บทที่ 4

การศึกษาช่องว่างของแถบพลังงานโดยวิธีการดูดกลืนแสง

เราทราบว่าการศึกษาคุณสมบัติทางแสงของสารกึ่งตัวนำต้องอาศัยทฤษฎีแถบพลังงานของของแข็ง ทฤษฎีนี้เป็นทฤษฎีที่ประสบความสำเร็จ เร็วมากในวิชาฟิสิกส์ เพราะนอกจากจะอธิบายคุณสมบัติทางไฟฟ้าของสารในสภาพของแข็งแล้ว อุปกรณ์กึ่งตัวนำทุกชนิดที่มีการใช้งานในปัจจุบันนี้ต่างก็อาศัยการอธิบายจากทฤษฎีดังกล่าวนี้ทั้งสิ้น นอกจากนี้ยังสามารถทำนายการทำงานของอุปกรณ์กึ่งตัวนำบางแบบก่อนที่จะมีการประดิษฐ์ขึ้นใช้งานจริง ๆ ดังนั้นลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานและช่องว่างแถบพลังงานซึ่งเป็นผลที่ได้จากทฤษฎีแถบพลังงานของของแข็ง จึงเป็นคุณสมบัติพื้นฐานของสารกึ่งตัวนำกันทั้งเชิงทฤษฎีและเชิงทดลองกันอย่างแพร่หลาย การทดลองเพื่อศึกษาลักษณะของแถบพลังงานและช่องว่างของแถบพลังงานโดยอาศัยคุณสมบัติทางแสงเป็นวิธีหนึ่งที่ให้ข้อมูลได้ถูกต้องและละเอียดมาก งานวิจัยทางด้านนี้จึงเป็นงานวิจัยพื้นฐานที่สุดสำหรับห้องปฏิบัติการทางด้านการศึกษาฟิสิกส์สารกึ่งตัวนำ ในบทนี้จะกล่าวถึงการศึกษาทางด้านทฤษฎีเกี่ยวกับการย้ายสถานะพลังงานของอิเลคตรอนจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำ, การวัดสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงและช่องว่างของแถบพลังงานตามลำดับ

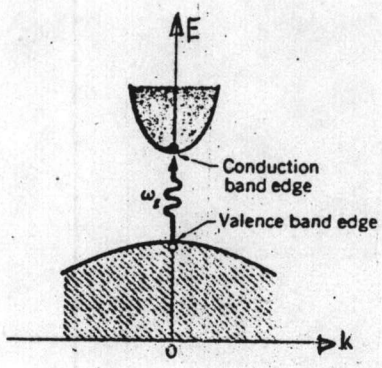
จากความรู้เกี่ยวกับโครงสร้างแถบพลังงานทั้ง 3 แบบที่ได้กล่าวแล้วในหัวข้อ 2.3 ทำให้ทราบว่าพอจะแบ่งประเภทของการย้ายสถานะพลังงานของอิเลคตรอนจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำได้ 2 แบบคือ การย้ายสถานะพลังงานแบบตรง (direct transition) และการย้ายสถานะพลังงานแบบเฉียง (indirect transition) ซึ่งจะกล่าวต่อไป

6,7,16

4.1 การย้ายสถานะพลังงานของอิเลคตรอนจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำแบบตรง

เราทราบจากหัวข้อ 2.3.3 ว่าโครงสร้างแถบพลังงานของสารประกอบกึ่งตัวนำซิงค์เบลนด์และซาลโคไพไรท์เป็นแบบตรง ดังนั้นถ้าหากมีแสงหรือโฟตอนตกกระทบผลึกจะทำให้เกิดการย้ายสถานะพลังงานของอิเลคตรอนจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำแบบตรง การย้าย

สถานะพลังงานแบบนี้เป็นปรากฏการณ์ที่แสงที่มีพลังงาน $\hbar\omega$ ซึ่งมากกว่าหรือเท่ากับช่องว่างแถบพลังงาน (Eg) ตกกระทบผลึกทำให้อิเลคตรอนที่มีเวคเตอร์คลื่น k_e บริเวณจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ดูดพลังงานแสงไว้แล้วย้ายสถานะพลังงานตัวเองไปอยู่ที่จุดต่ำสุดของแถบการนำพร้อมกันนั้นก็เกิดโฮลที่มีเวคเตอร์คลื่น k_h บริเวณจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ดังแสดงในรูปที่ 4.1 จากรูปนี้พบว่าการย้ายสถานะพลังงานแบบนี้เป็นการย้ายสถานะพลังงานของอิเลคตรอนตามแนวดิ่งบนแผนผังแถบพลังงาน การดูดกลืนแสงจะเกิดขึ้นน้อยมากเมื่อพลังงานแสง ($\hbar\omega$) น้อยกว่าช่องว่างของแถบพลังงาน (Eg) แต่ถ้าพลังงานแสงมากกว่าช่องว่าง



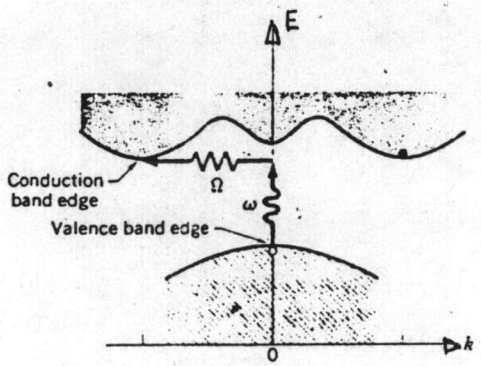
รูปที่ 4.1 แสดงการย้ายสถานะพลังงานของอิเลคตรอนจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำแบบตรง

ของแถบพลังงานแล้วอิเลคตรอนจะดูดกลืนพลังงานแสงมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 5.9 และ 5.14 ความถี่ขีดเริ่ม (threshold frequency, ω_g) จะเป็นตัวกำหนดช่องว่างของแถบพลังงาน (Eg) ดังสมการ $Eg = h\omega_g$ โดย h เป็นค่าคงที่ของพลางค์ (Planck's constant) การที่พลังงานแสงมีค่าเท่ากับช่องว่างของแถบพลังงานเป็นการแสดงว่าการดูดกลืนนี้เป็นการดูดกลืนพื้นฐาน (fundamental absorption) จากกฎอนุรักษ์ของเวคเตอร์คลื่น (the conservation of wave vector) ในขบวนการดูดกลืนพบว่าความสัมพันธ์ระหว่างเวคเตอร์คลื่นของอิเลคตรอน (k_e) และของโฮล (k_h) มีค่าดังสมการ

$k_e = -k_h$ เราอาศัยสมการนี้และลักษณะของโครงสร้างแถบพลังงานทำให้ทราบว่าการย้ายสถานะพลังงานของอิเลคตรอนเป็นแบบตรง สารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์, เวอร์ทไซท์และชาลโคไพไรท์เป็นสารที่มีการย้ายสถานะพลังงานของอิเลคตรอนแบบนี้ เช่น GaAs, CdSe, $AgGaTe_2$ และ $AgGaSe_2$ เป็นต้น นอกจากนี้ก็ยังคาดว่าโลหะผสมกึ่งตัวนำ $AgGaTe_{2(1-z)}Se_{2z}$ ที่ได้รับการวิจัยนี้ก็มีการย้ายสถานะพลังงานของอิเลคตรอนแบบนี้ด้วย.

4.2 การย้ายสถานะพลังงานของอิเลคตรอนจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำแบบเฉียง[6,16]

เราทราบจากหัวข้อ 2.3.1 และ 2.3.2 ว่าโครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างผลึกแบบเพชรจะเป็นแบบเฉียง ดังนั้นถ้าหากมีแสงหรือโฟตอนตกกระทบผลึกจะทำให้เกิดการย้ายสถานะพลังงานของอิเลคตรอนจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำแบบเฉียง การย้ายสถานะพลังงานแบบนี้เป็นปรากฏการณ์ที่แสงซึ่งมีพลังงาน $\hbar\omega$ ซึ่งต้องมากกว่าช่องว่างของแถบพลังงาน (Eg) ตกกระทบผลึกทำให้อิเลคตรอนที่มีเวคเตอร์คลื่น k_e บริเวณจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ดูดกลืนพลังงานแสงไว้แล้วย้ายสถานะพลังงานตัวเองตามแนวดิ่งบนแผนผังแถบพลังงานพร้อมกันนั้นก็จะมีโฟนอนที่มีเวคเตอร์คลื่น k_{ph} เกิดขึ้นเป็นผลทำให้เวคเตอร์คลื่นของอิเลคตรอนเปลี่ยนไปดังสมการ $k_e = -k_h - k_{ph}$ ทำให้อิเลคตรอนไปอยู่ที่จุดต่ำสุดของแถบการนำพร้อมกันนั้นก็เกิดโฮลที่มีเวคเตอร์คลื่น k_h บริเวณจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ ดังแสดงในรูปที่ 4.2 จากรูปพบว่าเป็นการย้ายสถานะพลังงานของอิเลคตรอนตามแนวเฉียงบน



รูปที่ 4.2 แสดงการย้ายสถานะพลังงานของอิเลคตรอนจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำแบบเฉียง

I15816892

แผนผังของแถบพลังงาน พลังงานแสง ($\hbar\omega$), ช่องว่างแถบพลังงาน (Eg) และพลังงานโฟนอน ($\hbar\omega$) มีความสัมพันธ์กันดังสมการ $\hbar\omega = Eg + \hbar\Omega$ โดย Ω เป็นความถี่ของโฟนอนที่เกิดขึ้น จากสมการแสดงว่าการย้ายสถานะพลังงานแบบนี้จะเกิดขึ้นเมื่อพลังงานแสงมากกว่าช่องว่างของแถบพลังงานเสมอ จากลักษณะของโครงสร้างแถบพลังงานแบบเฉียงและความสัมพันธ์ $k_e = -k_h - k_{ph}$ จะเห็นได้ว่าเวคเตอร์คลื่นของอิเลคตรอน (k_e) ไม่เท่ากับของโฮล (k_h) เป็นการแสดงว่าการย้ายสถานะพลังงานเป็นแบบเฉียงซึ่งเป็นลักษณะที่ต่างจากการย้ายสถานะพลังงานแบบตรง สารกึ่งตัวนำที่มีการย้ายสถานะพลังงานแบบนี้ได้แก่ สารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างผลึกแบบเพชร เช่น เพชร (C), ซิลิกอน (Si) และเยอร์มาเนียม (Ge) เป็นต้น

4.3 การวัดสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง

โดยทั่วไปคุณสมบัติเชิงทัศนศาสตร์ของสารเป็นคุณสมบัติที่จะบอกถึงการหน่วง, การยินยอมหรือการดูดกลืนคลื่นแสงที่ผ่านเข้าไปในเนื้อสารนี้ คุณสมบัติที่กล่าวถึงนี้ก็คือดัชนีหักเห, ค่าคงที่ไดอิเลกตริกหรือสัมประสิทธิ์การดูดกลืนซึ่งคุณสมบัติทั้งสามมีความสัมพันธ์ซึ่งกันและกัน โดยที่เมื่อทราบคุณสมบัติอย่างหนึ่งแล้วก็จะทราบคุณสมบัติอีกอย่างหนึ่งได้[4]

ในการศึกษาคุณสมบัติเชิงทัศนศาสตร์ของสาร เราใช้แสงที่มีความยาวคลื่นเดี่ยว[7] (ในที่นี้รวมถึงคลื่นอุลตราไวโอเลตและอินฟราเรดด้วย) ซึ่งมีความเข้ม I_o ตกกระทบผลึกซึ่งมีลักษณะบางในแนวตั้งฉากกับผิว บางส่วนของแสงจะถูกสะท้อนกลับด้วยความเข้ม I_r บางส่วนจะทะลุผ่านเนื้อสารไปด้วยความเข้ม I_t ดังแสดงในรูปที่ 4.3 จากการวัดความเข้ม I_o, I_r และ I_t สามารถนำมาหาสัมประสิทธิ์การสะท้อน (R) และความสามารถในการส่งผ่าน (T) ของแสงได้ดังสมการ[4]

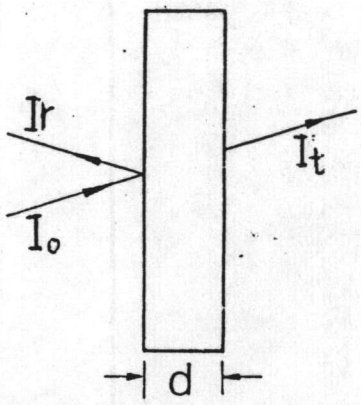
$$R = \frac{I_r}{I_o} \tag{4.1}$$

$$T = \frac{I_t}{I_o} \tag{4.2}$$

สัมประสิทธิ์การสะท้อน (R) ของแสงที่ความยาวคลื่นใด ๆ จะมีค่าขึ้นอยู่กับค่าจริงและค่าเชิงจินตนาการของดัชนีหักเห (n, K) ดังสมการ

$$R = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2} \tag{4.3}$$

ส่วนความสามารถในการส่งผ่าน (T) ของแสงที่ความยาวคลื่นใด ๆ จะมีค่าขึ้นอยู่กับสัมประสิทธิ์การสะท้อน (R), สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (α) และความหนาของผลึก (d) ดังสมการ [7,18]



รูปที่ 4.3 แสดงการทดลองวัดสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 + R^2 e^{-2\alpha d}} \qquad (4.4)$$

ถ้าความหนาของสาร (d) มากกว่า α^{-1} มาก ๆ และสัมประสิทธิ์การสะท้อน (R) เป็นค่าคงที่โดยประมาณ ทำให้สมการ (4.4) กลายเป็น

$$I_t = I_o e^{-\alpha d} \qquad (4.5)$$

สมการ (4.5) เป็นสมการที่ใช้หาสัมประสิทธิ์การดูดกลืน (α) ที่พลังงานแสง ($h\nu$) ต่าง ๆ เมื่อทราบความหนา d โดยการวัดด้วยไมโครมิเตอร์และวัด I_o และ I_t ด้วยเครื่องมือวัดการดูดกลืนแสง (§ 5.3)

4.4 การวัดช่องว่างของแถบพลังงาน

จากความรู้เกี่ยวกับคุณสมบัติเชิงทัศนศาสตร์ของสารทำให้ทราบว่าคุณสมบัตินี้มีความสัมพันธ์กับโครงสร้างแถบพลังงานโดยตรง เช่น ช่องว่างของแถบพลังงานเป็นต้น ดังนั้นถ้าฉายแสงเอกรงค์ (monochromatic light) ให้ตกกระทบสารที่บาง ๆ พบว่าความเข้มของแสงที่ผ่านเข้าไปในผลึกลดลง เนื่องจากอิเลคตรอนดูดกลืนพลังงานแสงไว้แล้วย้ายสถานะพลังงานจากจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ไปยังจุดต่ำสุดของแถบการนำและจะพบความสัมพันธ์หลายอย่าง ถ้าศึกษาโดยใช้สมการแมกซ์เวลล์[19] จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant), ดัชนีหักเห (refractive index), สภาพนำแสง (optical conductivity), ความซาบซึมได้แม่เหล็ก (magnetic permeability) และความถี่เชิงมุมทางแสง (angular frequency) เป็นต้น

จากการคำนวณความเข้มของแสงที่มีความสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้าและความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของแสงกับสัมประสิทธิ์การดูดกลืนพบว่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน (absorption coefficient, α)[7,18] มีค่าขึ้นอยู่กับค่าเชิงจินตนาการของดัชนีหักเหหรือสัมประสิทธิ์เอ็กซ์ทิงซ์ชัน (extinction coefficient, K) และความยาวคลื่นแสงที่ใช้ (λ) ดังสมการ

$$\alpha = \frac{4\pi K}{\lambda} \qquad (4.6)$$

สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงนิยามในอีกรูปหนึ่งว่ามีค่าแปรตรงกับโอกาสในการย้ายสถานะพลังงานของอิเลคตรอน (W_{cv}) และพลังงานที่ถูกดูดกลืนต่อการย้ายสถานะพลังงาน ๑ ครั้ง และมีค่าแปรผกผันกับความหนาแน่นพลังงานและความเร็วของพลังงาน (energy velocity) จากนิยามดังกล่าวพบว่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน (α_{cv}) มีความสัมพันธ์กับค่าจริงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ε_1) โอกาสในการย้ายสถานะพลังงานของอิเลคตรอนจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำ (transition probability, W_{cv}) ค่าจริงของดัชนีหักเห (the real part of refractive index, n) และความเร็วของแสง (c) ดังสมการ

$$\alpha_{cv} = \frac{\varepsilon_1 W_{cv}}{nc} \qquad (4.7)$$

จากสมการ (4.7) แสดงว่าถ้าโอกาสในการย้ายสถานะพลังงานของอิเลคตรอนมีค่า เพิ่มขึ้น จะทำให้สัมประสิทธิ์การดูดกลืน เพิ่มขึ้นตาม

จากการพัฒนาทฤษฎีควอนตัม เกี่ยวกับการย้ายสถานะพลังงานของอิเลคตรอนแบบตรง ระหว่างแถบวาเลนซ์กับแถบการนำ (direct transition) จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างคุณสมบัติทางแสงกับโครงสร้างแถบพลังงาน เช่น ความสัมพันธ์ระหว่างโอกาสในการย้ายสถานะพลังงานของอิเลคตรอนจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำ (W_{CV})[17] พลังงานแสง ($h\nu$) และช่องว่างแถบพลังงาน (Eg) ดังสมการ

$$W_{CV} = A(h\nu - Eg)^{\frac{1}{2}} \qquad (4.8)$$

เมื่อ A เป็นค่าคงที่ สำหรับโอกาสในการย้ายสถานะพลังงานของอิเลคตรอนจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำนั้นก็คือ[7] จำนวนครั้งในการย้ายสถานะพลังงานของอิเลคตรอนต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรต่อหนึ่งหน่วยเวลาหรือเป็นจำนวนโฟตอนที่ถูกดูดกลืนต่อหน่วยปริมาตรต่อหน่วยเวลา ถ้าให้โฟตอนหนึ่งตัวมีพลังงานเท่ากับ $h\nu$ ดังนั้นพลังงานที่สอดคล้องกับการดูดกลืนเท่ากับ $Wh\nu$ จากสมการ (4.8) พบว่าโอกาสในการย้ายสถานะพลังงานของอิเลคตรอนจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อพลังงานแสงมากกว่าช่องว่างของแถบพลังงานและจะลดลงเมื่อพลังงานแสงน้อยกว่าช่องว่างของแถบพลังงาน ถ้าแทนสมการ (4.8) ลงใน (4.7) พบว่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (α_{CV}) มีค่าขึ้นอยู่กับพลังงานแสง ($h\nu$) และช่องว่างของแถบพลังงาน (Eg) ดังสมการ[7,19,20]

$$\alpha_{CV}h\nu = B(h\nu - Eg)^{\frac{1}{2}} \qquad (4.9)$$

เมื่อ B เป็นค่าคงที่ จากสมการ (4.9) แสดงว่าถ้าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อพลังงานแสงมากกว่าช่องว่างของแถบพลังงานและจะลดลงเมื่อพลังงานแสงน้อยกว่าช่องว่างของแถบพลังงาน แต่จากการทดลองพบว่าภายในผลึกมีความบกพร่อง (crystal defects) ทำให้มีสัมประสิทธิ์การดูดกลืนพื้นหลัง (background absorption coefficient, α_o) เกิดขึ้น ดังนั้นในการทดลองต้องนำ α_o บวกกับ α_{CV} ก่อนกลายเป็น α ซึ่งเป็นสัมประสิทธิ์การดูดกลืนที่วัดได้ทำให้สมการ (4.9) กลายเป็น

$$h\nu - Eg \quad \alpha \quad [h\nu \ (\alpha - \alpha_o)]^2 \qquad (4.10)$$

ถ้าเขียนกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $[h\nu(\alpha-\alpha_o)]^2$ กับ $h\nu$ จะหาช่องว่างของแถบพลังงานสำหรับสารกึ่งตัวนำที่มีการย้ายสถานะพลังงานของอิเลคตรอนแบบตรงได้ ส่วนความสัมพันธ์เช่นเดียวกับ (4.10) สำหรับกรณีของการย้ายสถานะพลังงานแบบเฉียง (indirect transition) พบว่าอยู่ในรูป

$$h\nu - Eg \quad \alpha \quad [h\nu \ (\alpha - \alpha_o)]^{\frac{1}{2}} \qquad (4.11)$$

โดยการวัดสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (α) เป็นฟังก์ชันของพลังงาน ($h\nu$) ดังสมการ (4.5) ก็สามารถใช้สมการ (4.10) และ (4.11) แยกความแตกต่างระหว่างการย้ายสถานะพลังงานของอิเลคตรอนแบบตรงและแบบเฉียงได้

สรุปแล้วความสัมพันธ์ (4.11)[7,18] สามารถนำไปใช้ศึกษาหาช่องว่างของแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแถบพลังงานแบบเฉียง ได้แก่ สารกึ่งตัวนำกลุ่ม IV เช่น ซิลิกอน (Si), เยอร์มาเนียม (Ge), เพชร (C) และดีบุก (Sn) เป็นต้น ส่วนความสัมพันธ์ (4.10) สามารถนำไปใช้ศึกษาช่องว่างของแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแถบพลังงานแบบตรง ได้แก่ สารกึ่งตัวนำกลุ่ม III - V, II - VI, II - IV - V_2 และ I - III - VI_2 ได้ นอกจากนั้นยังสามารถใช้ความสัมพันธ์ (4.10) นี้มาศึกษาช่องว่างของแถบพลังงานของโลหะผสมกึ่งตัวนำ $AgGaTe_{2(1-z)}Se_{2z}$ ซึ่งเป็นสารที่ได้รับการวิจัยนี้ได้ด้วย (ดู 5.3)