

บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 ทฤษฎีเกี่ยวกับการระเหยสารในระบบสุญญากาศ

ความเข้าใจเกี่ยวกับปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในการเตรียมแผ่นฟิล์มนั้น มีส่วนประกอบสำคัญใหญ่ ๆ ที่จะนำมากล่าวถึง คือ :

2.1.1 อัตราการระเหย (Evaporation Rate)

ในการเตรียมแผ่นฟิล์มนั้น อัตราการเกาะติดของโมเลกุลเป็นสิ่งที่มีความสำคัญต่อคุณสมบัติเฉพาะของฟิล์ม สมการที่ใช้อธิบายถึงอัตราการเกาะติด คือ สมการของเฮิร์ตซ์-ครูดเสน (Hertz-Knudsen equation)⁽¹²⁾ ซึ่งใช้หลักการทฤษฎีจลน์ของก๊าซ (Kinetic gas theory) มาอธิบาย โดยที่อัตราของจำนวนโมเลกุลที่เกาะติดพื้นผิว ของแผ่นรองรับ (Substrate) จะเป็นไปตามสมการที่ (2.1) คือ

$$dN_s / A_s dt = (2 / \pi m k T)^{-1/2} (P^* - P) \quad (2.1)$$

เมื่อ dN_s เป็นจำนวนโมเลกุลที่ระเหยออกจากพื้นที่ผิว A_s ในช่วงเวลา dt

m เป็นมวลของโมเลกุล

k เป็นค่าคงที่ของโบลต์ซมันน์ (Boltzmann constant)

T เป็นอุณหภูมิองศาเคลวิน

P เป็นความดัน

P^* เป็นความดันสมดุล (Equilibrium pressure)

สมการที่ (2.1) นี้เป็นอัตราการเกาะติดในกรณีอุดมคติ แต่ในทางปฏิบัติการเกาะติดไม่ได้เกิดขึ้นเนื่องมาจากโมเลกุลของสารทุกตัว จะมีเพียงส่วนหนึ่งเท่านั้น ถ้าให้สัมประสิทธิ์ของจำนวนโมเลกุลของสารที่เกาะติดจริง ต่อจำนวนโมเลกุลทั้งหมด ของสารที่ระเหยเป็น α_s จะได้ตามสมการที่ (2.2) ดังนี้

$$dN/A dt = d(2\pi mkT)^{-1/2} (P^*) \quad (2.2)$$

2.1.2 การระเหยอิสระและการแพร่ (Free Evaporation and Effusion)

จากสมการที่ (2.2) ได้ประยุกต์ใช้ในการหาอัตราการกระทบของการระเหยสาร จากจุดใด ๆ พบว่า ถ้า r เป็นค่าอัตราการระเหยของมวล จะได้ความสัมพันธ์ตามสมการที่ (2.3)

$$r = m(dN/A dt) = (m/2\pi kT)^{1/2} P^* \quad (2.3)$$

สมการที่ (2.3) สามารถเขียนใหม่เป็น

$$r = 5.834 \times 10^{-2} (M/T)^{1/2} P^* \quad (2.4)$$

ถ้าให้ m_t เป็นมวลทั้งหมดในการระเหยสาร จะพบว่า

$$m_t = \iint r dA dt \quad (2.5)$$

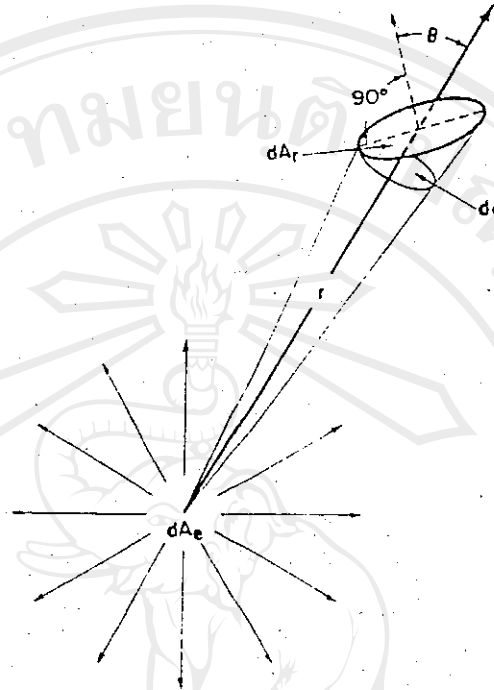
2.1.3 ทิศทางการระเหยของโมเลกุลจากแหล่งกำเนิดที่เป็นจุด⁽¹⁵⁾ (Directionality of Evaporating Molecules from Point Source)

การระเหยของสารที่ออกจากแหล่งกำเนิดที่เป็นจุดนั้น โมเลกุลที่ระเหยจะเคลื่อนที่ออกไปในทุก ๆ ทิศทาง ดังรูปที่ 2.1

พบว่า อัตราการระเหยของมวลจะสม่ำเสมอทุกทิศทาง และมวลอยู่ในลำแคบของมุมตัน $d\omega$ จะเป็นไปตามสมการที่ (2.6)

$$d^3m = r dA dt (d\omega/4\pi) \quad (2.6)$$

ซึ่ง $\iint r dA dt$ เป็นมวล m_t ที่ใช้ในการระเหยสารทั้งหมด



รูปที่ 2.1 แสดงการระเหยจากแหล่งกำเนิดที่เป็นจุด

จะได้

$$dm = m_e (d\omega / 4\pi) \quad (2.7)$$

สำหรับพื้นผิวเล็ก ๆ dA_r ภายใต้มุมตัน $d\omega$ จะขึ้นอยู่กับระยะทางของแหล่งกำเนิด และทิศทางของลำการระเหยจะมีทิศทางเดียวกัน สำหรับ $dA_r = r^2 d\omega / \cos \theta$ ฉะนั้นจะได้เป็น

$$dm/dA_r = (m_e / 4\pi r^2) \cos \theta \quad (2.8)$$

พื้นที่ผิวทรงกลมรองรับมีการเกาะกันอย่างสม่ำเสมอ เมื่อมีแหล่งกำเนิดอยู่ที่จุดศูนย์กลาง นั่นคือ $\cos \theta = 1$ และ r เป็นค่าคงที่ (Constant)

2.1.4 ทิศทางการระเหยของโมเลกุลจากแหล่งกำเนิดที่เป็นพื้นที่เล็ก ๆ ^(1E)

(Directionality of evaporating molecules from small-area source)

การพิจารณาการระเหยของโมเลกุลจากแหล่งกำเนิด ที่เป็นพื้นที่เล็ก ๆ โดยสมมติการกระจายตัวของโมเลกุล เป็นแบบการแจกแจงความเร็วแมกซ์เวลล์ (Maxwellian speed distribution) การกระจายตัวจะขึ้นอยู่กับมุม และระยะห่างของแหล่งกำเนิดเป็นสำคัญ ซึ่งความสัมพันธ์ของจำนวนโมเลกุลที่เคลื่อนที่ออกจากแหล่งกำเนิดไปในทิศทางมุม ψ โดยโมเลกุลกระจายอยู่ในมุมตัน $d\omega$ จะเป็นดังนี้ คือ

$$d^3N(\psi) = (N/V)c\phi(c^2)dc dA_{\perp} dt \cos\psi (d\omega/4\pi) \quad (2.9)$$

เมื่อ N เป็นจำนวนโมเลกุล

V เป็นปริมาตรของแหล่งกำเนิด

c เป็นความเร็วของโมเลกุล

$dA_{\perp}$ เป็นพื้นที่เล็ก ๆ ของแหล่งกำเนิด

$\phi(c^2)$ เป็นฟังก์ชันการกระจายของความเร็ว ซึ่งขึ้นอยู่กับค่า c^2

ทำการอินทิเกรตรวมความเร็ว c ทั้งหมด จะได้ว่า

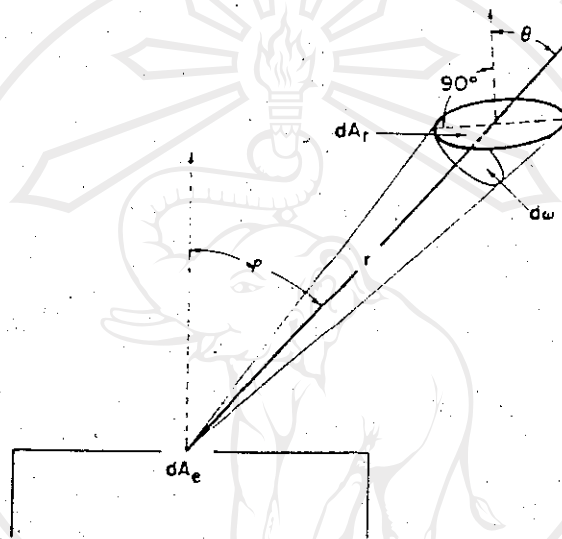
$$\int_0^{\infty} c \phi(c^2) dc = \bar{c}$$

$$\text{และ } d^2N(\psi) = (1/4)(N/V)\bar{c}dA_{\perp} dt \cos\psi (d\omega/4\pi) \quad (2.10)$$

มวลทั้งหมดของสารที่ใช้ในการระเหยเป็น m_e ซึ่ง $m_e = \int \int \int \rho dA dt$ จากสมการที่ (2.10) จะได้เป็น

$$dm(\psi) = m_e \cos\psi (d\omega/4\pi) \quad (2.11)$$

จากสมการที่ (2.11) พบว่า ทิศทางที่ตั้งฉากกับพื้นผิวที่ปลดปล่อยสาร ค่า $\cos\psi$ จะมีค่าสูงสุด ได้ค่า dm มากที่สุด แต่มวลของสารที่ระเหยเกาะติดบนแผ่นรองรับ (Substrate) ขึ้นอยู่กับตำแหน่งของพื้นผิวรองรับ (Receiving surface) ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แสดงการระเหยจากแหล่งกำเนิดที่เป็นพื้นที่เล็ก ๆ

ความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่เล็ก ๆ dA กับมุมตัน $d\omega$ ขึ้นอยู่กับระยะทางของแหล่งกำเนิด และมุมตกกระทบ θ จะเป็นไปตามสมการที่ (2.12)

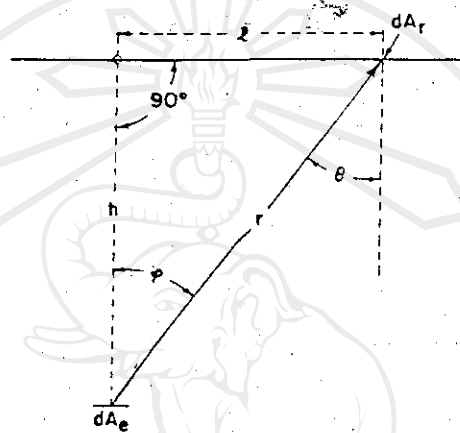
$$dA = r^2 d\omega / \cos\theta \quad (2.12)$$

เพราะฉะนั้น มวลที่เกาะติดต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ จะเป็นไปตามสมการที่ (2.13)

$$dm/dA = (m_e / 4\pi r^2) \cos\psi \cos\theta \quad (2.13)$$

สมการที่ (2.13) สามารถใช้ทดลองกับการระเหยสารที่เป็นของเหลวหรือของแข็งได้ ซึ่งถือว่าโมเลกุลที่ระเหยจะมีการเคลื่อนที่อย่างอิสระ เรียกว่า การระเหยอย่างอิสระ (Free evaporation)

2.1.5 การกระจายความหนาของฟิล์ม (Film thickness distribution)⁽¹⁵⁾



รูปที่ 2.3 แสดงการกระจายความหนาของฟิล์มในระยะ 1 ต่าง ๆ

จากรูปที่ 2.3 กำหนดให้ h เป็นระยะความสูงจากแหล่งกำเนิดถึงแผ่นรองรับ (Substrate) และให้ l เป็นระยะห่างจากจุดกึ่งกลางของแหล่งกำเนิดถึงพื้นที่เล็ก ๆ dA ที่มวลระเหยขึ้นไปเกาะติด

ถ้าหากให้ความหนาแน่นของสารที่เกาะเป็นแผ่นฟิล์ม มีค่าเป็น P จะได้ว่า

$$t = (1/P)(dm/dA) \quad (2.14)$$

เมื่อ t เป็นความหนาของแผ่นฟิล์ม

ในเงื่อนไขของแหล่งกำเนิดที่เป็นจุด (Point source) สามารถแทนค่า dm/dA จากสมการที่ (2.8) ลงในสมการที่ (2.14) เมื่อ $\cos \theta = h/r$ และ $r^2 = l^2 + h^2$ จะได้เป็น

$$t = (m_e/4\pi P)[h/(l^2+h^2)^{3/2}] \quad (2.15)$$

ส่วนในเงื่อนไขของแหล่งกำเนิดที่เป็นพื้นที่เล็ก ๆ (Small-area source) แทนค่า dm/dA จากสมการที่ (2.13) ลงในสมการที่ (2.14) เมื่อ $\cos\theta = \cos\phi$ และ $r^2 = l^2 + h^2$ จะได้

$$t = (m_e/4\pi) [h^2/(l^2 + h^2)^2] \quad (2.16)$$

ทั้งสมการที่ (2.15) และ (2.16) สามารถใช้อธิบายการกระจายความหนาของแผ่นฟิล์มในระยะ 1 ต่าง ๆ โดยที่แหล่งกำเนิดเป็นแบบจุด (point source) และแบบพื้นที่เล็ก ๆ (Small-area source) ตามลำดับ

2.1.6 การอินทิเกรตพื้นที่ dA เพื่อหามวลที่เกาะติดบนแผ่นรองรับ

สมการที่ (2.15) และ (2.16) เป็นการอธิบายการกระจายความหนา โดยที่แหล่งกำเนิดการระเหยสารเป็นแบบจุดและแบบพื้นที่เล็ก ๆ ตามลำดับ ถ้านำค่า t แทนกลับลงในสมการที่ (2.14) เพื่อหาค่า dm/dA จะได้

$$dm/dA = (m_e/4\pi) [h/(l^2 + h^2)^{3/2}] \quad (2.17)$$

และ

$$dm/dA = (m_e/\pi) [h^2/(l^2 + h^2)^2] \quad (2.18)$$

พิจารณาพื้นที่ dA บนแผ่นรองรับ ซึ่งเป็นวงกลมดังรูปที่ 2.4 ทำการอินทิเกรตพื้นที่ได้ดังนี้

$$\text{arc } AC' = 2(l\,d)$$

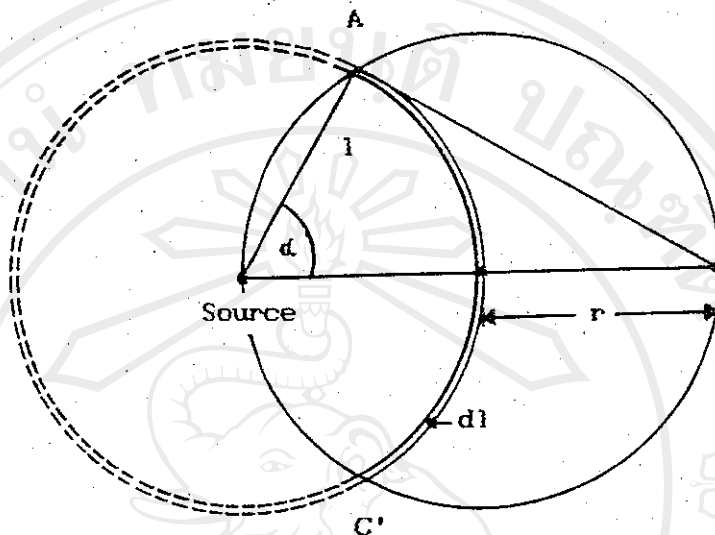
$$dA = 2(l\,d)\,dl$$

ดังนั้น

$$dA = 2(1 \cos^{-1}(l/2r))\,dl$$

แทนค่า dA ลงในสมการที่ (2.17) และ (2.18) จะได้

$$m = \int (m_e/2\pi) [h/(l^2 + h^2)^{3/2}] 1 \cos^{-1}(l/2r)\,dl \quad (2.19)$$



รูปที่ 2.4 แสดงการอินทิเกรตพื้นที่ dA บนแผ่นรองรับ

และ
$$m = 2 \int (m_s/\pi) [h^2/(l^2+h^2)^2] l \cos^{-1}(l/2r) dl \quad (2.20)$$

สมการที่ (2.19) และ (2.20) เป็นสมการที่ใช้ในการหามวลที่เกาะติดบนแผ่นรองรับพื้นที่ dA โดยที่แหล่งกำเนิดการระเหยสารเป็นแบบจุด และพื้นที่เล็ก ๆ ตามลำดับ

2.1.7 การวัดความหนาของแผ่นฟิล์มบาง โดยใช้คริสตอล (X-ray)

การอธิบายแหล่งกำเนิดการระเหยสาร ได้มีการตั้งสมมติฐานแหล่งกำเนิดเป็นแบบจุด และแบบพื้นที่เล็ก ๆ ซึ่งเป็นไปตามสมการ

$$dm/dA = (m_s/4\pi) [h/(l^2+h^2)^{3/2}]$$

$$dm/dA = (m_s/\pi) [h^2/(l^2+h^2)^2] \quad \text{ตามลำดับ}$$

ค่าความไวของคริสตอล (Sensitivity) หรือ $\Delta f / \Delta m_{x-t=1}$ จากการทดลอง จะได้ค่า $\Delta f / \Delta m_{x-t=1} = K$ (ค่าคงที่)

หากตำแหน่งของคริสตอล ตั้งห่างจากจุดระเหยเป็นระยะ l_1 และสูงจากจุดระเหยระยะ h_1 โดยพื้นที่ที่เปิดรับให้มวลระเหยขึ้นมาเกาะ dA_1 จะได้ว่า

$$m_1 = 4\pi(\Delta f/KdA_1)[(l_1^2 + h_1^2)^{3/2}/h_1] \quad \text{ในกรณีแหล่งกำเนิดเป็นแบบจุด}$$

$$\text{และ } m_1 = \pi(\Delta f/KdA_1)[(l_1^2 + h_1^2)^2/h_1^2] \quad \text{ในกรณีแหล่งกำเนิดเป็นแบบพื้นที่เล็ก ๆ}$$

แทนค่า m_1 ลงในสมการที่ (2.15) และ (2.16) จะได้

$$t = (\Delta f/PKdA_1)[(l_1^2 + h_1^2)^{3/2}/(l^2 + h)^{3/2}](h/h_1) \quad (2.21)$$

และ

$$t = (\Delta f/PKdA_1)[(l_1^2 + h_1^2)^2/(l^2 + h)^2](h^2/h_1^2) \quad (2.22)$$

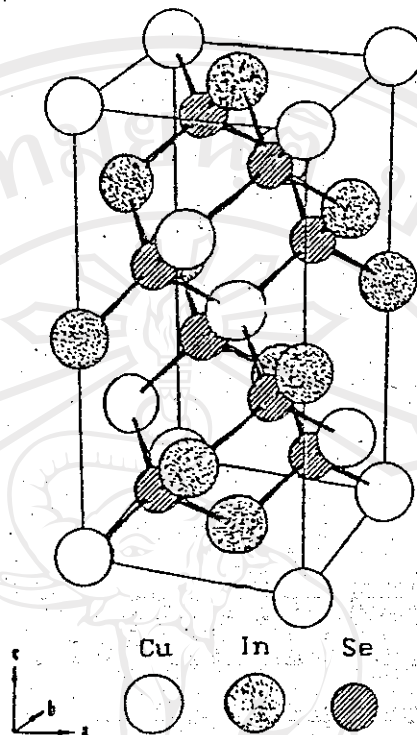
สมการที่ (2.21) เป็นการหาความหนาของแผ่นฟิล์มบาง เมื่อแหล่งกำเนิดในการระเหยสารเป็นแบบจุด และสมการที่ (2.22) เป็นการหาความหนาของแผ่นฟิล์มบาง ในกรณีแหล่งกำเนิดในการระเหยสารเป็นพื้นที่เล็ก ๆ ทั้งสองสมการเป็นการวัดค่าโดยใช้คริสตอลเป็นมอนิเตอร์ (Monitor)

2.2 โครงสร้างผลึกแบบทาลโคไฟไรต์⁽¹⁶⁾

สารประกอบกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบนี้ จะมีลักษณะเป็นแบบบอดีเซ็นเตอร์เทตระโกนอล (Body-Centered Tetragonal) ซึ่งมีค่าคงที่ของโครงสร้างผลึก $a = b = c$ และ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ดังแสดงในรูปที่ 2.5

โครงสร้างจะมี 16 อะตอมต่อหนึ่งหน่วยเซลล์ สารที่มีโครงสร้างแบบนี้คือ สารประกอบกึ่งตัวนำในกลุ่ม I-III-VI₂ ซึ่งมีตำแหน่งอะตอมดังนี้ คือ

ธาตุกลุ่มที่ I เช่น Cu, Ag มี 4 อะตอมอยู่ที่ : 000, 0(1/2)(1/4), (1/2)(1/2)(1/2), (1/2) 1(3/4)



รูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างผลึกแบทาลโคไฟไรท์

ธาตุกลุ่มที่ III เช่น In, Ga มี 4 อะตอม อยู่ที่ : $00(1/2)$, $0(1/2)(3/4)$, $(1/2)(1/2)1$, $(1/2)1(1/4)$

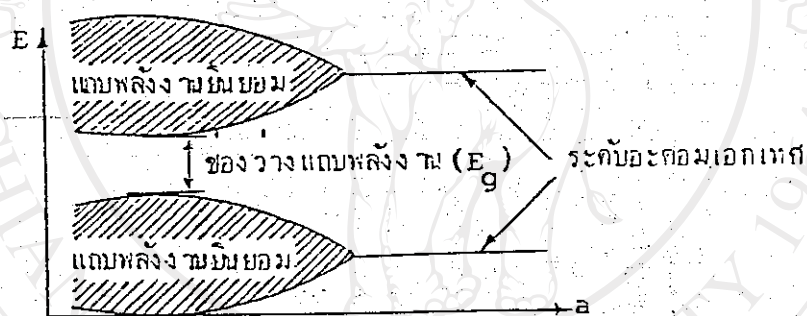
ธาตุกลุ่มที่ VI เช่น Se, Te มี 8 อะตอม อยู่ที่ : $X(1/2)(1/8)$, $\bar{X}(3/4)(1/8)$, $(3/4)X(7/8)$, $(1/4)\bar{X}(7/8)$, $(1/2)+X(3/4)(5/8)$, $(1/2)+\bar{X}(1/4)(5/8)$, $(1/4)(1/2)+\bar{X}(3/8)$ และ $(3/4)(1/2)+\bar{X}(3/8)$

โดยที่ $X = (1/4) + u$ และ $\bar{X} = (3/4) + u$, u เป็นค่าการเลือนแบบเทตระโกนอล (Tetragonal distortion) ซึ่งเกิดจากอะตอมของธาตุชนิดต่าง ๆ มีขนาดและอำนาจในการดึงดูดที่แตกต่างกัน มีผลให้โครงสร้างผลึกแตกต่างจากโครงสร้างแบบสมบรูณ์เล็กน้อย นอกจากนี้ยังพบว่า หนึ่งหน่วยเซลล์ของผลึกที่มีโครงสร้างแบบนี้ จะเป็นสองเท่าของผลึกที่มีโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์

2.3 ทฤษฎีแถบพลังงานของของแข็ง⁽¹⁷⁾

2.3.1 การก่อรูปของแถบพลังงาน

แถบพลังงานในของแข็ง มีพื้นฐานมาจาก ระดับพลังงานของเวเลนซ์อิเล็กตรอนอะตอมเดี่ยวอิสระที่ถูกนำมาอยู่ใกล้กัน ดังแสดงด้วยแผนภาพรูปที่ 2.6 ซึ่งจะมีระดับพลังงานบางส่วนที่เป็นไปได้ สำหรับอิเล็กตรอนเหล่านี้ และจะมีบางบริเวณที่เป็นบริเวณต้องห้าม ซึ่งอิเล็กตรอนอยู่ไม่ได้



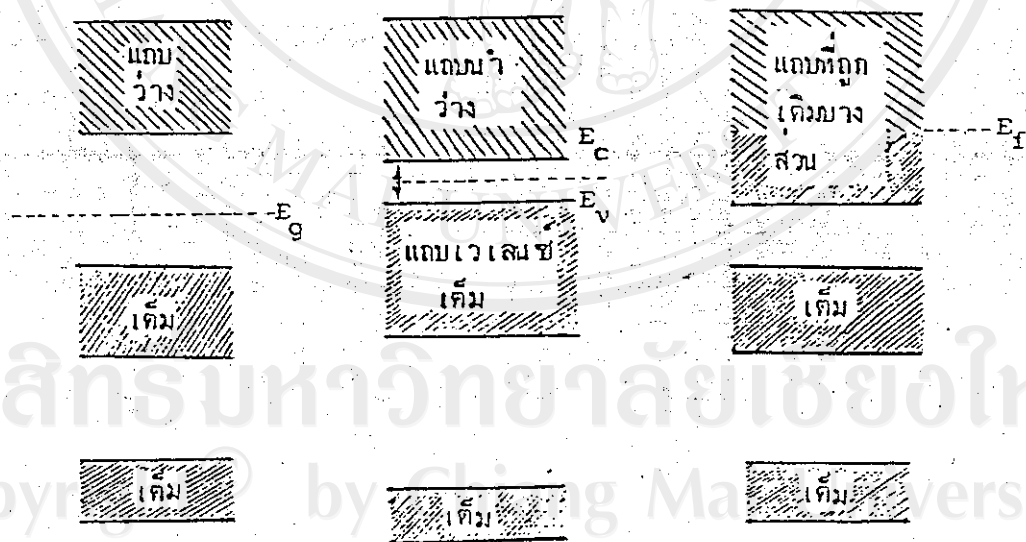
รูปที่ 2.6 แสดงแผนภาพระดับแถบพลังงานในผลึกที่เป็นฟังก์ชันของระยะห่างระหว่างอะตอม

ตามปกติ ในอะตอมเดี่ยวอิสระของธาตุทุกชนิด จะมีวงของอิเล็กตรอนล้อมรอบนิวเคลียสจากวงในสุด ถัดออกมาเป็นลำดับ จนมีจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับโปรตอน แต่ความเป็นจริงในเชิงจินตนาการแล้ว ยังมีระดับพลังงานในวงถัด ๆ ออกมาอีกมากที่พร้อมจะรับอิเล็กตรอนจากวงในหรือจากที่อื่นภายนอกมาอยู่ได้ตามความจำเป็น ตัวอย่างเช่น โซเดียม คือ Na^{11} มีวงที่บรรจุอิเล็กตรอนอยู่เป็น $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ แต่ยังมีวง $3p, 4s, \dots$ ที่ว่างอยู่ขณะเมื่ออยู่ในสถานะพื้น (Ground state)

ในผลึกสถานะการที่เกิดขึ้นคล้าย ๆ กันคือ แถบพลังงานจะถูกบรรจุให้เต็มจากระดับต่ำสุดมาเรื่อย ๆ จนกว่าเวเลนซ์อิเล็กตรอนจะหมด ซึ่งในแถบสุดท้ายอาจจะเต็มพอดีหรือยังไม่เต็ม แต่ชั้นที่อยู่ถัด ๆ ขึ้นไปก็ว่างเปล่า พร้อมทั้งจะเป็นที่อยู่ของอิเล็กตรอน ตามความ-

เหมาะสมยังคงมีอยู่ แต่แถบพลังงานที่มีผลอย่างมากต่อสมบัติทางไฟฟ้าของสารได้แก่ สองแถบ นอกสุดคือแถบสุดท้ายที่เต็มหรือเกือบเต็ม และแถบที่ว่าง ที่อยู่ถัดไปเพราะเป็นบริเวณที่มีการโยกย้าย หรือเปลี่ยนแปลงของเวเลนซ์อิเล็กตรอนที่จะก่อให้เกิดผลทางไฟฟ้า เรียกแถบทั้งสองนี้ว่า แถบเวเลนซ์ (Valence band) และแถบนำ (Conduction band) ตามลำดับ ซึ่งถ้าให้ระดับพลังงานสูงสุดของแถบเวเลนซ์เป็น E_v ระดับพลังงานต่ำสุดของแถบนำเป็น E_c และ E_g เป็นช่องว่างของแถบพลังงาน (Energy gap) จะได้ความสัมพันธ์ $E_g = E_c - E_v$ ส่วนระดับพลังงานที่ใช้เป็นตัวบ่งชี้การแยกระดับพลังงานที่เต็มและที่ว่างอยู่ถัดไป เรียก ระดับเฟอร์มี (Fermi level)

ของแข็งสามารถแบ่งออกเป็น 3 ประเภท ตามแนวคิดของแถบพลังงานคือ โลหะ สารกึ่งตัวนำ และฉนวน ดังแสดงในรูปที่ 2.7



(ก) ฉนวน

(ข) สารกึ่งตัวนำ

(ค) โลหะ

รูปที่ 2.7 แสดงแผนภาพให้เห็นพื้นฐานที่แตกต่างกันของแถบพลังงาน

ในกรณีของโลหะ แถบวาเลนซ์ (ปกติจะเต็ม) อาจจะเชื่อมกับแถบนำ (ปกติจะว่าง) ทำให้แต่ละแถบมีอิเล็กตรอนอยู่บ้าง แต่ถ้าแถบทั้งสองไม่เชื่อมกัน แถบนำจะมีอิเล็กตรอนอยู่ครึ่งแถบ เพราะอะตอมของโลหะมักมีจำนวนอิเล็กตรอนวงนอกสุดเป็นเลขคี่ เช่น Na

ในสารกึ่งตัวนำ และฉนวนที่อยู่ในสถานะพื้น (Ground state) แถบวาเลนซ์จะเต็มพอดี และแถบนำจะว่าง แต่ปรากฏการณ์นี้เปลี่ยนแปลงได้ ถ้ามีสิ่งต่อไปนี้

1. มีการกระตุ้นด้วยพลังงานความร้อน (Thermal energy) ให้อิเล็กตรอนข้ามจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบนำ
2. มีความบกพร่องในผลึก ซึ่งอาจเกิดจากสภาวะต่าง ๆ เช่น การเจือสารที่มีผลทำให้อิเล็กตรอนเพิ่มในแถบนำ หรือทำให้ดึงอิเล็กตรอนออกจากแถบวาเลนซ์ เกิดโฮล (Hole) ที่นำไฟฟ้าขึ้น

2.3.2 แถบพลังงาน

โครงสร้างแถบพลังงานของผลึก มีความสัมพันธ์กับพลังงานและโมเมนตัมอย่างใกล้ชิด ตามปกติแล้วการอธิบายจะเริ่มต้นโดยใช้สมการชโรดิงเงอร์ที่ประยุกต์ใช้กับปัญหาอิเล็กตรอน 1 ตัว ร่วมกับทฤษฎีของบล็อก (Block Theorem) ซึ่งมีความสำคัญมากเป็นพื้นฐานที่ใช้หาโครงสร้างของแถบพลังงาน

ทฤษฎีบทของบล็อก กล่าวว่าถ้าฟังก์ชันคลื่น $\psi(r)$ มีรูปแบบเหมือน ๆ กับคลื่นระนาบ (plane wave) ที่มีเวกเตอร์คลื่น K เพียงแต่ถูกโมดูลेटด้วยฟังก์ชัน $U_K(r)$ ที่ขึ้นอยู่กับ K และมีความเป็นปริภูมิ (periodic) อย่างเดียวกันกับศักย์ของผลึก (a potential energy ($V(r)$) is periodic : $V(r+1) = V(r)$) นั่นคือ

$$\psi(r) = \psi_K(r) = U_K(r) \exp(ik \cdot r) = \psi_K(r+1) \quad (2.23)$$

โดยที่

$$U_K(r+1) = U_K(r)$$

ทฤษฎีบทของบล็อก พิสูจน์ได้โดยใช้วิธีทางคณิตศาสตร์แก้สมการเฉลี่ยของสมการอันดับที่สอง (Second-order differential equation) หรือในทางฟิสิกส์ อาจใช้หลักการสมมาตรในเชิงกลศาสตร์ควอนตัมเข้าช่วย โดยอาศัยสมบัติของสมมาตรที่เกิดจากการเลื่อนตำแหน่งมาใช้กับโอเพอเรเตอร์แฮมิลโทเนียน

๗. ตำแหน่งแลตทิซที่ว่าง (Empty lattice) [$V(r) = 0$] สมการของชโรดิงเงอร์เขียนได้เป็น

$$-(\hbar^2/2m) \nabla^2 \psi_{\mathbf{nk}} = E_{\mathbf{n}}(K) \psi_{\mathbf{nk}} \quad (2.24)$$

และสมการเฉลี่ยก็จะมีลักษณะเป็นคลื่นระนาบที่มีเวกเตอร์บ่งบอกทิศทางการเคลื่อนที่ ที่สอดคล้องกับ K และสภาพของผลึกซึ่งรู้ได้จากเวกเตอร์แลตทิซส่วนกลับ $\mathbf{g}$ โดยที่ K จะวางตัวอยู่ในโซนบริววง (Brillouin Zones) ที่หนึ่ง คลื่นนี้อาจอธิบายด้วยฟังก์ชันบล็อก ซึ่งเขียนได้เป็น

$$\psi_{\mathbf{nk}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) U_{\mathbf{nk}}(\mathbf{r}) \quad (2.25)$$

โดยที่

$$U_{\mathbf{nk}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r})$$

จะสังเกตเห็นว่า $\mathbf{g}$ มีความสำคัญต่อระดับพลังงานที่บ่งบอกด้วย n โดยที่ระดับพลังงาน $E_{\mathbf{n}}$ หาได้จาก

$$E_{\mathbf{n}}(K) = (\hbar^2/2m)(K+\mathbf{g})^2 \quad (2.26)$$

จากสมการที่ (2.26) สามารถนำมาใช้หาค่าพลังงานของแถบนำ และพลังงานของแถบวาเลนซ์ได้ คือ^(๒๖)

$$E_{\mathbf{v}}(K) = E_{\mathbf{v}} + (\hbar^2 K^2/2m_{\mathbf{v}}^*) \quad (2.27)$$

และ
$$E_v(K) = -\hbar^2 K^2 / 2m_p^* \quad (2.28)$$

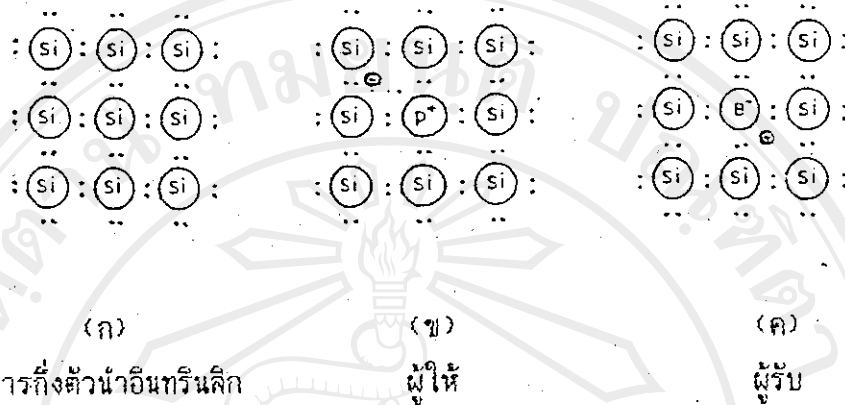
เมื่อค่า m_n^*, m_p^* เป็นค่ามวลประสิทธิผล (Effective masses) ของอิเล็กตรอน และโฮล (Hole) ตามลำดับ ค่า E_g คือค่าช่องว่างของแถบพลังงาน

2.4 สมบัติทางไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ

2.4.1 ผู้ให้, ผู้รับ และแตรัพไอโซอิเล็กตรอน (Donor, Acceptor and Isoelectronic trap)

สารกึ่งตัวนำทั่ว ๆ ไป จะมีพันธะโควาเลนต์ที่เกิดจากวาเลนซ์อิเล็กตรอนของอะตอมสาร แต่ถ้าเติมสารเจือลงไป เช่น สารเจือของธาตุในกลุ่ม III หรือกลุ่ม V เติมลงไป ใน Si ในรูปที่ 2.8 ก.) แสดงสารกึ่งตัวนำอินทรินสิก (Intrinsic) Si ที่ไม่มีสารเจือ ในรูปที่ 2.8 ข.) เป็นการเติมสารเจือฟอสฟอรัส (P) ลงใน Si เนื่องจากวาเลนซ์อิเล็กตรอนของฟอสฟอรัสมีอยู่ 5 ตัว ในขณะที่พันธะยึดเหนี่ยวอะตอม ๗ จุดนี้ต้องการอิเล็กตรอนเพียง 4 ตัว จึงทำให้มีอิเล็กตรอนเกินมาหนึ่งตัว ซึ่งค่อนข้างเป็นอิสระที่จะเคลื่อนที่ไปมาในผลึกได้ เรียกสารกึ่งตัวนำนี้เป็นชนิดเอ็น (n-type) ซึ่งจะเป็น "ผู้ให้" (Donor) ส่วนในรูปที่ 2.8 ค.) เป็นการเติมสารเจือโบรอน (B) ซึ่งมีวาเลนซ์อิเล็กตรอนเพียง 3 ตัว ลงใน Si จึงทำให้เกิดการขาดแคลนอิเล็กตรอนขึ้น ประจุพาหะส่วนใหญ่จึงได้แก่อิโวล (Hole) เรียกสารกึ่งตัวนำนี้เป็นชนิดพี (p-type) ซึ่งจะเป็น "ผู้รับ" (Acceptor)

แต่ถ้ากรณีสารเจือที่ใส่เข้าไป ไม่มีการให้หรือรับอิเล็กตรอนจากผลึกสารกึ่งตัวนำที่เป็นเจ้าบ้าน ตัวอย่างเช่น ผลึก Gap ถ้าเติมลงไป ในสารกลุ่ม V เช่น ในโคโรเจน เนื่องจาก N มีวาเลนซ์เท่ากับกับ P จึงไม่มีการให้และการรับอิเล็กตรอนเกิดขึ้น จึงเรียกสารลักษณะนี้ว่า แตรัพไอโซอิเล็กตรอน (Isoelectronic trap)



รูปที่ 2.8 แสดงสารกึ่งตัวนำอินทรีนสิก, ผู้ให้และผู้รับ

2.4.2 สภาพนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ

สภาพนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ สามารถเขียนได้โดยใช้การนำไฟฟ้าในโลหะทั่ว ๆ ไป มาอธิบาย ซึ่งจะเป็นไปตามสมการที่ (2.29)

$$\sigma = ne\mu \quad (2.29)$$

โดยที่ σ เป็นสภาพนำไฟฟ้า n เป็นความหนาแน่นของอิเล็กตรอน และ μ เป็นสภาพความคล่องตัว (mobility) ของประจุพาหะ

ในการพิจารณาสารกึ่งตัวนำอินทรีนสิก จะได้ $n = p$ ดังนั้นสภาพการนำไฟฟ้า จึงเขียนได้ใหม่เป็น

$$\sigma_i = ne(\mu_e + \mu_h) = 2e(KT/2\pi h)^{3/2} (m_e m_h)^{3/4} \{\exp(-E_g/2kT)\} (\mu_e + \mu_h) \quad (2.30)$$

โดยที่ μ_e และ μ_h เป็นสภาพคล่องตัวของอิเล็กตรอนและโฮล ตามลำดับ โดยค่าสภาพความคล่องตัวนิยามได้ดังสมการที่ (2.31)

$$\mu = e\tau/m^* \quad (2.31)$$

เมื่อ m^* เป็นมวลประสิทธิผล และ τ เป็นเวลาชั่วอายุของพาหะ (lifetime)

แต่จากการวิเคราะห์โดยบาร์ดีน (Bardeen) และชอกลีย์ (Shockley) พบว่า ค่าสภาพความคล่องตัวจะแปรผกผันกับอุณหภูมิ $T^{3/2}$ คือ

$$\mu \propto T^{-3/2} \quad (2.32)$$

เมื่อแทนค่าสมการที่ (2.32) ลงในสมการที่ (2.30) จะได้ว่า

$$\sigma = f(T) \exp(-E_g/2kT) \quad (2.33)$$

โดยที่ $f(T)$ เป็นฟังก์ชันที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ จากความสัมพันธ์ของสมการที่ (2.33) ทำให้สามารถหาค่า E_g ของสารกึ่งตัวนำได้จากความชันของกราฟ ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \sigma$ หรือ $\ln (1/R)$ กับ $1/T$ ที่หาได้จากการทดลอง