขึ้น และในขณะเดียวกันความไร้ระเบียบจะทำลายความมีระเบียบของผลึกซิลิกอนเดิม ทำให้แถบพลังงานเปลี่ยนจากแบบไม่ตรงมาเป็นแบบตรงได้ ส่วนการกว้างขึ้นของช่องว่างของแถบพลังงานนั้นมี

อิทธิพลมาจากค่าเฉลี่ยของพลังงานของบ่อควอนตัมจำนวนมากที่เกิดขึ้นมา ค่าเฉลี่ยเหล่านี้มีผลคั่นให้แถบนำ และแถบวาเลนซ์ห่างออกจากกัน [21] นั่นคือช่องว่างพลังงานมีค่ามากขึ้นนั่นเอง

เราจะหาความหนาแน่นของสถานะของอิเล็กตรอน (electronic density of states) ของซิลิกอนรูพรุน โดยวิธีการรวมตามเส้นทางของฟายน์แมน (Feynman's path integration) ซึ่งเป็นวิธีการหนึ่งในบรรดาหลายวิธีการมาตรฐานทางกลศาสตร์ควอนตัมที่พัฒนามาใช้กับระบบไร้ระเบียบโดยสายคณิต [22] วิธีการนี้ประสบความสำเร็จกับระบบไร้ระเบียบหลายชนิด ได้แก่ สารกึ่งตัวนำที่โคปอย่างหนัก ซิลิกอนชนิดอสัณฐาน (amorphous silicon) เป็นต้น ในวิธีการนี้ประกอบไปด้วยการประมาณสองชนิดคือ การประมาณโดยใช้มวลยังผลของอิเล็กตรอน (electronic effective mass approximation) และการประมาณโดยใช้อิเล็กตรอนเดี่ยว (one-electron approximation) กล่าวคือระบบทั้งระบบเปรียบเสมือนอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียวที่กำลังวิ่งอยู่ในศักย์อันเนื่องมาจากสิ่งอื่นๆที่เหลืออยู่ในระบบ ซึ่งได้แก่ อะตอมซิลิกอนต่างๆ อิเล็กตรอนตัวอื่น รวมทั้งช่องว่างที่ถูกนำออกไปแบบสุ่ม ผลจากศักย์อันเนื่องมาจากอะตอมของซิลิกอนทั้งหลายถูกรวมเอาไว้ในมวลยังผลของอิเล็กตรอน ช่องว่างที่อะตอมซิลิกอนหลุดออกไปถูกพิจารณาให้เป็นตัวกระเจิง (scatterers) ทั้งหมด สมมุติให้ตัวกระเจิงมีจำนวนทั้งหมดเป็น N_1 ในปริมาตร Ω ดังนั้นความหนาแน่นของตัวกระเจิงจึงเป็น $n_1 \equiv N_1/\Omega$ การเกิดตัวกระเจิงที่เป็นที่ว่างทำให้อิเล็กตรอนวิ่งผ่านไปได้อาจถูกมองว่าเป็นการสร้างกำแพงศักย์ (potential barriers) เราอาจคิดว่ากำแพงศักย์เหล่านี้เป็นบ่อศักย์ หากเลื่อนระดับพลังงานอ้างอิงขึ้นไปเท่ากับค่าเฉลี่ยของความสูงของกำแพงศักย์ทั้งหลายนี้ เรากำหนดว่าบ่อศักย์ที่เกิดขึ้นคล่องจองกับความหนาแน่นของตัวกระเจิงข้างต้นมีความหนาแน่นเป็น $n_2 \equiv N_2/\Omega$ โดย N_2 เป็นจำนวนบ่อทั้งหมด ในกรณีที่เป็นตัวกระเจิงใดๆเราได้ให้ศักย์ $v(\bar{x})$ มีเครื่องหมายตามค่าของ v_0 (ดูภาคผนวก ก) แต่เนื่องจากเราได้เลื่อนพลังงานอ้างอิงไปแล้ว ศักย์ของตัวกระเจิงอันเกิดจากบ่อศักย์จึงควรมีเครื่องหมายตรงกันข้าม หากคิดว่า v_0 เป็นค่าบวก $-v_0$ จะเป็นค่าลบ ปกติอิเล็กตรอนในซิลิกอนรูพรุนมีพลังงานรวมเกิดจากพลังงานจลน์รวมกับพลังงานศักย์ที่เกิดจากบ่อศักย์ทั้งหลาย Hamiltonian ของระบบจึงเขียนได้เป็น

$$H = \frac{1}{2} m \dot{\bar{x}}^2 + \sum_{i=1}^{N_1} v(\bar{x} - \bar{x}_i) \quad (6-1)$$

โดย m คือมวลยังผลของอิเล็กตรอน และ $v(\bar{x} - \bar{x}_i)$ คือ พลังงานศักย์ของอิเล็กตรอน ที่อยู่ ณ ตำแหน่ง \bar{x} อันเกิดจากตัวกระเจิงอันเนื่องมาจากบ่อศักย์ทั้งหลายที่ตำแหน่ง \bar{x}_i เรา กำหนดให้พลังงานศักย์นี้อยู่ในรูปสมการที่มีค่าอัมปลิจูดเป็นลบ ดังนี้ คือ

$$v(\bar{x} - \bar{x}_i) = -v_0 \exp\left(-\frac{|\bar{x} - \bar{x}_i|^2}{L^2}\right) \quad (6-2)$$

L เป็นความยาวที่เรียกว่า autocorrelation length และ v_0 เป็นความแรง หรืออัมปลิจูดของ พลังงานศักย์นั้น L สัมพันธ์กับค่าความห่างระหว่างอะตอมของผลึกซิลิกอนที่ใกล้ที่สุด a ตามสมการ $L = \frac{a}{2\sqrt{\ln 2}}$ (ตามภาคผนวก ก) โดยที่ ในงานนี้เราได้สมมุติว่าให้ตัวกระเจิง สองตัวที่มาใกล้กันยังคงให้อัมปลิจูดของศักย์ตรงระยะกึ่งกลางตัวกระเจิงทั้งสองสูงเท่าเดิม เช่นเดียวกับของตัวกระเจิงเดี่ยว เลยเป็นผลให้อัมปลิจูดของศักย์ ณ จุดนั้นอันเนื่องมาจากตัว กระเจิงตัวหนึ่งมีค่าเพียงครึ่งเดียว เพื่อที่จะทำให้ผลของการทับซ้อนมีอัมปลิจูดเท่าเดิม

6.2 วิธีการ : การรวมเส้นทางแบบฟายน์แมน

ฟายน์แมน [23] ได้สร้างวิธีการทางกลศาสตร์ควอนตัมที่เทียบเท่ากับการใช้สมการ คลื่นของชโรดิงเจอร์ (Schroedinger wave equation) คือวิธีการรวมตามเส้นทางของฟายน์แมน (Feynman's path integration) เมื่อปี ค.ศ. 1948 ในปัจจุบัน วิธีการนี้เป็นที่ยอมรับกัน อย่างแพร่หลายว่าเป็นวิธีที่ทรงประสิทธิภาพวิธีหนึ่งในการแก้ปัญหาของระบบต่างๆ เช่น โพลารอน โพลีเมอร์ ระบบไร้ระเบียบ หรือ แม้แต่ระบบทางฟิสิกส์นิวเคลียร์ หลักเกณฑ์ และสมมุติฐานต่างๆ ได้แก่ อัมปลิจูดของการพบ (อนุภาค หรือ คลื่น) ณ ตำแหน่ง \bar{x} และ เวลา τ หรือ $\Phi[\bar{x}(\tau)]$ มีค่าขึ้นอยู่กับ เส้นทาง $\bar{x}(\tau)$ ที่ (อนุภาค หรือ คลื่น) เดินทาง ตาม สมการ

$$\Phi[\bar{x}(\tau)] = \exp\left(\frac{iS[\bar{x}(\tau)]}{\hbar}\right) \quad (6-3)$$

โดยที่ $S[\bar{x}(\tau)]$ เป็น action ที่กำหนดขึ้นมาตามแบบของกลศาสตร์ดั้งเดิม ส่วน $\hbar \equiv h/2\pi$ และ h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck) ฟายน์แมนยังได้นิยามปริมาณที่เรียกว่าพโรพาเกเตอร์ (propagator) ให้เป็นอัมปลิจูดของการพบ (อนุภาค หรือ คลื่น) ณ ตำแหน่ง \bar{x}_1 และ เวลา 0 หรือ $(\bar{x}_1, 0)$ ที่ไปปรากฏ ณ จุดอีกจุดหนึ่ง ณ เวลา t หรือ (\bar{x}_2, t) เป็นผลรวมจาก อัมปลิจูดต่างๆ ที่เป็นไปได้ทั้งหมดที่มีจำนวนเหลือคณานับ ตามสมการต่อไปนี้

$$K(\bar{x}_2, \bar{x}_1; t, 0) = \sum_{\text{all possible paths}} \Phi[\bar{x}(\tau)] \quad (6-4)$$

หรือเขียนในรูปของการอินทิเกรตจะได้ว่า

$$K(\bar{x}_2, \bar{x}_1; t, 0) = \int D(\bar{x}(\tau)) \exp[iS(\bar{x}(\tau))/\hbar] \quad (6-5)$$

สำหรับวิธีการรวมตามเส้นทางของฟายน์แมนนั้นจะเริ่มต้นจากปริมาณ Lagrangian ซึ่งมีค่า

$$L = \frac{1}{2} m \dot{\bar{x}}^2 - \sum_{i=1}^{N_2} v(\bar{x} - \bar{x}_i) \quad (6-6)$$

ปริมาณนี้จะถูกนำมาคำนวณหา action S ของระบบตามสมการ

$$S = \int_0^t d\tau L(\bar{x}, \dot{\bar{x}}, \tau) \quad (6-7)$$

แล้วคำนวณหา propagator ที่ขึ้นกับตำแหน่งของสุม \bar{x}' ซึ่งแฝงอยู่ใน L ตามสมการ

$$K'(\bar{x}_2, \bar{x}_1; t, 0; [\bar{x}']) = \int D(\bar{x}(\tau)) \exp[iS(\bar{x}(\tau))/\hbar] \quad (6-8)$$

หากเราพิจารณา propagator นี้ให้ดี เราจะคาดเดาได้ว่า คุณสมบัติต่างๆ ของระบบจะขึ้นอยู่กับตำแหน่งของบ่อศักย์เหล่านี้ ว่ามีการกระจายภายในระบบว่าอยู่ที่ใดและเป็นเช่นไร ในด้านการทดลองที่นักวิทยาศาสตร์สร้างซิลิกอนรูพุนั้น เขาจะดำเนินการซ้ำๆ กันหลายครั้งจนกระทั่ง ได้สารตัวอย่างที่มีลักษณะใกล้เคียงกันมากที่สุด แม้ว่าลักษณะภายนอกจะดูต่างกัน แต่ก็ควรจะให้คุณสมบัติทางฟิสิกส์ที่ใกล้เคียงกันที่สุด เราจึงจำเป็นต้องหา propagator อีกตัวหนึ่งที่รวมเอา K' เข้าด้วยกัน โดยคิดตามโอกาส $P([\bar{x}'])$ ที่จะเกิดบ่อควอนตัมดังกล่าว ตามสมการ

$$K(\bar{x}_2, \bar{x}_1; t, 0) = \sum_{\text{all configurations}} P([\bar{x}']) K'(\bar{x}_2, \bar{x}_1; t, 0; [\bar{x}']) \quad (6-9)$$

เนื่องจากเราสมมุติให้บ่อควอนตัมเหล่านั้นเกิดแบบสุ่ม (random) โอกาสที่จะพบบ่อควอนตัมเหล่านั้นในปริมาตรเล็กๆ $d([\bar{x}'])$ จึงเท่ากับอัตราส่วนของปริมาตรนั้นต่อปริมาตรทั้งหมด Ω กล่าวคือขึ้นกับอัตราส่วน $d\bar{x}'/\Omega$ จำนวนของบ่อศักย์ N_2 บ่อ นั้นคือ

$$P([\bar{x}']) d[\bar{x}'] = \frac{1}{\Omega^{N_2}} d\bar{x}'_1 d\bar{x}'_2 \dots d\bar{x}'_{N_2} \quad (6-10)$$

ดังนั้น เราสามารถเขียนสมการของ propagator เสียใหม่เป็น

$$K(\bar{x}_2, \bar{x}_1; t, 0) = \int D(\bar{x}(\tau)) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_0^t \frac{1}{2} m \dot{\bar{x}}^2(\tau) d\tau\right) \times \left\{ \int \frac{d\bar{x}'}{\Omega} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t v(\bar{x} - \bar{x}') d\tau\right) \right\}^{N_2} \quad (6-11)$$

พจน์ที่สองของด้านขวาในสมการ (6-11) สามารถถูกเขียนใหม่โดยอาศัยข้อเท็จจริงที่ว่า $\int d\bar{x}' = \Omega$ เป็น

$$Y = \left\{ \int \frac{d\bar{x}'}{\Omega} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t v(\bar{x} - \bar{x}') d\tau\right) \right\}^{N_2}$$

$$= \left\{ \int \frac{d\bar{x}'}{\Omega} \left[\exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t v(\bar{x} - \bar{x}') d\tau\right) - 1 \right] + 1 \right\}^{N_2} \quad (6-12)$$

และเมื่อเราใช้เอกลักษณ์

$$\lim_{\Omega \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{a}{\Omega}\right)^{\Omega} = \exp\left(\frac{aN}{\Omega}\right) \quad (6-13)$$

และการเปรียบเทียบสมการ (6-12) กับ (6-13) จะเห็นว่า

$$a = \int d\bar{x}' \left\{ \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t v(\bar{x} - \bar{x}') d\tau\right) - 1 \right\} \quad (6-14)$$

ดังนั้น

$$Y = \exp\left[n_2 \int d\bar{x}' \left\{ \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t v(\bar{x} - \bar{x}') d\tau\right) - 1 \right\} \right] \quad (6-15)$$

โดย $n_2 \equiv N_2 / \Omega$ ตามที่ได้นิยามก่อนหน้านี้อันแล้ว จากนั้นเราใช้เอกลักษณ์

$$e^{-x} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^n}{n!} = 1 - x + \frac{x^2}{2!} - \dots \quad (6-16)$$

$$e^{-x} - 1 \cong -x + \frac{x^2}{2!} \quad \text{โดย } x \ll 1 \quad (6-17)$$

พจน์ในวงเล็บปีกกาของสมการ (6-15) เมื่อถูกประมาณโดยใช้สมการ (6-17) จะเป็น

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t v(\bar{x} - \bar{x}') d\tau\right) - 1 = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t v(\bar{x} - \bar{x}') d\tau$$

$$- \frac{i}{2\hbar^2} \int_0^t d\tau \int_0^t d\sigma v(\bar{x}(\tau) - \bar{x}') v(\bar{x}(\sigma) - \bar{x}') \quad (6-18)$$

โดยอาศัยสมการ (6-15) และ (6-18) เราได้ propagator ตามสมการ (6-11) เป็น

$$K(\bar{x}_2, \bar{x}_1; t, 0) \cong \int D(\bar{x}(\tau)) \exp\left[\frac{i}{\hbar} \left\{ \int_0^t \frac{1}{2} m \dot{\bar{x}}^2(\tau) d\tau \right. \right.$$

$$\left. - n_2 \int_0^t d\tau \int d\bar{x}' v(\bar{x}(\tau) - \bar{x}') \right.$$

$$\left. + i \frac{n_2}{2\hbar} \int d\bar{x}' \int_0^t d\tau \int_0^t d\sigma v(\bar{x}(\tau) - \bar{x}') v(\bar{x}(\sigma) - \bar{x}') \right\} \right] \quad (6-19)$$

ข้อแม้ทางคณิตศาสตร์ที่ทำให้สมการ(6-17) เป็นจริง คือ v มีค่าน้อย หรือ เป็นตัวกระเจิงชนิดอ่อน (weak scatterers) ในสมการ (6-19) จำเป็นต้องให้ n_2 มีค่าโตพอที่จะทำให้ $n_2 v$ ยังคงหาค่าได้ (finite) เพื่อที่จะทำให้พจน์ที่สองและสามมีผลเกิดจากศักย์ ระบบนี้จึงเป็นระบบที่มีอิเล็กตรอนวิ่งอยู่ใน weak densed scatterers พลังงานศักย์อันเนื่องมาจากบ่อศักย์มีผลทำให้พลังงานเฉลี่ยของระบบเปลี่ยนแปลงไป เราจึงได้กำหนดให้พลังงานเฉลี่ยนี้เป็น

$$E_0(\bar{x}(\tau)) = n_2 \int d\bar{x}' v(\bar{x}(\tau) - \bar{x}') \quad (6-20)$$

และกำหนดให้ autocorreltion function W มีค่าเป็นไปตามสมการ

$$W(\bar{x}(\tau) - \bar{x}(\sigma)) = \int d\bar{x}' v(\bar{x}(\tau) - \bar{x}') v(\bar{x}(\sigma) - \bar{x}') \quad (6-21)$$

W นี้เป็นฟังก์ชันสำคัญที่บอกผลของพลังงานศักย์ ณ จุดหนึ่ง ต่อพลังงานศักย์ ณ อีกจุดหนึ่ง หากพลังงานศักย์ทั้งสองจุดไม่มีความสัมพันธ์กันเลย หรือที่เรียกว่า uncorrelated จะเป็นกรณีที่เราเรียกว่า white noise potential และ W จะมีค่าก็ต่อเมื่อ $\bar{x}(\tau) = \bar{x}(\sigma)$ เท่านั้น กล่าวคือ

$$W(\bar{x}(\tau) - \bar{x}(\sigma)) = \text{constant } \delta(\bar{x}(\tau) - \bar{x}(\sigma)) \quad (6-22)$$

Propagator ในสมการ (6-19) ถูกเขียนเสียใหม่ตามสมการ (6-8) โดย action S มีค่าเป็น

$$S[\bar{x}(\tau)] = \int_0^1 d\tau \left[\frac{1}{2} m \dot{\bar{x}}^2(\tau) - E_0(\tau) + \frac{i}{2\hbar} n_2 \int d\bar{x}' \int_0^1 d\sigma W(\bar{x}(\tau) - \bar{x}(\sigma)) \right] \quad (6-23)$$

หลังจากแทนค่า $v(\bar{x} - \bar{x}')$ ลงในสมการ (6-21) จะได้

$$W(\bar{x}(\tau) - \bar{x}(\sigma)) = v_0^2 \left(\frac{\pi L^2}{4} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{|\bar{x}(\tau) - \bar{x}(\sigma)|^2}{L^2} \right\} \quad (6-24)$$

หากคำนวณพลังงานศักย์รวมของตัวกระเจิงทั้งหลายที่มีความหนาแน่น n_1 ตามสมการ

$$E_0' = n_1 \int d\bar{x}' v_1(\bar{x} - \bar{x}') \quad (6-25)$$

จะได้ค่าเป็นบวก เมื่อเทียบกับระดับพลังงานอ้างอิง (E_c ในกรณีที่เป็นอิเล็กตรอนในแถบนำ) แต่ถ้าคำนวณพลังงานศักย์รวมของบ่อศักย์ทั้งหลายตามสมการ (6-20) จะได้ค่าลบเมื่อเทียบกับระดับพลังงานอ้างอิงที่ถูกเลื่อนไปเท่ากับอัมพลิจูดของพลังงานศักย์ที่ถูกสมมุติให้มีค่าคงที่ v_0 พลังงานอ้างอิงที่ถูกเลื่อนไป ($E_c + v_0$ ในกรณีที่เป็นแถบนำ) อย่างไรก็ตามระดับพลังงานศักย์เฉลี่ยถูกยกให้สูงขึ้นไปจากระดับพลังงานอ้างอิงเดิมเท่ากับ $v_0 - E_0$ หรือเท่ากับ E_0'

เราจะเห็นได้ชัดเจนว่า ระดับพลังงานที่สูงขึ้นจากเดิมนี่เกิดขึ้นมาจากตัวกระเจิงทั้งหลาย หรืออาจกล่าวอีกนัยหนึ่งว่า เกิดขึ้นมาจากโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบของซิลิกอนรูพรุน และเราอาจมองได้ว่าระดับพลังงานที่สูงขึ้นนี้เป็นพลังงานกักเก็บ (confining

energy) ตามที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้นในหัวข้อที่ 4 จากการศึกษาระบบที่ไว้ระเบียบทำให้เราทราบว่า ความไว้ระเบียบทำให้เกิดการเลื่อนของแถบนำขึ้นไปจากเดิม และการเลื่อนของแถบวาเลนซ์ให้ต่ำลง เท่ากับ E'_0 ด้วย ดังนั้นเราจึงสามารถสรุปได้ว่า การกว้างขึ้นของแถบช่องว่างพลังงาน (bandgap widening) ตามแบบจำลองนี้เท่ากับ $\Delta E = 2 E'_0$ ซึ่งแน่ชัดว่าเป็นสองเท่าของค่าพลังงานอันเนื่องมาจากตัวกระเจิงทั้งหลาย ผลลัพธ์นี้เป็นสิ่งหนึ่งที่เป็นผลจากทฤษฎีตามแบบจำลองของเราที่สร้างขึ้น (ดูหน้า 30)

6.3 รายละเอียดการหาความหนาแน่นของสถานะ

โดยปกติแล้ว การหาจำนวนสถานะที่เป็นไปได้ทางฟิสิกส์สถิติ หรือ กลศาสตร์ควอนตัม ในช่วงพลังงานเล็กๆ dE มีค่า $\rho(E) dE$ โดยที่ $\rho(E)$ เป็นความหนาแน่นของสถานะ ภายในปริมาตร Ω หากพบว่ามีสถานะที่เป็นไปได้เป็น E_i โดย i คือ จำนวนนับ เราจะนับระดับพลังงาน E_i เป็น หนึ่งสถานะ เมื่อเรานับจำนวนพลังงานทั้งหลายในช่วงพลังงานเล็กๆ dE ที่เป็นไปได้ในปริมาตรนี้ ก็จะได้ความหนาแน่นของสถานะ ซึ่งเราสามารถเขียนเป็นสมการว่า

$$\rho(E) = \frac{1}{\Omega} \sum_{i=1}^n \delta(E - E_i) \quad (6-26)$$

โดยที่ $\delta(E)$ เป็น Dirac delta function มีหน่วยเป็น พลังงาน⁻¹ ในที่นี้ ความหนาแน่นของสถานะจะมีหน่วยเป็น จำนวนต่อพลังงานและต่อหน่วยปริมาตร

สิ่งที่เราได้จากการใช้การรวมตามทางของฟายน์แมนคือ propagator K ซึ่งสามารถกระจาย [23] ได้ในรูปของฟังก์ชันคลื่น $\phi_i(E)$ และพลังงาน E_i ตามสมการ

$$K(\vec{x}_2, \vec{x}_1; t, 0) = \sum_i \phi_i(\vec{x}_2) \phi_i^*(\vec{x}_1) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_i t\right) \quad (6-27)$$

Trace ของ K ในสมการ (6-27) มีค่า

$$\text{Tr } K(\vec{x}_2, \vec{x}_1; t, 0) = \sum_i \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_i t\right) \quad (6-28)$$

หลังจากนั้น ประยุกต์ Fourier transform ทั้งสองด้านของสมการ ได้ว่า

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt \text{Tr } K(\vec{x}_2, \vec{x}_1; t, 0) \exp\left(\frac{i}{\hbar} Et\right) = 2\pi\hbar \sum_i \delta(E - E_i) \quad (6-29)$$

โดยที่ เราได้ใช้คุณสมบัติของ Dirac delta function ที่ว่า

$$\delta(E - E_i) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp\left\{\frac{i}{\hbar}(E - E_i)t\right\} \quad (6-30)$$

และ $\delta\left(\frac{a}{b}\right) = b\delta(a)$ (6-31)

เพื่อให้ได้ผลลัพธ์ทางด้านขวาของสมการ (6-29) โดยการเปรียบเทียบสมการ (6-29) กับ สมการ (6-26) เราได้ความหนาแน่นของสถานะที่เขียนอยู่ในรูปของ propagator ดังนี้

$$\rho(E) = \frac{1}{2\pi\hbar\Omega} \int_{-\infty}^{\infty} dt \text{Tr} K(\bar{x}_2, \bar{x}_1; t, 0) \exp\left(\frac{i}{\hbar}Et\right) \quad (6-32)$$

ต่อไปเราจะใช้คุณสมบัติที่ใช้กันเสมอ ที่คิดว่าสารตัวอย่างเป็นเนื้อเดียวกันตลอด จึงทำให้ propagator มีคุณสมบัติที่เรียกว่า translational invariant หรือเขียนได้ว่า

$$\text{Tr} K(\bar{x}_2, \bar{x}_1; t, 0) = \Omega K(0, 0; t, 0) \quad (6-33)$$

สมการ (6-32) จึงเป็น

$$\rho(E) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt K(0, 0; t, 0) \exp\left(\frac{i}{\hbar}Et\right) \quad (6-34)$$

เราจะใช้สมการนี้หาความหนาแน่นของสถานะต่อไป

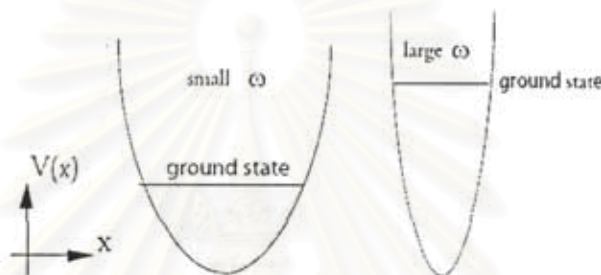
6.4 การประมาณและความสมบูรณ์ของทฤษฎี

ในการใช้วิธีการของฟายน์แมนที่เกี่ยวข้องกับการอินทิเกรตจำนวนนับไม่ถ้วนครั้ง ตามจำนวนเส้นทางที่เป็นไปได้ทั้งหมด รูปแบบของพลังงานศักย์จึงต้องอยู่ในลักษณะที่ค่อนข้างเฉพาะ เป็นที่ทราบกันว่ารูปแบบของพลังงานศักย์ควรต้องอยู่ในลักษณะกำลังสอง ซึ่งจะทำให้การอินทิเกรตเป็นรูป Gaussian แล้วลดรูปของการอินทิเกรตจนได้ผลลัพธ์ในที่สุด อย่างไรก็ตาม ยังต้องมีการประมาณเข้ามาเกี่ยวข้องด้วยเพื่อให้ได้ผลลัพธ์ที่สามารถคำนวณออกมาเป็นตัวเลขได้ และเนื่องจากการสมมุติพารามิเตอร์ จึงต้องใช้วิธีการคำนวณ variational method เพื่อหาพารามิเตอร์ที่สมมุตินั้น

ในการจำลองของเรานั้น ได้สมมุติให้มีช่องว่างที่เป็นสุญญากาศจำนวนมากมาย ในสารตัวอย่าง ที่ว่างนี้ทำหน้าที่เป็นตัวกระเจิงที่มีพลังงานศักย์เป็นบวก หรือเป็นพลังงานศักย์ชนิดที่เป็นกำแพง (potential barriers) พลังงานศักย์เหล่านี้ได้ถูกมองเป็นหลุมบ่อศักย์ (potential energy wells) หากยกระดับพลังงานอ้างอิงขึ้นไป หลุมบ่อศักย์เหล่านี้มีความกว้างไม่เท่ากัน ขึ้นอยู่กับการที่มีตัวกระเจิงมาใกล้ชิดกันที่ตัว และมีมากมีน้อยเพียงใด ความกว้างของบ่อเป็นตัวบ่งชี้ระดับพลังงานของอนุภาคในบ่อศักย์นี้ว่ามากหรือน้อย ตามหลักความไม่

แน่นอนของไฮเซนเบิร์ก (Heisenberg's Uncertainty Principle) บ่อศักย์กว้างก็จะให้ระดับพลังงานต่ำ และ บ่อศักย์แคบก็จะให้ระดับพลังงานสูง เราได้อภิปรายสิ่งนี้ไว้แล้วส่วนหนึ่งก่อนหน้านี้ในเรื่องของ พลังงานกักเก็บ (confining energy)

พลังงานศักย์ในรูป harmonic oscillator ที่อยู่ในรูปของกำลังสอง หรือ $\frac{1}{2}m\omega^2x^2$ โดยที่ ω คือความถี่เชิงมุม ที่มีความหมายทางฟิสิกส์เป็นความกว้างแคบของบ่อศักย์ บ่อศักย์แบบ harmonic นี้ใช้กับหลุมบ่อที่เกิดขึ้นในแบบจำลองของเรา ดูรูปที่ 12 ประกอบ



รูปที่ 12 แสดงบ่อศักย์แบบ harmonic ที่มีค่า ω น้อย หลุมกว้าง จะมีระดับพลังงานต่ำสุดต่ำ เมื่อเทียบกับบ่อศักย์แบบ harmonic ที่มีค่า ω มาก หลุมแคบ จะมีระดับพลังงานต่ำสุดสูงกว่า

การคำนวณหาความหนาแน่นของสภาวะ จำเป็นต้องหา propagator K ก่อนจากสมการ (6-18) หากทราบค่า action S แต่การคำนวณ propagator K ก็ยังคงยุ่งยากมาก และจะต้องทำการประมาณต่อไปอีก ปริมาณ S เป็นปริมาณที่เปรียบเสมือนตัวแปรที่เปลี่ยนแปลงไปตามเส้นทาง และทำการคำนวณได้ยากมาก ฟายน์แมน [24,26] และ สายคณิต [25,27,28] ได้ใช้ trial action S_0 ที่เกิดจาก ศักย์ในรูปแบบที่จำลองเป็น harmonic oscillator ที่ปรับความกว้างได้ตามความคิดข้างต้นมาใช้ในลำดับแรก และบวกกับผลที่เพิ่มเข้ามาหากเป็น action S trial action S_0 ที่มีค่าตามสมการต่อไปนี้

$$S_0 = \int_0^t d\tau \left\{ \frac{1}{2} m \dot{\bar{x}}^2(\tau) - \frac{1}{4t} m \omega^2 \int_0^t d\sigma |\bar{x}(\tau) - \bar{x}(\sigma)|^2 \right\} \quad (6-35)$$

Propagator ที่หาได้จาก trial action S_0 นี้

$$K_0(0,0;t) = \left(\frac{m}{2\pi i \hbar t} \right)^{3/2} \left(\frac{\omega t}{2 \sin(\omega t / 2)} \right)^3 \quad (6-36)$$

เราจะแสดงการหาค่า K โดยอาศัย action S_0 ในหัวข้อถัดไป

6.4.1 การประมาณค่า propagator K

เมื่อเราจะทำการหาค่าเฉลี่ยของปริมาณ O หนึ่งตามวิธีการของฟายน์แมนเมื่อเทียบกับ trial action S_0 เราต้องคำนวณตามสมการ

$$\langle \bar{O} \rangle_0 = \frac{\int D(\bar{x}(\tau)) \bar{O} \exp\{iS_0(\bar{x}(\tau))/\hbar\}}{\int D(\bar{x}(\tau)) \exp\{iS_0(\bar{x}(\tau))/\hbar\}} \quad (6-37)$$

เราจะเขียน propagator K ในสมการ (6-8) เสียใหม่เป็น

$$K(\bar{x}_2, \bar{x}_1; t, 0) = \int D(\bar{x}(\tau)) \exp\left\{\frac{i}{\hbar}(S - S_0) - \frac{i}{\hbar}S_0\right\} \quad (6-38)$$

ค่าเฉลี่ยของ K (หรือ $\langle K \rangle_0$) จึงถูกแยกเป็นสองปริมาณ คือ ปริมาณหนึ่งเป็น K_0 และอีกปริมาณหนึ่งเป็น ค่าเฉลี่ยของ $\exp\{i(S - S_0)/\hbar\}$ กล่าวคือ

$$\langle K \rangle_0 = \int D(\bar{x}(\tau)) \exp\left\{\frac{i}{\hbar}(S - S_0) + \frac{i}{\hbar}S_0\right\} \quad (6-39)$$

ปัญหาที่เหลืออยู่ในขณะนี้ ก็คือ การหาค่าเฉลี่ยของปริมาณ exponential ในสมการ (6-39) ข้างบน ซึ่งยังเป็นผลลัพธ์ที่ยังไม่ได้ทำการประมาณใดๆเลย เรายังคงหาค่าไม่ได้ และจะต้องทำการประมาณต่อไปโดยการกระจาย cumulant ตามวิธีการทางสถิติ คือ

$$\langle \exp(a) \rangle = \exp\left\{\langle a \rangle + \frac{1}{2!}(\langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2) - \frac{1}{3!}(\langle a^3 \rangle - 3\langle a^2 \rangle \langle a \rangle + 2\langle a \rangle^3) + \dots\right\} \quad (6-40)$$

หากเราคิดแค่ลำดับแรกของการกระจาย จะได้

$$\langle K \rangle_0 = K_1 = K_0(\bar{x}_2, \bar{x}_1; t, 0) \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\langle S - S_0 \rangle_0\right\} \quad (6-41)$$

โดยที่ K_0 คือ ค่าประมาณที่คิดถึงเพียงพจน์ cumulant พจน์แรก เราจะอาศัยข้อเท็จจริงที่ว่า พลังงานจลน์ทางด้านซ้ายกับด้านขวาของสมการ (6-41) มีค่าเท่ากัน เราจะลืมพลังงานจลน์เสียชั่วคราว โดยเขียนสมการข้างบนเสียใหม่โดยไม่รวมพลังงานจลน์ กล่าวคือ

$$\langle K \rangle_0 = K_1 = K_0(\bar{x}_2, \bar{x}_1; t, 0) \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\langle S' - S'_0 \rangle_0\right\} \quad (6-42)$$

โดยที่ $\langle S' \rangle_0$ คือปริมาณที่เป็นไปตามสมการต่อไปนี้

$$\langle S' \rangle_0 = -E_0 t + \frac{i}{2\hbar} n_2 \int_0^t d\tau \int_0^t d\sigma \langle W(\bar{x}(\tau) - \bar{x}(\sigma)) \rangle_0 \quad (6-43)$$

ในการหาค่าเฉลี่ยของ autocorrelation function W เราจะเขียน W ในรูปของ Fourier transform $W(\bar{k})$ ดังนี้

$$W(\bar{x}(\tau) - \bar{x}(\sigma)) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \bar{k} W(\bar{k}) \exp\{i\bar{k} \cdot (\bar{x}(\tau) - \bar{x}(\sigma))\} \quad (6-44)$$

โดย $W(\bar{k}) = v^2 \left(\frac{\pi L^2}{2}\right)^3 \exp\left(-\frac{1}{4} L^2 k^2\right) \quad (6-45)$

เมื่อแทนค่าลงในสมการ (6-43) จะได้ว่า

$$\langle S' \rangle_0 = -E_0 t + \frac{i}{2\hbar} n_2 \int_0^t d\tau \int_0^t d\sigma \int \frac{d\bar{k}}{(2\pi)^3} W(\bar{k}) \exp(i\bar{k} \cdot \bar{A} - k^2 B^2) \quad (6-46)$$

และ $\bar{A} = \langle (\bar{x}(\tau) - \bar{x}(\sigma)) \rangle_0 \quad (6-47)$

$$B = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{3} \langle (\bar{x}(\tau) - \bar{x}(\sigma))^2 \rangle_0 - \langle (\bar{x}(\tau) - \bar{x}(\sigma)) \rangle_0^2 \right) \quad (6-48)$$

พจน์สุดท้ายในสมการ (6-46) เกิดจากการกระจาย cumulant ถึง order ที่สอง ซึ่ง อยู่ในรูป quadratic เมื่อทำการอินทิเกรตโดยใช้สูตรแบบ Gaussian คือ

$$\begin{aligned} \langle S' \rangle_0 = & -E_0 t + \frac{i}{2\hbar} (4\pi)^{-3/2} n_2 v^2 \left(\frac{\pi L^2}{2}\right)^3 \int_0^t d\tau \int_0^t d\sigma \\ & \times \left(B + \frac{L^2}{4} \right)^{-3/2} \exp\left\{ -\frac{A^2}{4(B + L^2/4)} \right\} \end{aligned} \quad (6-49)$$

และ $\langle S'_0 \rangle_0 = -\frac{\omega^2 m}{4t} \int_0^t d\tau \int_0^t d\sigma \langle |\bar{x}(\tau) - \bar{x}(\sigma)|^2 \rangle_0 \quad (6-50)$

ขณะนี้เราสามารถคำนวณสมการ (6-41) ได้แล้ว เนื่องจากทราบปริมาณ \bar{A} และ B ในสมการ (6-47) และ (6-48) ซึ่งเราทราบวิธีการคำนวณแล้ว ตามวิธีการของสายคณิต [25] ที่ได้สร้างไว้สำหรับ forced harmonic oscillator

6.4.2 การหาค่าของแอกชัน S_0

ในการหาค่าแอกชัน S_0 ตามสมการ (6-35) นั้น จำเป็นต้องหาเส้นทางดั้งเดิม (classical path) จากการแปรของแอกชันชนิดที่มีแรงส่ง $S'_0(\omega)$ ซึ่งรวมพิจารณาแรงส่ง $f(\tau)$ จากภายนอกเข้าไปด้วย คือ

$$\begin{aligned} S'_0(\omega) &= \int_0^t d\tau L(\dot{\bar{x}}(\tau), \bar{x}(\tau), \tau) \\ &= \int_0^t d\tau \left\{ \frac{m\dot{\bar{x}}^2}{2} - \frac{m}{2} \left(\frac{\omega^2}{2t} \right) \right\} \int_0^t d\sigma |\bar{x}(\tau) - \bar{x}(\sigma)|^2 + \bar{f}(\tau) \cdot \bar{x}(\tau) \end{aligned} \quad (6-51)$$

ณ จุด extremum การแปรของค่านี้จะเป็นไปตามสมการ

$$\delta S_0^f(\omega) = \int_0^t d\tau \left\{ m\dot{\bar{x}}(\tau) \cdot \delta\dot{\bar{x}}(\tau) + \bar{f}(\tau) \cdot \delta\bar{x}(\tau) - \frac{m\omega^2}{2t} \int_0^t d\sigma (\bar{x}(\tau) - \bar{x}(\sigma)) \cdot \delta(\bar{x}(\tau) - \bar{x}(\sigma)) \right\} \quad (6-52)$$

โดยที่ $\bar{x}(\tau) = \delta \left(\frac{d\bar{x}(\tau)}{d\tau} \right) = \frac{d(\delta\bar{x}(\tau))}{d\tau}$ และ $\delta\bar{x}(t) = \delta\bar{x}(0) = 0$

ดังนั้น

$$\delta S_0^f(\omega) = - \int_0^t d\tau \left\{ m\ddot{\bar{x}}(\tau) + \frac{m\omega^2}{t} \int_0^t d\sigma (\bar{x}(\tau) - \bar{x}(\sigma)) - f(\tau) \right\} \cdot \delta\bar{x}(\tau) = 0 \quad (6-53)$$

เพราะฉะนั้น เราจะได้สมการการเคลื่อนที่แบบดั้งเดิม (6-classical motion) ว่า

$$\ddot{\bar{x}}_c(\tau) + \omega^2 \bar{x}_c(\tau) = \frac{\omega^2}{t} \int_0^t d\sigma \bar{x}_c(\sigma) + \frac{\bar{f}(\tau)}{m} \quad (6-54)$$

ซึ่งสามารถแก้ได้โดยการหา Green function $g(\tau, \sigma)$ ก่อน โดยแก้สมการต่อไปนี้ก่อน

$$\left(\frac{d^2}{d\tau^2} + \omega^2 \right) g(\tau, \sigma) = \delta(\tau - \sigma) \quad (6-55)$$

ได้ว่า

$$g(\tau, \sigma) = -\frac{1}{\omega \sin \omega \tau} \left\{ \sin \omega(\tau - \sigma) \sin \omega \sigma \Theta(\tau - \sigma) + \sin \omega(\tau - \sigma) \sin \omega \tau \Theta(\sigma - \tau) \right\} \quad (6-56)$$

โดย $\Theta(\sigma - \tau)$ คือ heaviside step function มีค่าเป็น ศูนย์เมื่อ $\sigma - \tau < 0$ และมีค่าเป็น หนึ่ง

เมื่อ $\sigma - \tau \geq 0$ และเราได้ใช้เงื่อนไขขอบเขตว่า $\bar{x}(0) = \bar{x}_1$ และ $\bar{x}(t) = \bar{x}_2$ จากสมการ

(6-54) เราได้ว่า

$$\begin{aligned} \bar{x}_c(\tau) &= \frac{1}{\sin \omega t} (\bar{x}_2 \sin \omega t - \bar{x}_1 \sin \omega(t - \tau)) \\ &+ \int_0^t \left\{ \frac{\omega^2}{t} \int_0^t d\sigma' \bar{x}_c(\sigma') + \frac{\bar{f}(\sigma')}{m} \right\} g(\tau, \sigma) d\sigma \end{aligned} \quad (6-57)$$

และ

$$\begin{aligned} \bar{x}_c(\tau) &= \frac{1}{\sin \omega t} (\bar{x}_2 \sin \omega t + \bar{x}_1 \sin \omega(t - \tau)) - \frac{2}{\sin \omega t} \left(\sin \frac{\omega t}{2} \sin \frac{\omega(t - \tau)}{2} \right) \\ &\times \left\{ (\bar{x}_2 + \bar{x}_1) \sin \frac{\omega t}{2} - \frac{2}{m\omega} \int_0^t d\sigma \bar{f}(\sigma) \sin \frac{\omega \sigma}{2} \sin \frac{\omega(t - \tau)}{2} \right\} + \int_0^t \frac{\bar{f}(\sigma)}{m} g(\tau, \sigma) d\sigma \end{aligned} \quad (6-58)$$

จากนั้นแทนค่าลงในสมการ (6-52) ได้ว่า

$$\begin{aligned}
S_0^f(\bar{x}_2, \bar{x}_1; t, \omega) &= S_0(\bar{x}_2, \bar{x}_1; t, \omega) + \int_0^t d\tau \bar{f}(\tau) \cdot \bar{x}_c(\tau) \\
&= \frac{m}{2} \left\{ \int_0^t d\tau \dot{\bar{x}}_c^2(\tau) - \frac{\omega^2}{2t} \int_0^t d\tau \int_0^t d\sigma |\bar{x}(\tau) - \bar{x}(\sigma)|^2 + \int_0^t d\tau \bar{f}(\tau) \cdot \bar{x}_c(\tau) \right\}
\end{aligned} \tag{6-59}$$

หลังจากที่ทำการอินทิเกรตพจน์แรกแบบแยกส่วน (integrate by parts) แล้วจัดรูปให้ง่ายขึ้นจะได้

$$S_0^f(\bar{x}_2, \bar{x}_1; t, \omega) = \frac{m}{2} \left\{ \dot{\bar{x}}_c(\tau) \cdot \bar{x}_c(\tau) - \dot{\bar{x}}_c(0) \cdot \bar{x}_c(0) \right\} + \frac{1}{2} \int_0^t d\tau \bar{f}(\tau) \cdot \bar{x}_c(\tau) \tag{6-60}$$

และ

$$\begin{aligned}
S_0^f(\bar{x}_2, \bar{x}_1; t, \omega) &= \frac{m\omega}{4} \cot \frac{\omega t}{2} |\bar{x}_2 - \bar{x}_1|^2 \\
&+ \frac{m\omega}{2 \sin \omega t} \left[\frac{2\bar{x}_2}{m\omega} \int_0^t d\tau \bar{f}(\tau) \left(\sin \omega \tau - 2 \sin \frac{\omega t}{2} \sin \frac{\omega(t-\tau)}{2} \sin \frac{\omega \tau}{2} \right) \right. \\
&\quad \left. + \frac{2\bar{x}_1}{m\omega} \int_0^t d\tau \bar{f}(\tau) \left(\sin \omega(t-\tau) - 2 \sin \frac{\omega t}{2} \sin \frac{\omega(t-\tau)}{2} \sin \frac{\omega \tau}{2} \right) \right. \\
&\quad \left. - \frac{2}{m^2 \omega^2} \int_0^t d\tau \int_0^t d\sigma \bar{f}(\tau) \cdot \bar{f}(\sigma) \left\{ \sin \omega(t-\tau) \sin \omega \sigma \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - 4 \sin \frac{\omega(t-\tau)}{2} \sin \frac{\omega t}{2} \sin \frac{\omega(t-\sigma)}{2} \sin \frac{\omega \sigma}{2} \right\} \right]
\end{aligned} \tag{6-61}$$

โดยอาศัยสมการ (6-60) เราจะสามารถหา S_0 ได้ โดยการกำหนดให้ $\bar{f}(\tau) = 0$ และจะได้ว่า

$$S_0(\bar{x}_2, \bar{x}_1; t, \omega) = \frac{1}{2} m \omega \cot \frac{\omega t}{2} |\bar{x}_2 - \bar{x}_1|^2 \tag{6-62}$$

6.4.3 การคำนวณ \bar{A}, \bar{B} และ $\langle (\bar{x}(\tau) - \bar{x}(\sigma))^2 \rangle_0$

โดยอาศัย $S_0^f(\bar{x}_2, \bar{x}_1; t, \omega)$ จากสมการ (6-61) เราจะสามารถหา functional derivative ของ $S_0^f(\bar{x}_2, \bar{x}_1; t, \omega)$ อันดับแรกและอันดับที่สองได้ ดังนี้

$$\left. \frac{\partial S_0^f}{\partial \bar{f}(\tau)} \right|_{\bar{f}(\tau)=0} = \frac{1}{\sin \frac{\omega t}{2}} \left(\bar{x}_2 \cos \frac{1}{2} \omega(t-\tau) \sin \frac{1}{2} \omega \tau + \bar{x}_1 \sin \frac{1}{2} \omega(t-\tau) \cos \frac{1}{2} \omega \tau \right) \tag{6-63}$$

และ

$$\left. \frac{\partial^2 S_0^f}{\partial \bar{r}(\tau) \partial \bar{r}(\sigma)} \right|_{\bar{r}(\tau)=0} = -\frac{6}{m\omega \sin \frac{\omega t}{2}} \left[\Theta(t-\tau) \sin \omega(t-\tau) \sin \frac{\omega\sigma}{2} \cos \frac{\omega}{2}(\tau-\sigma) \right. \\ \left. + \Theta(\sigma-\tau) \sin \omega(t-\sigma) \sin \frac{\omega\tau}{2} \cos \frac{\omega}{2}(\tau-\sigma) \right] \quad (6-64)$$

จากนั้นสามารถหาค่า $\langle \bar{x}(\tau) \rangle_0$ ได้ว่า [22]

$$\langle \bar{x}(\tau) \rangle_0 = \frac{1}{\sin \frac{\omega\tau}{2}} \left(\bar{x}_2 \cos \frac{\omega}{2}(t-\tau) \sin \frac{1}{2}\omega\tau + \bar{x}_1 \sin \frac{\omega}{2}(t-\tau) \cos \frac{1}{2}\omega\tau \right) \quad (6-65)$$

และสำหรับกรณี $\tau > \sigma$ จะได้

$$\langle \bar{x}(\tau) \cdot \bar{x}(\sigma) \rangle_0 = \frac{6i\hbar}{m\omega \sin \frac{\omega\tau}{2}} \left(\sin \omega(t-\tau) \sin \frac{\omega\sigma}{2} \cos \frac{\omega}{2}(\tau-\sigma) + \langle \bar{x}(\tau) \rangle_0 \cdot \langle \bar{x}(\sigma) \rangle_0 \right) \quad (6-66)$$

สำหรับกรณี $\tau < \sigma$ จะได้

$$\langle \bar{x}(\tau) \cdot \bar{x}(\sigma) \rangle_0 = \frac{6i\hbar}{m\omega \sin \frac{\omega\tau}{2}} \left(\sin \omega(t-\sigma) \sin \frac{\omega\tau}{2} \cos \frac{\omega}{2}(\tau-\sigma) + \langle \bar{x}(\tau) \rangle_0 \cdot \langle \bar{x}(\sigma) \rangle_0 \right) \quad (6-67)$$

เมื่อเราแทนสมการ (6-66) ลงในสมการ (6-47) ได้ว่า

$$\bar{A} = \left(\frac{\sin \frac{\omega(t-\sigma)}{2} \cos \frac{\omega}{2}(t-(\tau+\sigma))}{\sin \frac{\omega t}{2}} \right) (\bar{x}_2 - \bar{x}_1) \quad (6-68)$$

ในการหา B และ $\langle (\bar{x}(\tau) - \bar{x}(\sigma))^2 \rangle_0$ เราต้องแทนค่าสำหรับกรณี $\tau < \sigma$ และกรณี $\tau > \sigma$ แยกกัน จากสมการ (6-48) จะได้ว่า

$$B = \frac{1}{6} \left(\langle \bar{x}^2(\tau) \rangle_0 - 2\langle \bar{x}(\tau) \cdot \bar{x}(\sigma) \rangle_0 + \langle \bar{x}^2(\sigma) \rangle_0 - \langle \bar{x}(\tau) \rangle_0^2 + 2\langle \bar{x}(\tau) \cdot \bar{x}(\sigma) \rangle_0 - \langle \bar{x}(\sigma) \rangle_0^2 \right) \quad (6-69)$$

และ

$$\langle (\bar{x}(\tau) - \bar{x}(\sigma))^2 \rangle_0 = \langle (\bar{x}(\tau))^2 \rangle_0 - 2\langle (\bar{x}(\tau) \cdot \bar{x}(\sigma)) \rangle_0 + \langle (\bar{x}(\sigma))^2 \rangle_0 \quad (6-70)$$

โดยที่เราได้สมการ (6-70) โดยการกำหนดให้

$$\langle (\bar{x}(\tau) - \bar{x}(\sigma))^2 \rangle_0 = \frac{1}{3} \langle (\bar{x}(\tau) - \bar{x}(\sigma))^2 \rangle_0 \quad (6-71)$$

เนื่องจากระบบของเรามีสมมาตรและไม่ขึ้นกับทิศทาง เราจึงสามารถเขียนสมการ (6-69)

และ (6-71) เสียใหม่เป็น

$$B = i\hbar \left(\frac{\sin \frac{1}{2} \omega |\tau - \sigma| \sin \frac{1}{2} \omega (t - |\tau - \sigma|)}{m\omega \sin \frac{1}{2} \omega t} \right) \quad (6-72)$$

และ

$$\begin{aligned} \langle (\bar{x}(\tau) - \bar{x}(\sigma))^2 \rangle_0 &= 6i\hbar \left(\frac{\sin \frac{1}{2} \omega |\tau - \sigma| \sin \frac{1}{2} \omega (t - |\tau - \sigma|)}{m\omega \sin \frac{1}{2} \omega t} \right) \\ &+ \left(\frac{\sin \frac{1}{2} \omega (\tau - \sigma) \cos \frac{1}{2} \omega (t - (\tau + \sigma))}{\sin \frac{1}{2} \omega t} \right)^2 (\bar{x}_2 - \bar{x}_1)^2 \end{aligned} \quad (6-73)$$

และ B มีคุณสมบัติว่า

$$B(|\tau - \sigma|) = B(t - |\tau - \sigma|) \quad (6-74)$$

จากหัวข้อที่ผ่านมา จะเห็นได้ว่า เราคำนวณหาความหนาแน่นของสภาวะจากสมการ (6-34)

เราอาศัยคุณสมบัติของการมี Translational symmetry หาแค่เพียงพจน์ที่เป็น diagonal element ของ propagator เท่านั้น กล่าวคือ กำหนดให้ $\bar{x}_2 = \bar{x}_1$ จะได้ว่า

$$A|_{\bar{x}_2 = \bar{x}_1} = 0 \quad (6-75)$$

และ

$$\langle (\bar{x}(\tau) - \bar{x}(\sigma))^2 \rangle_0|_{\bar{x}_2 = \bar{x}_1} = 6i\hbar \left(\frac{\sin \frac{\omega}{2} |\tau - \sigma| \sin \frac{\omega}{2} (t - |\tau - \sigma|)}{m\omega \sin \frac{1}{2} \omega t} \right) \quad (6-76)$$

เราได้ใช้ข้อแม้ในสมการ (6-75) กับ สมการ (6-50) จะได้

$$\langle S' \rangle_0|_{\bar{x}_2 = \bar{x}_1} = -E_0 t + \frac{i}{2\hbar} (4\pi)^{-3/2} n_2 v_0^2 \left(\frac{\pi L^2}{2} \right)^3 \int_0^t d\tau \int_0^t d\sigma \left(B + \frac{L^2}{4} \right)^{-3/2} \quad (6-77)$$

จากการใช้คุณสมบัติของ B ในสมการ (6-75) การอินทิเกรตทั้งคู่สามารถลดรูปให้เหลือเพียงอินทิเกรตเดียว ดังนี้

$$\int_0^t d\tau \int_0^t d\sigma \left(B(|\tau - \sigma|) + \frac{L^2}{4} \right)^{-3/2} = t \int_0^t dy \left(B(y) + \frac{L^2}{4} \right)^{-3/2} \quad (6-78)$$

และ

$$\langle S' \rangle_0|_{\bar{x}_2 = \bar{x}_1} = -E_0 t + \frac{i}{2\hbar} \xi_L \left(\frac{L^2}{4} \right)^{3/2} t \int_0^t dy \left(B(y) + \frac{L^2}{4} \right)^{-3/2} \quad (6-79)$$

โดยที่ $\xi_L = n_2 v_0^2 \left(\frac{\pi L^2}{4} \right)^{3/2}$ และ $y = |r - \sigma|$

$\xi_L^{1/2}$ ถูกตีความหมายว่าเป็นการกระเพื่อมของพลังงานรอบๆค่าเฉลี่ยค่าหนึ่ง สำหรับค่าของ $\langle S' \rangle_0|_{t_2=t_1}$ หาได้จากการแทนค่าของสมการ (6-77) ลงในสมการ (6-51) ทำให้ได้ว่า

$$\langle S' \rangle_0|_{t_2=t_1} = -\frac{\omega^2 m}{4t} \int_0^t d\tau \int_0^t d\sigma \left(\frac{\sin \frac{1}{2} \omega |r - \sigma| \sin \frac{1}{2} \omega (t - |r - \sigma|)}{m \omega \sin \frac{\omega t}{2}} \right) \quad (6-80)$$

$$\begin{aligned} \langle S' \rangle_0|_{t_2=t_1} &= -\frac{3}{2} \frac{i \omega \hbar}{\sin \frac{\omega t}{2}} \int_0^t d\sigma \sin \frac{1}{2} \omega \sigma \sin \frac{1}{2} \omega (t - \sigma) \\ &= \frac{3}{2} i \hbar \left(\frac{\omega t}{2} \cot \frac{\omega t}{2} - 1 \right) \end{aligned} \quad (6-81)$$

โดยการใช้สมการ (6-82), (6-80), (6-73), (6-42), (6-36) และ (6-32) เราได้ความหนาแน่นของสภาวะ ดังนี้

$$\begin{aligned} \rho(E) &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \left(\frac{m}{2\pi i \hbar t} \right)^{3/2} \left(\frac{\omega t}{\sin(\omega t/2)} \right)^3 \\ &\times \exp \left[\frac{i}{\hbar} (E - E_0) t + \frac{3}{2} \left(\frac{\omega t}{2} \cot \frac{\omega t}{2} - 1 \right) - \frac{\xi_L}{2\hbar^2} \left(\frac{L^2}{4} \right)^{3/2} t \int_0^t dy \left(B(y) + \frac{L^2}{4} \right)^{-3/2} \right] \end{aligned} \quad (6-82)$$

สมการที่ได้ข้างบนนี้ยังคงยุ่งยากมากในการคำนวณออกมาเป็นตัวเลข เราจึงต้องทำการสำรวจค่าความหนาแน่นของสภาวะทั้งทางด้านพลังงานต่ำและพลังงานสูงเพื่อประโยชน์ในการคำนวณเชิงตัวเลขต่อไป

ก. กรณียพลังงานต่ำ

กรณียที่พลังงานต่ำหมายถึงระดับพลังงานที่อยู่ลึกในบ่อศักย์อันเกิดจากรูพรุนทั้งหลาย ซึ่งคาดว่าเป็นส่วนที่ก่อให้เกิดความหนาแน่นในส่วนของแถบหางพลังงาน เราคาดคะเนว่าค่าของระดับพลังงานจะลงต่ำมากๆ และระดับพลังงานในบ่อตื้นก่อให้เกิดสภาวะที่ถูกนับไปเป็นความหนาแน่นของสภาวะ กรณียที่เทียบเท่ากัน คือ เมื่อ $t \rightarrow \infty$ ทำให้เราสามารถประมาณได้ว่าความหนาแน่นของระดับพลังงานในกรณียนี้ คือ

$$\rho_1(E) = \frac{1}{2\pi\hbar} \left(\frac{m}{2\pi\hbar} \right)^{3/2} \omega^3 \int_{-\infty}^{\infty} dt (it)^{3/2} \times \exp \left\{ \frac{it}{\hbar} \left(E - E_0 - \frac{3}{4} \hbar \omega \right) - \frac{t^2 \xi_L}{2\hbar^2} \left(1 + 2 \frac{\hbar}{mL^2 \omega} \right)^{-3/2} \right\} \quad (6-83)$$

เนื่องจาก parabolic cylinder function $D_p(z)$ มี Integral representation [29] ตามสมการต่อไปนี

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt (it)^p \exp(-\beta^2 t^2 - iqt) = 2^{-p/2} \beta^{-p-1} \sqrt{\pi} \exp\left(\frac{-q^2}{8\beta^2}\right) D_p\left(\frac{q}{\beta\sqrt{2}}\right) \quad (6-84)$$

และเรากำหนดให้ $E_\omega = \hbar\omega$ กับ $E_L = \frac{\hbar^2}{2mL^2}$ เราสามารถเขียนสมการ (6-83) เสียใหม่ในรูปของ parabolic cylinder function ดังนี้

$$\rho_1(E) = \frac{\omega^3}{2^{3/4} \sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2\pi\hbar} \right)^{3/2} \beta^{-5/2} \exp\left(-\frac{q^2}{8\beta^2}\right) D_{3/2}\left(\frac{q}{\beta\sqrt{2}}\right) \quad (6-85)$$

โดยเราได้กำหนดให้ $q = (3E_\omega/4 + E_0 - E)/\hbar$, $\zeta^2 = \xi_L (1 + 4E_L/E_\omega)^{-3/2}$ และ $\beta^2 = \zeta^2/2\hbar^2$ โดยอาศัยค่า asymptotic expression สำหรับ parabolic cylinder function เมื่อ $z \rightarrow \infty$ ว่า $\lim_{z \rightarrow \infty} D_p(z) = e^{-z^2/4} z^p$ เพื่อพิจารณากรณีที่เป็นสภาวะที่อยู่ลึกมากๆ กล่าวคือ $E \rightarrow -\infty$ หรือ $q \rightarrow \infty$ เราจะสามารถเขียนได้เป็น ดังนี้

$$\rho_L(E) = \left(\frac{1}{E_L L^3 \xi_L'^2} \right) a(v; z) \exp\left(-\frac{b(v; z)}{2\xi_L'}\right) \quad (6-86)$$

โดยเราได้กำหนดให้ $\xi_L' = \xi_L/E_L^2$, $v = (E_0 - E)/E_L$, $z = E_\omega/E_L$ และ สมการ (6-86) นี้คือสมการของความหนาแน่นของสภาวะที่ใช้ได้เฉพาะในย่านพลังงานต่ำ หรือ ใน แถบหางของพลังงานเท่านั้น $a(v; z)$ กับ $b(v; z)$ เป็นฟังก์ชันที่ปราศจากหน่วย ซึ่งเป็นฟังก์ชันของ v (พลังงานที่วัดเทียบกับ E_0 คิดเป็นจำนวนเท่าของ E_L และมีค่าเพิ่มขึ้นคนละด้านกับพลังงาน E) กับ parameter z (ที่แปลงมาจาก parameter ω) โดยมีค่าตามสมการต่อไปนี้

$$a(v; z) = \frac{1}{8\sqrt{2}\pi^2} \left(\frac{3z}{4} + v \right)^{3/2} (z+4)^3 \quad (6-87)$$

$$b(v; z) = \left(\frac{3z}{4} + v \right)^2 \left(1 + \frac{4}{z} \right)^{3/2} \quad (6-88)$$

สมการ (6-86) สามารถใช้ได้กรณีที่พลังงาน E ต่ำ หรือ ในกรณีที่ v มีค่ามาก สมการ (6-86) จะเป็นสมการที่ใช้กับพลังงานที่แถบหางนั่นเอง

ข. กรณีสพลังงานสูง

ในกรณีสพลังงานสูง เมื่อเทียบกับระดับพลังงานของผลึกซิลิกอนที่ยังไม่ได้โด๊ป หรือในกรณีที่พลังงานสูงกว่าขอบล่างของแถบนำ (conduction band edge) มากๆ ซึ่งก็คือ กรณีสพลังงานสูง หรือ กรณีสที่เทียบเท่ากัน คือ เมื่อเวลา $t \rightarrow 0$ ทำให้เราสามารถประมาณสมการ (6-84) ได้เป็น

$$\rho_H(E) = \left(\frac{1}{E_L L^3 \xi_L'^2} \right) \frac{1}{8\sqrt{2}\pi^2} \xi_L'^{9/4} \exp\left(-\frac{v^2}{4\xi_L'}\right) D_{-3/2}\left(\frac{v}{\sqrt{\xi_L'}}\right) \quad (6-89)$$

เป็นที่น่าสังเกตว่าสมการ (6-90) ไม่ได้ขึ้นกับ variational parameter แต่อย่างใด ทั้งนี้ เนื่องจากสถานะของพลังงานเหล่านี้ไม่ได้ถูกอิทธิพลจากตัวกระเจิงหรือบ่อศักย์ทั้งหลายนั่นเอง เช่นเดียวกันก็คือ สมการนี้ถูกต้องแค่เพียงในกรณีที่พลังงาน E มีค่าสูง หรือ v มีค่าต่ำเท่านั้น สมการ (6-90) สามารถใช้ได้กรณีที่พลังงาน E มาก หรือ ในกรณีที่ v มีค่าน้อย หรือ ดิคลบ สมการ (6-90) จะเป็นสมการที่ใช้ได้ดีกับพลังงานที่อยู่เหนือ conduction band edge นั่นเอง

6.5 สมการแวลูเอชัน

ในการหาความหนาแน่นของสถานะในบริเวณหาง หรือ สมการ (6-86) ให้ได้นั้น ยังจำเป็นต้องหาค่า parameter z (ที่สัมพันธ์กับ parameter ω โดยสมการ $z = \hbar\omega/E_L$) ที่สมมุติเอาไว้ใน trial action หากเราจะใช้วิธีการตาม variational principle ของ Lloyd and Best [31] ซึ่งกล่าวว่า เราจะต้อง maximize pressure $P(E)$ ที่กำหนดขึ้นมาโดยสมการ

$$P(E) = \int_{-\infty}^E dE' \int_{-\infty}^{E'} dE'' \rho(E'') = \int_{-\infty}^E dE'(E-E')\rho(E') \quad (6-90)$$

กล่าวคือ จะต้องหา z จากสมการ

$$\frac{\partial P(E; z)}{\partial z} = 0 \quad (6-91)$$

$$\text{หรือ} \quad \int_{-\infty}^E dE'(E-E') \frac{\partial \rho(E'; z)}{\partial z} = 0 \quad (6-92)$$

สมการนี้ให้ค่า z เมื่อพลังงานมีค่าต่ำมากเช่นเดียวกับที่ Halperin and Lax [32] หามาได้ สำหรับระบบของสารกึ่งตัวนำที่ถูกโด๊ปอย่างหนัก (heavily doped semiconductors) ซึ่งมีค่า

แตกต่างจากค่าของ z ที่ได้จากการการ maximize $\rho(v; z)$ โดยตรงน้อยมาก วิธีการหลัง
คือ หา z จากสมการ

$$\frac{\partial \rho(v; z)}{\partial z} = 0 \quad (6-93)$$

เมื่อแทนค่าความหนาแน่นของสถานะในรูปของ $a(v; z) \exp[b(v; z)]$ แล้ว จะได้สมการใหม่
ที่ต้องนำไป maximize คือ

$$\frac{\partial b(v; z)}{\partial z} = 0 \quad (6-94)$$

หลังจากที่แทนค่า $b(v; z)$ แล้ว จะได้ว่า

$$z^2 + z - 4v = 0 \quad (6-95)$$

เนื่องจาก z เป็นพลังงานที่มาจาก harmonic oscillator จึงมีค่าเป็นบวก ค่ารากของสมการ
(15) ที่เป็นบวกและมีความหมายทางฟิสิกส์ คือ

$$z = \frac{1}{2} \left\{ (1 + 16v)^{1/2} - 1 \right\} \quad (6-96)$$

ค่า z นี้จึงถูกนำไปใช้ในการคำนวณความหนาแน่นของสถานะที่พลังงาน v ต่อไป

6.6 ผลของรูพรุนต่อแถบพลังงาน

บริเวณทางของความหนาแน่นของสถานะนั้น สถานะของอิเล็กตรอนยังถูกระดับ
พลังงานสมมุติหนึ่งๆที่เรียกว่า mobility edge แบ่งออกเป็นสองพวกคือพวกที่เกิดจาก energy
fluctuation อันเนื่องมาจากความไร้ระเบียบของโครงสร้างของผลึกซิลิกอน พวกนี้จะเป็น
localized states และพวกที่มีพลังงานอยู่สูงกว่า mobility edge คือพวกที่เกิดมาจากโครง
ผลึกเดิม พวกนี้จะเป็น delocalized states สมมุติว่าระดับพลังงานที่แบ่งนี้คือ E_m เราจะ
ให้ E_{vm} และ E_{cm} เป็น mobility edges ในแถบวาเลนซ์ และในแถบนำ ตามลำดับ ช่องว่าง
พลังงานระหว่าง mobility edges ทั้งสองถูกเรียกว่า mobility gap หรือ E'_g ซึ่งย่อมจะ
แตกต่างจาก E_g และควรจะมีค่าเท่ากัน หากระบบปราศจากความไร้ระเบียบใดๆ เรา
สามารถเขียนสมการได้ว่า

$$E_{gm} = E_{cm} - E_{vm} \quad (6-97)$$

$$E_{gm} = E_g + (|E_{cm} - E_c|) + (|E_v - E_{vm}|) \quad (6-98)$$

เราคาดว่า E_{cm} จะต่ำกว่า E_c เล็กน้อย และ E_{vm} จะสูงกว่า E_v เล็กน้อย เนื่องจาก
localized states เกิดใน forbidden band หรืออาจกล่าวอีกนัยหนึ่งก็คือ mobility edge น่าจะ
อยู่ใน energy band tail อย่างไรก็ตามก็ไม่สามารถรู้แน่ชัดว่า mobility edges ในแถบวา

เลนซ์ และในแถบนำอยู่ที่ใด จึงมีการอนุมานว่า ค่าของ mobility edges อยู่ที่ตำแหน่งที่เป็นขอบขอบแถบพลังงานใหม่ กล่าวคือ $E_{vm} = E'_v$ และ $E_{cm} = E'_c$ ตามลำดับ ดังนั้น $|E'_c - E_c|$ และ $|E'_v - E_v|$ ต่างก็มีค่าเท่ากับ ระดับพลังงานที่เลื่อนไปอันเนื่องมาจากการกระเพื่อมของพลังงานจากความไร้ระเบียบ E'_0 ซึ่งสัมพันธ์กับความหนาแน่นของตัวกระเจิง n_1 ตามสมการ

$$E'_0 = n_1 \int d\bar{x}_1 v_1 (\bar{x} - \bar{x}_1) = n_1 v_0 \left(\frac{\pi a^2}{4 \ln 2} \right)^{3/2} \quad (6-99)$$

ค่าของความพรุนอาจถูกเขียนให้เป็นอัตราส่วนของความหนาแน่นของตัวกระเจิง n_1 ต่อความหนาแน่นของผลึกซิลิกอน n_0 ดังนี้ $p = \frac{n_1}{n_0}$ ดังนั้น

$$E'_0 = p n_0 v_0 \left(\frac{\pi a^2}{4 \ln 2} \right)^{3/2} \quad (6-100)$$

เราสามารถเขียน mobility gap เป็นฟังก์ชันของความพรุนว่า

$$E_{gm} = E_g + 2E'_0 \quad (6-101)$$

ในทางปฏิบัตินั้น การหาค่าของ mobility gap จากผลการทดลองทางแสงทำได้ยาก เนื่องจากไม่สามารถแยกแยะผลการทดลองว่ากราฟส่วนหนึ่งๆ เกิดมาจากส่วนที่เป็น localized states และ/หรือ delocalized states ค่าจากผลการทดลองจริงจึงมักจะเป็นค่า อีกค่าหนึ่งซึ่งมักจะไม่ได้ตรงกับ mobility gap นี้

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

7. เมทริกซ์ของการเปลี่ยนสภาวะ (transition matrix element)

7.1 เมทริกซ์ของ Kane

เมทริกซ์ของการเปลี่ยนสภาวะ $M_{cv}(E, E')$ ที่ปรากฏอยู่ในสมการของสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสง $\alpha(\omega)$ คือ

$$M_{cv}(E, E') = \int_{\Omega} d\vec{r} \psi_c^*(\vec{k}_c, \vec{r})(\vec{e} \cdot \vec{p}) \psi_v(\vec{k}_v, \vec{r}) \quad (7.1)$$

E และ E' คือพลังงานที่สภาวะเริ่มต้นกับสภาวะสุดท้าย ตามลำดับ \vec{p} คือ operator สำหรับโมเมนตัมของอนุภาคที่เปลี่ยนสภาวะ \vec{e} คือ เวกเตอร์หนึ่งหน่วยในทิศทางของแสงที่วิ่งเข้ามา ปริมาณ M_{cv} บอกถึงการคาบเกี่ยวของสภาวะของอนุภาคในแถบวาเลนซ์ (ซึ่งในที่นี้คืออิเล็กตรอน) กับสภาวะของอนุภาคในแถบนำโดยอิทธิพลของแสงหรือโฟตอนที่เข้ามาในระบบ การกระทำของโฟตอนปรากฏอยู่ใน เวกเตอร์ \vec{e} กับ operator สำหรับโมเมนตัมของอนุภาค \vec{p} ในทางปฏิบัติ เราไม่ทราบฟังก์ชันคลื่นอย่างแม่นยำของทั้งสองสภาวะ นักฟิสิกส์ทราบแต่เพียงว่า หากระบบประกอบไปด้วยอะตอมที่วางตัวอย่างเป็นระเบียบ ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนก็จะมีสมบัติเป็นคาบเช่นกัน และหากระบบมีความไม่เป็นระเบียบ ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนก็จะมีสมบัติที่ไม่เป็นระเบียบไปด้วย ในระบบที่ไร้ระเบียบโดยสิ้นเชิง ฟังก์ชันคลื่นก็จะหมดคุณสมบัติของความมีระเบียบไปด้วย

Kohn [33] ได้ให้ความเห็นว่า ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนที่อยู่ใกล้กับค่าสูงสุดหรือต่ำสุดของแถบพลังงาน สามารถเขียนให้เป็นผลคูณของ envelope function $\phi(\vec{r})$ ซึ่งมีคุณสมบัติของการเป็นฟังก์ชันที่มีการแปรเปลี่ยนอย่างช้าๆ กับ Bloch function $u(\vec{r})$ ที่ $k=0$ ดังนั้น ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนจึงมีลักษณะทั่วไปเป็น

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \phi_i(\vec{k}, \vec{r}) u_i(\vec{r}) \quad i=v,c \quad (7.2)$$

โดยการใช้คุณสมบัติของการเป็นฟังก์ชันที่มีการแปรเปลี่ยนอย่างช้าๆ ของ envelope function จึงสามารถเขียน ปริมาณ M_{cv} ได้เป็นผลคูณของสองปริมาณดังนี้

$$M_{cv}(E, E') = M_b M_{env} \quad (7.3)$$

โดย

$$M_b = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\vec{r} u_c^*(\vec{r})(\vec{e} \cdot \vec{p}) u_v(\vec{r}) \quad (7.4)$$

และ

$$M_{env}(E, E') = \int_{\Omega} d\vec{r} \phi_c^*(\vec{k}_c, \vec{r})(\vec{e} \cdot \vec{p}) \phi_v(\vec{k}_v, \vec{r}) \quad (7.5)$$

ต่อมา Kane [34] ได้คำนวณหา M_0 สำหรับสารกึ่งตัวนำในกลุ่ม III-V ซึ่งเป็นกรณีเฉพาะที่เป็นการกระโดดระหว่าง Bloch function ที่เป็น p-like กับ s-like โดยใช้ทฤษฎีการรบกวน Kane พบว่า

$$M_0^2 = \frac{m_c^2 P^2}{6\hbar} \quad (7.6)$$

โดยที่ P เป็นปริมาณที่ Kane เป็นผู้กำหนดขึ้น และ m_c เป็นมวลยังผลของอิเล็กตรอนในแถบนำ ภายหลังจาก Chadi กับคณะ [35] และ Hermann กับ Weisbuch [36] พบว่าจากการวิเคราะห์ผลการทดลองต่างๆ พบว่าควรมีค่าสูงกว่าค่าของ Kane อีก 25 % เราจึงใช้พจน์นี้โดยคูณด้วยพจน์ 1.25 เข้าไป แล้วเป็นผลให้

$$M_0^2 = 1.25 \frac{m_c^2 P^2}{6\hbar} = 1.25 \frac{m_0^2 E_g}{12m_c} \left(\frac{E_g + \Delta}{E_g + 2\Delta/3} \right) \quad (7.7)$$

ในที่นี้ m_0 เป็นมวลของอิเล็กตรอนอิสระ E_g เป็นช่องว่างแถบพลังงาน และ Δ เป็น split-off energy ของสารกึ่งตัวนำนั้น เราจะนำเอาความรู้นี้มาปรับใช้กับระบบที่มีลักษณะคล้ายกันต่อไป

7.2 เมทริกซ์ของ Eagles

ในส่วนของ envelope function ที่มาประกอบกันเป็น M_{env} นั้น Eagles [37] ได้พิจารณากรณีที่เป็นการกระโดดระหว่าง localized state ของ acceptor ของสารกึ่งตัวนำ ไปยัง delocalized state ในแถบนำ เขาได้สมมติให้ envelope function ของ acceptor เป็น exponential decay เช่นเดียวกับของไฮโดรเจน กล่าวคือ

$$\phi_v(\vec{k}_v, \vec{r}) = (\pi a^3)^{-1/2} \exp(-|\vec{r} - \vec{r}_i|/a) \quad (7.8)$$

$$\phi_c(\vec{k}_c, \vec{r}) = \Omega^{-1/2} \exp(-i\vec{k}_c \cdot \vec{r}) \quad (7.9)$$

ในที่นี้ a เป็น effective Bohr radius ของ acceptor และ \vec{r}_i เป็นตำแหน่งใดๆ ของ acceptor ในชั้นสาร สำหรับ localized state มี $\vec{k}_v = 0$ ดังนั้น

$$M_{env} = \frac{1}{\Omega^{1/2} (\pi a)^{1/2}} \int_{\Omega} d\vec{r} e^{-|\vec{r} - \vec{r}_i|/a} e^{-i\vec{k}_c \cdot \vec{r}} \quad (7.10)$$

เนื่องจากตำแหน่งของ acceptor กระจุกกระจายอยู่อย่างสุ่มภายในชั้นสาร เมื่อทำการอินทิเกรตเฉลี่ยตำแหน่งและรวม spin degeneracy ด้วยแล้วจะได้

$$|M_{\text{env}}|^2 = \frac{1}{\Omega} \frac{16\pi a^3}{(1+a^2k_c^2)^4} \quad (7.11)$$

เราจะเห็นได้ว่า $|M_{\text{env}}|^2$ นี้ขึ้นอยู่กับค่าของ wave vector k_c ของสภาวะสุดท้ายในแถบนำ หากเป็นการกระโดดจากจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ไปยังจุดต่ำสุดของแถบนำ $|M_{\text{env}}|^2$ จะเป็นค่าคงที่ $16\pi a^3/\Omega$ ปริมาณนี้มักจะถูกอ้างถึงว่าเป็น constant matrix element หากไม่คำนึงถึง Ω ปริมาณนี้มีค่าประมาณปริมาตรของทรงกลมรัศมี a ที่กล่าวมาข้างต้นเป็น $|M_{\text{env}}|^2$ ที่ใช้กับระบบที่มีความเป็นระเบียบสมบูรณ์ หรือ เกือบสมบูรณ์

7.3 เมทริกซ์ของ Casey and Stern

Casey กับ Stern [38] ได้ศึกษาปัญหาของสารกึ่งตัวนำ GaAs ชนิดที่มีการโดปอย่างหนัก สารชนิดนี้มีความไม่เป็นระเบียบอันเนื่องมาจากสารเจือมากกว่ากรณีที่เป็นผลึกสมบูรณ์ หรือสารที่ถูกโดปอย่างน้อยๆ เขาได้สร้าง envelope function สำหรับแถบพลังงานทั้งสองที่มีลักษณะดังนี้

$$\phi(\vec{k}, \vec{r}) = \left(\frac{\beta^3}{\pi}\right)^{1/2} \exp(-\beta|\vec{r} - \vec{r}_i|) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (7.12)$$

โดยที่ \vec{k} และ β เป็นพารามิเตอร์ที่ไม่ขึ้นแก่กัน เราสามารถคำนวณได้ว่า

$$\begin{aligned} M_{\text{env}} &= \int_{\Omega} d\vec{r} \phi_c^*(\vec{k}_c, \vec{r}) \phi_v(\vec{k}_v, \vec{r}) \quad (7.13) \\ &= \int_{\Omega} d\vec{r} \left(\frac{\beta_c^3}{\pi}\right)^{1/2} \exp(-\beta_c|\vec{r} - \vec{r}_i|) \exp(i\vec{k}_c \cdot \vec{r}) \left(\frac{\beta_v^3}{\pi}\right)^{1/2} \exp(-\beta_v|\vec{r} - \vec{r}_i|) \exp(-i\vec{k}_v \cdot \vec{r}) \\ &= \left(\frac{\beta_c^3 \beta_v^3}{\pi^2}\right)^{1/2} e^{-i(\vec{k}_c - \vec{k}_v) \cdot \vec{r}} \int_{\Omega} d(\vec{r} - \vec{r}_i) e^{-i(\vec{k}_c - \vec{k}_v) \cdot (\vec{r} - \vec{r}_i)} e^{-(\beta_c + \beta_v)|\vec{r} - \vec{r}_i|} \\ &= \left(\frac{\beta_c^3 \beta_v^3}{\pi^2}\right)^{1/2} e^{-i(\vec{k}_c - \vec{k}_v) \cdot \vec{r}} \frac{4\pi}{|\vec{k}_c - \vec{k}_v|} \int_0^\infty r dr e^{-(\beta_c + \beta_v)r} \sin(|\vec{k}_c - \vec{k}_v|r) \end{aligned}$$

เราได้ผลการอินทิเกรตเป็น

$$M_{\text{env}} = \left(\frac{\beta_c^3 \beta_v^3}{\pi^2}\right)^{1/2} e^{-i(\vec{k}_c - \vec{k}_v) \cdot \vec{r}} \frac{8\pi(\beta_c + \beta_v)^2}{\left[\left((\beta_c + \beta_v)^2 + |\vec{k}_c - \vec{k}_v|^2\right)\right]^2} \quad (7.14)$$

และ

$$|M_{env}|^2 = \beta_c^3 \beta_v^3 \frac{64(\beta_c + \beta_v)}{\left[\left((\beta_c + \beta_v)^2 + |\bar{k}_c - \bar{k}_v|^2 \right)^2 \right]} \quad (7.15)$$

สมการนี้กลับไปสู่ค่าของ Eagles เมื่อสถานะเริ่มต้นเป็น localized state ($k_v = 0$) และค่าสุดท้ายเป็น delocalized state ($\beta_c = 0$) และ โดยได้ให้ $\left(\frac{\beta_c}{\pi}\right)^{1/2} \rightarrow \Omega^{-1/2}$, $\beta_v = 1/a$ และ $k_c = k$

7.4 เมทริกซ์ของเรา

เรา [41] ได้พิจารณาปัญหาเดียวกับ Casey กับ Stern โดยวิธีการที่เรียกว่า Feynman's path integration ในการหาความหนาแน่นของสถานะ วิธีการนี้มีข้อได้เปรียบอยู่หลายประการ มีอยู่สิ่งหนึ่งที่สำคัญคือ สามารถหาสถานะที่คล้องจองกับสถานะที่เกิดขึ้นใน energy band tail ด้วย เนื่องจากศักย์ที่สมมุติตามทฤษฎีเป็นแบบ harmonic จึงได้ฟังก์ชันคลื่นเป็นรูป Gaussian ด้วยเหตุนี้เราจึงได้สร้าง envelope function เป็น Gaussian คูณอยู่กับคลื่นระนาบ ดังนี้

$$\phi(\bar{k}, \bar{r}) = \left(\frac{2\gamma}{\pi}\right)^{3/4} \exp(-\gamma|\bar{r} - \bar{r}_i|^2) \exp(i\bar{k} \cdot \bar{r}) \quad (7.16)$$

โดยที่ γ เป็นพารามิเตอร์ ที่แปรเปลี่ยนไปตาม variational parameter ω ตามทฤษฎีการหาความหนาแน่นของสถานะ ในลักษณะเดียวกับการหา $|M_{env}|^2$ ในสมการ (7.15) เราสามารถหาได้ว่า

$$|M_{env}|^2 = \frac{1}{\Omega} \left(\frac{2\pi}{\gamma_v + \gamma_c}\right)^{3/2} \left(\frac{\gamma_v + \gamma_c}{k_c k_v}\right) \sinh\left(\frac{k_c k_v}{\gamma_v + \gamma_c}\right) \exp\left[-\frac{k_c^2 + k_v^2}{2(\gamma_v + \gamma_c)}\right] \quad (7.17)$$

γ_c และ γ_v เป็นพารามิเตอร์สำหรับแถบวาเลนซ์และแถบนำ ตามลำดับ มีค่าเป็น

$$\gamma_i = \frac{m_i \omega}{\hbar}, \quad i=c,v \quad (7.18)$$

เนื่องจาก $z_i = \frac{\hbar \omega}{E_{L,i}} = \frac{2m_i \omega L^2}{\hbar}$, $i=c,v$ จึงได้ว่า $z_i = 2\gamma_i L^2$, $i=c,v$

และเนื่องจาก $z_i = -\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{1+16v_i}}{2}$, $i=c,v$ เราจึงสามารถเขียนได้ว่า

$$\gamma_i = \frac{1}{4L^2} (\sqrt{1+16v_i} - 1), \quad i=c,v \quad (7.19)$$

สิ่งที่น่าสังเกตก็คือ γ_c และ γ_v เป็นพารามิเตอร์ที่ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานที่พิจารณาอยู่ ซึ่ง

ในที่นี้อยู่ในรูปของ dimensionless parameter v_i

ในกรณีที่เป็นกรเปลี่ยนจาก delocalized state ($\gamma_v = 0$) ไปสู่ delocalized state ($\gamma_c = 0$)

พบว่ามีความ asymptotic เป็น

$$|M_{env}|^2 = \left(\frac{2\pi}{\Omega}\right)^3 \delta(\bar{k}_c - \bar{k}_v) \quad (7.20)$$

และถ้าหากเป็นการเปลี่ยนจาก localized state ($k_v = 0$) ไปสู่ delocalized state ($\gamma_c = 0$) (ทั้ง γ_v และ γ_c เข้าสู่ศูนย์) พบว่า

$$|M_{env}|^2 = \frac{1}{\Omega} \left(\frac{2\pi}{\gamma_v}\right)^{3/2} \exp(-k_c^2 / 2\gamma_v) \quad (7.21)$$

เมื่อ $k_c \rightarrow 0$ จะได้

$$|M_{env}|^2 \cong \frac{1}{\Omega} \left(\frac{2\pi}{\gamma_v}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{1+k_c^2/2\gamma_v}\right) \quad (7.22)$$

ซึ่งไม่ต่างไปจากเมทริกซ์ของ Eagles มากนัก

อีกปริมาณหนึ่งที่มีประโยชน์ก็คือ กรณีที่เป็นกรเปลี่ยนจาก localized state ($k_v = 0$) ไปสู่ localized state ($k_c = 0$) เราจะได้

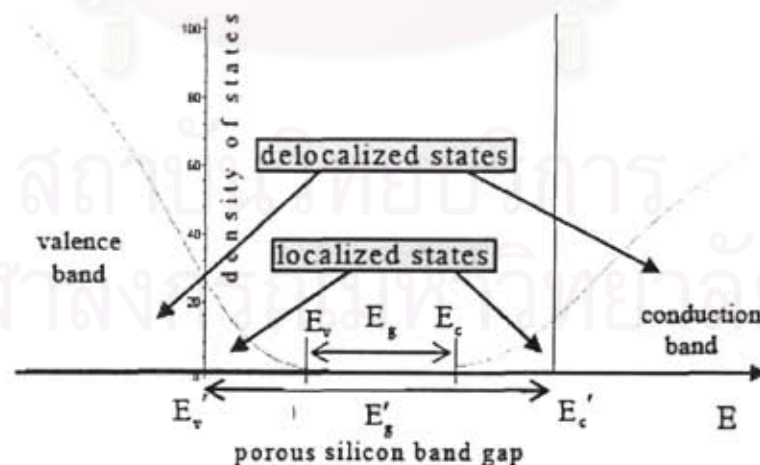
$$|M_{env}|^2 = \frac{1}{\Omega} \left(\frac{2\pi}{\gamma_v + \gamma_c}\right)^{3/2} \quad (7.23)$$

เนื่องจากระบบที่เรากำลังพิจารณานั้นเป็นซิลิกอนรูพรุน ซึ่งอะตอมของซิลิกอนองค์ประกอบถูกกักค้ำเขาไปเป็นจำนวนมาก และแน่นอนที่ความถี่ระเบียบย่อยลงตามจำนวนอะตอมที่หลุดออกไป หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งว่า delocalized states ลดลงตามค่าของความพรุน ขณะนี้ยังไม่ทราบความสัมพันธ์ว่าทั้งสองสิ่งมีความสัมพันธ์กันในลักษณะเชิงเส้นหรือไม่ ในทางกลับกันก็ยังไม่ทราบความสัมพันธ์ระหว่างจำนวน localized states ว่าเป็นปฏิภาคกับความพรุนในลักษณะที่ชัดเจน หากเป็นเช่นนั้นเราอาจหาเมทริกซ์ที่เป็นปฏิภาคโดยตรงกับความพรุนได้ เราจะนำเมทริกซ์ที่ใช้กับสารกึ่งตัวนำแบบโคปอย่างสูงตามสมการ (7.3) และ (7.17) สามารถมาใช้กับระบบของซิลิกอนรูพรุนได้ ด้วยธรรมชาติของการกระจายกระจายของสิ่งทำให้เกิดความไร้ระเบียบใกล้เคียงกัน แม้ว่าในซิลิกอนรูพรุนจะมีจำนวนมากกว่ามากๆ ก็ตาม

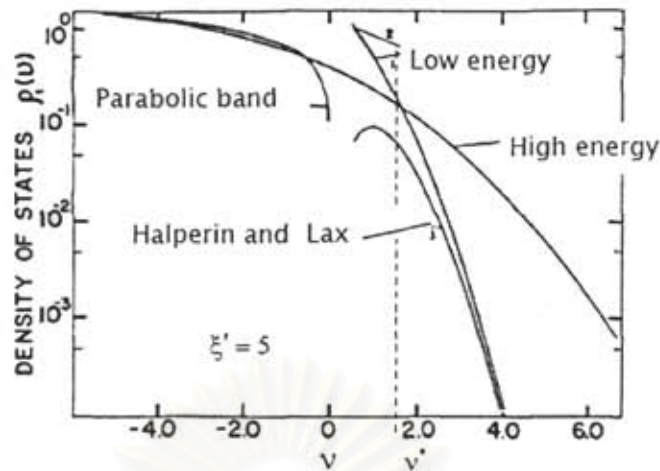
8. ผลการการหาสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงของซิลิกอนรูพรุน

รูพรุนมีผลต่อโดยตรงต่อการเป็นผลึกสมบูรณ์ของซิลิกอนทั้งก้อน นักฟิสิกส์มองว่าการเพิ่มรูพรุนเป็นการลดความมีระเบียบของผลึก หรืออาจกล่าวได้ว่าไปเพิ่มความไร้ระเบียบของผลึกในสามมิติ มีผู้ที่คิดว่าซิลิกอนรูพรุนมีมิติประมาณสองกว่าๆ หรือที่นักวิทยาศาสตร์เรียกว่า fractal dimension และยังคงการอีกว่าซิลิกอนที่บางมากในสองมิติมีช่องว่างแถบพลังงานเป็นแบบตรง (direct) ดังนั้นซิลิกอนรูพรุนจึงน่าจะมีช่องว่างพลังงานเป็นแบบตรงปนกับแบบไม่ตรง (indirect) ซึ่งเป็นลักษณะส่อของผลึกซิลิกอนในสามมิติ สัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงที่เราหวังว่าจะได้จากการคำนวณจึงน่าจะส่อไปในลักษณะที่เป็นลูกผสมระหว่างการดูดกลืนแบบตรงปนกับแบบไม่ตรงด้วย ถึงแม้ว่าในการคำนวณหาสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงของซิลิกอนรูพรุนจะใช้องค์ประกอบต่างๆที่หามาแล้ว ดังนี้ คือ ความหนาแน่นของสถานะ เมทริกซ์ของการเปลี่ยนสถานะ (optical transition matrix element) และ เฟอร์มีฟังก์ชัน ในการคำนวณยังประกอบด้วยรายละเอียดปลีกย่อยอีกมาก เราจะกล่าวเป็นข้อๆ ดังนี้คือ

8.1 ความหนาแน่นของสถานะของซิลิกอนรูพรุน



รูปที่ 13 แสดงความหนาแน่นของสถานะของแถบวาเลนซ์กับของแถบนำซึ่งต่างกันที่ค่าของมวลยังผล
ในรูปได้แสดงถึงค่าของ band gap ของซิลิกอนรูพรุนด้วย



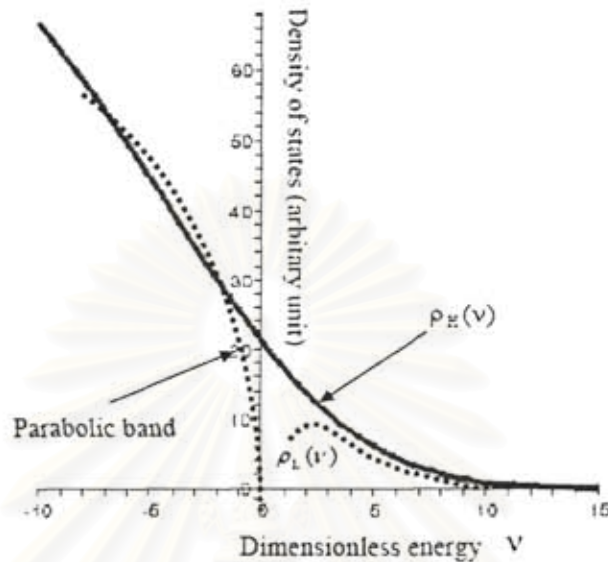
รูปที่ 14 แสดงความหนาแน่นของสถานะของสารกึ่งตัวนำที่โคปอย่างหนักของ Sa-yakanit และ Glyde

จากงานวิจัยของ Sa-yakanit และ Glyde [30] ที่คำนวณความหนาแน่นของสถานะโดยวิธีเดียวกันแต่ใช้กับระบบของสารกึ่งตัวนำที่มีการโคปอย่างหนักนั้น ทำให้เราทราบว่าเราไม่สามารถคำนวณความหนาแน่นของสถานะที่ใช้กับพลังงานตลอดทั้งช่วงพลังงานออกมาเป็นตัวเลข เนื่องจากสมการที่ได้โดยวิธีนี้ประกอบด้วย singularities จำนวนมากที่ไม่สามารถเลื่อน หรือ นำออกไปได้ และปรากฏว่าความหนาแน่นของสถานะในกรณีที่เป็นค่า high energy limit หรือ $\rho_{\text{High energy}}(\nu)$ กับ low energy limit หรือ $\rho_{\text{Low energy}}(\nu)$ ทั้งสองมาตัดกันในช่วงที่ ν มีค่าเป็นบวกเล็กน้อย ที่เขียนว่า low energy ตัดกับ high energy ที่พลังงานค่าหนึ่ง ν^* ในช่วงที่ ν เป็นบวกเล็กน้อย เทียบกับความหนาแน่นของสถานะตามทฤษฎีของ Halperin and Lax กับ Parabolic band ในรูปคือ ค่า ν^* เป็นบวกเล็กน้อย Sa-yakanit และ Glyde จึงได้ใช้สร้างความหนาแน่นของสถานะของสารกึ่งตัวนำที่มีการโคปอย่างหนักโดยการนำเอาค่าความหนาแน่นของสถานะในกรณีของพลังงานสูงและกรณีของพลังงานต่ำมาต่อกันตามสมการต่อไปนี้

$$\rho(\nu) = \rho_{\text{Low energy}}(\nu)\Theta(\nu - \nu^*) + \rho_{\text{High energy}}(\nu)\{1 - \Theta(\nu - \nu^*)\} \quad (8-0)$$

โดยที่ $\Theta(x)$ เป็น heaviside step function มีค่าเป็นศูนย์เมื่อ $x < 0$ และมีค่าเป็นหนึ่งเมื่อ $x \geq 0$ ν^* เป็นพลังงานที่ความหนาแน่นของสถานะในทั้งสองกรณีมีค่าเท่ากัน ถึงแม้ว่าสมการ (8-0) จะให้ค่าที่ไม่ต่อเนื่องในเชิงคณิตศาสตร์ แต่ก็ยังเป็นค่าที่คำนวณได้ทุกค่าของพลังงาน ความหนาแน่นของสถานะนี้จึงสามารถนำไปคำนวณปริมาณอื่นต่อได้

หากเราจะสร้างความหนาแน่นของสภาวะสำหรับซิลิกอนรูปทรงแปดหน้าในลักษณะดังกล่าวข้างต้น เราจะต้องหาว่าความหนาแน่นของสภาวะสำหรับซิลิกอนรูปทรงแปดหน้าของเรา มีลักษณะอย่างไรเสียก่อน



รูปที่ 15 แสดงความหนาแน่นของสภาวะที่ได้เทียบกับ parabolic band

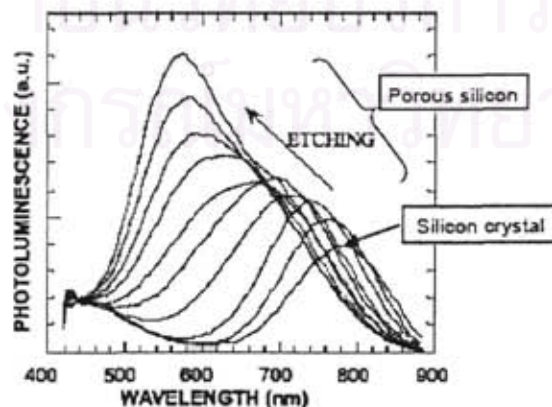
ในทางทฤษฎีแล้ว ความหนาแน่นของสภาวะที่ได้ตามแบบจำลองที่คิดขึ้นนั้น คือ สมการ (6-83) แต่เนื่องจากเป็นสมการที่ซับซ้อนมากและไม่สามารถคำนวณออกมาเป็นตัวเลขได้ จึงได้พิจารณากรณี asymptotic limit สำหรับสองกรณีทางด้านหัวและท้าย คือ กรณีที่พลังงานต่ำ ซึ่งหมายถึงกรณีที่เป็นความหนาแน่นของสภาวะในบริเวณหาง (energy band tail) ซึ่งก็คือ $\rho_L(v)$ ในสมการ (6-86) และกรณีที่พลังงานสูง ซึ่งก็คือ $\rho_H(v)$ ในสมการ (6-89) สมการนี้ เราได้คำนวณความหนาแน่นของสภาวะทั้งสองที่ค่าสมมุติดังนี้ $v_0 = 0.17 \text{ eV}$ porosity = 0.72 $L = a / 2\sqrt{\ln 2} = 3.92 \times 10^{-10} \text{ m}$ เมื่อคิด $a = 0.5431 \text{ nm}$ ซึ่งเป็นค่า lattice parameter ของ ซิลิกอน เราได้แสดงภาพเทียบกับค่าความหนาแน่นของสภาวะที่เป็นค่าปกติเมื่อปราศจากความไร้ระเบียบ (ดูรูปที่ 15 ประกอบ) ในรูปคือเส้นที่ระบุว่า เป็น parabolic band และเป็นที่น่าสังเกตว่า ค่าของ $\rho_L(v)$ โค้งลงเมื่อค่าพลังงานสูงขึ้น (v ลดลง) จนใกล้ศูนย์ และไม่มีการตัดกับ $\rho_H(v)$ แต่อย่างใด แสดงว่าความหนาแน่นของสภาวะ $\rho_L(v)$ นั้นใช้ได้ไม่ดีในย่านที่ v เพิ่มขึ้นจนใกล้ศูนย์ ทั้งนี้เนื่องจากการประมาณที่ $v \rightarrow \infty$ ส่วน ค่าของ $\rho_H(v)$ มีค่าสูงกว่าค่าของ $\rho_L(v)$ เล็กน้อยในบริเวณแถบหาง (v เพิ่มขึ้น) แสดงว่าความหนาแน่นของสภาวะนั้นมีค่ามากขึ้นไปเล็กน้อย

ในย่านนั้น แต่ก็มีข้อดีก็คือ เราสามารถคำนวณได้โดยง่ายตลอดทั้งช่วงของพลังงาน เราจึงประมาณค่าของความหนาแน่นของสถานะของซิลิกอนรูพรุนเป็นค่า $\rho_H(v)$ กล่าวคือ

$$\rho_{ps}(E) \cong \rho_H(E) \quad (8-1)$$

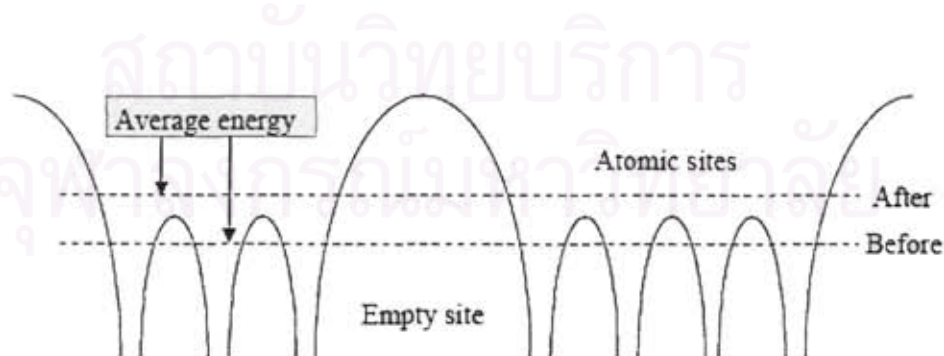
ที่ระดับพลังงานเป็นศูนย์ของแถบวาเลนซ์ ก็คือระดับพลังงาน E'_v ซึ่งอยู่ต่ำกว่าขอบพลังงานของผลึกซิลิกอนเดิม และ ที่ระดับพลังงานเป็นศูนย์ของแถบนำ ก็คือระดับพลังงาน E'_c ซึ่งอยู่สูงกว่าขอบพลังงานของผลึกซิลิกอนเดิม เราจะเห็นจากรูปที่ 13 ได้ว่า ช่องว่างของพลังงานของซิลิกอนรูพรุนก็คือ $E'_g = E'_c - E'_v$ นั่นเอง เนื่องจากความหนาแน่นของสถานะในบริเวณหางเกิดจากความไม่เป็นระเบียบ จึงมีความเป็นไปได้ที่ในบริเวณหางของแถบพลังงานทั้งสองจะเป็น localized states ในขณะที่ในบริเวณที่ห่างออกไปมากๆ จะเป็น delocalized states ซึ่งมีธรรมชาติจาก periodicity ของอะตอมของซิลิกอน

สิ่งที่น่าสังเกตอย่างหนึ่งคือ ความหนาแน่นของสถานะในกรณีของพลังงานต่ำนั้นมีค่าค่อนข้างน้อย รูปลักษณะโดยรวมของความหนาแน่นของสถานะตามสมการ (6-90) ก็มีได้ต่างจาก parabolic band มากนัก หากแต่มีการเลื่อนของแถบนำขึ้นไป และมีการเลื่อนของแถบวาเลนซ์ลงมา ซึ่งส่วนนี้เองทำให้เราสามารถอธิบายการกว้างขึ้นของแถบช่องว่าง (band gap widening) ที่เกิดในซิลิกอนรูพรุนได้ ยังมีค่าความพรุนมากขึ้นเท่าใด การกว้างขึ้นก็จะมีค่าสูงมากขึ้นเท่านั้น น่าจะมีผู้หาความสัมพันธ์นี้เพื่อใช้ประโยชน์ต่อไป เราจะต้องย่ำไว้ ณ ที่นี้ว่า ความหนาแน่นของสถานะที่เราได้นี้ นับเป็นสมการแรกที่เป็นแบบวิเคราะห์ (analytic) ที่ได้โดยการจำลองทางทฤษฎี



รูปที่ 16 แสดงการเลื่อนของยอดการเกิด photoluminescence ไปทางด้านความยาวคลื่นต่ำลง เมื่อ ผลึกซิลิกอนถูกกัดคานานขึ้น แล้วกลายเป็นซิลิกอนรูพรุนที่มีค่าความพรุนมากขึ้น

ในสารกึ่งตัวนำซิลิกอนที่อยู่ในรูปผลึกนั้น อะตอมของซิลิกอนมีการเรียงตัวกัน
 อย่างเป็นระเบียบในสามมิติ อิเล็กตรอนอยู่ในบ่อศักย์ที่เกิดจากนิวเคลียสของอะตอมต่างๆ
 ที่ซ้ำๆกัน อิเล็กตรอนถูกแทนได้ด้วยฟังก์ชันคลื่นที่มีคาบตามบ่อศักย์นั้น ที่เราเรียกกันว่า
 Bloch wave ฟังก์ชันคลื่นนี้ไปสิ้นสุดที่ขอบของชิ้นสารนี้ เมื่อซิลิกอนถูกแปรสภาพไป
 เป็นซิลิกอนรูพรุน โดยการกัดด้วยกรดกับใช้ไฟฟ้าช่วย (เรามักจะเรียกว่า etching) อะตอม
 ของธาตุซิลิกอนถูกนำออกไปจำนวนมาก ตามค่า porosity p และอาจมากถึง 75% โดย
 ปริมาตร นักฟิสิกส์พบว่า มีการเลื่อนของ photoluminescence peak ของ porous Si นี้มีความ
 ยาวคลื่นสั้นลง (พลังงานสูงขึ้น) ที่เราเรียกกันว่า blue shift ตามรูปที่ 16 ปรากฏการณ์เช่นนี้
 มีผู้อธิบายว่า [42] เกิดจากการที่อิเล็กตรอนถูกกักอยู่ในพื้นที่ที่แคบลง แล้วอิเล็กตรอนมีวิถี
 การเดินทางสั้นลงและพลังงานสูงขึ้นตามหลักความไม่แน่นอนของไฮเซนเบิร์ก
 (Heisenberg's Uncertainty Principle) ในความคิดของเราที่สอดคล้องกันก็คือ เมื่ออะตอม
 ของซิลิกอนถูกนำออกไปจากตำแหน่งเดิม (site) ต่างๆ ของมัน พลังงานศักย์ในบางบริเวณก็
 จะสูงขึ้นเพราะพบกับขอบชิ้นสารที่เป็นที่ว่าง พลังงานศักย์เฉลี่ยของอิเล็กตรอนทั้งระบบ
 จึงมีค่าสูงขึ้น สิ่งนี้ก่อให้เกิดการเลื่อนขึ้นของแถบนำ (conduction band) ในขณะเดียวกัน
 อิเล็กตรอนจำนวนหนึ่งที่เคยเป็น delocalized states ก็จะไปแปรสภาพเป็น localized states ด้วย
 เหตุผลที่ว่า มีขอบชิ้นสารที่เป็นที่ว่างมากขึ้น ถึงแม้ว่าจะไม่ได้กันทั้งสามมิติก็ตาม degree of
 freedom ของอิเล็กตรอนจะมีค่าน้อยลงกว่าเดิม การจำลองในแบบ fractal dimension ให้ค่า
 ตัวเลขอยู่ระหว่างสองกับสามมิติ



รูปที่ 17 แสดงภาพจากจินตนาการที่เกิดการเลื่อนขึ้นของค่าพลังงานศักย์เฉลี่ยของอิเล็กตรอน
 ก่อนที่จะมีช่องว่าง (empty site) และหลังจากที่มีช่องว่าง

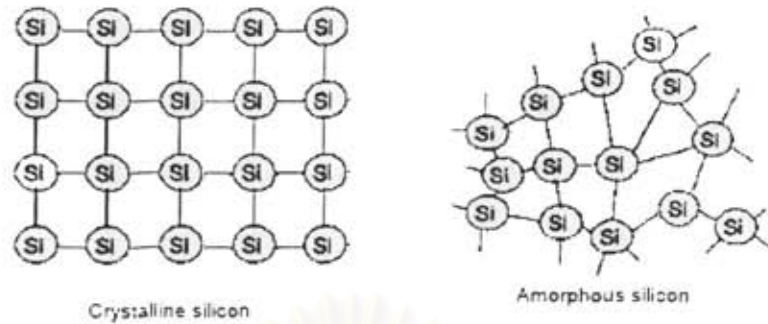
T(K)	E_g (eV)	ΔE_c (eV)	ΔE_v (eV)
10	1.804	0.509	0.137
50	1.807	0.488	0.160
100	1.794	0.458	0.194
150	1.805	0.462	0.198
200	1.795	0.492	0.177
250	1.798	0.525	0.154
300	1.796	0.564	0.128

ตารางที่ 1 แสดง ค่า การเลื่อนของแถบพลังงานที่ได้จากการทดลอง

เราอาจมองว่าการเกิดช่องว่างเหล่านี้ก่อให้เกิด potential energy fluctuation ที่ทำให้ค่าเฉลี่ยของพลังงานศักย์สูงขึ้น ก่อให้เกิดการเลื่อนขึ้นของแถบนำ (conduction band) ในขณะเดียวกันก่อให้เกิดการเลื่อนลงของแถบวาเลนซ์ (valence band) จากการทดลองของ Federiksen และคณะ [43] พบว่า ซิลิกอนรูพรุนมีค่า bandgap 1.80 eV และมีการเปลี่ยนแปลงของขอบแถบนำ และขอบของแถบวาเลนซ์ที่อุณหภูมิต่างๆตามตารางที่ 1 เราจะได้เห็นได้ชัดเจนว่าการกว้างขึ้นของช่องว่างแถบพลังงาน หรือ bandgap widening ของซิลิกอนรูพรุนนั้น มีค่าตามสมการต่อไปนี้ คือ

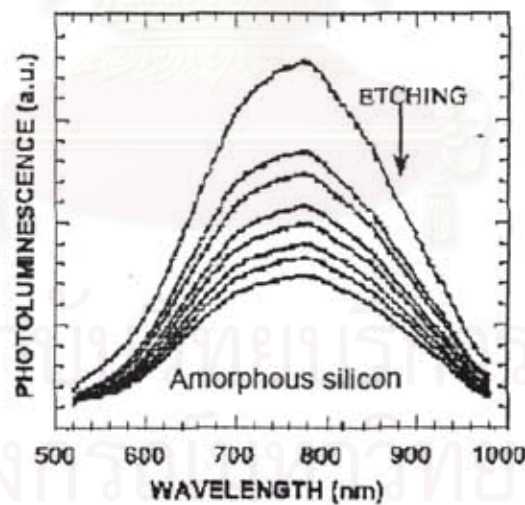
$$E_g^{ps} - E_g^{Si} = \Delta E_c + \Delta E_v \quad (8-2)$$

มีซิลิกอนรูพรุนอีกชนิดหนึ่งที่ใช้สารตั้งต้นจากซิลิกอนชนิดอสัณฐาน ซึ่งมีอะตอมเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบอยู่แล้วตั้งแต่ต้น แถบนำ และแถบวาเลนซ์มีแถบหางพลังงาน (energy band tails) แล้วตั้งแต่ต้น สภาวะในแถบหางพลังงานเป็น localized states ที่เกิดขึ้นเพราะความไร้ระเบียบนี้ ในขณะที่ สภาวะในระดับพลังงานสูงขึ้นไปเป็น delocalized states ระยะห่างเฉลี่ยระหว่างอะตอมนี้มีค่าสั้นกว่าค่าระยะห่างเฉลี่ยของผลึกซิลิกอนที่สมบูรณ์ (ดูรูปที่ 18 ประกอบ) สิ่งนี้น่าจะเป็นผลทำให้ค่าช่องว่างพลังงานของซิลิกอนอสัณฐานมากขึ้นเล็กน้อย เมื่อซิลิกอนชนิดอสัณฐานถูกกัดด้วยกรดจนเป็นซิลิกอนชนิดรูพรุนชนิด porous-a-Si ซึ่งแตกต่างจากเดิมเล็กน้อยตรงที่เนื้อสารของซิลิกอนชนิดรูพรุนที่มีเหลืออยู่เป็นเหมือนกับเนื้อสารของซิลิกอนชนิดอสัณฐาน จากการทดลองพบว่าไม่มีการเลื่อนของ photoluminescence peak ตามเวลาของการกัด (หรือ ตาม porosity) แต่อย่างไร (ดูรูป 19) กล่าวคือ ไม่ปรากฏ blue shift เช่นในกรณีของ porous Si แต่อย่างไร



รูปที่ 18 ภาพที่แสดงให้เห็นอย่างง่ายว่าระยะห่างเฉลี่ยของอะตอมซิลิกอนน้อยลงเมื่ออยู่ในสภาวะอสัณฐานในรูปขามือ เมื่อเทียบกับผลึกซิลิกอนที่เป็นระเบียบในรูปซ้ายมือ

ปรากฏการณ์นี้ทำให้เราคาดคะเนว่า การเพิ่มความไร้ระเบียบอันเนื่องมาจากรูพรุน เป็นการเพิ่มความไม่เป็นระเบียบอีกเพียงน้อยนิดให้กับระบบที่ไร้ระเบียบอยู่แล้วนั่นเอง จึงไม่ปรากฏผลให้เห็นเด่นชัด นอกเสียจาก การเพิ่มขนาดของ luminescence peaks ที่เกิดขึ้นกับทั้งสองกรณี เราอธิบายว่าพื้นที่ผิวของซิลิกอนที่เพิ่มขึ้นเป็นผลให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างมวลสารกับแสงมีค่ามากขึ้นนั่นเอง



รูปที่ 19 แสดงการเลื่อนของยอดการเกิด photoluminescence ไปทางด้านความยาวคลื่นต่ำลงเมื่อผลึกซิลิกอนถูกกัดคานานขึ้น แล้วกลายเป็นซิลิกอนรูพรุนที่มีค่าความพรุนมากขึ้น

จากทฤษฎีที่เราใช้หาความหนาแน่นในหัวข้อที่ 6 นั้น เราสามารถหาการกว้างขึ้นของแถบพลังงานได้เป็น

$$E_g^p - E_g^{Si} = \Delta E_c + \Delta E_v = 2E'_0 \quad (8-3)$$

อย่างไรก็ตาม จากผลการทดลองในตารางที่ 1 นั้น ค่าการเลื่อนของแถบพลังงานวาเลนซ์กับการเลื่อนของแถบนำมีค่าไม่เท่ากัน ทฤษฎีของเรายังไม่สามารถแยกแยะให้เห็นได้ในส่วนนี้ หากมีการปรับปรุงทฤษฎีในอนาคต จะต้องพิจารณาว่าการเลื่อนของแถบพลังงานนี้ขึ้นอยู่กับแถบพลังงานทั้งสองอย่างไรด้วย หากให้ระดับพลังงานที่ $E'_v = 0$ คือ จุดเดียวกับ $v = 0$ ความหนาแน่นของสภาวะของแถบวาเลนซ์ จะต้องคำนวณจากการหาค่า

$\rho_v(E) = \rho_n(E'_v - E)$ และ ความหนาแน่นของสภาวะของแถบนำ จะต้องคำนวณจากการหาค่า $\rho_c(E) = \rho_n(E - E'_c)$ หรือ $\rho_n(E - E'_c)$ ทั้งนี้เพราะ $E'_c = E'_v$ ค่าของ $\rho_v(E)$ และ $\rho_c(E)$ ได้แสดงไว้ในรูป 8.2 และ จะถูกใช้ในการคำนวณสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงต่อไป

8.2 เมทริกซ์ของการเปลี่ยนสภาวะที่นำมาใช้

การคำนวณเมทริกซ์ของการเปลี่ยนสภาวะ เราใช้ค่าตามสมการ (7-3) (7-7) และ (7-17) กล่าวคือ

$$|M_{cv}(E, E')|^2 = M_b^2 M_{env}^2 \quad (8-4)$$

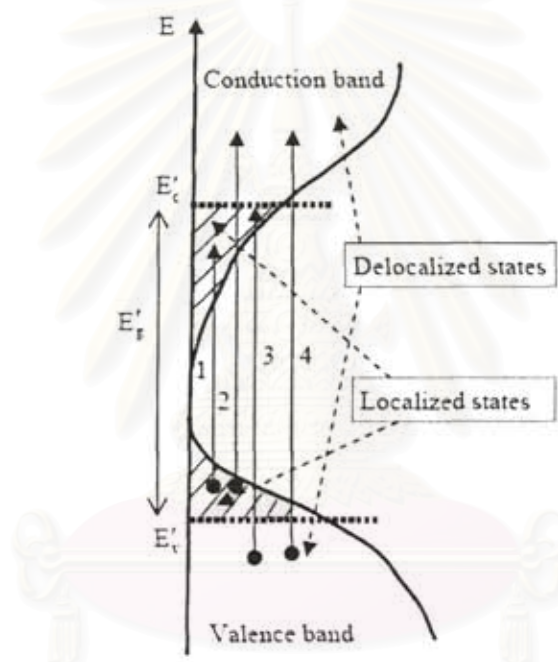
$$M_b^2 = 1.25 \frac{m_c^2 P^2}{6\hbar} = 1.25 \frac{m_0^2 E'_g}{12m_c} \left(\frac{E'_g + \Delta}{E'_g + 2\Delta/3} \right) \quad (8-5)$$

$$|M_{env}|^2 = \frac{1}{\Omega} \left(\frac{2\pi}{\gamma_v + \gamma_c} \right)^{3/2} \left(\frac{\gamma_v + \gamma_c}{k_c k_v} \right) \sinh \left(\frac{k_c k_v}{\gamma_v + \gamma_c} \right) \exp \left[-\frac{k_c^2 + k_v^2}{2(\gamma_v + \gamma_c)} \right] \quad (8-6)$$

ค่าช่องว่างของพลังงานที่ปรากฏในสมการ (8-5) จะต้องใช้ค่าของซิลิกอนรูปทรงแปดหน้า คือ E'_g ที่มีค่าเป็น 1.80 eV เราใช้ค่า split-off energy Δ เป็น -0.044 eV ในทางปฏิบัตินั้นการหาค่า γ_v และ γ_c นั้น เราอาจหาได้จากความสัมพันธ์ที่ได้จากทางทฤษฎี คือ $\gamma_i = z_i / 2L^2$ $i = v, c$ และเราจะหามาจากสมการ variational ในสมการ (6-103) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าของ γ_v และ γ_c มีเพียงการคำนวณที่ค่าของระดับพลังงานที่ต่างกันเท่ากับพลังงานของโฟตอนของแสงที่เข้ามา ในการเปลี่ยนแปลงสภาวะของอิเล็กตรอนจากแถบพลังงานวาเลนซ์ไปยังแถบพลังงานนำนั้นมิได้มีได้สี่แบบ คือ จาก localized states และ delocalized states ในแถบพลังงานหนึ่งไปยัง localized states และ delocalized states ในอีกแถบพลังงานหนึ่ง ในลักษณะดังรูปที่ 20 โดยทั้งสี่กรณีคือ

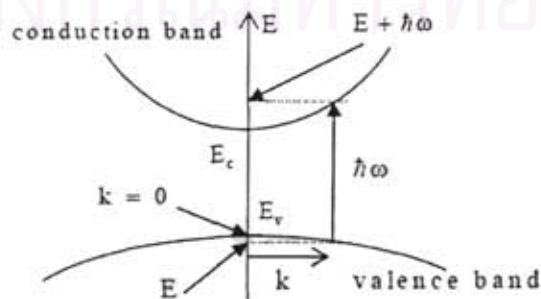
กรณี	k_v	k_c	γ_v	γ_c
1	0	0	ไม่เป็นศูนย์	ไม่เป็นศูนย์
2	0	ไม่เป็นศูนย์	ไม่เป็นศูนย์	0
3	ไม่เป็นศูนย์	0	0	ไม่เป็นศูนย์
4	ไม่เป็นศูนย์	ไม่เป็นศูนย์	0	0

ตารางที่ 2 ค่า parameters ในกรณีต่างๆ ที่เป็นไปได้



รูปที่ 20 แสดงการเกิด optical transition ที่เป็นไปได้สี่แบบ จาก localized states และ delocalized states ในแถบพลังงานหนึ่งไปยัง localized states และ delocalized states ในอีกแถบพลังงานหนึ่ง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 21 แสดงการเกิด optical transition ในผลึกที่มี direct band gap

ค่า parameter z นั้นคำนวณได้จากสมการ $z(v) = \frac{1}{2} \left\{ (1+16v)^{1/2} - 1 \right\}$ และเราจะเห็นว่า z ขึ้นอยู่กับพลังงานด้วย เมื่อ $v \rightarrow 0$ เราพบว่า $z \rightarrow 0$ ด้วย การเปลี่ยนแปลงสถานะระหว่าง delocalized state ไปสู่อีก delocalized state หนึ่ง เกิดเมื่อ k_v และ k_c ไม่เป็นศูนย์ หากเปรียบเทียบกับกรณีที่เป็นกรเกิด optical transition ในผลึกซิลิกอน ค่าทั้งสองนี้ จะมีความหมายเป็น wave vectors และจะต้องมีค่าเท่ากัน เท่ากับ k ค่าหนึ่ง เพื่อให้เกิด conservation of momentum (ดูรูปที่ 21 ประกอบ) ด้วยเหตุผลนี้เราจะคิดว่า เมื่อเป็น transition แบบที่ 4 ก็จะมี $k_v = k_c$ ด้วย หากคิดเสมือนว่าเป็นการอนุรักษ์โมเมนตัม

ในการคำนวณค่าของ k_v และ k_c สำหรับซิลิกอนรูปทรงซึ่งความมึระเบียบถูกทำลายไปมากอาจคำนวณได้จากการนับจำนวนสถานะ แล้วเทียบกับจำนวนสถานะที่คำนวณโดยการนับสถานะในทรงกลมที่มีรัศมี k_v และ k_c กล่าวคือ

$$\int_{-\infty}^{E+\hbar\omega} \rho_{ps}^c(E) dE = \left(\frac{4\pi}{3} \right) k_c^3 / (2\pi)^3 \quad (8-7)$$

และ
$$\int_E^{\infty} \rho_{ps}^v(E) dE = \left(\frac{4\pi}{3} \right) k_v^3 / (2\pi)^3 \quad (8-8)$$

หรือเราจะได้
$$k_c = \left[6\pi^2 \int_{-\infty}^{E+\hbar\omega} \rho_{ps}^c(E) dE \right]^{1/3} \quad (8-9)$$

$$k_v = \left[6\pi^2 \int_E^{\infty} \rho_{ps}^v(E) dE \right]^{1/3} \quad (8-10)$$

ในสมการ ทั้งสองข้างบนนี้ เราได้นับจำนวนสถานะ โดยไม่ได้ใส่ Fermi function เข้าไปในสมการ นั่นคือ เราไม่คำนึงถึงผลของอุณหภูมินั่นเอง

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

8.3 อิทธิพลของ scatterer strength v_0 และ correlation length L

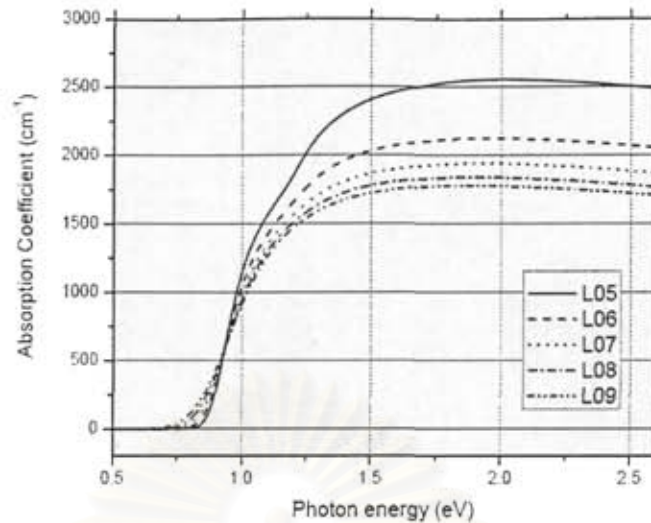
ตามทฤษฎีของเราที่สร้างขึ้นนี้มีปริมาณที่ยังไม่ทราบค่า คือ ความแรงของศักย์ (scatterer strength v_0) ของตัวกระเจิง และ correlation length L ซึ่งมีความสัมพันธ์กับ ค่า lattice constant a ของผลึกซิลิกอน ตามความสัมพันธ์ $L = a/2\sqrt{\ln 2}$ เราจึงทดลองแปร ปริมาณทั้งสองอย่างอิสระ แล้วดูการเปลี่ยนแปลงของสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงว่า เป็นอย่างไร ผลที่คำนวณได้มีดังนี้

เราได้กำหนดให้ พลังงานเฟอร์มี E_F อยู่ที่กึ่งกลางช่องว่างพลังงาน เนื่องจาก ซิลิกอนรูพรุนที่เราพิจารณานั้นไม่ได้เป็นทั้ง p-type หรือ n-type ปกติซิลิกอนชนิด bulk ที่ ยังไม่ได้ถูกกัดเซาะเลย มีค่าความห่างระหว่างอะตอมซึ่งคิดว่าเท่ากับ lattice constant ของ ซิลิกอนซึ่ง เท่ากับ a เนื่องจากปริมาตรของสสารเป็นปฏิภาคกับ a^3 ดังนั้นความหนาแน่น D_0 จึงเป็นปฏิภาคกับ a^{-3} กล่าวคือ $D_0 \propto a^{-3}$ สมมติว่าซิลิกอนหนึ่งลูกบาศก์เมตรมีจำนวน อะตอมอยู่ N_0 และปริมาตร V_0

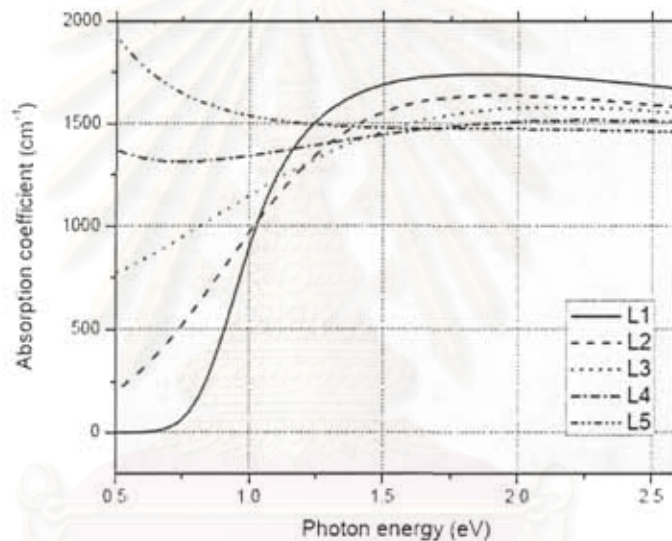
ซิลิกอนรูพรุนต่างจากซิลิกอนชนิด bulk อย่างเดียวคือ มีความหนาแน่นของ อะตอมซิลิกอนไม่เท่ากันเท่านั้น เนื้อสารซิลิกอนเบาบางลง ตามค่า porosity p เมื่อ ซิลิกอนถูกกัดเซาะเอาอะตอมออกไปส่วนหนึ่งด้วยความพรุน p จะมีจำนวนอะตอมเหลืออยู่ $(1-p)$ ของจำนวนอะตอมทั้งหมดก่อนการกัดเซาะ โดยที่ปริมาตรภายนอกยังเท่าเดิม เช่น หาก $p = 0.6$ จะมีอะตอมเหลืออยู่ 40% ของจำนวนอะตอมเดิม คือ $N = (1-p)N_0$ หากคิด ว่าการกระจายของรูพรุนนั้นสม่ำเสมอทั่วทั้งก้อน หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งว่าอะตอมที่เหลืออยู่มี การกระจายแบบสุ่มด้วย และมีระยะระหว่างอะตอมเป็นค่า lattice constant a' ของซิลิกอน รูพรุน เนื่องจากในกรณีก่อนและหลังการกัดเซาะมีปริมาตรคงเดิม เราจึงได้ความสัมพันธ์ว่า $M_0/D_0 = M/D$ ดังนั้น $\frac{N_0}{D_0} = \frac{N}{D} = \frac{(1-p)N_0}{D}$ และ $D = (1-p)D_0$, $\frac{1}{a'^3} = \frac{(1-p)}{a^3}$ นั่นคือ $a' = (1-p)^{-1/3}a$ เราจึงคาดว่าน่าจะเขียนความสัมพันธ์ของค่า correlation length L กับค่า lattice constant a' ของซิลิกอนรูพรุนดังนี้

$$L = \frac{a'}{2\sqrt{\ln 2}} = \frac{(1-p)^{-1/3}a}{2\sqrt{\ln 2}} \quad (8-11)$$

เมื่อ $p = 0$ จะให้ L มีค่าคงเดิม แต่เมื่อ $p = 1$ จะให้ L มีค่าเป็นอนันต์ ซึ่งก็คือสภาวะที่ไม่มี อะตอมใดใกล้กันเลย



รูปที่ 22 แสดงผลการทดลองสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงสำหรับ L ที่มีค่า 0.5a ถึง 0.9a



รูปที่ 23 แสดงผลการทดลองสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงสำหรับ L ที่มีค่า 1a ถึง 5a

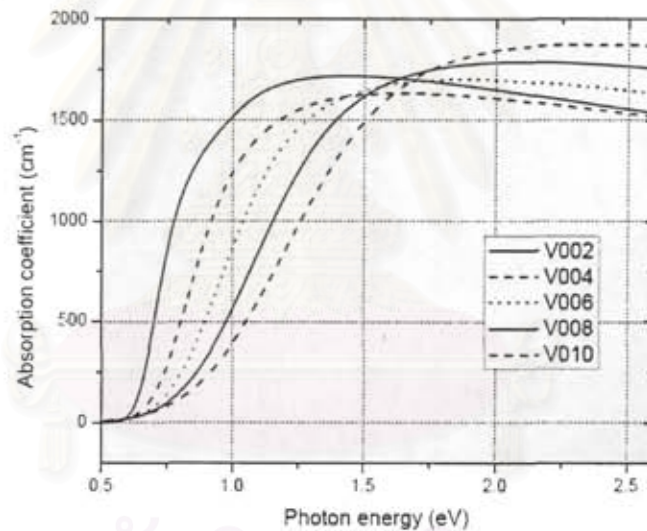
ในการคำนวณสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสง เราได้กำหนดให้ scatterer strength $V_0 = 0.059 \text{ eV}$ และเปลี่ยนค่าของ L ตั้งแต่ 0.5 a ถึง 0.9 a ได้ผลตามรูปที่ 22 (ในรูปแทนด้วย L05 ถึง L09) และ ค่าของ L ตั้งแต่ a ถึง 5a ได้ผลตามรูปที่ 23 (ในรูปแทนด้วย L1 ถึง L5) ในรูปที่ 21 เราเห็นการเปลี่ยนแปลงตามค่าของ L ไม่ชัดเจนนัก นอกจากขนาดของการดูดกลืนมีค่าต่ำที่บริเวณสันเนินด้านบนเมื่อ L มีค่าสูงขึ้น เราอาจอธิบายได้ว่าเมื่ออะตอมห่างกันมากขึ้น เนื้อสารก็น้อยลง และการดูดกลืนก็น่าจะมีขนาดน้อยลงด้วย เมื่อมาพิจารณารูปที่ 23 ก็มีแนวโน้มคล้ายกันเมื่อ L เพิ่มจาก a ไป ถึง 5a ในบริเวณ พลังงานของโฟตอนที่สูงกว่า 1.4 eV ในบริเวณที่พลังงานของโฟตอนที่ต่ำกว่า 1.4 eV มีแนวโน้มที่

ตรงกันข้าม คือมีการดูดกลืนที่มากเกินไป โดยเฉพาะเส้นของ L4 และ L5 ที่มี slope เป็นลบ เราจึงตั้งข้อสังเกตในที่นี้ว่า ค่า correlation length ไม่ควรจะมีค่าเกิน 4a

เหตุผลของการเลือกค่า $V_0 = 0.059$ eV ดังกล่าวนั้นก็คือ ผลการทดลองของ Frederiksen และคณะ [43] ได้พบว่า ช่องว่างของพลังงานของ ซิลิกอนรูพรุนที่มีค่าความพรุน 0.6 มีค่าเปลี่ยนจาก 1.12 eV สำหรับ bulk Silicon ไปเป็น 1.80 eV ซึ่งมีการกว้างขึ้นของช่องว่างพลังงานเป็น $\Delta E_g = 0.68$ eV ตามทฤษฎีของเรา $\Delta E_g = 2E'_0$ โดยที่ค่า E'_0 นี้คำนวณได้จากสมการ

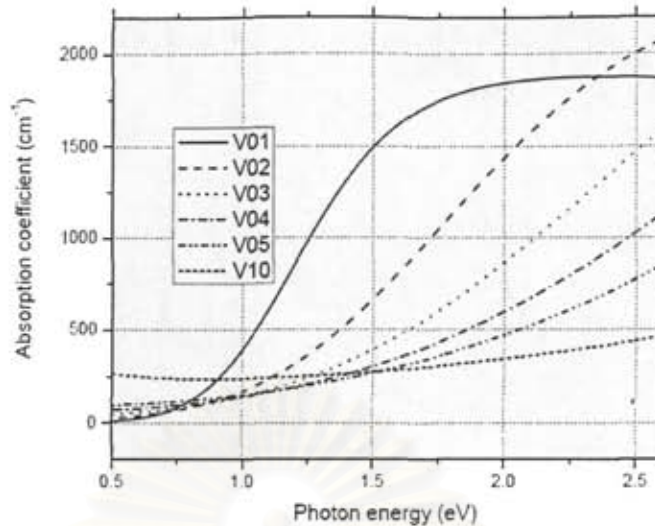
$$E'_0 = pn_0 v_0 \left(\frac{\pi a^2}{4 \ln 2} \right)^{3/2}$$

ได้ค่า $E'_0 \cong 9.66 p v_0$ และ $v_0 = 0.059$ eV เมื่อกำหนดค่า $p = 0.6$ ที่ถือว่าเป็นค่า typical สำหรับซิลิกอนรูพรุนทั่วไป



รูปที่ 24 แสดงผลการทดลองสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงสำหรับ v_0 ที่มีค่า 0.02 eV ถึง 0.1 eV

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



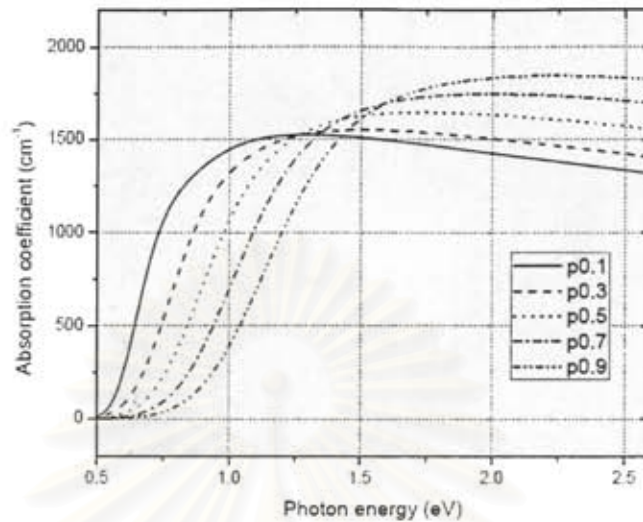
รูปที่ 25 แสดงผลการทดลองสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงสำหรับ ν_0 ที่มีค่า 0.1 eV ถึง 1 eV

เนื่องจากความแรงของ scatterer เป็นปริมาณที่สมมุติขึ้นตามทฤษฎี และไม่มีข้อมูลใดจากการทดลองที่จะสื่อหรือบอกขนาดของมันได้ เราได้ลองแปรค่าของ ν_0 โดยให้ปริมาณอื่นๆ คงที่ทั้งหมด เรากำหนดให้ $\nu_0 = 0.02$ eV, 0.04 eV, ไปจนถึง $\nu_0 = 0.10$ eV (ในรูปที่ 24 แทนด้วย V002, V004 ไปจนถึง V010) ชุดหนึ่ง (และ $\nu_0 = 0.1$ eV, 0.2 eV, ไปจนถึง $\nu_0 = 1.0$ eV อีกชุดหนึ่ง (ในรูปที่ 4 แทนด้วย V01, V02 ไปจนถึง V10)) ในรูปที่ 25 เราเห็นการเปลี่ยนแปลงสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงในช่วงพลังงานของโฟตอนที่อยู่ระหว่าง 0.5 – 1.6 eV มีค่าลดลงเมื่อ ν_0 มีค่าเพิ่มขึ้น และมีการไขว้กันเมื่อพลังงานของโฟตอนมีค่าสูงกว่า 1.6 eV เราจึงยังไม่สามารถหาผลสรุปใดๆ ได้ เมื่อพิจารณารูปที่ 25 เราพบว่า สัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงมีค่า slope ต่ำลงเมื่อ ν_0 มีค่าเพิ่มขึ้น เราจึงตั้งข้อสังเกตในที่นี้ว่า ค่า scatterer length เป็นสิ่งควบคุมขนาดการดูดกลืนแสงโดยเฉพาะในย่านพลังงานของโฟตอนที่มีค่าต่ำกว่า 1.6 eV

8.4 ผลของการเปลี่ยนค่าความพรุนต่อสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสง

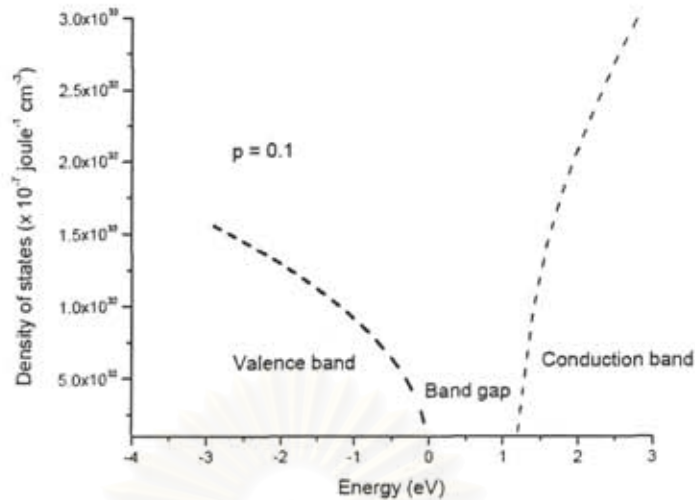
เราได้กำหนดค่า $\nu_0 = 0.059$ eV แล้วคำนวณสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงสำหรับ $p = 0.1, p = 0.3, \dots, p = 0.9$ มาแสดงในรูปที่ 26 (แทนด้วย p0.1, p0.3 ไป

จนถึง $p0.9$) เราได้เห็นการเลื่อนของการดูดกลืนแสงไปทางด้านขวามือ ตามค่าของ p เหตุการณ์นี้บ่งชี้ว่าช่องว่างพลังงานมีค่ามากขึ้นเมื่อความพรุนมากขึ้นนั่นเอง

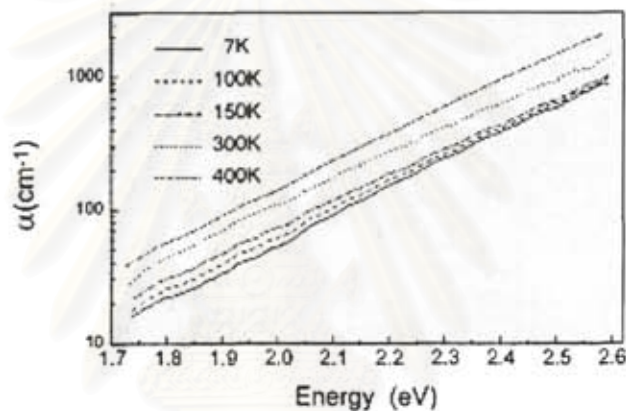


รูปที่ 26 แสดงผลการทดลองสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงสำหรับ p ที่มีค่า 0.1 ถึง 0.9

ปกติแล้ว ช่องว่างพลังงานเป็นผลมาจากการวางตัวอย่างเป็นระเบียบของอะตอมในผลึกว่า เป็นอย่างไร แน่แน่นอนว่าจะขึ้นอยู่กับระยะความห่างของแต่ละอะตอม หรือ ความหนาแน่น ของวัสดุ รวมถึงลักษณะของหน่วยมูลฐาน (basic unit) ต่างๆ ผลึก (crystals) สาร ออสัณฐาน (amorphous material) หรือ แม้แต่ สารที่มีความพรุน ก็ย่อมมี band structure และ ช่องว่างพลังงานต่างกัน สารที่ไร้ระเบียบจะไม่มี periodicity ของการเรียงตัวของอะตอม จึงไม่มี wave vector ที่เป็นผลมาจาก periodicity และ dispersion relation ก็ไม่มี ความหนาแน่นของสภาวะจึงเป็นฟังก์ชันของพลังงานอย่างเดียว ตามทฤษฎี เรานูมานว่า ซิลิกอนรูพรุนเป็นสารไร้ระเบียบอย่างสมบูรณ์ เราจึงได้ความหนาแน่นของสภาวะที่ขึ้น ฟังก์ชันของพลังงานอย่างเดียว และปรากฏแถบหางของพลังงาน (band tail) ในการคำนวณ ความหนาแน่นของสภาวะของซิลิกอนรูพรุนสำหรับแถบวาเลนซ์และแถบนำ เราใช้มวลยัง ผลของทั้งสองแถบพลังงาน ตามลำดับ ดังนี้ $m_h = 0.57m_0$ และ $m_c = 1.08m_0$ โดยที่ m_0 คือ มวลของอิเล็กตรอนอิสระ สำหรับซิลิกอนรูพรุนนี้ ความหนาแน่นของสภาวะของแถบ นำจึงมีขนาดโตกว่าของแถบวาเลนซ์ เราได้แสดงแถบพลังงานที่คำนวณได้ในรูปที่ 27

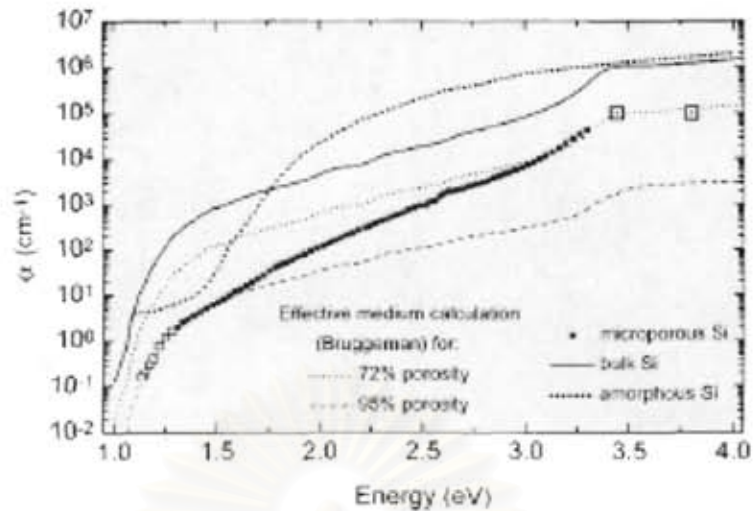


รูปที่ 27 แสดงความหนาแน่นของสถานะของซิลิกอนรูพรุนที่มีความพรุน 0.1

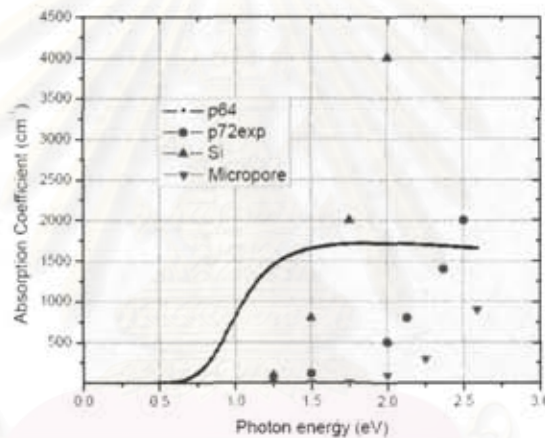


รูปที่ 28 แสดงผลการทดลองสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงเทียบกับอุณหภูมิของ Kovalev และคณะ

Kovalev และคณะ ได้ทดลองหาความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงของซิลิกอนที่รูเล็กมาก หรือ microporous silicon (ใน log scale) กับอุณหภูมิในขณะที่วัดนั้น แล้วได้ความสัมพันธ์ ดังรูปที่ 28 เราจะสังเกตเห็นว่า ลักษณะแนวโน้มของการดูดกลืนแสงเป็นไปในทางเดียวกันหมด ต่างกันก็แต่เพียงขนาด โดยที่อุณหภูมิสูงกว่า จะมีการดูดกลืนแสงมากกว่า ทั้งนี้ก็เป็นไปดังคาดที่ Fermi function ณ อุณหภูมิสูงกว่าทำให้มีการดูดกลืนแสงสูงขึ้น



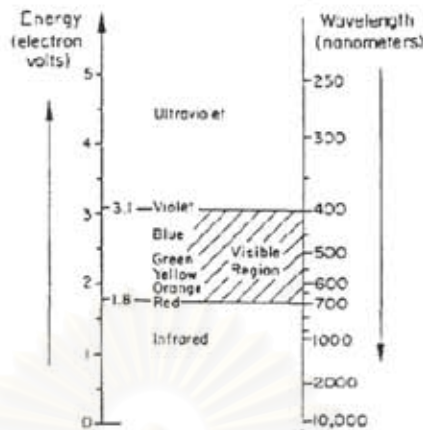
รูปที่ 29 แสดงผลการทดลองสัมพันธ์ของการดูดกลืนแสงของ microporous silicon



รูปที่ 30 แสดงผลการคำนวณของเราไปเทียบกับผลการทดลองดังกล่าว สำหรับ $p = 0.72$

นอกจากนี้เขายังได้วัดสัมพันธ์ของการดูดกลืนแสงของ microporous silicon เทียบกับค่าที่วัดได้ของ bulk silicon กับ amorphous silicon และค่าที่คำนวณได้ที่มีความ $p = 0.72$ และ $p = 0.95$ ดังรูปที่ 30 เราจึงนำเอาผลการคำนวณของเราไปเทียบกับผลการทดลองดังกล่าว สำหรับ $p = 0.72$ ตามรูปที่ 30 เราจะสังเกตเห็นได้ว่า ในบริเวณที่โฟตอนมีพลังงานต่ำกว่า 1.75 eV เราได้ผลการคำนวณมากกว่าที่เขาคำนวณโดยใช้วิธี effective medium แต่ว่า magnitude ของการดูดกลืนไม่แตกต่างจากผลการทดลองของ Kovalev และคณะ มากนัก

9. สรุปและวิจารณ์ผล



รูปที่ 31 แสดงสเปกตรัมของแสงเป็นความยาวคลื่นและพลังงานเป็น eV

เราได้สร้างแบบจำลองเพื่อที่จะอธิบายการเรืองแสง (luminescence) ในช่วงความยาวคลื่นที่มนุษย์มองเห็นได้ คือ ความยาวคลื่นระหว่าง 400 - 700 nm (พลังงานต่ำกว่า 3.1 eV ลงมา) เราจึงสนใจที่จะศึกษาการดูดกลืนแสง (absorption) ในช่วงพลังงานดังกล่าว โดยที่เราตั้งสมมุติฐานว่าเมื่อสารชนิดนี้เกิดการดูดกลืนพลังงานได้ก็ควรจะคายพลังงานในช่วงดังกล่าวได้เช่นกัน การคำนวณการเรืองแสงทางทฤษฎี ยังทำไม่ได้ในขณะนี้ เนื่องจากมีความซับซ้อนมากกว่า เราได้สร้างแบบจำลองให้ซิลิกอนรูพรุนเป็นระบบไร้ระเบียบ (disordered systems) ที่แล้วสมมุติว่ารูพรุนไปมีอิทธิพลต่อความหนาแน่นของสถานะของซิลิกอนรูพรุน (DOS) โดยผ่านพลังงานศักย์ของความพรุนที่กระจายอย่างสุ่ม ความพรุนถูกสมมุติให้เป็นตัวกระเจิง (scatterers) ที่กระจายในเนื้อสารตัวอย่างอย่างสุ่ม เราได้ใช้วิธีการของสายคณิตและคณะ ที่ได้สร้างทฤษฎีไว้สำหรับระบบไร้ระเบียบมีการกระจายของตัวกระเจิงแบบสุ่มมาหาความหนาแน่นของสถานะของซิลิกอนรูพรุนจนได้สมการในลักษณะเดียวกันที่เป็นฟังก์ชันของ parabolic cylinder function อย่างไรก็ตามความซับซ้อนของสมการทำให้ไม่สามารถคำนวณ DOS ได้ตลอดทั้งช่วงพลังงาน ต่อมาจึงต้องพิจารณา DOS ในกรณีของ high energy limit และ low energy limit สมการ high energy limit มีข้อดีตรงที่ถ้าให้ค่า DOS ที่ถูกต้องกว่า แต่มีข้อเสียตรงที่หาค่าได้เฉพาะในย่านพลังงานที่เป็นแถบหางพลังงานเท่านั้น และยิ่งขึ้นกับ variational parameter z หรือ ω อีกด้วย ส่วนสมการ high energy limit มีข้อดีตรงที่เป็นสมการที่ไม่ขึ้นกับ variational parameter z หรือ ω และคำนวณได้ตลอดทุกช่วงของพลังงาน แต่ก็มีข้อเสียคือ DOS ในแถบหางของพลังงานมีค่าสูงเกินไป สำหรับจุดประสงค์ของเราที่จะนำ DOS ไปหาสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสง

ซึ่งไม่ได้ขึ้นอยู่กับความถูกต้องของขนาดของ DOS ในบริเวณหางมากนัก เราจึงได้ประมาณให้ DOS ของซิลิกอนรูพรุนเป็นค่า DOS ที่เกิดจากการประมาณ high energy limit

สัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสง (สปส) ที่เรากำหนดได้ดำเนินการตามสมการทางจุลภาคที่ได้มาจากทฤษฎีทางด้านกลศาสตร์ควอนตัม สปส นี้ขึ้นอยู่กับ DOS สำหรับแถบพลังงานทั้งสอง เมทริกซ์ของการดูดกลืนแสง ME และ Fermi function $f(E)$ หากไม่คิดผลของอุณหภูมิจำลอง เราสามารถตัด $f(E)$ ออกไปได้ ส่วน เมทริกซ์ของการดูดกลืนแสงนั้นขึ้นกับสถานะคอนเริ่มต้นและคอนสุดท้าย ตามทฤษฎีหลังจากที่เราหา DOS ได้แล้วนั้นเราต้องนำมาหา DOS สำหรับอนุภาคใน conduction band ที่เป็นอิเล็กตรอน และหา DOS สำหรับอนุภาคใน valence band ที่เป็นโฮล การหา DOS สำหรับอิเล็กตรอนนั้นตรงไปตรงมา แต่การหา DOS สำหรับโฮลที่เป็นอนุภาคเสมือน (quasiparticle ที่มีประจุเป็นบวก) นั้นต้องกลับทิศการคิดพลังงานและ DOS ที่ได้ก็มีลักษณะว่า ไม่ห่างเหมือนกับของอิเล็กตรอน

ปริมาณที่จะต้องเดาค่าในทฤษฎีนี้ก็คือ correlation length ℓ และ scatterer strength v_0 เราจำเป็นต้องหาการแปรเปลี่ยนของปริมาณดังกล่าวในบทที่ 8 เพื่อหาแนวโน้มว่า เป็นไปได้จริงตามความเข้าใจทางทฤษฎีหรือไม่ หลังจากนั้นจึงได้ลองคำนวณหาสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงในกรณีเดียวกับที่มีลองคำนวณและทำการทดลองไว้แล้ว ผลการทดลองที่เป็นสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงไม่พบในเอกสารอื่นใดที่ใกล้เคียงพอที่จะเทียบได้ ผลการทดลองส่วนหนึ่งที่ได้ตีพิมพ์แล้วเป็นการเรืองแสงไม่ใช้การดูดกลืนแสง และผลของการดูดกลืนแสงมักจะอยู่ในลักษณะ arbitrary unit เราต้องการผลการทดลองที่เป็นสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงที่อยู่ในหน่วยของ cm^{-1} มาเปรียบเทียบ เราพบแต่ผลงานของ Kovalev และคณะ เราได้แสดงผลการคำนวณ สปส ของเราสำหรับซิลิกอนรูพรุนที่มีความพรุน 0.72 ไว้ในรูปที่ 28 เราพบว่าผลการคำนวณไม่ดีนักเพราะลักษณะเส้นกราฟยังมีแนวของ slope ก่อนข้างต่างกัน แต่สิ่งที่ดีก็คือขนาดสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงที่เราหาได้มีขนาดอยู่ระหว่าง 10^2 และ 10^3 ซึ่งใกล้เคียงกับผลการทดลองมาก โดยปกติแล้วการคำนวณทางจุลภาคจะให้ขนาดทางมหภาคถูกต้องนั้นยากมาก ผลการคำนวณทางทฤษฎีทางจุลภาคมักจะรายงานออกมาเป็น arbitrary unit

สุดท้ายของรายงานฉบับนี้ เราคงต้องกล่าวว่าผลการคำนวณสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงทางตัวเลขยังไม่เป็นที่น่าพอใจ แม้ว่าจะเป็นไปได้จริงในทางทฤษฎี แต่ด้วย

เหตุผลของการสร้างแบบจำลองที่เป็นอุดมคติเกินไป เช่นเป็นแบบสุ่มที่เกิดจากการไร้ระเบียบโดยสิ้นเชิง อีกประการหนึ่งคือ การสร้างข้อจำกัดเกินไปบางประการ เช่น การกำหนดให้ขนาดของ scatterer strength คงที่ แม้ว่าจะมี scatterers หลายตัวมาอยู่ใกล้กัน นอกจากนี้ ยังมีปริมาณที่ไม่ทราบค่าเช่น ขนาดของ scatterer strength และขนาดของ correlation length หรือแม้แต่ wave function ที่แท้จริง ปริมาณอื่นที่ถูกคาดคะเนว่าไม่เปลี่ยนแปลงได้แก่ Fermi energy E_F ก็ควรได้รับการพิจารณาอย่างเข้มงวดว่าเป็นปฏิภาคกับความพรุนหรือไม่อย่างไร หากจะทำการปรับปรุงทฤษฎีเหล่านี้ต่อไป เราต้องพิจารณาประเด็นเหล่านี้ด้วย



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

10. บรรณานุกรม

1. S. Pentelides, *Physics Today* 45, 67 (September 1992).
2. A. Uhlir, *Bell Syst. Tech. J.* 35, 333 (1956).
3. D. R. Turner, *J. Electrochem. Soc.* 105, 402 (1958).
4. L.T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* 57, 1046 (1990).
5. ค้นจาก ISI web of science เมื่อ เดือนมกราคม 2548
6. R.L. Smith and S. D. Collins, *J. Appl. Phys.* 71, R1 (1992).
7. M. I. J. Beale et al, *J. Cryst. Growth* 73, 622 (1985).
8. F. Bassani and G. P. Paravissini, *Electronic States and Optical Transitions in Solids* (Pergamon Press, Oxford, 1975)
9. G.C. John and V. J. Singh, *Physics Reports* 263, 93 (1995) (คำวิจารณ์ที่หน้า 112)
10. A. J. Read *et al*, *Phys Rev. Lett.* 69, 1232 (1992).
11. J. -B. Xia and Y. -C. Chang, *Phys. Rev*, B48, 5179 (1993).
12. M. L. Cohen and T.K. Bergstresser, *Phys. Rev.* 141, 70 (1996).
13. J. -B. Xia, *Phys. Rev*, B38, 8356 (1988).
14. P. D. J. Calcott et al, *J. Phys.: Condensed Matter* 5, L91 (1993).
15. M. Voos *et al*, *Appl. Phys. Lett.* 61, 1231 (1992).
16. C. Delerue, G. Allen, and M. Lanno, *Phys. Rev.* B48, 11024 (1993).
17. R. Laiho, A. Pavlov, Y. Pavlova, *Thin Solid Films* 297, 138 (1997).
18. D. Bellet, G. Dolino, *Thin Solid Films* 276, 1(1996).
19. A. Halimaoui, in: L.T. Canham (Ed.), *Properties of Porous Silicon*, IEE INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1997, p. 12.
20. J. von Behren, T. van Buuren, M. Zacharias, E.H. Chimowitz, P.M. Fauchet, *Solid State Commun.* 105, 317(1998).
21. J. Sukpitak, V. Sa-yakanit, and W. Sritrakool, *Int. J. Mod. Phys.*B17, 1109 (2003).
22. V. Samathiyakanit, *J. Phys.*C7 2849, (1974).

23. R. P. Feynman and A. R. Hibbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals*, McGraw-Hills, New York (1965).
24. R. P. Feynman Phys. Rev. 97, 660 (1965).
25. V. Sa-yakanit, Phys. Rev. B19, 2266 (1979).
26. R. P. Feynman Phys. Rev. 97, 660 (1965).
27. V. Sa-yakanit, Phys. Rev. B19, 2266 (1979).
28. V. Sa-yakanit, W. Sritrakool, H.R. Glyde, Phys. Rev. B25, 2776 (1982).
29. I. S. Gradshteyn and I.M. Ryshik, *Tables of Integrals, Series and Products*, Academic Press (New York) 1965.
30. V. Sa-yakanit and H.R. Glyde, Phys. Rev. B22, 6222 (1980).
31. P. Lloyd and P. R. Best, J. Phys. C8, 3752 (1975)
32. B. I. Halperin and M. Lax, Phys. Rev. 153, 741 (1967).
33. W. Kohn, ในหนังสือ *Solid State Physics* Volume 5, edited by H. Ehrenrich, F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York (1957) p. 257
34. E. O. Kane, Phys. Rev. 131, 79 (1963).
35. D. J. Chadi, A. H. Clark, and R. D. Burnham, Phys. Rev. 13, 4466 (1976).
36. C. Hermann and C. Weisbuch, Phys. Rev. B15, 823 (1977).
37. W. Eagles, J. Phys. Chem. Solids, 16, 76 (1960).
38. H.C. Casey Jr. and F. Stern, J. Appl. Phys., 47, 631 (1976).
39. J. M. Ziman, *Quantum Theory of Solids*, John Wiley & Sons (New York) 1963.
40. Frank Stern, ในหนังสือ *Solid State Physics* Volume 15, Academic Press (New York) 1963.
41. W. Sritrakool, V. Sa-yakanit, and H. R. Glyde, Phys. Rev. B32, 1090 (1985).
42. I. Solomon, J. Optoelectronics and Advanced Materials, 4 (2002) 419.
43. J.T. Federiksen, P.G. Melcher, and E. Veje, Phys.Rev.B58, 8020 (1998).
44. Y. Kenemitsu, M. Kondo, and K. Takada, *Light Emission from Novel Silicon Materials*, The Physical Society of Japan (Tokyo) 1994.

ภาคผนวก ก

คุณสมบัติทางฟิสิกส์บางประการของซิลิกอน

คุณสมบัติพื้นฐานที่อุณหภูมิ 300 K

ลักษณะที่ปรากฏ	มีลักษณะสีเทาและ ความเหนียวของโลหะ
สัญลักษณ์	Si
ตัวเลขอะตอม	14
มวลอะตอม	28.0855 g/mol
Electron configuration	$3s^2 3p^2$
คุณสมบัติทางกายภาพ	ของแข็ง
โครงสร้างผลึก (crystal structure)	Diamond
กลุ่มสมมาตร (group of symmetry)	O_h^7 -Fd3m
จำนวนอะตอมในหนึ่งมิลลิเมตร	$5 \cdot 10^{22}$
อุณหภูมิเดบาย (Debye temperature)	640 K
ความหนาแน่น (density)	2.329 g cm^{-3}
ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant)	11.7
ค่าสัมพรรคภาพอิเล็กตรอน (electron affinity)	4.05 eV
ค่าคงที่โครงผลึก (lattice constant)	5.431 Å
ค่าพลังงานโฟนอนเชิงแสง (optical phonon energy)	0.063 eV
รัศมีอะตอม (atomic radius)	1.10 Å

คุณสมบัติพื้นฐานทั่วไป

ค่าโมดูลัสเชิงปริมาตร (bulk modulus)	$9.8 \cdot 10^{11} \text{ dyne/cm}^2$
ค่าความแข็ง (hardness)	7 ในสเกล Mohs
ค่าความแข็งที่ผิวระดับจุลภาค (Knoop's pyramid test))	$1,150 \text{ kg/mm}^2$
ระนาบที่แยกง่าย (cleavage plane)	{ 111 }
ค่าช่องว่างพลังงาน (energy gap)	1.12 eV
ค่าการแยกกันของพลังงาน (energy separation) E_{Γ_1}	4.2 eV
ค่าของพลังงานสปินออบิท (spin-orbit splitting energy)	- 0.044 eV
ค่าความเข้มข้นพาหะแบบในตัว (intrinsic carrier concentration)	$1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$
ค่าสภาพต้านทานแบบในตัว (intrinsic resistivity)	$3.2 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$
ค่าความหนาแน่นสถานะยังผลของแถบนำ (effective conduction band density of states)	$3.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
ค่าความหนาแน่นสถานะยังผลของแถบวาเลนซ์ (effective valence band density of states)	$1.8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

มวลยังผล (effective mass)

อิเล็กตรอน :

ที่ผิวของผิวของรูปไข่ที่มีพลังงานเท่ากัน

(surfaces of equal energy are ellipsoids)

$$m_e = 0.98 m_0$$

$$m_h = 0.19 m_0$$

มวลยังผลสำหรับความหนาแน่นของสภาวะ
(effective mass of density of states)

$$m_c = 1.08 m_0$$

มีหกรูบเขาพลังงานที่สมมูลกัน

$$m_{cc} = 0.26 m_0$$

โฮล :

หนัก (Heavy)

$$m_h = 0.49 m_0$$

เบา (Light)

$$m_{hp} = 0.16 m_0$$

สปลิตออฟ (Split-off band)

$$m_{so} = 0.24 m_0$$

มวลยังผลสำหรับความหนาแน่นของสภาวะ
(effective mass of density of states)

$$m_v = 0.591 m_0$$

คุณสมบัติพื้นฐานทางไฟฟ้า

สนามที่ทำลาย (breakdown field)

$$\approx 3 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$$

สภาพเคลื่อนที่ได้ของอิเล็กตรอน (Electron mobility)

$$\leq 1400 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

สภาพเคลื่อนที่ได้ของโฮล (hole mobility)

$$\leq 450 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

สัมประสิทธิ์การแพร่ของอิเล็กตรอน

$$\leq 36 \text{ cm}^2/\text{s}$$

(Electron diffusion coefficient)

สัมประสิทธิ์การแพร่ของโฮล

$$\leq 12 \text{ cm}^2/\text{s}$$

(hole diffusion coefficient)

คุณสมบัติพื้นฐานทางแสง

ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ค่าสถิต)

$$11.7$$

หมายเหตุ

$$300 \text{ K}$$

ค่าดัชนีหักเหของแสงได้แดง

$$n = 3.42$$

$$300 \text{ K}$$

$$n = 3.38(1 + 3.9 \cdot 10^{-5} \cdot T)$$

$$77 \text{ K} < T < 400 \text{ K}$$

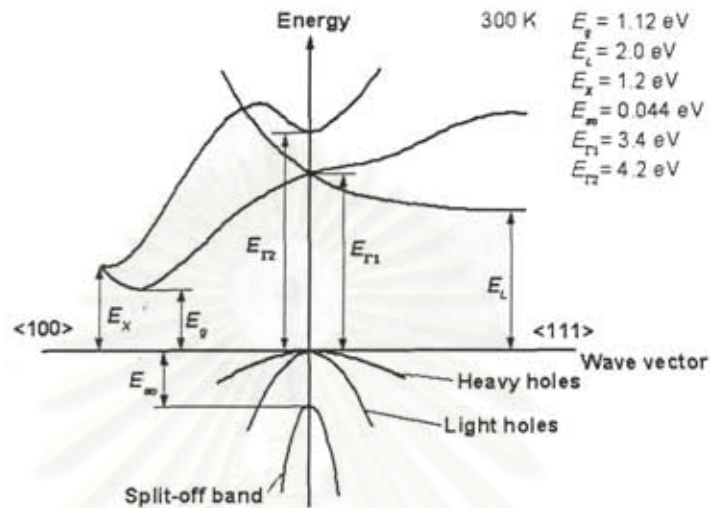
ค่าสัมประสิทธิ์ของการรวมตัวแล้ว เปล่งแสง (Radiative recombination coefficient)	$1.1 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	300 K
พลังงานของพลังงาน โฟนอนแสง (Optical photon energy)	63 meV	300 K
ค่าสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสง (Absorption coefficient)	$\alpha_n = 10^{-18} \cdot n_0 \cdot \lambda^2$	300 K, $\lambda \geq 5 \mu\text{m}$,

คุณสมบัติพื้นฐานทางความร้อน

ค่าจุดหลอมเหลว (melting point)	1,412 °C
ค่าความร้อนจำเพาะ (specific heat)	$0.7 \text{ J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
ค่าสภาพนำความร้อน (thermal conductivity)	$1.3 \text{ W cm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
ค่าสภาพการแพร่ความร้อน (thermal diffusivity)	$0.8 \text{ cm}^2/\text{s}$
ค่าการขยายตัวความร้อนเชิงเส้น (linear thermal expansion)	$2.6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
ความหนาแน่นของเหลวใกล้จุดหลอมเหลว	2.57 g/cm^3

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

โครงสร้างแถบพลังงานที่อุณหภูมิ 300 K



ค่าช่องว่างพลังงานที่ขึ้นกับอุณหภูมิ

$$E_g(T) = 1.17 - 4.37 \times 10^{-4} \frac{T^2}{(T + 636)} \quad (\text{eV}) \quad \text{โดย } T \text{ คือ อุณหภูมิเป็นเคลวิน}$$

ค่าช่องว่างพลังงาน E_{v2} ที่ขึ้นกับอุณหภูมิ

$$E_{v2}(T) = 4.34 - 3.91 \times 10^{-4} \frac{T^2}{(T + 125)} \quad (\text{eV})$$

ความหนาแน่นของพาหะอินทรินสิค (Intrinsic carrier concentration)

$$n_i = (N_c \cdot N_v)^{1/2} \cdot \exp(-E_g / (2k_B T))$$

ความหนาแน่นสภาวะยังผลของแถบนำ

$$N_c = 4.82 \cdot 10^{15} \cdot M \cdot (m_c / m_0)^{3/2} \cdot T^{3/2} = 4.82 \cdot 10^{15} \cdot M \cdot (m_{cd} / m_0)^{3/2} \cdot T^{3/2} \quad (\text{cm}^{-3}),$$

หรือ $N_c = 6.2 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2} \quad (\text{cm}^{-3}),$

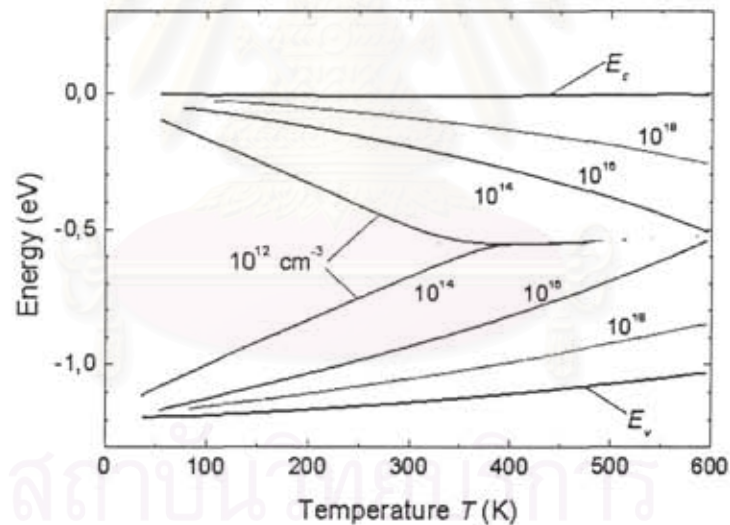
$M = 6$ คือจำนวนหุบเขาในแถบนำที่เสมือนว่าเท่ากัน
 $m_c = 0.36m_0$ คือมวลยังผลของอิเล็กตรอนในแถบนำ
 $m_{cd} = 1.18m_0$ มวลยังผลของอิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์

ความหนาแน่นสภาวะยังผลของแถบวาเลนซ์

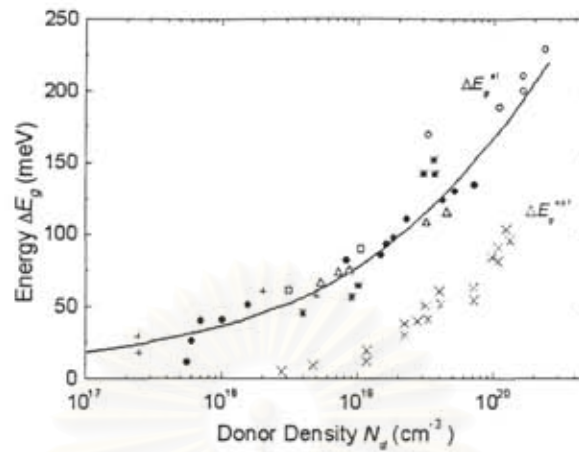
$$N_v = 3.5 \times 10^{15} T^{3/2} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$$

ค่าช่องว่างพลังงานที่ขึ้นกับความดัน P

$$E_g = E_g(0) - 1.4 \times 10^{-3} P \text{ (eV)}$$



ระดับพลังงานเฟอร์มีเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิที่ค่า donors กับ acceptors ต่างกัน (Grove [1967])



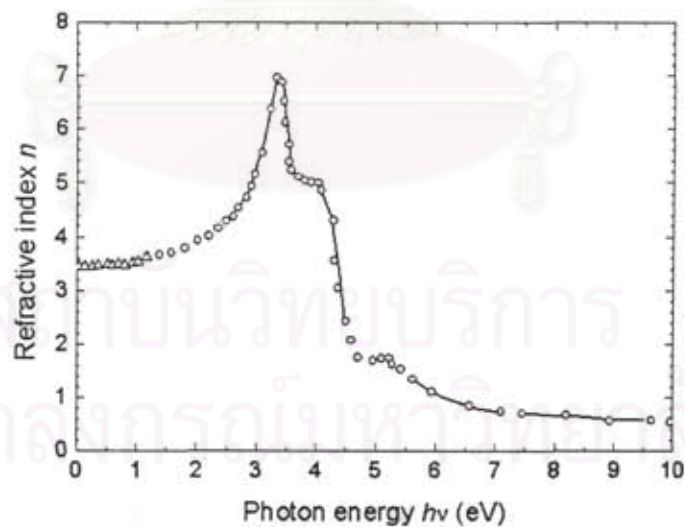
การหาค่าช่องว่างพลังงานไฟฟ้าที่ขึ้นกับระดับการโดปอย่างหนัก

(Van Overstaeten and Mertens [1987])

สำหรับ $10^{17} \leq N_d \leq 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

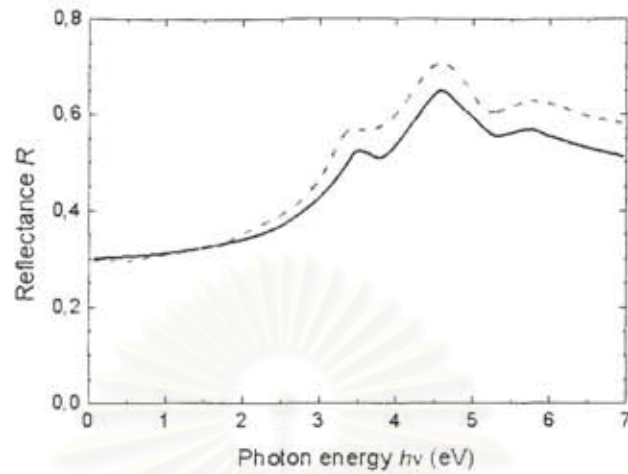
$$\Delta E_g^d \cong 3.5 \times 10^{-8} \times N_d^{1/3} \quad (\text{eV})$$

(N_d คือความหนาแน่นของการโดป cm^{-3})

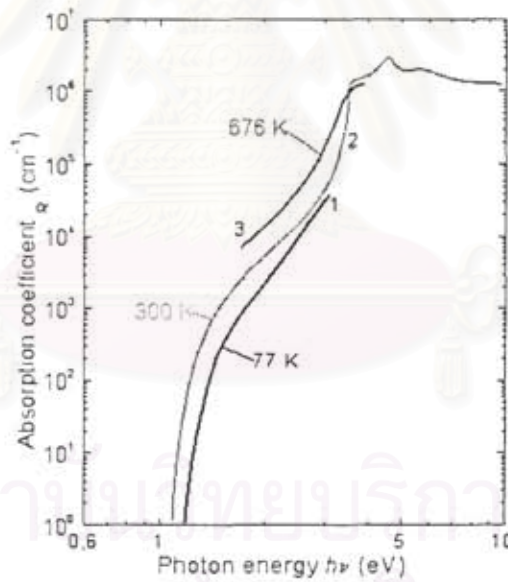


ค่าดัชนีหักเหของแสงเป็นปฏิกากับพลังงานแสงที่อุณหภูมิ 300 K

(Philipp and Taft [1960])

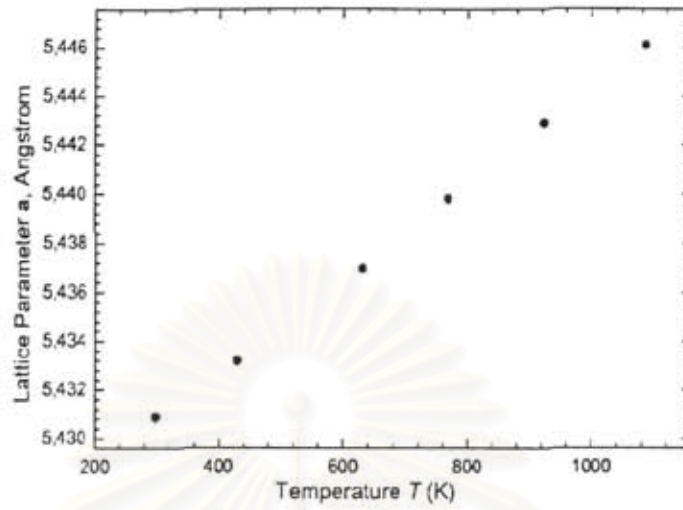


ค่าของความสะท้อน R ของซิลิกอน จากการทดลอง (เส้นประ) และจากทฤษฎี (เส้นทึบ) เป็นปฏิภาคกับพลังงานแสง (Chelikowsky and Cohen [1976])



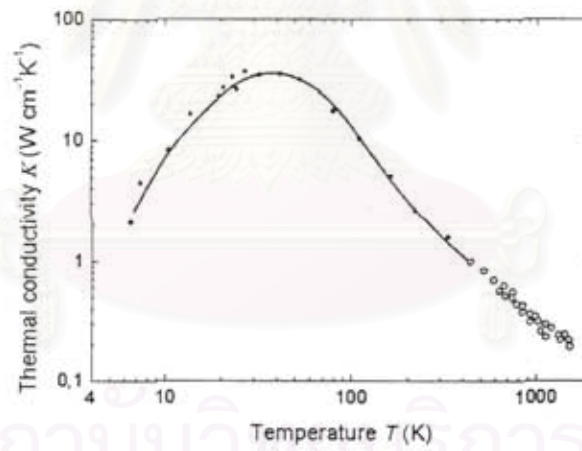
ค่าสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสง α ของซิลิกอนเป็นปฏิภาคกับพลังงานแสง ณ ค่าอุณหภูมิต่างๆ

1., 2. - (Sze [1981]); 3. - (Jellison and Modine [1982]).



ค่าคงที่ผลึกเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ

(Yim and Paff [1974])



ค่าสภาพนำไฟฟ้าของซิลิกอนที่มีความบริสุทธิ์สูงฟังก์ชันกับอุณหภูมิ

(Glassbrenner and Slack [1964])

เอกสารอ้างอิงสำหรับภาคผนวก ก

- Chelikowsky, J. R. and M. L. Cohen, Phys. Rev. B14, 2 (1976) 556-582.
- Glassbrenner, C. J. and G. A. Slack, Phys. Rev. 134, 4A (1964) A1058-A1069.
- Grove, A. S., *Physics and Technology of Semiconductor Devices*, Wiley, N.Y., 1967.
- Jellison, Jr., G. E. and F. A. Modine, Appl. Phys. Lett. 41, 2 (1982) 180-182.
- H.R. Phillip and E.A. Taft, Phys. Rev., 120, (1960) 37-38
- Sze, S. M., *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley and Sons, N.Y., 1981.
- Van Overstraeten, R. J. and R. P. Mertens, Solid State Electron. 30, 11 (1987) 1077- 1087.
- Yim, W.M., and R.J. Paff, J. Appl. Phys. 45, (1974) 1456-1457.



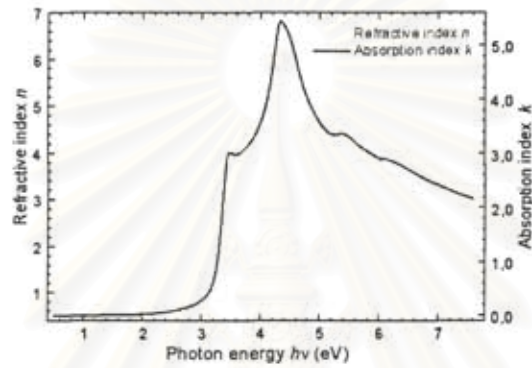
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข

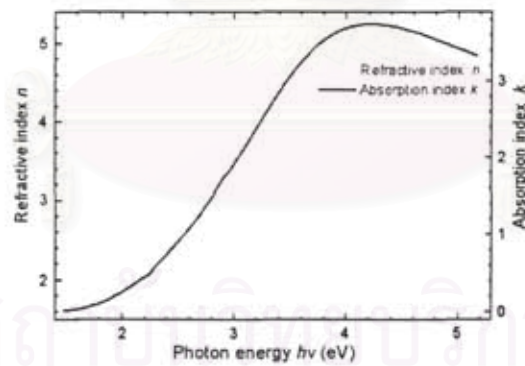
ค่าดัชนีหักเห n และ extinction coefficient k ของซิลิกอน

ข้อมูลจาก The Ioffe Institute, Russia

1. ซิลิกอนแบบผลึก(crystalline)

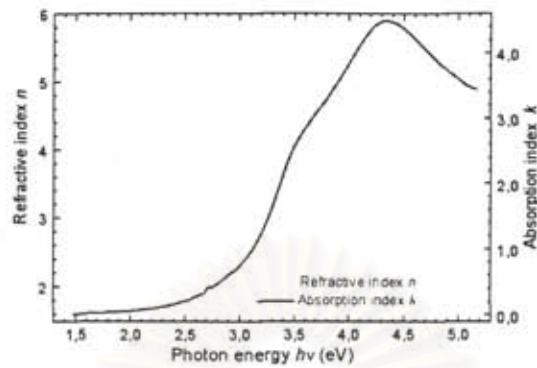


2. ซิลิกอนอสัณฐาน (amorphous)

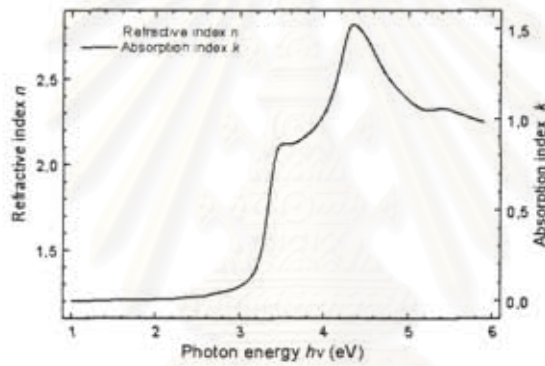


สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3. ซิลิกอนแบบหลายผลึกย่อย (polycrystalline)



4. ซิลิกอนแบบรูพรุน (porous)



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ค

พลังงานศักย์ของตัวกระเจิง

ตัวกระเจิง (scatterer) ตัวหนึ่งอาจให้พลังงานศักย์แก่อิเล็กตรอนในรูปแบบใดก็ได้ อาจมีลักษณะศักย์แบบคูลอมบ์ (Coulomb) หรือแบบสกรีนด์คูลอมบ์ (screened Coulomb) หรือแบบอื่น อะตอมโดยทั่วไปจะมีศักย์แบบที่ไม่เป็นคูลอมบ์ เนื่องจากมีอิเล็กตรอนโคจรรอบนิวเคลียสจำนวนหนึ่งมาทำบังศักย์แบบคูลอมบ์ อันเกิดจากนิวเคลียสที่ใจกลางอะตอม หากระยะทางระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียสมีค่ามากขึ้นศักย์จะมีค่าน้อยลงศักย์จะสลายตามระยะทาง ซึ่งจะเร็วหรือช้าขึ้นอยู่กับกลุ่มอิเล็กตรอนที่อยู่รอบๆนิวเคลียส ในงานวิจัยนี้ เราสมมุติว่าศักย์ของตัวกระเจิง ณ ตำแหน่ง \bar{x}_i มีการสลายตัวแบบเกาส์เซียน ซึ่งมีลักษณะที่เป็นสกรีนด์คูลอมบ์แบบหนึ่ง กล่าวคือ มีลักษณะของสมการเป็นไปตามสมการต่อไปนี้

$$v_i(\bar{x} - \bar{x}_i) = v_0 \exp\left(-\frac{|\bar{x} - \bar{x}_i|^2}{L^2}\right)$$

โดยที่ L คือ ความยาวที่เป็นลักษณะเฉพาะของระบบ ปริมาณนี้จะเป็นตัวบ่งบอกถึงการสลายตัวของพลังงานศักย์ว่าเร็วหรือช้า ถ้า L มีค่ามาก ก็จะมีการสลายตัวช้า และ v_0 เป็นขนาดความรุนแรงของตัวกระเจิง ในงานวิจัยนี้เราสมมุติอีกประการหนึ่งว่าศักย์จากตัวกระเจิงสองตัวที่มาอยู่ใกล้กัน ยังคงมีความรุนแรง v จุดกึ่งกลางเท่าเดิม เมื่อตัวกระเจิงอยู่ห่างกันเป็นระยะทาง a ดังนั้นที่ระยะห่างจากตัวกระเจิงทั้งสองเป็นระยะทาง $a/2$ จึงเป็นผลมาจากตัวกระเจิงทั้งสอง ฝ่ายละครึ่งหนึ่ง ดังนั้นเมื่อคำนวณทางคณิตศาสตร์แล้ว ถ้า L จะเป็นไปตามสมการ $L = \frac{a}{2\sqrt{\ln 2}}$ ในกรณีของซิลิกอนรูปทรง ซึ่งเกิดจากผลึกที่สมบูรณ์ของซิลิกอน จะเป็นระยะทางจริงที่ใกล้ที่สุดระหว่างอะตอมซิลิกอนสองตัว หรือ nearest neighbor ของผลึกซิลิกอน ค่าพลังงานศักย์รวมอันเกิดจากตัวกระเจิงต่างๆ ที่มีความหนาแน่น n_i ตัวต่อหน่วยปริมาตร จึงมีค่าตามสมการ

$$E'_0 = n_i \int d\bar{x}_i v_i(\bar{x} - \bar{x}_i) = n_i v_0 \left(\frac{\pi a^2}{4 \ln 2}\right)^{3/2}$$