

โครงสร้างผลึก และ โครงสร้างแถบพลังงาน
ของสารกึ่งตัวนำ

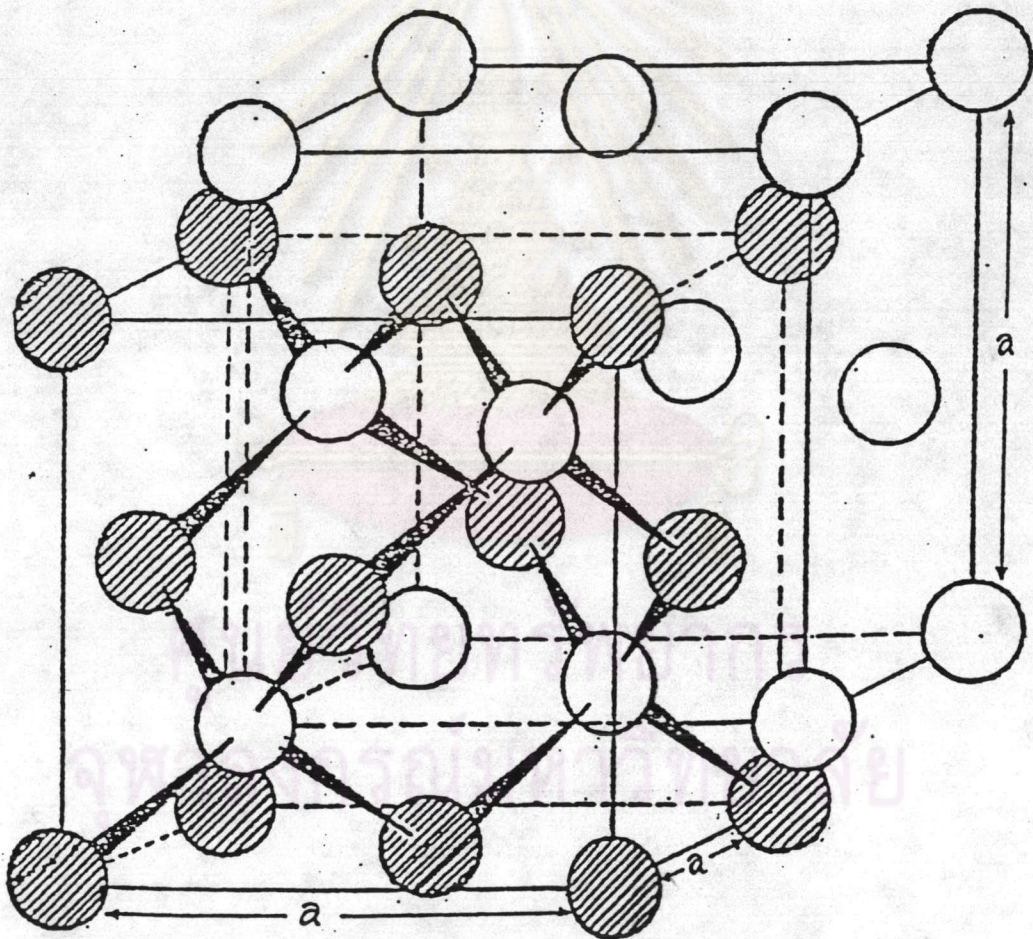
เราสามารถแบ่งประเภทของสารต่าง ๆ ออกเป็น 3 ประเภทตามความสามารถในการนำกระแสไฟฟ้าของสารนั้น ได้แก่ ตัวนำไฟฟ้า สารกึ่งตัวนำ และฉนวน ในสารทั้งสามประเภทนี้สารกึ่งตัวนำนับว่าได้รับการนำมาประยุกต์ใช้มากที่สุด เนื่องจากเราสามารถควบคุมปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ผ่านตัวมันได้ จึงได้นำมาสร้างเป็นอุปกรณ์เชิงไฟฟ้าต่าง ๆ เช่น ไดโอด ทรานซิสเตอร์ เป็นต้น สมบัติทั้งเชิงไฟฟ้าและเชิงแสงของสารกึ่งตัวนำสามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎีโครงสร้างแถบพลังงาน ซึ่งหมายถึง การกระจายของระดับพลังงานของอิเล็กตรอนที่เป็นไปได้ที่ค่าเวกเตอร์คลื่น (wave vector) ต่าง ๆ ในบริลลันโซน (Brillouin zone) ดังนั้น ในบทนี้จะได้รวบรวมลักษณะทั่วไปของโครงสร้างผลึก และลักษณะของโครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ ที่เกี่ยวข้องกับ CuInSe_2 รวมทั้งโครงสร้างผลึก และ โครงสร้างแถบพลังงานของ CuInSe_2

โครงสร้างผลึกที่สำคัญของสารกึ่งตัวนำ

โครงสร้างแถบพลังงานของสาร ขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้างทางกายภาพของสารนั้น ๆ ที่เราเรียกว่า โครงสร้างผลึก (crystal structure) ซึ่งเกิดจากการเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบของอะตอมในของแข็ง ในการศึกษาโครงสร้างแถบพลังงานจึงจำเป็นต้องรู้โครงสร้างผลึกของสารเสียก่อน โดยเฉพาะการพิจารณาโครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำที่คล้ายกัน เพื่อเชื่อมโยงไปหาโครงสร้างผลึกที่ซับซ้อนขึ้นได้โดยง่าย โครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำที่สำคัญ (และเกี่ยวข้องกับ CuInSe_2) มีดังนี้

1. โครงสร้างผลึกแบบเพชร (diamond structure)

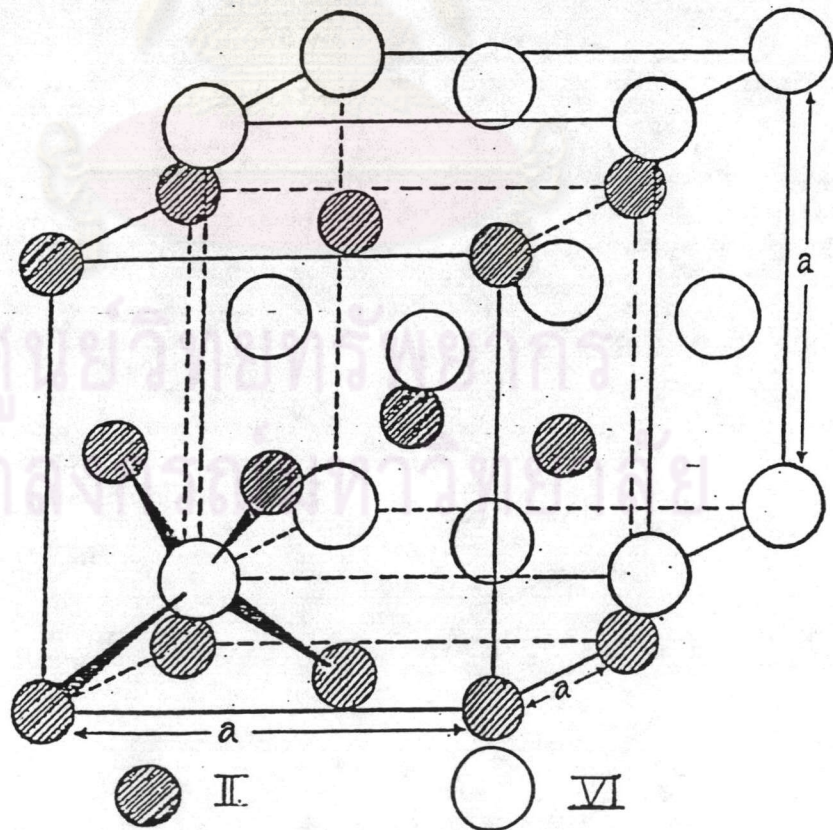
โครงสร้างผลึกแบบที่พบในสารกึ่งตัวนำที่เป็นธาตุชนิดเดี่ยว (elementary semiconductor) เป็นธาตุในหมู่ IV เช่น Si, Ge, และ ดีบุกสีเทา (gray tin หรือ α -Sn) เป็นต้น มีลักษณะเป็นโครงผลึกแบบเพชเช่นเตอร์คิวบิก (face-centered cubic) สองโครงวางเหลื่อมกันเป็นระยะ $1/4$ ของเส้นทแยงมุม (ดังภาพที่ 2.1 (ก)) แต่ละอะตอมจะจับกับอะตอมข้างเคียงจำนวน 4 อะตอมซึ่งเป็นอะตอมชนิดเดียวกัน แบบพันธะสี่หน้า (tetrahedral bond)



ภาพที่ 2.1 แสดงโครงสร้างผลึกแบบเพชร

2. โครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ (zinc blende structure)

โครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์พบในสารกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุ 2 ชนิด หรือเรียกว่าเป็นสารกึ่งตัวนำเชิงคู่ (binary compound semiconductor) ได้แก่สารที่ประกอบด้วยธาตุหมู่ III กับ V เช่น GaAs และ InSb และระหว่างธาตุหมู่ II กับ VI เช่น ZnSe และ ZnS เป็นต้น โครงสร้างแบบนี้มีลักษณะคล้ายโครงสร้างแบบเพชร คืออาจพิจารณาว่าเป็นโครงสร้างผลึกแบบเพชรสองโครงซ้อนกันอยู่ แต่โครงหนึ่งเป็นธาตุหมู่ II (หรือ III) ส่วนอีกโครงเป็นธาตุหมู่ VI (หรือ V) สำหรับสารกึ่งตัวนำเชิงคู่ II-IV (หรือ III-V) (ดังภาพที่ 2.2) ทำให้โครงสร้างผลึกแบบนี้มีสมมาตรน้อยกว่าโครงสร้างผลึกแบบเพชร แต่ละอะตอมจะจับกับอะตอมข้างเคียงเป็นลักษณะพันธะสี่หน้า เช่นเดียวกับโครงสร้างผลึกแบบเพชร แต่ที่ปลายแขนของพันธะสี่หน้าเป็นอะตอมต่างชนิดกัน เช่นในกรณีของ ZnSe อะตอมของ Zn จะจับกับ Se 4 อะตอม และอะตอมของ Se จะจับกับ Zn 4 อะตอมเช่นกัน

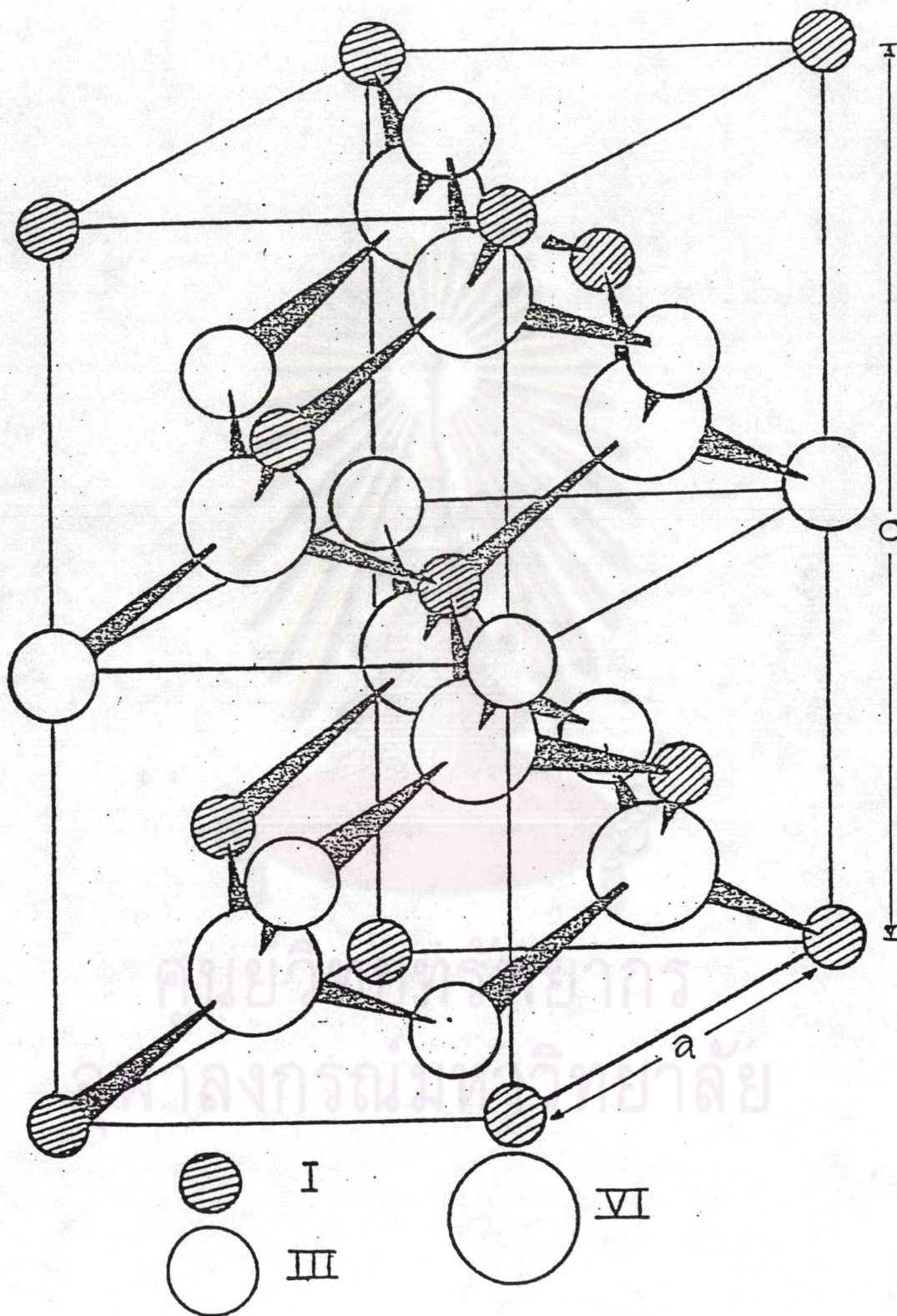


ภาพที่ 2.2 แสดงโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์

3. โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์

โครงสร้างผลึกแบบนี้พบในสารกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุ 3 ชนิด ที่เรียกว่า สารประกอบกึ่งตัวนำเชิงสาม ได้แก่สารในกลุ่ม I-III-VI₂ เช่น AgGaTe₂ และ CuInSe₂ [1] เป็นต้น เราอาจพิจารณาว่าเป็นการเพิ่มองค์ประกอบของสารกึ่งตัวนำเชิงคู่ ในกลุ่ม II-VI เป็นสองเท่า แล้วแทนที่ธาตุหมู่ II ด้วยธาตุหมู่ I และ III เป็นลำดับ ตามรูปที่ 2.3 โครงสร้างผลึกแบบนี้มีลักษณะคล้ายแบบซิงค์เบลนด์ แต่มีขนาดโตกว่า 2 เท่า ตามหลักการดังกล่าว ความยาวของแกนซี (c-axis) ควรเป็นสองเท่าของความยาวของ แกนเอ (a-axis) หรือ $c/a = 2$ แต่ในความเป็นจริง เนื่องจากโครงสร้างผลึกนี้ประกอบด้วยอะตอมของสารที่แตกต่างกันถึง 3 ชนิด ทำให้มีพันธะอยู่สองชนิด ซึ่งมีขนาดของพันธะไม่เท่ากัน ได้แก่ชนิด I-VI และชนิด III-VI ในการจัดตัวแบบพันธะสี่หน้า เป็นผลให้อะตอมชนิด VI เลื่อนไปจากตำแหน่ง $(1/4, 1/4, 1/4)$ ในโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ ไปที่ตำแหน่ง $(U, 1/4, 1/8)$ ของโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์ โดยที่ U อาจมากหรือน้อยกว่า $1/4$ ขึ้นอยู่กับชนิดของอะตอมที่เป็นองค์ประกอบ เรียกว่า พารามิเตอร์ U (U-parameter) นอกจากนั้น แรงดึงดูดระหว่างอะตอมในทิศทางตั้งฉากกับแกน c และขนานกับแกน c ไม่เท่ากัน ทำให้เกิดการหดตัวหรือขยายตัวของผลึกในแกน c ทำให้ค่า c/a ไม่เท่ากับ 2 เรียกว่า การบิดเบี้ยวของเตตระโกนอล (tetragonal distortion) ซึ่งเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้เกิดการแยกออก (split) ของระดับพลังงานในแถบวาเลนซ์ในโครงสร้างชนิดนี้

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

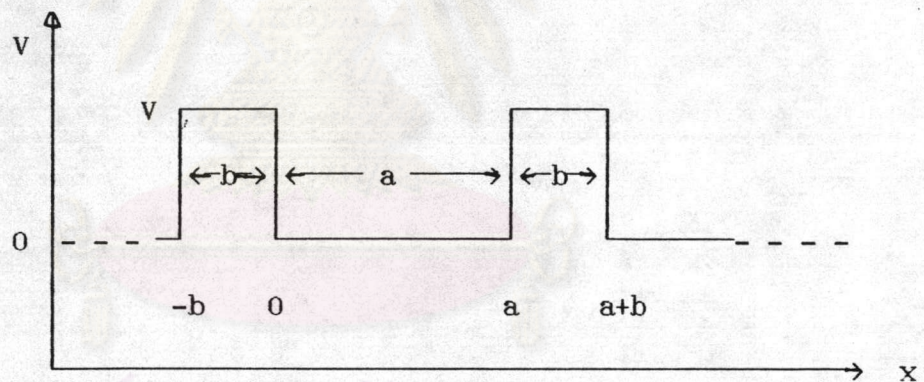


ภาพที่ 2.3 แสดงโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์

ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในสนามศักย์ที่เป็นคาบ [2]

(แบบจำลองของ โครนิคและเพนนี่)

สำหรับการคำนวณระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในของแข็งนั้น เราอาจกระทำโดยใช้กลศาสตร์ควอนตัม (quantum mechanics) เนื่องจากอะตอมของของแข็งเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบในสามมิติ ทำให้สนามศักย์ที่อิเล็กตรอนมองเห็นมีลักษณะเป็นคาบด้วย ในหัวข้อนี้จะเห็นว่าแม้ใช้แบบจำลองและเงื่อนไขง่าย ๆ ของแบบจำลองโครนิคและเพนนี่ (Kronig and Penny model) ก็สามารถแสดงให้เห็นการเกิดแถบพลังงานและช่องว่างแถบพลังงานขึ้นได้ ในแบบจำลองดังกล่าวนี้จะพิจารณาอิเล็กตรอนที่อยู่ในสนามศักย์ที่มีลักษณะเป็นคาบในหนึ่งมิติ มีความกว้างของบ่อเท่ากับ a มีความกว้างของสันบ่อเท่ากับ b ดังภาพที่ 2.4 ดังนั้นบ่อศักย์นี้จะมีคาบเท่ากับ $a + b$



ภาพที่ 2.4 แสดงบ่อศักย์ที่เป็นคาบ

$$\begin{aligned} \text{นั่นคือสนามศักย์ } V(x) &= 0, & 0 < x < a \\ &= V, & a < x < b \end{aligned}$$

ดังนั้น สมการชโรดิงเงอร์ในหนึ่งมิติ คือ

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{2m[E-V(x)]\Psi(x)}{\hbar^2} = 0 \quad \text{----- 2.1}$$

และโดยอาศัยทฤษฎีของบลอค (Bloch's theorem) [2] ฟังก์ชันคลื่น (wave function) ในสมการชโรดิงเงอร์ดังกล่าวคือ

$$\Psi(x) = U_k(x) \exp[ikx] \quad \text{----- 2.2}$$

โดยที่ $U_k(x)$ เป็นฟังก์ชันที่มีลักษณะเป็นคาบสอดคล้องกับสนามศักย์ที่กำลังพิจารณานี้ ได้แก่

$$U_k(x + a + b) = U_k(x) \quad \text{----- 2.3}$$

เราสามารถหาระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในสนามศักย์นี้ได้ โดยคำนวณจากสมการ

$$\cos ka = P/(\gamma a) \sin \gamma a + \cos \gamma a \quad \text{----- 2.4}$$

โดย

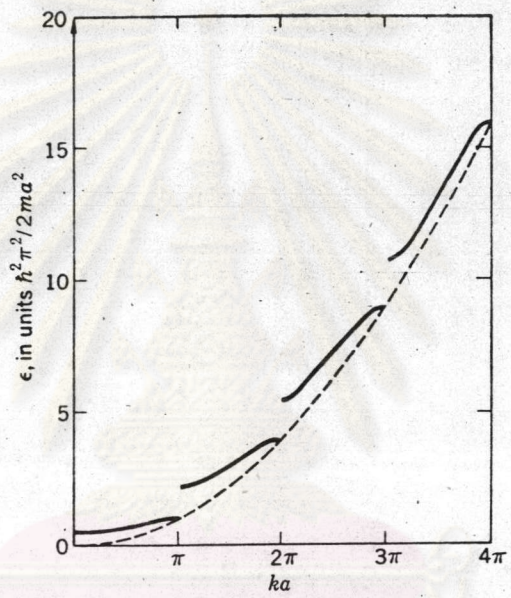
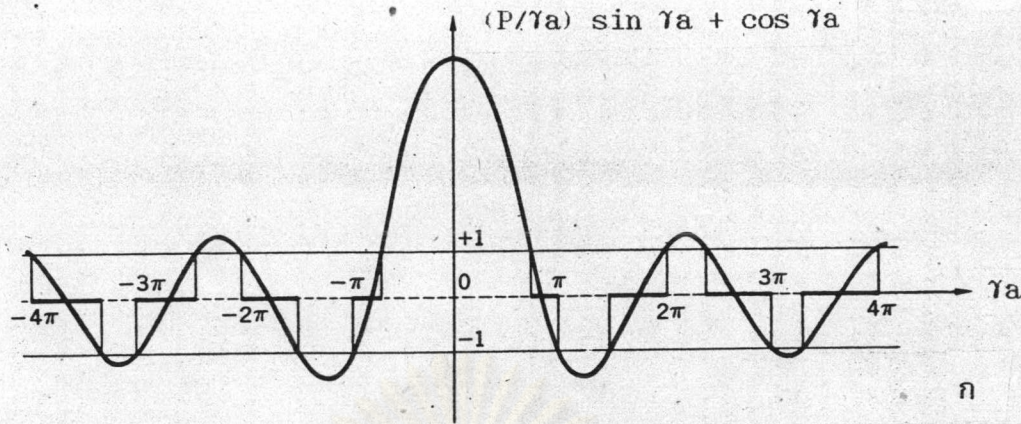
$$\gamma = \sqrt{2mE} / \hbar$$

$$k = \text{เลขคลื่นของอิเล็กตรอน}$$

$$P = \text{ความแรงของกำแพงศักย์ (strength of barriers)}$$

$$= \lim_{b \rightarrow 0, V \rightarrow \infty} [m/\hbar^2 ab(V - E)] \quad \text{----- 2.5}$$

ความสัมพันธ์นี้แสดงได้ดังภาพที่ 2.5 (ก) จะเห็นว่าค่า γa จะมีค่าได้เป็นช่วง ๆ เนื่องจากทางซ้ายมือของสมการ 2.4 มีค่าอยู่ระหว่าง -1 ถึง 1 เท่านั้น นั่นคือเกิดช่องว่างแถบพลังงานขึ้น เนื่องจากเมื่อ γa มีค่าเป็นช่วงทำให้ค่า E มีค่าเป็นช่วงไปด้วย เมื่อเราวาดภาพความสัมพันธ์ระหว่างค่าเลขคลื่นของอิเล็กตรอน (k) กับค่าพลังงานที่เป็นไปได้ จะได้ดังภาพที่ 2.5 (ข) โครงสร้างแถบพลังงานของอิเล็กตรอนในสนามศักย์นี้คือ กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานที่เป็นไปได้ของอิเล็กตรอนและค่าเลขคลื่นของอิเล็กตรอนนั่นเอง



ภาพที่ 2.5 ก) แสดงกราฟของสมการ 2.4 สำหรับค่า $P = 3\pi/2$

ข) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า k และพลังงานของอิเล็กตรอน

จะเห็นได้ว่า เราสามารถพิจารณาอิเล็กตรอนในผลึกจริงได้เช่นกัน แต่จะเป็นการยากและซับซ้อนขึ้นเพราะจะเป็นปัญหาแบบสามมิติ นอกจากนั้นสนามศักย์ของผลึกจริงไม่ได้อยู่ในรูปแบบง่าย ๆ ดังแบบจำลองข้างต้น แต่เมื่อสามารถหาโครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำออกมาได้ ก็สามารถใช้โครงสร้างแถบพลังงานนั้นอธิบายปรากฏการณ์ต่าง ๆ ในของแข็ง เช่น ปรากฏการณ์เชิงแสง และสมบัติเชิงไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำได้เป็นอย่างดี

เวกเตอร์ในแลตทิสกลับ [3]

ถ้าเราพิจารณาเซตของจุด R ซึ่งประกอบเป็นแลตทิสของผลึกจริง และคลื่นระนาบ (plane wave) ขบวนหนึ่งเคลื่อนที่ไปในแลตทิสนี้ แทนคลื่นระนาบนี้ด้วยปริมาณ $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ จะเห็นว่า สำหรับค่า \mathbf{k} ใด ๆ คลื่นระนาบนี้จะไม่มีความเป็นคาบของแลตทิสเวกเตอร์ R แต่ถ้าเราเลือกค่า $\mathbf{k} = \mathbf{K}$ ที่เหมาะสม ที่ทำให้คลื่นระนาบขบวนนี้มีคาบของแลตทิส-เวกเตอร์ดังกล่าวได้ เราจะได้

$$\exp [i\mathbf{K}(\mathbf{r}+\mathbf{R})] = \exp [i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}] \quad \text{-----} \quad 2.6$$

เป็นจริงสำหรับค่า \mathbf{r} ใด ๆ และจากสมการ 2.6 นี้ เราจะเห็นว่า

$$\exp [i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}] = 1 \quad \text{-----} \quad 2.7$$

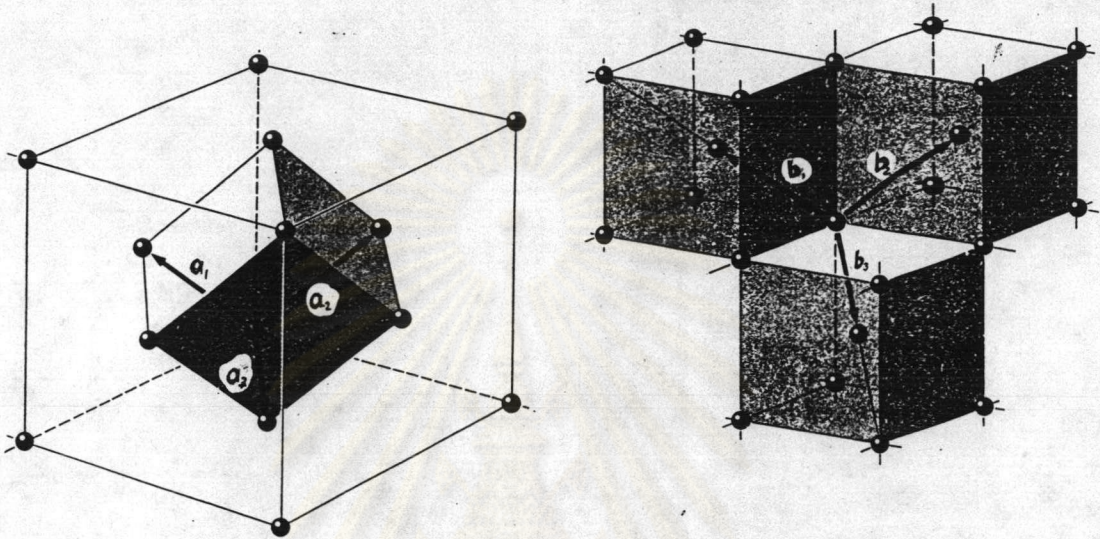
สำหรับทุก ๆ ค่า R

เซตของเวกเตอร์ \mathbf{K} จะประกอบขึ้นเป็นแลตทิสเช่นกัน แลตทิสที่ประกอบด้วยเซตของเวกเตอร์ \mathbf{K} นี้ เรียกว่า แลตทิสกลับ (reciprocal lattice) ในขณะที่แลตทิสที่ประกอบด้วยเซตของเวกเตอร์ \mathbf{R} จะเรียกว่า แลตทิสตรง (direct lattice) สำหรับโครงสร้างผลึกที่เป็นสามมิติ เราสามารถแสดงค่า \mathbf{R} อยู่ในรูปองค์ประกอบของเวกเตอร์อย่างง่าย (primitive vectors) $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2,$ และ \mathbf{a}_3 ในทำนองเดียวกันเราสามารถแสดงค่า \mathbf{K} อยู่ในรูปองค์ประกอบของเวกเตอร์อย่างง่าย $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2,$ และ \mathbf{b}_3 ได้เช่นกัน โดยที่มีความสัมพันธ์ระหว่างเวกเตอร์อย่างง่ายของแลตทิสตรง และแลตทิสกลับสอดคล้องกับสมการที่ 2.7 ดังนี้

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= 2\pi (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) / V \\ \mathbf{a}_2 &= 2\pi (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) / V \\ \mathbf{a}_3 &= 2\pi (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) / V \end{aligned} \right\} \text{-----} \quad 2.8$$

โดยที่ $V = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ คือปริมาตรของยูนิตเซลล์ในแลตทิสตรง

จะเห็นว่าลักษณะของโครงสร้างแลททิซในแลททิซกลับ ไม่จำเป็นต้องเหมือนกับโครงสร้างแลททิซในแลททิซตรง เช่น โครงสร้างแบบเฟซเซนเตอร์คิวบิก จะมีแลททิซกลับเป็นโครงสร้างแบบบอดีเซนเตอร์คิวบิก (body-centered cubic) ดังภาพที่ 2.6 เป็นต้น



$$a_1 = \left[\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0 \right], \quad a_2 = \left[0, \frac{a}{2}, \frac{a}{2} \right], \quad a_3 = \left[\frac{a}{2}, 0, \frac{a}{2} \right]$$

$$b_1 = \left[\frac{\sqrt{2}a}{2}, \frac{\sqrt{2}a}{2}, -\frac{\sqrt{2}a}{2} \right], \quad b_2 = \left[-\frac{\sqrt{2}a}{2}, \frac{\sqrt{2}a}{2}, \frac{\sqrt{2}a}{2} \right], \quad b_3 = \left[\frac{\sqrt{2}a}{2}, -\frac{\sqrt{2}a}{2}, \frac{\sqrt{2}a}{2} \right]$$

ภาพที่ 2.6 แสดงลักษณะของแลททิซตรงและแลททิซกลับ ของโครงผลึกแบบเฟซเซนเตอร์คิวบิก ซึ่งมีแลททิซกลับเป็นแบบบอดีเซนเตอร์คิวบิก

บริลลันโซน และรีดิวซ์โซน

ถ้าพิจารณาฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอน ที่มีเวกเตอร์คลื่น k ใด ๆ จะเห็นว่าเนื่องจากฟังก์ชันคลื่นมีความเป็นคาบของแลททิซตรง โดยอาศัยทฤษฎีของบลอคเราจะสามารถเขียนฟังก์ชันคลื่นใด ๆ ได้ [4]

$$\Psi_k(\mathbf{r}+\mathbf{l}) = \exp [i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}] \Psi_k(\mathbf{r}) \quad \text{-----} \quad 2.9$$

เมื่อ \mathbf{l} คือแลททิซเวกเตอร์ในแลททิซตรงใด ๆ

และเนื่องจากฟังก์ชันคลื่นนี้มีความเป็นคาบของแลตทิซกลับด้วย เราจะสามารถหาแลตทิซเวกเตอร์ในแลตทิซกลับ g ซึ่งทำให้

$$\exp [ig \cdot l] = 1 \quad \text{-----} \quad 2.10$$

สำหรับทุกค่า l

และทำให้เราสามารถเขียนเวกเตอร์คลื่น k อยู่ในรูปของ

$$k = g + k' \quad \text{-----} \quad 2.11$$

เมื่อ k' เป็นเวกเตอร์ในแลตทิซกลับอีกค่าหนึ่ง ดังนั้น จากสมการ 2.9 และ 2.10 เราสามารถเขียนได้ว่า

$$\begin{aligned} \Psi_k(r+l) &= \exp [i(g+k') \cdot l] \Psi_k(r) \\ &= \exp [ik' \cdot l] \Psi_k(r) \end{aligned} \quad \text{-----} \quad 2.12$$

เราจะสามารถเห็นว่า เราสามารถเขียนสมการ 2.12 ได้หลายสมการ ขึ้นอยู่กับค่า g และ k' ที่เลือก ทำให้บางครั้งอาจเข้าใจความหมายผิดพลาดไปได้ เราจึงต้องพยายามกำหนดช่วงของ k' เพื่อให้รัดกุม ในกรณีหนึ่งมิติเราอาจเลือกค่า g ได้หลายค่า ซึ่งขึ้นอยู่กับความเป็นคาบของแลตทิซในหนึ่งมิตินั้น ได้แก่

$$g_n = n \frac{2\pi}{a} \quad \text{-----} \quad 2.13$$

เมื่อ n คือจำนวนเต็มใด ๆ และ a คือคาบของแลตทิซนี้

ทำให้เราสามารถเขียนเลขคลื่นของอิเล็กตรอนได้

$$k = n \frac{2\pi}{a} + k' \quad \text{-----} \quad 2.14$$

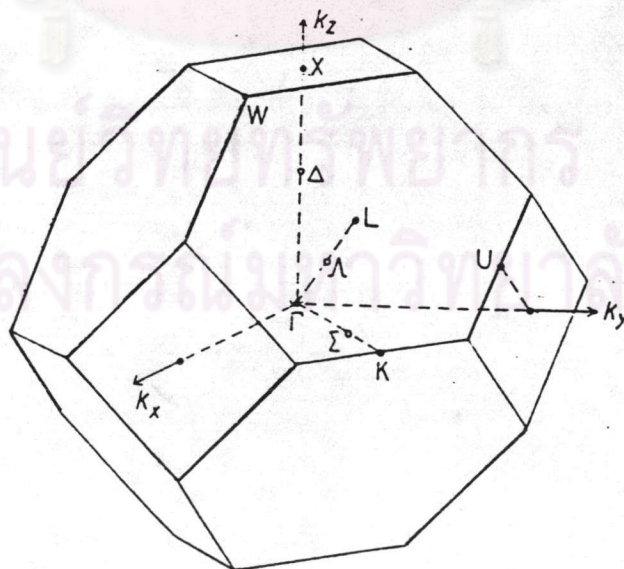
โดยทั่วไปจะใช้ค่า k' ที่มีขนาดเล็กที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ นั่นคือ

$$-\pi/a < k' < \pi/a \quad \text{-----} \quad 2.15$$

ช่วงของค่า k' ดังกล่าวนี้ เรียกว่า Brillouin zone (first Brillouin zone) สำหรับแลตทิสในหนึ่งมิติ ซึ่งมีคาบ a ในทำนองเดียวกัน เราสามารถหา Brillouin zone แรกสำหรับแลตทิสในสองมิติและสามมิติได้ โดยการเลือกค่า g ที่เหมาะสม และทำให้ค่า k' มีขนาดเล็กที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้เช่นกัน สำหรับช่วงที่ค่า k' ที่มีขนาดใหญ่ขึ้นมาสำหรับค่า g ลำดับถัดมา จะเรียกว่า Brillouin zone ที่สอง และต่อ ๆ ไป ตามลำดับ

สำหรับรูปร่างของ Brillouin zone ในสามมิติ จะขึ้นกับลักษณะโครงสร้างของแลตทิสกลับ โดยจะเป็นยูนิทเซลล์แบบวิกเนอร์-ไซท์ (Wigner-Seitz cell) ของแลตทิสกลับนั้น ๆ ดังภาพที่ 2.7 อักษรที่กำกับไว้ที่จุดต่าง ๆ เป็นการกำหนดชื่อจุดต่าง ๆ ตามลักษณะสมมาตรของเวกเตอร์คลื่นที่จุดนั้น ๆ ใน Brillouin zone

เราจะเห็นได้ว่า สำหรับค่า k หนึ่ง ๆ สามารถมีฟังก์ชันคลื่นได้หลายค่า เนื่องจากเราสามารถเลือกค่า g ได้ต่าง ๆ กัน ทำให้ค่าระดับพลังงานของอิเล็กตรอนมีได้หลายค่าเช่นกัน

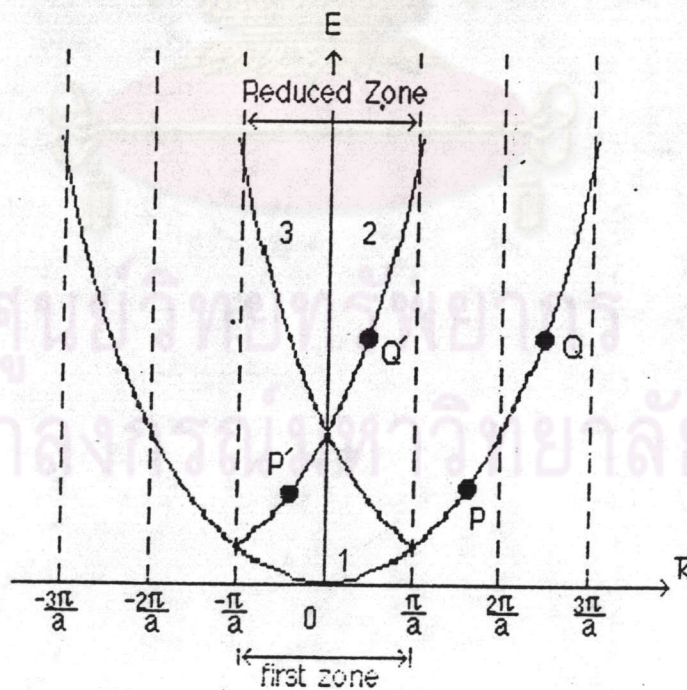


ภาพที่ 2.7 แสดง Brillouin zone แรกของโครงสร้างผลึกแบบเฟซเซนเตอร์คิวบิก

เนื่องจากความสัมพันธ์ของพลังงาน กับเวกเตอร์คลื่นของอิเล็กตรอนมีลักษณะเป็นคาบ และมีการซ้ำเติมเมื่อพ้นขอบเขตของบริลลันโซนแรกออกไป ดังนั้น ในการนำเสนอโครงสร้างแถบพลังงานของสาร จึงสามารถนำเสนอเพียงบริลลันโซนแรกก็ได้ โดยพับ (fold) ส่วนที่เกินบริลลันโซนแรกเข้ามา เรียกการนำเสนอแบบนี้ว่าการนำเสนอแบบรีดิวซ์โซน (reduced zone) เช่นในกรณีของอิเล็กตรอนอิสระ (free electron) ในหนึ่งมิติ ซึ่งมีพลังงาน E สัมพันธ์กับค่าเวกเตอร์คลื่น k ดังสมการ

$$E = p^2/2m = \hbar^2 k^2/2m \quad \text{-----} \quad 2.9$$

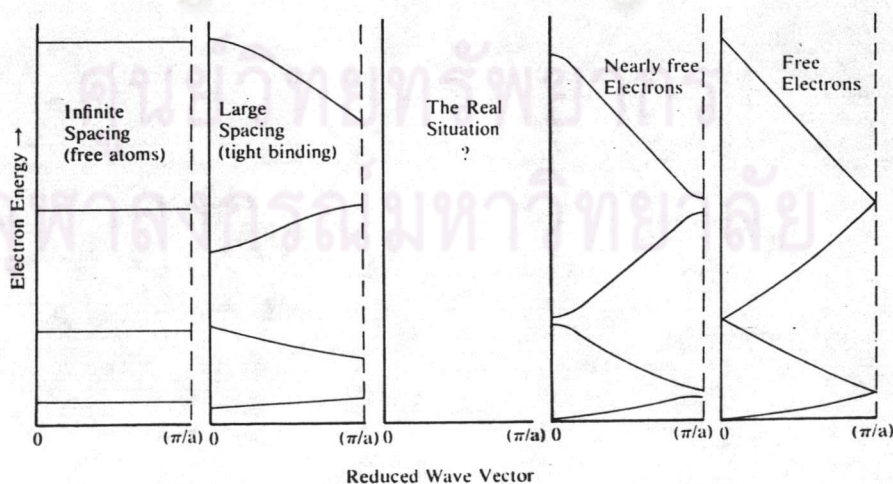
ซึ่งมีลักษณะเป็นเส้นโค้งแบบพาราโบลา (parabola) เมื่อนำเสนอในรูปแบบรีดิวซ์โซนจะเป็นดังภาพที่ 2.8 จุด P และ Q บนเส้นกราฟนอกบริลลันโซนแรก จะถูกพับเข้าไปในบริลลันโซนแรกเป็นจุด P' และ Q' ตามลำดับ



ภาพที่ 2.8 แสดงการพับขอบเขตที่เกินบริลลันโซนแรกเข้ามาในโซนแรก เพื่อนำเสนอแบบรีดิวซ์โซน

การศึกษาโครงสร้างแถบพลังงานเบื้องต้น

โดยทั่วไป การศึกษาโครงสร้างแถบพลังงานของอิเล็กตรอนในผลึกจะใช้หลักการประมาณ โดยการคิดผลของการรบกวน (perturbation) ซึ่งมีต่อระบบที่รู้คำตอบอยู่แล้ว สำหรับวิธีการเบื้องต้นอาจแบ่งได้เป็น 2 แนวทาง ได้แก่การประมาณจากอิเล็กตรอนอิสระ ซึ่งอยู่ในแลตทิซว่าง (empty lattice model หรือ free-electron model) แล้วใส่การรบกวนจากสนามศักย์ของอะตอมข้างเคียง ทำให้เกิดช่องว่างแถบพลังงานขึ้นได้ เรียกแบบจำลองนี้ว่า แบบจำลองอิเล็กตรอนเกือบอิสระ (nearly-free-electron model หรือ NFE model) อีกแนวทางหนึ่งได้แก่การประมาณจากอะตอมอิสระ ซึ่งมีระดับพลังงานของอิเล็กตรอนเป็นขั้น ๆ อยู่แล้ว (free-atom model) โดยคิดว่า เกิดการเหลื่อม (overlapping) ของฟังก์ชันคลื่นจากอะตอมข้างเคียงเล็กน้อย ทำให้ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนเกิดแยกออกเป็นแถบพลังงานขึ้น เรียกแบบจำลองนี้ว่า แบบจำลองไทท์-ไบด์ิง (tight-binding model หรือ LCAO - linear combination of atomic orbital) ผลของแบบจำลองทั้งสองแบบข้างต้นสรุปได้ดังภาพที่ 2.9 [5]

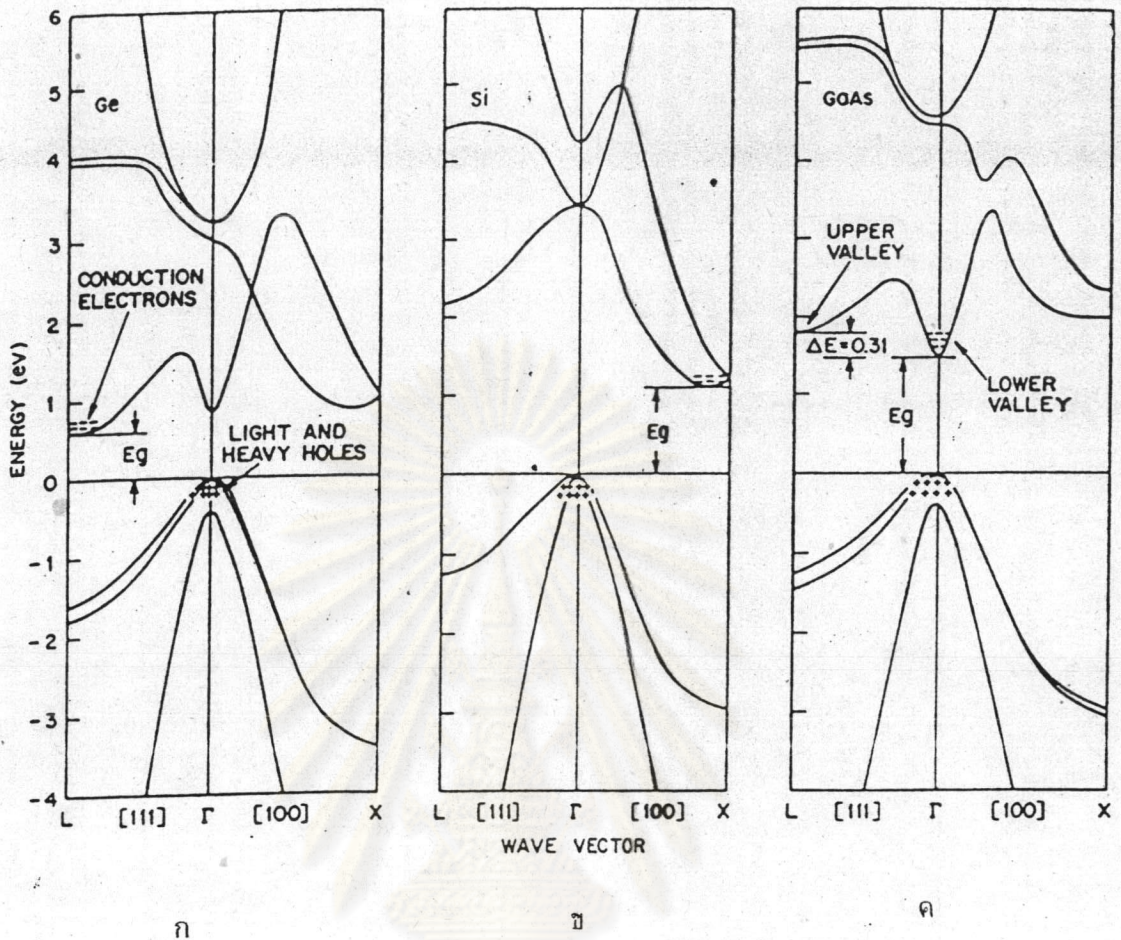


ภาพที่ 2.9 แสดงผลการประมาณแบบ NFE และ LCAO

สำหรับการคำนวณโครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ จะใช้วิธีการเชิงตัวเลข (numerical method) เช่นวิธี OPW (orthogonalized plane-wave) เป็นต้น ซึ่งวิธีการดังกล่าว ต้องอาศัยเครื่องคอมพิวเตอร์ช่วยคำนวณระดับพลังงานต่าง ๆ ของอิเล็กตรอน และเป็นแนวทางหนึ่งที่ใช้ในการคำนวณระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวนำในปัจจุบัน

โครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำมีแถบพลังงานที่สำคัญอยู่ 2 ประเภท ได้แก่แถบวาเลนซ์ และแถบนำ (conduction band) แถบวาเลนซ์จะอยู่ด้านล่าง ส่วนแถบนำจะอยู่ด้านบน คั่นด้วยช่องว่างแถบพลังงาน (energy gap) ตำแหน่งของจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ และจุดต่ำสุดของแถบนำจะเป็นตัวแยกว่าสารนั้นมีช่องว่างแถบพลังงานเป็นแบบใด ถ้าทั้งสองตรงกันและอยู่ที่จุด Γ จะเรียกว่ามีช่องว่างแถบพลังงานแบบตรง (direct band gap) ถ้าไม่ตรงกันจะเรียกว่าเป็นแบบเฉียง (indirect band gap) เช่น จากภาพที่ 2.10 (ก) แสดงโครงสร้างแถบพลังงานของซิลิกอน มีช่องว่างแถบพลังงานเป็นแบบเฉียง จุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์อยู่ที่จุด Γ จุดต่ำสุดของแถบนำอยู่ที่ใกล้กับจุด X ในทิศทางจากจุด Γ ไปยังจุด X, ภาพที่ 2.10 (ข) แสดงโครงสร้างแถบพลังงานของเยอรมาเนียม มีช่องว่างแถบพลังงานเป็นแบบเฉียงเหมือนกัน แต่จุดต่ำสุดของแถบนำอยู่ที่จุด L ส่วนจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์อยู่ที่จุด Γ , และภาพที่ 2.10 (ค) แสดงโครงสร้างแถบพลังงานของแกลเลียมอาร์เซไนด์ มีช่องว่างแถบพลังงานเป็นแบบตรง [6]

นอกจากการประมาณดังที่กล่าวแล้ว ยังต้องพิจารณาผลจากอันตรกิริยาต่าง ๆ ที่มีในผลึกจริงอีกด้วย อันตรกิริยาที่สำคัญ ๆ ได้แก่อันตรกิริยาสปิน-ออร์บิตของอิเล็กตรอน เป็นอันตรกิริยาที่มีความสำคัญในสารกึ่งตัวนำหลายชนิด โดยเฉพาะสารที่มีมวลอะตอมมาก เป็นผลของสัมพัทธภาพ (relativistic effect) อันตรกิริยานี้จะทำให้แถบวาเลนซ์แยกออกจากกัน เช่นในกรณีของซิลิกอน ที่จุด Γ มีการแยกของแถบวาเลนซ์เนื่องจากอันตรกิริยาสปิน-ออร์บิต 0.044 eV, กรณีของเยอรมาเนียม ที่จุด Γ มีการแยกของแถบวาเลนซ์เนื่องจากอันตรกิริยาสปิน-ออร์บิต 0.29 eV, และในกรณีของแกลเลียมอาร์เซไนด์ ที่จุด Γ มีการแยกของแถบวาเลนซ์เนื่องจากอันตรกิริยาสปิน-ออร์บิต 0.33 eV



ภาพที่ 2.10 ก) แสดงโครงสร้างแถบพลังงานของเยอรมันเนียม
 ข) แสดงโครงสร้างแถบพลังงานของซิลิกอน
 ค) แสดงโครงสร้างแถบพลังงานของแกลเลียมอาร์เซไนด์

โครงสร้างแถบพลังงานของสารประกอบกึ่งตัวนำ I-III-VI₂ [7]

ในหัวข้อที่ผ่านมาได้แสดงให้เห็นแล้วว่า โครงสร้างผลึกของสารในกลุ่มซาลโคไฟไรต์ และซิงค์เบลนด์ มีความคล้ายคลึงกัน บริลลันโซนของโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์คือยูนิทเซลล์แบบวิกเนอร์-ไซท์ของโครงสร้างแบบบอดีเซนเตอร์คิวบิก ตามที่แสดงในภาพที่ 2.7 สำหรับโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรต์ ซึ่งจัดอยู่ในกลุ่มโล่ง (space group) I42d นั้นมีเวกเตอร์อย่างง่าย ดังนี้

$$a_1 = 1/2 (a, a, c) , a_2 = 1/2 (-a, a, c) , a_3 = 1/2 (a, -a, c) \text{ -- 2.10}$$

โดยที่ a และ c คือค่าคงที่ของโครงผลึก

เวกเตอร์อย่างง่ายในแลตทิซกลับ สามารถคำนวณได้เป็น

$$\begin{aligned} b_1 &= 2\pi (1/a, 1/a, 0) \\ b_2 &= 2\pi (0, 1/a, 1/c) \\ b_3 &= 2\pi (1/a, 0, 1/c) \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{aligned}} \right\} \text{----- 2.11}$$

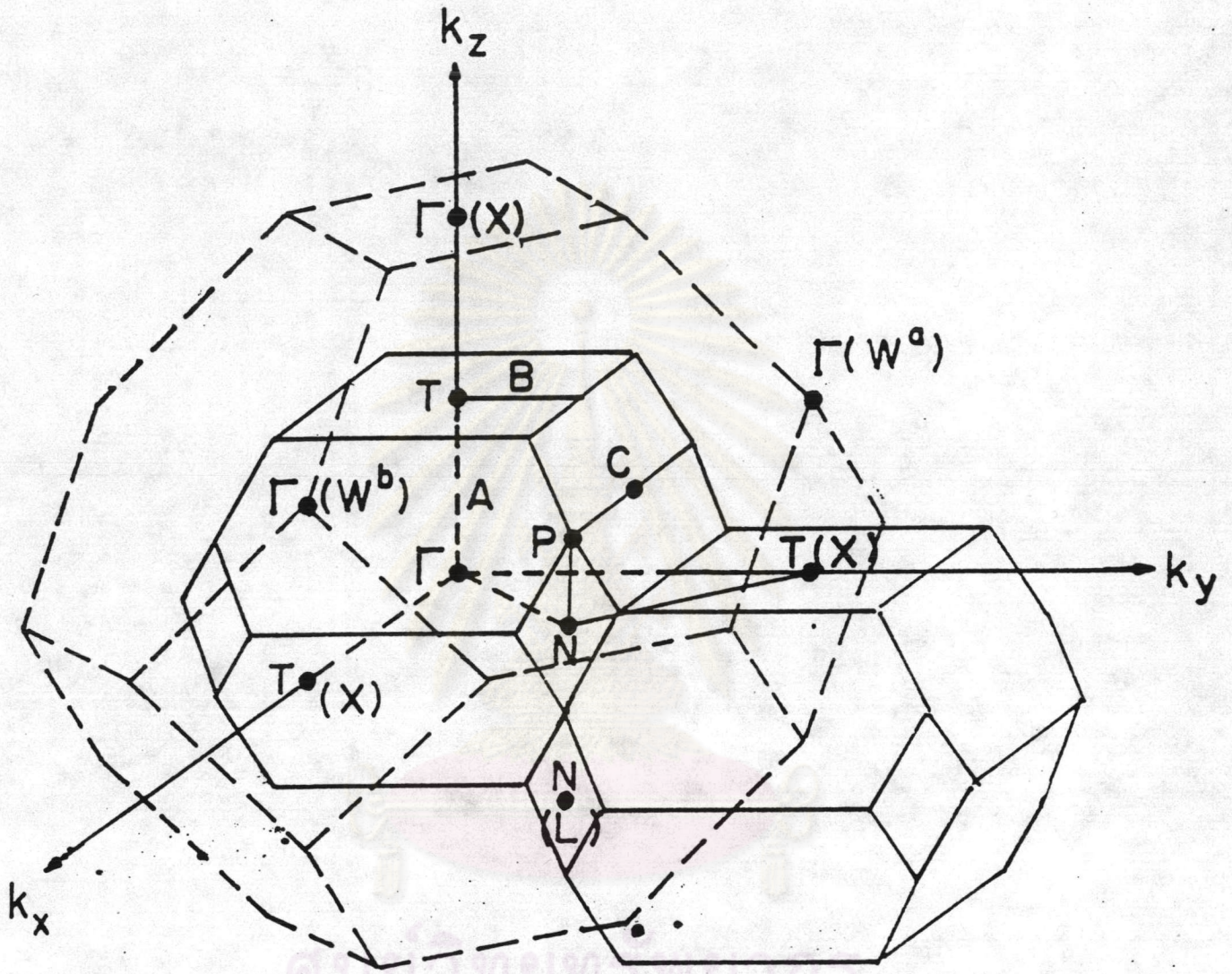
ดังนั้น เวกเตอร์ทรานสเลต (translation vectors) ในระบบแลตทิซกลับ เขียนอยู่ในรูปของ

$$\begin{aligned} g &= hb_1 + kb_2 + lb_3 \\ &= 2\pi/a [(h+1), (h+k), a/c (k+1)] \end{aligned} \quad \text{----- 2.12}$$

โดยที่ h , k , และ l คือตัวเลขของตัวใด ๆ บрилลันโซนของโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ถูกสร้างขึ้น เพื่อเปรียบเทียบกับบрилลันโซนของโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ ดังภาพที่ 2.11

ในกรณีที่ $c = 2a$ ขนาดของหนึ่งหน่วยเซลล์ของโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ จะเป็นสี่เท่าของหนึ่งหน่วยเซลล์ของโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ ดังนั้นขนาดของบрилลันโซนของโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ จะเล็กกว่าขนาดของบрилลันโซนของโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์สี่เท่า

จากการพิจารณารูปร่างของบрилลันโซนดังกล่าว เราสามารถสรุปความสัมพันธ์ของจุดต่าง ๆ ในบрилลันโซนของซิงค์เบลนด์และซาลโคไฟไรท์ได้ดังตารางที่ 2.1



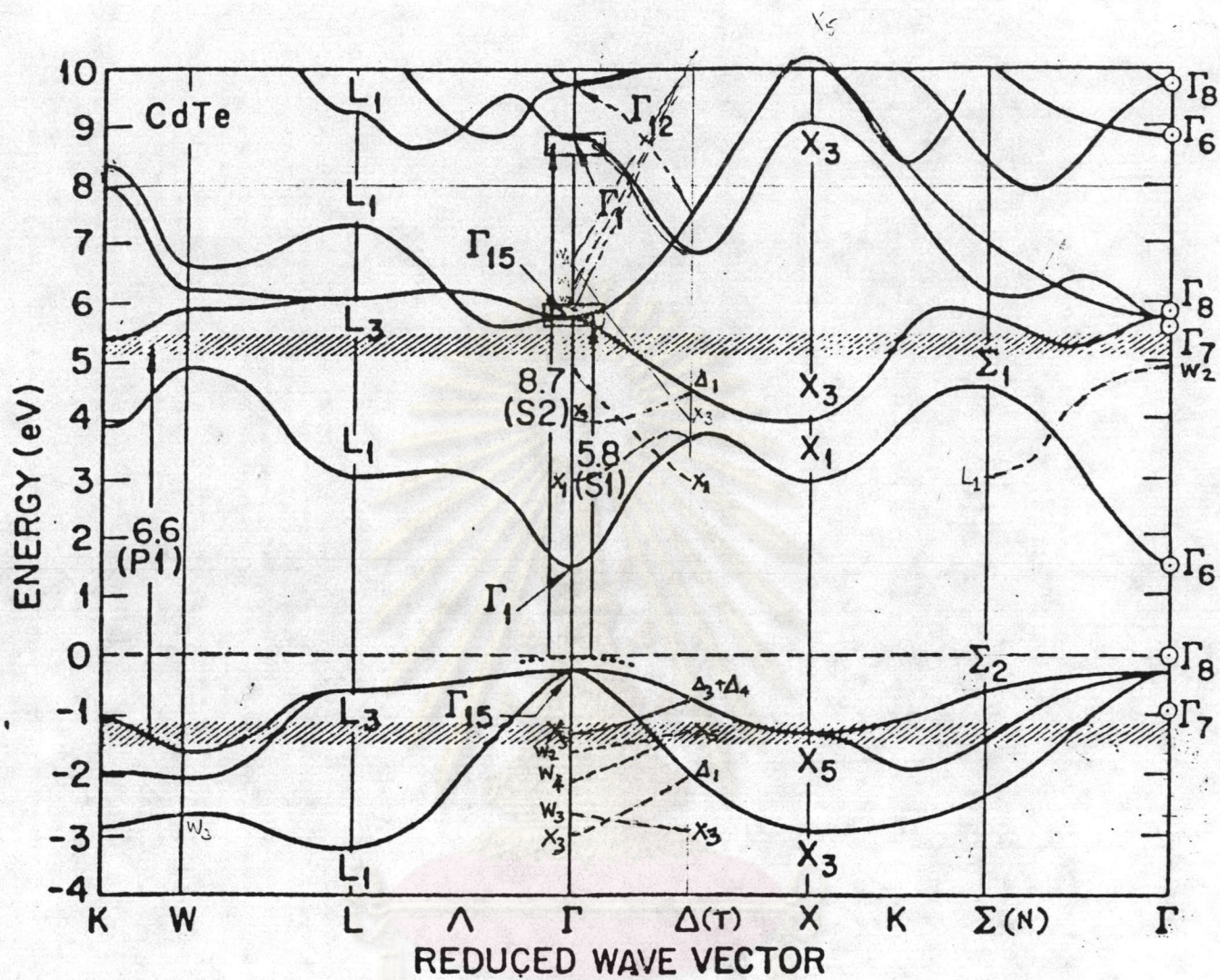
ภาพที่ 2.11 แสดงบริลลูอินโซนของโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ (เส้นทึบ)
 เทียบกับบริลลูอินโซนของโครงสร้างผลึกแบบบิงค์เบลนด์ (เส้นประ)
 เมื่อกำหนดค่า c/a เท่ากับ 2

จุดของซิงค์เบลนด์	กลายเป็นจุดของซาลโคไฟไรท์
Γ, X^z, W^a, W^b	Γ
L, Σ	N
X^x, X^y, Δ	T

ตารางที่ 2.1 แสดงความสัมพันธ์ของจุดสมมาตรต่าง ๆ ของโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ และแบบซาลโคไฟไรท์ เพื่อการพิจารณาโครงสร้างแถบพลังงานของซาลโคไฟไรท์

เนื่องจากความคล้ายคลึงกันของโครงสร้างผลึกและบริลลันโซนระหว่างโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ และซิงค์เบลนด์ ทำให้เราสามารถคำนวณหาโครงสร้างแถบพลังงานของสารประกอบซาลโคไฟไรท์ โดยวิธีการประมาณของการรบกวน (perturbation approximation) จากโครงสร้างแถบพลังงานของผลึกซิงค์เบลนด์ ซึ่งมีความคล้ายคลึงกันในโครงสร้างผลึกและองค์ประกอบ (binary analog) โดยมีการรบกวนคือสนามศักย์จากโครงสร้างผลึกซึ่งไม่เป็นลูกบาศก์ ตามที่ได้กล่าวมาแล้วในบทนี้ ถ้าการรบกวนดังกล่าวถูกละทิ้ง โครงสร้างแถบพลังงานของซาลโคไฟไรท์ก็คือโครงสร้างแถบพลังงานของซิงค์เบลนด์ แต่ถูกพับกลับเข้ามาในบริลลันโซนแรกของซาลโคไฟไรท์ (folding method) เพื่อที่จะรับผิดชอบต่อการลดขนาดของบริลลันโซนของซาลโคไฟไรท์ เมื่อเทียบกับโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ โครงสร้างแถบพลังงานที่ได้นี้ถูกใช้เป็นสถานะที่ยังไม่ได้ถูกรบกวน (unperturbed states) ของโครงสร้างแถบพลังงานจริง ดังแสดงในภาพที่ 2.12 ในรูปนี้แสดงโครงสร้างแถบพลังงานของ AgInTe_2 ได้มาจากโครงสร้างแถบพลังงานของ CdTe ตามวิธีการดังกล่าวข้างต้น

ที่จุด Γ ของโครงสร้างแถบพลังงานนี้ จุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์มีอยู่สองสถานะคือสถานะ Γ_6 ซึ่งเป็นสถานะทรูต 4 ครั้ง (degeneracy 4) และสถานะ Γ_7 ซึ่งเป็นสถานะทรูต 2 ครั้ง แยกออกจากกันโดยอันตรกิริยาสปิน-ออร์บิต ส่วนที่จุดต่ำสุดของแถบนำ



ภาพที่ 2.12 แสดงการสร้างโครงสร้างแถบพลังงานของ $AgInTe_2$

โดยใช้หลักการพับ (folding method)

อักษรที่กำกับภายในวงเล็บคือจุดสมมาตรของซาลโคไฟไรท์

จากการคำนวณพบว่า สถานะ Γ_7 ในโครงสร้างแถบพลังงานของซาลโคไพไรท์อยู่ที่ระดับพลังงาน E_1 และ E_2 เมื่อวัดเปรียบเทียบกับระดับพลังงานของสถานะ Γ_6 ($E_0 = 0$) และมีความสัมพันธ์กับพารามิเตอร์ Δ และ δ ดังนี้

$$E_{1,2} = -1/2 (\Delta + \delta) \pm 1/2 [(\Delta + \delta)^2 - 8/3 \Delta \delta]^{1/2} \text{ ----- 2.13}$$

พารามิเตอร์การแยกออกของแถบวาเลนซ์เนื่องจากอันตรกิริยาสปิน-ออร์บิต Δ และเนื่องจากอันตรกิริยาเนื่องจากสนามคristalline ของผลึกซึ่งไม่เป็นลูกบาศก์ δ คำนวณได้จากข้อมูลการทดลองหาระดับพลังงานที่เกิดการย้ายสถานะของอิเล็กตรอน (transition energy) ในที่นี้คือสถานะพลังงาน E_A , E_B , และ E_C ไปยังแถบนำ) โดยใช้สมการ 2.13

ในที่นี้

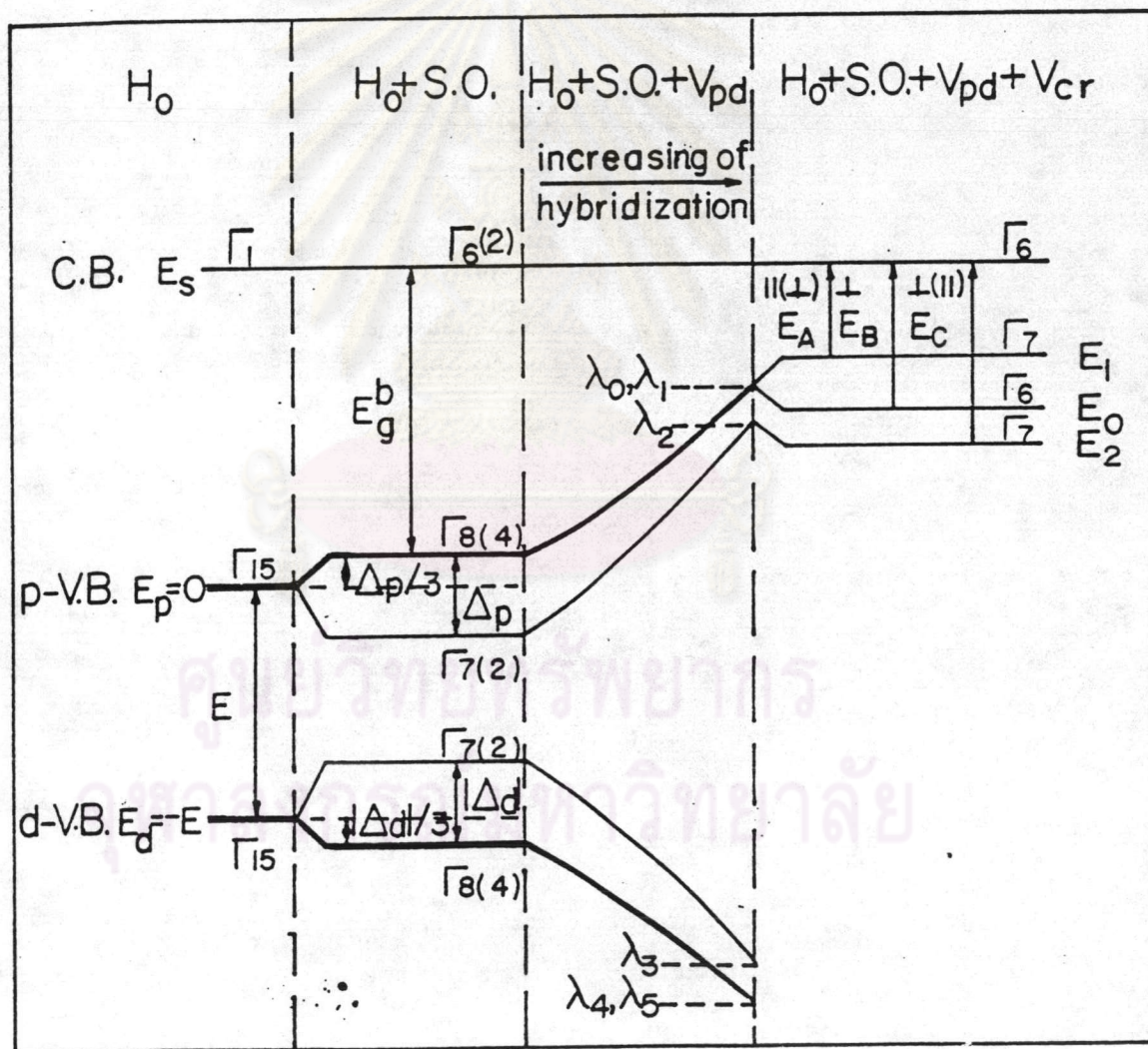
$$E_1 = E_B - E_A \quad \text{และ} \quad E_2 = E_B - E_C$$

จากแบบจำลองแบบควอไซควิบิก เราสามารถสรุปได้ว่า โครงสร้างแถบพลังงานของสารประกอบซาลโคไพไรท์ สามารถคำนวณได้จากโครงสร้างแถบพลังงานของซิงค์เบลนด์โดยที่มีขนาดของ E_g และ Δ ใกล้เคียงกับของซิงค์เบลนด์ที่มีความคล้ายคลึงกันในโครงสร้างผลึกและชนิดธาตุ จากการศึกษาช่วงแรก สำหรับสารประกอบ II-IV-V₂ พบว่าแบบจำลองนี้สามารถใช้อธิบายได้เป็นอย่างดี นอกจากนั้น พารามิเตอร์ δ สามารถเขียนอยู่ในเทอมของการบิดเบี้ยวของเตตระโกนอล โดยมี

$$\delta = 3/2 b (2-c/a) \text{ ----- 2.14}$$

b คือ ศักย์บิดเบี้ยว (deformation potential) มีค่าประมาณ -1.2 eV สำหรับสารกึ่งตัวนำซาลโคไพไรท์ในกลุ่ม II-IV-V₂ ทั้งหมด [9]

ในกรณีของสารประกอบซัลโคไฟไรท์ในกลุ่ม I-III-VI₂ พบว่าค่าช่องว่างแถบพลังงานมีค่าต่ำกว่าของสารในกลุ่มซิงค์เบลนด์ที่คล้ายคลึงกัน ระหว่าง 0.4 - 2.4 eV นอกจากนี้ผลจากอันตรกิริยาสปิน-ออร์บิต (พารามิเตอร์ Δ) ที่ได้ยังมีค่าน้อยกว่าค่า Δ ของสารประกอบในกลุ่มซิงค์เบลนด์ที่คล้ายกันด้วย ผลของความแตกต่างกันนี้ถูกอธิบายว่าเป็นผลของการเกิดสถานะลูกผสม (hybridization) ระหว่างสถานะพีของอิลেকตรอนจากอะตอมที่เป็นแอนอ็อกไซด์ และสถานะดีของอิลেকตรอนจากอะตอมของโลหะมีตระกูล (noble metal - ในที่นี้ ได้แก่ Cu และ Ag) [10, 11] ซึ่งผลจากกรณีดังกล่าวสามารถแสดงได้ดังภาพที่ 2.14



ภาพที่ 2.14 แสดงผลของการเกิดสถานะลูกผสมระหว่างสถานะพี และดี (p-d hybridization) ในสารประกอบกลุ่ม I-III-VI₂

คำอธิบายเกี่ยวกับความผิดปกติของลักษณะโครงสร้างแถบพลังงาน โดยอาศัยการเกิดสถานะลูกผสมระหว่างสถานะพีและสถานะดีในสารประกอบกลุ่ม I-III-VI₂ นี้ นับว่าสามารถอธิบายปรากฏการณ์ดังกล่าวได้เป็นอย่างดี นอกจากนี้ยังสามารถอธิบายปรากฏการณ์ผิดปกติอื่น ๆ ได้ เช่นการอธิบายการเปลี่ยนแปลงขนาดช่องว่างแถบพลังงานกับอุณหภูมิของสารกึ่งตัวนำในกลุ่มนี้ [12] เป็นต้น แสดงให้เห็นว่าผลจากการเกิดสถานะลูกผสมระหว่างสถานะพีและสถานะดี มีบทบาทอย่างมากในการอธิบายลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานของสารในกลุ่มนี้



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย