

บทที่ 2

สารกึ่งตัวนำ

อุปกรณ์สารกึ่งตัวนำได้รับการศึกษาและนำไปใช้งานมาช้านานก่อนที่จะมีทฤษฎีสำหรับอธิบายคุณสมบัติต่างๆ ของสารประเภทนี้เสียอีก ในสมัยก่อนได้มีการนำเอาผลึกแร่ซึ่งปัจจุบันเราจัดประเภทให้เป็นสารกึ่งตัวนำ มาทำเป็นตัวแยกสัญญาณเสียงออกจากคลื่นวิทยุ นอกจากนี้ยังได้มีการสังเคราะห์แร่จำพวกเซเลเนียม (Se) และคิวปรัสออกไซด์ (Cu_2O) เพื่อนำมาใช้เป็นตัวเปลี่ยนแปลงไฟฟ้ากระแสสลับให้เป็นกระแสตรงที่เรียกว่า เรกติไฟเออร์ (rectifier) ในขณะทำงานพัฒนาเกี่ยวกับอุปกรณ์กึ่งตัวนำเหล่านี้ได้รับการศึกษาค้นคว้าอย่างกว้างขวาง แต่ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับคุณสมบัติต่างๆ ของสารกึ่งตัวนำเหล่านี้ยังมีอยู่น้อยมาก ผลจากการศึกษาค้นคว้ามาช้านานได้สรุปคุณสมบัติต่างๆ ที่ซึ่งจัดแยกประเภทให้เป็นสารกึ่งตัวนำ ดังนี้

- 1) มีสัมประสิทธิ์อุณหภูมิของความต้านทานเป็นลบ (negative temperature coefficient of resistance) กล่าวคือ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ความต้านทานจะลดลง
- 2) มีสภาพต้านทานไฟฟ้าอยู่ในช่วง $10^{-3} - 10^6$ Ωcm ที่อุณหภูมิห้อง
- 3) มีคุณสมบัติเกี่ยวกับการเปลี่ยนกระแสสลับเป็นกระแสตรง (rectifying effects)
- 4) สามารถตอบสนองต่อแสง กล่าวคือ เมื่อแสงตกกระทบสารจะมีแรงเคลื่อนไฟฟ้า (photo-voltage) เกิดขึ้น และความต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงได้

ต่อมาปรากฏว่าคุณสมบัติบางอย่าง โดยเฉพาะอย่างยิ่งสัมประสิทธิ์อุณหภูมิของความต้านทานเป็นลบนั้น ก็พบในสารอื่นเช่นกัน จนกระทั่งได้มีการพัฒนาทฤษฎีกลศาสตร์ควอนตัมขึ้นมา จึงทำให้เข้าใจคุณสมบัติต่างๆ ของสารกึ่งตัวนำได้ดีขึ้น ในบทนี้จะได้กล่าวถึง ความรู้เกี่ยวกับฟิสิกส์ของสารกึ่งตัวนำ เพื่อเป็นความรู้เบื้องต้นในการเข้าใจคุณสมบัติต่างๆ ของสารกึ่งตัวนำ

2.1 ทฤษฎีแถบพลังงานของของแข็ง

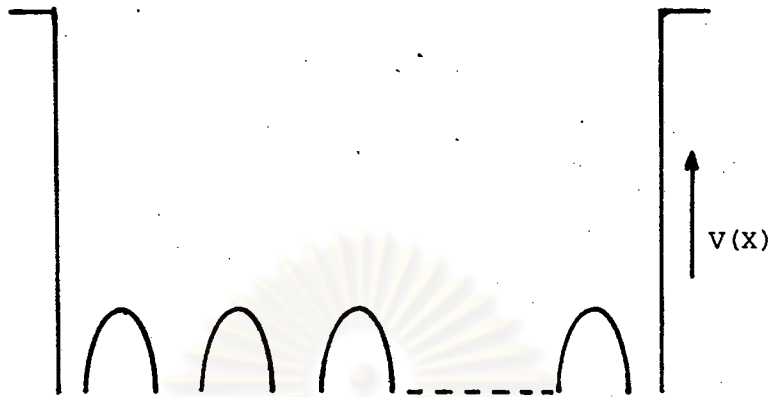
ครั้งแรกในการประยุกต์ทฤษฎีกลศาสตร์ควอนตัม สำหรับการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในของแข็งก็เพื่อที่จะอธิบายสภาพนำไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในโลหะ จากรูปแบบจำลองอะตอมของบอร์ (Bohr) ระดับพลังงานของอะตอมอิสระจะมีลักษณะเป็นชั้นๆ แยกกันเป็นระดับไป อิเล็กตรอนของอะตอมจะ

จัดตัวอยู่ในระดับชั้นพลังงานเหล่านี้ โดยที่อิเล็กตรอนตัวที่มีพลังงานสูงสุดจะอยู่ชั้นนอกสุด เรียกว่าอิเล็กตรอนวาเลนซ์ ซอมเมอร์เฟลด์ (A. Sommerfeld) ได้สร้างแบบจำลองของโลหะว่า ในโลหะอิเล็กตรอนวาเลนซ์จะไม่ถูกจำกัดที่อยู่กับแต่ละอะตอม แต่จะมีอิสระเคลื่อนที่ไปได้ทั่วทั้งก้อนโลหะ โดยสมมติว่าอิเล็กตรอนวาเลนซ์เหล่านี้เคลื่อนที่อยู่ในสนามศักย์ (potential field) ที่เกิดจากแกนกลางของอะตอมและอิเล็กตรอนวาเลนซ์ตัวอื่น และสมมติว่าสนามศักย์จะดึงดูดอิเล็กตรอนไว้อย่างแรงถ้าหากว่ามันพยายามเคลื่อนที่ออกจากผิว รูปแบบที่ง่ายที่สุดสำหรับแบบจำลองนี้ก็คือสมมติว่ามีกำแพงศักย์ที่กั้นอิเล็กตรอนวาเลนซ์ไม่ให้ทะลุผ่านไป ทำให้อิเล็กตรอนยังคงอยู่ภายในโลหะ ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 กำแพงศักย์ของของแข็งในแบบจำลองของซอมเมอร์เฟลด์

ผลที่ได้จากวิธีการทางควอนตัมเมื่อใช้แบบจำลองของซอมเมอร์เฟลด์ ไม่ทำให้เข้าใจเรื่องสภาพนำไฟฟ้าของโลหะดีขึ้นแต่อย่างใด แต่ก็ให้คำอธิบายเกี่ยวกับพฤติกรรมของอิเล็กตรอนที่เกี่ยวกับความร้อนจำเพาะ (specific heat) ของโลหะได้บ้าง [13] นอกจากนี้แบบจำลองของซอมเมอร์เฟลด์ก็ไม่ได้ให้คำอธิบายเรื่องความแตกต่างของคุณสมบัติต่างๆ ระหว่างโลหะ สารกึ่งตัวนำ และฉนวนอีกด้วย ข้อสมมติที่ว่าอิเล็กตรอนวาเลนซ์มีอิสระในการเคลื่อนที่โดยไม่มีอันตรกิริยา (interaction) กับอะตอมอื่นจึงเป็นข้อสมมติที่ค่อนข้างหยาบเกินไป ดังนั้นจึงมีการปรับปรุงแนวความคิดทางทฤษฎีกันใหม่ แต่ก็ยังคงคิดว่าอิเล็กตรอนเคลื่อนที่อิสระอยู่ในสนามศักย์ของโลหะเหมือนเดิม เพียงแต่คิดผลของอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนวาเลนซ์กับแกนกลางของอะตอมรวมเข้าไปด้วย สนามศักย์อันใหม่จึงควรมีรูปแบบดังรูปที่ 2.2



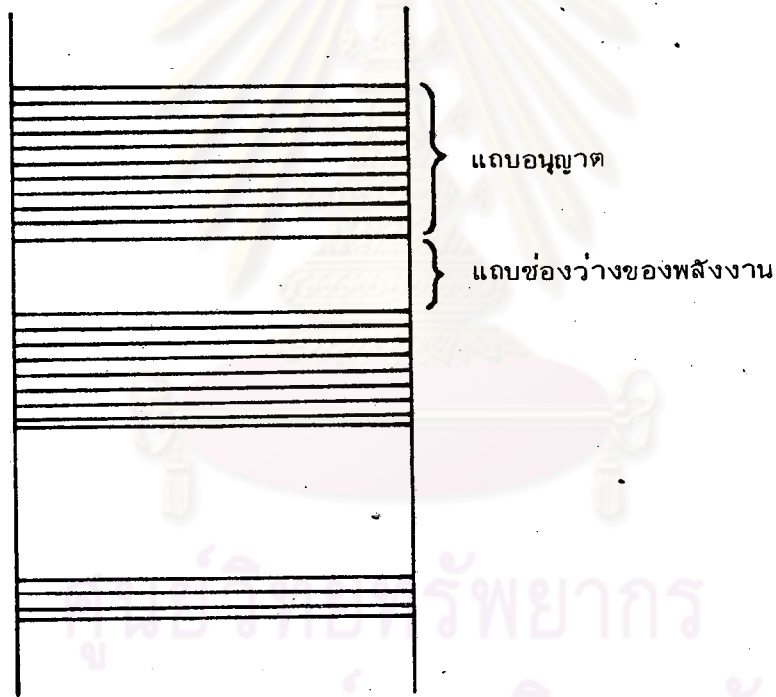
รูปที่ 2.2 สนามพลังงานศักย์ที่มีลักษณะเป็นคาบซึ่งมีผลมาจากแกนกลางของอะตอม

ลักษณะสำคัญของสนามศักย์แบบนี้คือ มีลักษณะความเป็นคาบเหมือนแลตทิส (lattice) ของผลึก โดยใช้วิธีการทางกลศาสตร์ควอนตัม บลอคซ์ [13] สามารถอธิบายการเคลื่อนที่และพฤติกรรมของอิเล็กตรอนในสนามพลังงานศักย์แบบนี้ได้อย่างดี และยังสามารถใช้กับอิเล็กตรอนอื่นๆ ของอะตอมอีกด้วยไม่เฉพาะกับอิเล็กตรอนวาเลนซ์เท่านั้น ในแบบจำลองนี้อิเล็กตรอนของอะตอมทั้งหมดในผลึกจะจัดตัวอยู่ในแถบของพลังงาน การแปลความหมายผลที่ได้จากทฤษฎีเพื่อให้มองเห็นภาพจนได้ง่ายขึ้นนั้น เราอาจมองว่าผลึกซึ่งประกอบด้วยอะตอมมากมาย สมมติว่าถ้าเราขยายผลึกออกเพื่อให้ระยะระหว่างอะตอมห่างกันมากๆ อะตอมแต่ละตัวจะเป็นอิสระต่อกัน ระดับพลังงานที่อนุญาตให้อิเล็กตรอนอยู่ได้ของระบบจะเป็นระดับพลังงานของแต่ละอะตอม และอะตอมแต่ละตัวมีพลังงานเหมือนกัน จึงทำให้ระดับพลังงานของระบบทรุดลง (degenerated) เพื่อให้เข้าใจตามลำดับขั้น เราพิจารณาเฉพาะระดับพลังงานชั้นในสุดของอะตอมก่อน และสมมติว่าผลึกมีอยู่ N อะตอม เดิมอะตอมอยู่ห่างกันและเป็นอิสระต่อกัน ดังนั้นระดับพลังงานของระบบจะเป็นแบบ N -fold degenerate เมื่อให้อะตอมเข้าใกล้กันมากขึ้นๆ อะตอมเหล่านี้จะมีอันตรกิริยาต่อกัน จะมีผลทำให้ระดับพลังงานของระบบที่เดิมนั้นทรุดแบบ N -fold degenerate แยกตัวออกเป็น N ระดับชั้น เกิดเป็นแถบของพลังงานขึ้น ทำนองเดียวกันสำหรับระดับพลังงานชั้นถัดมาของอะตอมแต่ละตัวก็แยกตัวออกเป็นแถบพลังงานอีกแถบอยู่ถัดมา โดยมีช่องว่างกันอยู่ระหว่างแถบพลังงานทั้งสองช่องว่างนี้เป็นบริเวณต้องห้ามที่อิเล็กตรอนไม่สามารถมีค่าพลังงานอยู่ในช่วงนี้ได้ และเรียกว่าช่อง

ว่างแถบพลังงาน ดังนั้นระดับพลังงานของระบบผลึกจึงมีลักษณะ เป็นแถบของพลังงานสลับกับแถบช่องว่างของพลังงาน เรียงสลับกันไป

ระดับชั้นพลังงานของอะตอมที่มีอิเล็กตรอนครบสองตัว เมื่อแยกเป็นแถบพลังงานจะเป็น แถบพลังงานที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็ม ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนวาเลนซ์เมื่อเกิดเป็นแถบ พลังงานเรียกว่า แถบวาเลนซ์ ในแถบวาเลนซ์ปกติจะมีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็มหรืออาจไม่เต็มก็ได้ แถบพลังงานที่คล้อยจองกับระดับพลังงานสถานะโลด (excited state) เรียกว่า แถบนำ จะอยู่เหนือ แถบวาเลนซ์ขึ้นมา ตามปกติระดับพลังงานชั้นในๆ ของอะตอมจะแยกออกไม่มากนัก เพราะว่าผล ของอันตรกิริยากับอะตอมอื่นมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับแรงดึงดูดของตัวนิวเคลียสเอง จึงทำให้แถบ พลังงานแคบชิดกับระดับพลังงานชั้นนอกๆ จะแยกออกมากกว่า แถบพลังงานจึงกว้างกว่า ดังรูปที่

2.3



รูปที่ 2.3 แสดงแถบพลังงานที่อนุญาตให้อิเล็กตรอนมีค่าได้ของแลททิสที่มีลักษณะ เป็นคาบ

อิเล็กตรอนในแถบพลังงานต่างๆ จะไม่มีส่วนในการนำกระแสไฟฟ้า ถึงแม้ว่าบอลอคซ์จะ กล่าวว่ามีอิเล็กตรอนเหล่านี้มีอิสระในการเคลื่อนที่ก็ตาม ในการนำกระแสอิเล็กตรอนจะได้รับพลัง งานจากสนามไฟฟ้า กล่าวคือ มันถูกทำให้มีความเร่ง ในแง่กลศาสตร์ควอนตัมอิเล็กตรอนถูกทำให้ มีพลังงานสูงขึ้นไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงกว่า ถ้าทุกระดับพลังงานในแถบพลังงานถูกบรรจุอยู่เต็ม หมด อิเล็กตรอนจะไม่สามารถยกระดับพลังงานได้ เว้นเสียแต่ว่ามันถูกกระตุ้นไปยังแถบพลังงาน ที่สูงกว่าที่ยังว่างอยู่ ซึ่งต้องใช้พลังงานสูงมาก (พลังงานจากสนามไฟฟ้าสูงไม่พอ) อิเล็กตรอน

จะนำกระแสได้ ถ้าหากว่ามีระดับพลังงานที่สูงกว่าอยู่ใกล้เคียงที่มันสามารถจะข้ามไปได้ง่าย ดังนั้น แถบพลังงานที่ถูกบรรจุอยู่เต็มจึงไม่มีส่วนในการนำกระแสไฟฟ้าแต่อย่างใด

แถบพลังงานของอิลেকตรอนมีความสำคัญต่อการเข้าใจคุณสมบัติของสสาร กล่าวคือ สามารถใช้แถบพลังงานเพื่อแบ่งชนิดของสสาร เช่น โลหะ สารกึ่งตัวนำ และฉนวน ตามทฤษฎีของแถบพลังงาน ฉนวนคือ ช่องว่างที่แถบวาเลนซ์มีอิลেকตรอนบรรจุอยู่เต็ม ส่วนแถบนำจะว่างเปล่า นอกจากนี้ช่องว่างแถบพลังงานยังมีขนาดใหญ่อีกด้วย ทำให้อิลেকตรอนไม่สามารถกระโดดจากแถบวาเลนซ์ไปสู่แถบนำ สำหรับโลหะนั้นอาจเป็นเพราะแถบวาเลนซ์และแถบนำเหลื่อมล้ำกัน ทำให้อิลেকตรอนในแถบพลังงานไม่เต็ม หรืออาจเกิดจากแถบสูงสุด หรือแถบนำมีอิลেকตรอนอยู่เพียงครึ่งหนึ่งเท่านั้น สำหรับสารกึ่งตัวนำนั้นปกติในแถบวาเลนซ์จะมีอิลেকตรอนบรรจุอยู่เต็มหรือเกือบเต็ม ส่วนในแถบนำจะไม่มีอิลেকตรอนบรรจุอยู่ หรืออาจมีอยู่น้อยมาก ช่องว่างแถบพลังงานแคบ ในกรณีของสารกึ่งตัวนำนั้น ความกว้างของช่องว่างแถบพลังงานมีความสำคัญมากต่อการเข้าใจคุณสมบัติของสารกึ่งตัวนำ

2.2 ชนิดของสารกึ่งตัวนำ

สารผลึกกึ่งตัวนำอาจประกอบด้วยธาตุเดี่ยว หรือธาตุหลายชนิดก็ได้ ซึ่งอาจแยกเป็นประเภทต่างๆ ได้ดังนี้

2.2.1 ผลึกกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุเดี่ยว (monoelements)

ธาตุกึ่งตัวนำพวกนี้ ได้แก่ ธาตุในกลุ่ม IV ของตารางธาตุ เช่น คาร์บอน (C), ซิลิกอน (Si), เยอรมาเนียม (Ge) และดีบุก (Sn) ธาตุสองตัวในกลุ่มนี้ที่ใช้ทำเป็นอุปกรณ์กึ่งตัวนำกันอย่างแพร่หลาย คือ Si และ Ge

2.2.2 ผลึกกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุเดี่ยวสองชนิด (binary compounds)

ผลึกกึ่งตัวนำชนิดนี้ อาจแยกออกได้เป็น 2 กลุ่ม คือ

2.2.2.1 กลุ่ม II-VI เป็นสารกึ่งตัวนำที่เกิดจากการรวมกันของธาตุกลุ่ม II ซึ่งมีอิลেকตรอนวาเลนซ์ 2 ตัว กับธาตุในกลุ่ม VI ซึ่งมีอิลেকตรอนวาเลนซ์ 6 ตัว ตัวอย่างเช่น Cd S, Cd Te, Zn Se และ Zn S

2.2.2.2 กลุ่ม III-V เป็นสารกึ่งตัวนำที่เกิดจากการรวมกันของธาตุกลุ่ม III กับธาตุในกลุ่ม V ตัวอย่างเช่น Ga As

2.2.3 ผลึกกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุเดี่ยวสามชนิด (ternary compounds)

สารประกอบในกลุ่มนี้ อาจได้มาจากการแทนที่ธาตุตัวที่สามลงในกลุ่ม II-VI หรือกลุ่ม III-V เป็นผลให้ได้ผลึก 2 กลุ่ม ดังต่อไปนี้

2.2.3.1 กลุ่ม I-III-VI₂ ได้จากการนำกลุ่ม II-VI มาขยายเป็น 2 เท่า แล้วแทนที่อะตอมทั้งสองของธาตุกลุ่ม II ด้วยธาตุในกลุ่ม I และ III ตัวอย่างของสารกึ่งตัวนำกลุ่มนี้ได้แก่ Ag In S₂, Cu In S₂, Cu In Te₂, ฯลฯ

2.2.3.2 กลุ่ม II-IV-V₂ ได้จากการนำกลุ่ม III-V มาขยายเป็น 2 เท่า แล้วแทนที่อะตอมทั้งสองของธาตุกลุ่ม III ด้วยธาตุในกลุ่ม II และ IV ตัวอย่างของสารกึ่งตัวนำกลุ่มนี้ได้แก่ Zn Ge As₂, Cd Sn As₂ ฯลฯ

2.2.4 ผลึกกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุเดี่ยวสี่หรือห้าชนิด (quarternary and pentenary - compounds)

สารประกอบกลุ่มนี้อาจได้จากกลุ่ม I-III-VI₂ หรือ II-IV-V₂ โดยการทำให้เป็นโลหะผสม (alloys) เช่น Cu In Te₂ อาจนำเอา Cu มาแทนด้วย Ag ซึ่งเป็นธาตุที่อยู่ในกลุ่มเดียวกันในตารางธาตุที่อัตราส่วนต่างๆ กันกลายเป็น Cu_(1-x) Ag_x In Te₂ ซึ่งจะกลายเป็นสารประกอบที่มีธาตุสี่ชนิด ในทำนองเดียวกันเราอาจจะแทนที่ธาตุ In ด้วย Ga ที่อัตราส่วนต่างๆ กันจนกลายเป็น Cu_(1-x) Ag_x In_(1-y) Ga_y Te₂ โดยอาศัยหลักการอันเดียวกันเราอาจแทนที่ธาตุ Te ด้วยธาตุ S หรือ Se ที่อัตราส่วนต่างๆ เป็น Cu_(1-x) Ag_x In_(1-y) Ga_y Te_{2(1-z)} Se_{2z} เป็นต้น

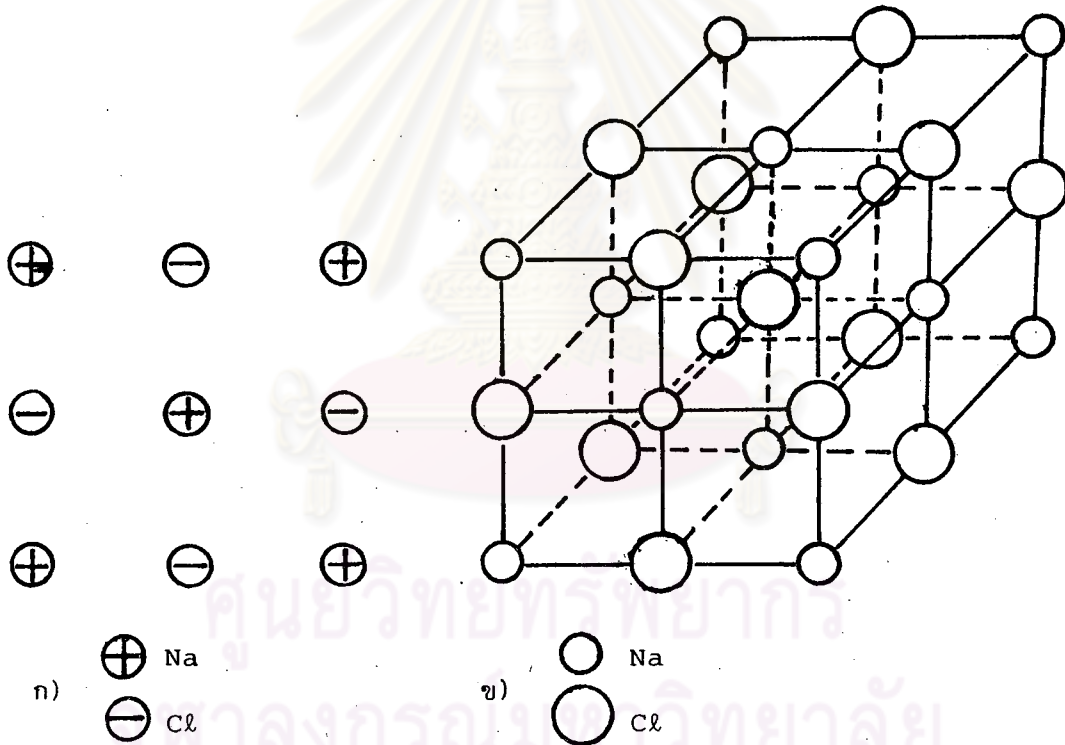
2.3 การยึดเหนี่ยวกันระหว่างอะตอมของสารกึ่งตัวนำ

เราได้ทราบคุณสมบัติที่เกี่ยวกับแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำมาแล้ว แต่ในบางครั้งเราอาจจะแปลกใจว่าอะตอมต่างๆ ของสารกึ่งตัวนำสามารถรวมกันหรือยึดติดกันเป็นโมเลกุลได้อย่างไร การยึดเหนี่ยวกันนี้เราเรียกว่าพันธะ (bond) บางครั้งพันธะก็ยังหมายถึงแขนการยึดเหนี่ยวของ

อะตอมตั้งแต่สองอะตอมขึ้นไป เราพอจะแยกลักษณะพันธะของสารกึ่งตัวนำได้เป็น 3 ลักษณะ ดังนี้ คือ

2.3.1 พันธะไอออนิก (ionic bond)

เมื่ออะตอมของธาตุได้รับ หรือให้อิเล็กตรอนแก่อะตอมอื่นๆ จะทำให้จำนวนโปรตอนและอิเล็กตรอนของอะตอมไม่เท่ากัน เกิดประจุไฟฟ้าที่ไม่เป็นกลาง ซึ่งเรียกว่าไอออน (ions) อะตอมตัวที่ให้อิเล็กตรอนแก่อะตอมอื่น ตัวมันเองจะมีประจุไฟฟ้าบวก หรือเป็นไอออนบวก ส่วนอะตอมตัวที่รับอิเล็กตรอนจะมีประจุไฟฟ้าลบ หรือไอออนลบ เมื่อไอออนทั้งสองนี้ต่างกันก็จะทำให้อะตอมมีแรงดึงดูดซึ่งกันและกัน (electrostatic forces) การยึดติดกันของอะตอมในลักษณะดังกล่าวนี้เรียกว่า พันธะไอออนิก ตัวอย่างพันธะลักษณะนี้ได้แก่ NaCl. ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ก) แสดงพันธะไอออนิกใน 2 มิติ

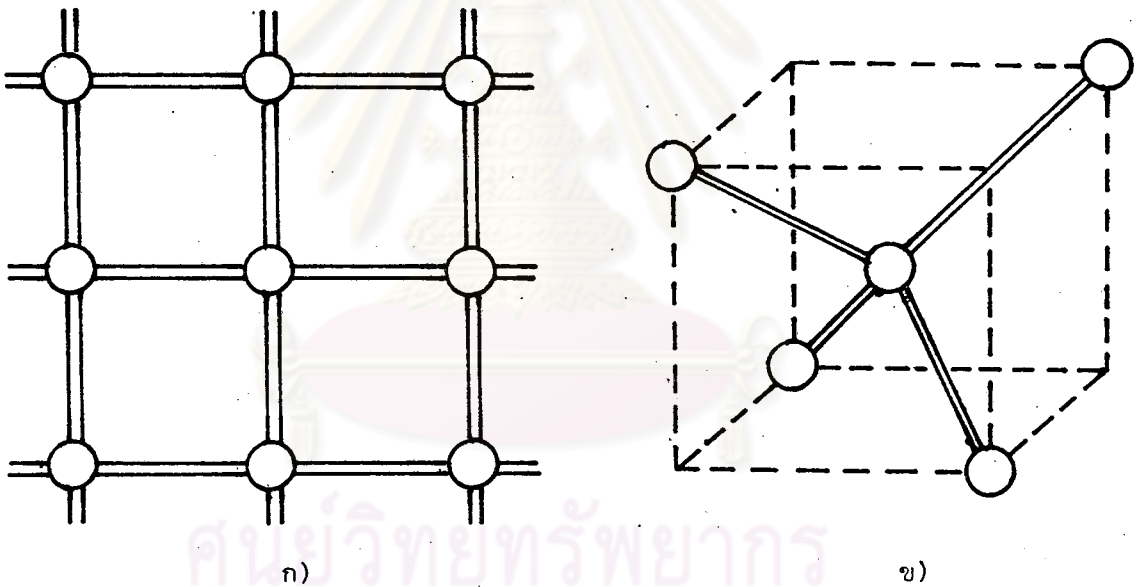
ข) พันธะไอออนิกใน 3 มิติ

ลักษณะที่สำคัญของผลึกที่เกิดจากการยึดเกาะของพันธะไอออนิกนี้คือ จะไม่ตอบสนองต่อคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงของคลื่นแสง หรือที่เราเรียกว่า โพรังแสงนั่นเอง และจากลักษณะของแถบพลังงานที่มีช่องว่างแถบพลังงานที่กว้าง อาจทำให้เราจัดประเภทเป็นฉนวน แต่ถ้าให้คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าอยู่ในช่วงอุลตราไวโอเลตแล้ว อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นไปยังแถบนำได้ และผลึกพวก

นี้จะนำกระแสได้เช่นกัน

2.3.2 พันธะโควาเลนต์ (covalence bond)

เป็นการยึดเหนี่ยวของอะตอมโดยใช้อิเล็กตรอนวาเลนซ์ร่วมกัน เพื่อให้โมเลกุลนี้มีเสถียรภาพ นั่นคืออิเล็กตรอนวาเลนซ์ที่ร่วมกันนี้ สามารถเคลื่อนที่รอบอะตอมใดอะตอมหนึ่งได้ การเคลื่อนที่รอบอะตอมทั้งสองจะเป็นไปในลักษณะที่ไม่แน่นอน สารกึ่งตัวนำธาตุเดี่ยวในกลุ่ม IV จะมีพันธะระหว่างอะตอมแบบนี้ การยึดเกาะกันเกิดเป็นโมเลกุลจะมีลักษณะของพันธะโควาเลนต์เชิงสี่ (tetrahedral bond) กล่าวคือ ทุกอะตอมในผลึกจะมีอะตอมอื่นๆ ที่เหมือนกันและอยู่ใกล้เคียงที่สุดล้อมรอบอยู่ 4 อะตอม ในระยะที่ห่างเท่ากัน ลักษณะของพันธะเชิงสี่ได้แสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 ก) แสดงพันธะเชิงสี่ใน 2 มิติ

ข) แสดงพันธะเชิงสี่ใน 3 มิติ

พันธะเชิงสี่นี้เกิดจากการรวมตัวของวงโคจร s และวงโคจร p ในอะตอมของธาตุกึ่งตัวนำ การรวมตัวของวงโคจรทั้งสองนี้ หรือที่เรียกว่า ไฮบริไดเซชัน (hybridization) เป็นผลให้ธาตุกึ่งตัวนำเกิดพันธะ sp^3 พันธะ sp^3 นี้จะเกิดการรวมตัวหรือกิงนาท (resonance) กับพันธะ sp^3 อื่นๆ ของธาตุกึ่งตัวนำ การเกิดกิงนาทนี้จะขยายตัวออกไป เป็นผลให้เกิดพันธะเชิงสี่ขึ้นในผลึก แต่ละพันธะของพันธะเชิงสี่จะประกอบด้วย 2 อิเล็กตรอนซึ่งเป็นอิเล็กตรอนวาเลนซ์

การอธิบายกันของพันธะ sp^3 นี้ทำให้แต่ละอะตอมประกอบด้วย 8 อิเล็กตรอนวาเลนซ์

2.3.3 พันธะผสม (mixed bonds)

เป็นพันธะที่มีลักษณะผสมระหว่างพันธะไอออนิกและพันธะโควาเลนซ์ร่วมกันอยู่ ส่วนมาก สารกึ่งตัวนำที่มาจากสารประกอบ เช่น กลุ่ม III-V และ II-VI จะมีลักษณะพันธะเป็นแบบผสม ส่วนพันธะแบบใดจะเด่นชัดกว่ากันนั้นแยกพิจารณาได้ดังนี้


สำหรับกลุ่ม III-V นั้น อะตอมของธาตุกลุ่ม V จะให้อิเล็กตรอนหนึ่งตัวแก่ธาตุกลุ่ม III จึงเกิดมีไอออนขึ้นดังนี้ III^-V^+ ซึ่งเป็นลักษณะของพันธะไอออนิก แต่ว่าจำนวนอิเล็กตรอนวาเลนซ์ของแต่ละอะตอมจะเป็นแบบ 4-4 ซึ่งจะเหมือนกับลักษณะพันธะของธาตุกลุ่ม IV คือ เป็นพันธะโควาเลนซ์เชิงสี่ ดังนั้นพันธะผสมนี้ลักษณะของพันธะโควาเลนซ์จะเด่นชัดกว่า

สำหรับกลุ่ม II-VI นั้น เป็นได้ 2 กรณี คือ ถ้าอะตอมของธาตุกลุ่ม II ให้อิเล็กตรอนสองตัวแก่ธาตุกลุ่ม VI เกิดเป็นไอออน $II^{2+}-VI^{2-}$ จำนวนอิเล็กตรอนวาเลนซ์ของแต่ละอะตอมจะเป็นแบบ 0-8 ซึ่งเป็นลักษณะของพันธะไอออนิกที่สมบูรณ์แบบ ดังนั้นพันธะผสมจะมีลักษณะของพันธะไอออนิกเด่นชัดกว่า ผลึกจะมีลักษณะของผลึก NaCl แต่ถ้าอะตอมของธาตุกลุ่ม VI ให้อิเล็กตรอนสองตัวแก่ธาตุกลุ่ม II เกิดเป็นไอออน $II^{2-}-VI^{2+}$ จำนวนอิเล็กตรอนวาเลนซ์ของแต่ละอะตอมจะเป็นแบบ 4-4 ทำให้เกิดพันธะโควาเลนซ์เชิงสี่ พันธะผสมแบบนี้จะแสดงลักษณะพันธะโควาเลนซ์เด่นชัดกว่า

สิ่งที่น่าสนใจเกี่ยวกับสารประกอบกึ่งตัวนำรวมทั้งโลหะผสมที่กล่าวแล้วในหัวข้อ 2.2 ก็คือ มันยังคงรักษาโครงสร้างของผลึกเป็นแบบพันธะเชิงสี่ แม้ว่าลักษณะของหนึ่งหน่วยเซลล์ของผลึกจะแตกต่างกันไปก็ตาม ลักษณะเช่นนี้แสดงว่าทุกอะตอมจะมีอิเล็กตรอนวาเลนซ์ทั้งหมด 4 คู่ หรือกล่าวอีกนัยหนึ่ง ผลึกกึ่งตัวนำที่กล่าวแล้วข้างต้นสอดคล้องตามกฎ

$$\frac{\text{ผลรวมของจำนวนอิเล็กตรอนวาเลนซ์ของทุกอะตอม}}{\text{จำนวนอะตอม ในสารประกอบตระกูลนั้น}} = 4 \frac{\text{อิเล็กตรอน}}{\text{ตำแหน่งอะตอม}}$$

2.4 โฮลและอิเล็กตรอนอิสระ

ที่อุณหภูมิต่ำมาก  ผลึกสารกึ่งตัวนำจะประพฤติตัวเป็นฉนวน เพราะเหตุว่าแถบพลังงานมีลักษณะที่ว่าแถบวาเลนซ์มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็ม แถบนำว่างเปล่า ดังนั้นจึงไม่มีอิเล็กตรอนอิสระสำหรับนำกระแสไฟฟ้า อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น พลังงานเนื่องจากความร้อนที่ผลึกได้รับจะทำให้พันธะโควาเลนซ์บางพันธะของอะตอมแตกแยกออก อิเล็กตรอนที่รวมอยู่ในพันธะจะหนีหลุดออกมาเป็นอิเล็กตรอนอิสระเคลื่อนที่ไปได้ทั่วผลึก การขาดอิเล็กตรอนไปของพันธะโควาเลนซ์ จะทำให้เกิดมีที่ว่างขึ้นซึ่งเราเรียกว่าโฮล อะตอมขณะนี้จะมีสถานะทางไฟฟ้าเป็นประจุบวก และจะพยายามดึงอิเล็กตรอนจากพันธะใกล้เคียงมาเพิ่มเติมลงในที่ว่างที่เกิดขึ้น ดังนั้นตำแหน่งที่ว่างไปนี้จึงเปรียบเสมือนประจุบวก เราจะเห็นว่าโฮลไม่ใช่ประจุบวก แต่เป็นช่องว่างที่ทำตัวคล้ายประจุบวก โฮลจะพยายามรวมกับอิเล็กตรอนเพื่อให้อะตอมเป็นกลาง การรวมกันนี้เรียกว่าเกิดริคอมไบเนชัน (recombination) ตามทฤษฎีของแถบพลังงาน เมื่ออิเล็กตรอนได้รับพลังงานเพิ่มขึ้นมากพอมันจะกระโดดไปอยู่ยังแถบนำ และทิ้งอนุภาคโฮลไว้อยู่ในแถบวาเลนซ์

โดยปกติสำหรับสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ (pure semiconductor) จำนวนอิเล็กตรอนอิสระที่เกิดขึ้นในแถบนำ จะเท่ากับจำนวนโฮลในแถบวาเลนซ์ ส่วนการนำกระแสไฟฟ้าของอิเล็กตรอนอิสระและของโฮลนั้นจะได้อัตราถึงในภายหลัง

2.5 โครงสร้างของสารกึ่งตัวนำ

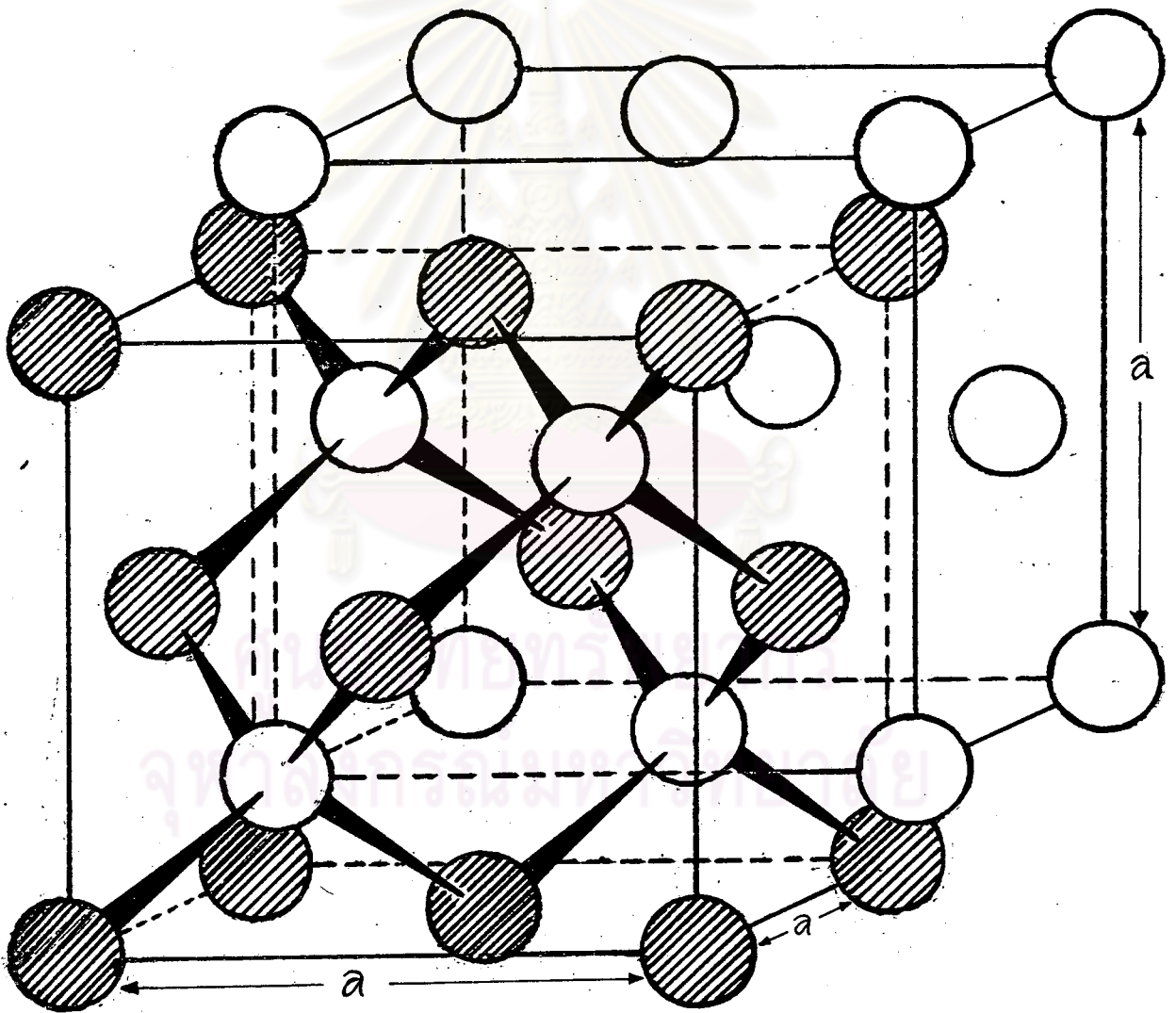
แม้ว่าสารประกอบและโลหะผสมกึ่งตัวนำที่กล่าวมาแล้วในหัวข้อที่ 2.2 จะมีลักษณะของพันธะเป็นแบบพันธะเชิงสี่ แต่เนื่องจากอะตอมของธาตุชนิดต่างๆ มีขนาดและอำนาจในการดึงดูดซึ่งกันและกันไม่เท่ากัน เป็นผลให้โครงสร้างผลึกมีลักษณะแตกต่างจากโครงสร้างแบบสมบูรณ์เล็กน้อย ลักษณะที่แตกต่างไปจากโครงสร้างสมบูรณ์เราเรียกว่าเกิดการบิด (distortion) ซึ่งจะได้กล่าวต่อไปในหัวข้อ 2.6 เราอาจแบ่งโครงสร้างของพันธะเชิงสี่ออกเป็นโครงสร้างหลายแบบ ดังนี้

2.5.1 โครงสร้างแบบโคอะมอนด์ (Diamond structure)

โครงสร้างแบบนี้เป็นโครงสร้างแบบอย่างที่มีสมมาตร (Symmetry) มากที่สุด ประกอบด้วยธาตุในกลุ่ม IV คือ C, Si, Ge และ Sn เราอาจพิจารณาได้ว่าโครงสร้างแบบโคอะมอนด์ได้จากการเอาโครงผลึกแบบเฟซเซนเตอร์คิวบิก (face-centered cubic lattices;

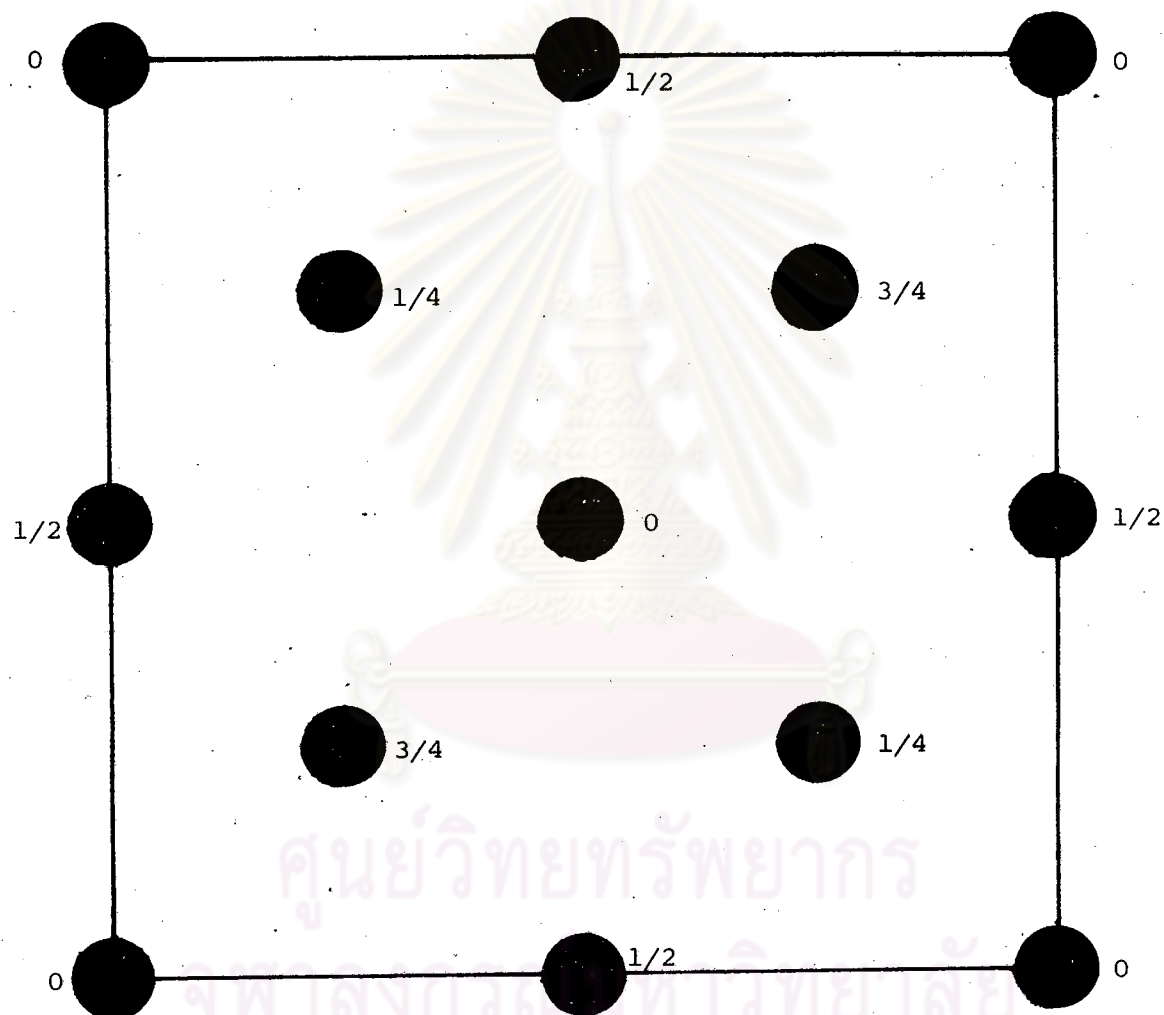
$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) 2 โครงมาแทรกซ้อนกันเข้า (interpenetrating) โดยอะตอมที่อยู่ในโครงผลึกทั้งสองเป็นอะตอมชนิดเดียวกัน ดังรูปที่ 2.6 แขนที่ออกจากแต่ละอะตอมทั้งสี่แขนจะแสดงลักษณะของพันธะเชิงสี่ที่มีอยู่กับอะตอมที่อยู่ใกล้เคียงที่สุดสี่อะตอม

ถ้าเราเอาหน่วยเซลล์ (unit cell) ของโครงสร้างนี้จากรูปที่ 2.6 มาทำการฉายเงาให้ตกทาบไปยังพื้นผิวสี่เหลี่ยมที่ประกอบเป็นหน่วยเซลล์ จะเห็นเงาของอะตอมที่อยู่ ณ ตำแหน่งต่างๆ ในหน่วยเซลล์ ดังรูปที่ 2.7 ตัวเลขที่กำกับอยู่ข้างตำแหน่งของอะตอมจะชี้บอกตำแหน่งของอะตอมในหน่วยเซลล์ หนึ่งหน่วยเซลล์ของโครงสร้างแบบนี้จะมี 8 อะตอม

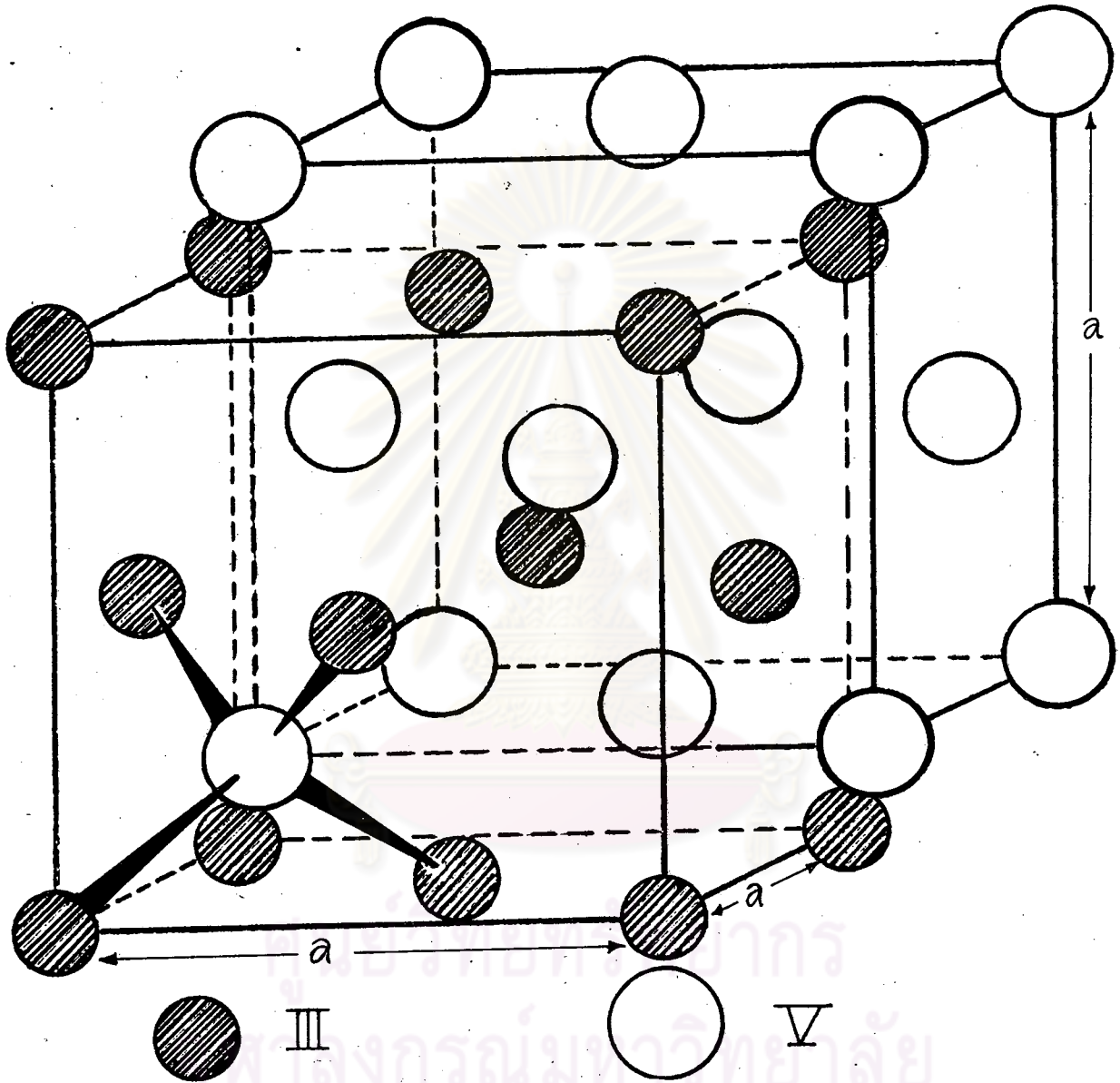


รูปที่ 2.6 แสดงโครงสร้างแบบไดอะมอนด์ โดยแยกเงาอะตอมเพื่อให้เห็น

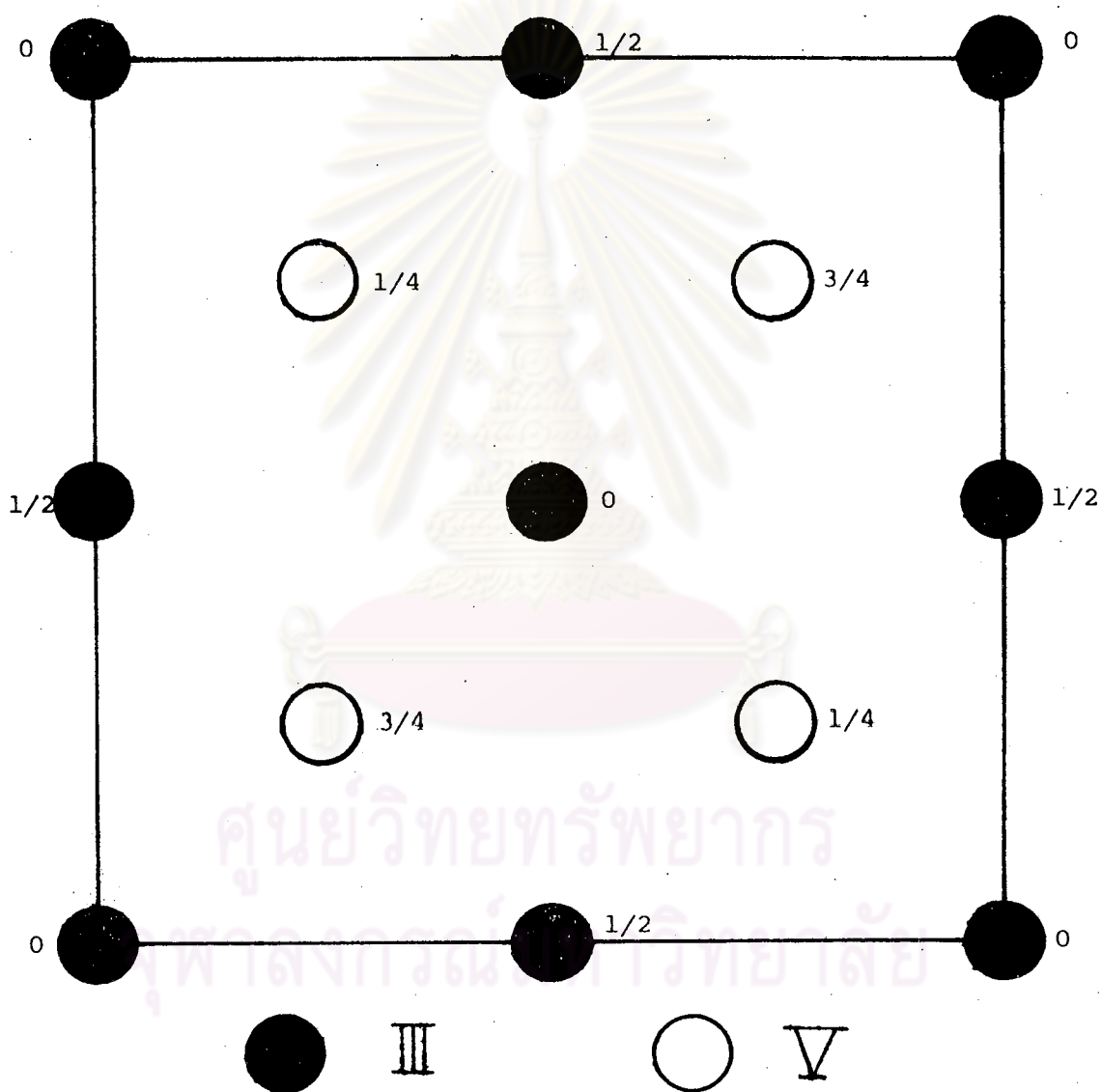
เพชร เซนเตอร์คิวบิกแลททิซ (interpenetrating sub-lattices) ทั้งสอง



รูปที่ 2.7 แสดงภาพฉายเงาของอะตอมของโครงสร้างไออะมอนต์
ตัวเลขที่กำกับอยู่จะบอกถึงตำแหน่งอะตอมในหน่วยเซลล์



รูปที่ 2.8 แสดงโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์



รูปที่ 2.9 แสดงภาพฉายเงาของอะตอมในโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์
ตัวเลขที่กำกับอยู่จะบอกถึงตำแหน่งอะตอมในหน่วยเซลล์.

2.5.2 โครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ (Zinc-blende structure)

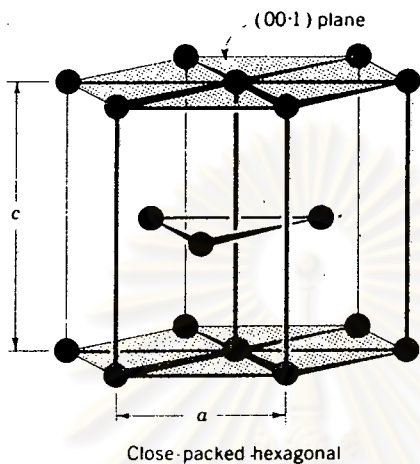
สารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบนี้ ส่วนมากเป็นสารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม III-V เช่น GaAs, GaSb, InAs, InSb ฯลฯ เป็นต้น โครงสร้างแบบนี้มีความสัมพันธ์โดยตรงกับโครงสร้างแบบไดอะมอนด์ ซึ่งก็พิจารณาเหมือนกับว่าได้จากการเอาโครงผลึกแบบเฟซเซนเตอร์คิวบิก 2 โครงมาแทรกรวมกันเข้า แต่อะตอมที่อยู่ในโครงผลึกทั้งสองนั้นเป็นอะตอมต่างชนิดกันโดยที่อะตอมในโครงผลึกหนึ่งเป็นอะตอมของธาตุกลุ่ม III และอีกโครงผลึกหนึ่งเป็นอะตอมของธาตุกลุ่ม V ดังรูปที่ 2.8 เมื่อดูจากภาพฉายเงาของอะตอมในหน่วยเซลล์ในรูปที่ 2.9 จะเห็นว่าตำแหน่งของอะตอมในหน่วยเซลล์จะเหมือนกับของโครงสร้างไดอะมอนด์ (รูปที่ 2.7) เพียงแต่ในหน่วยเซลล์ของโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ประกอบด้วยอะตอมสองชนิด จึงทำให้สมมาตรของโครงสร้างนี้ลดลง หนึ่งหน่วยเซลล์ของโครงสร้างซิงค์เบลนด์จะมีอะตอมทั้งสองชนิดรวมด้วยกันทั้งหมด 8 อะตอม

โลหะผสมของสารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม III-V จะยังคงมีโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ แต่ในกรณีนี้ อะตอมของธาตุอื่นๆ ที่อยู่ในกลุ่ม III (หรือกลุ่ม V) ที่เราแปรเปลี่ยนอัตราส่วนผสม (เช่น Ga และ In ในโลหะผสม $Ga_x In_{(1-x)} As$) จะเรียงตัวอย่างสุ่ม (random) อยู่ในโครงผลึกย่อยเฟซเซนเตอร์คิวบิกของธาตุกลุ่ม III

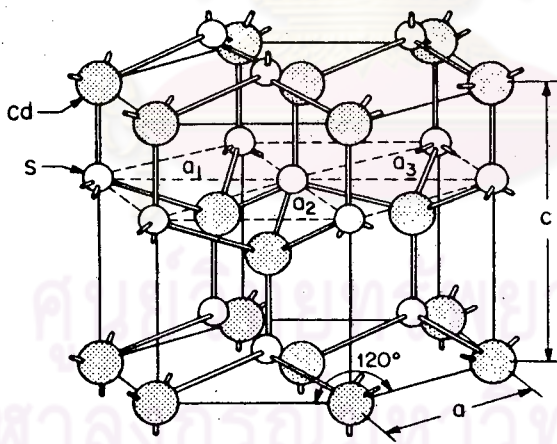
2.5.3 โครงสร้างแบบเวอร์ทไซต์ (Wurtzite structure)

สารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบนี้ได้แก่ CdS, ZnS, GaN, ... โครงสร้างแบบเวอร์ทไซต์อาจพิจารณาเหมือนว่าได้จากการนำโครงผลึกแบบเฮกซะกอนอลไคลสแพค (hexagonal - close-packed lattices) 2 โครงมาแทรกรวมกันเข้า (เช่น โครงหนึ่งเป็นอะตอมของแคดเมียม อีกโครงเป็นของอะตอมซัลเฟอร์) ดังรูปที่ 2.10

โครงสร้างแบบเวอร์ทไซต์จะมีลักษณะพันธะเชิงสี่คล้ายกับซิงค์เบลนด์ทุกประการ หนึ่งหน่วยเซลล์ของโครงสร้างแบบเวอร์ทไซต์จะมี 10 อะตอมด้วยกัน

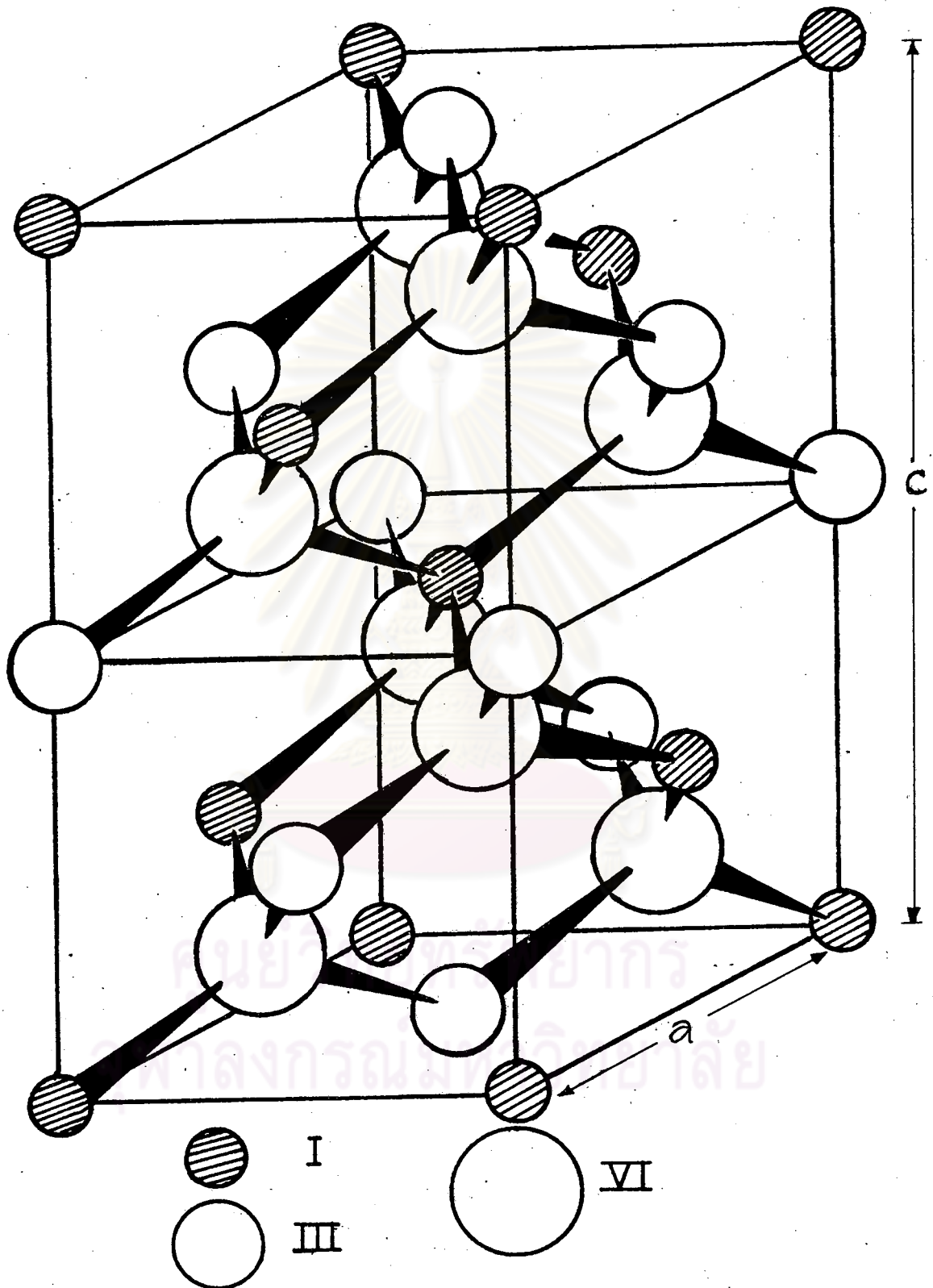


ก)

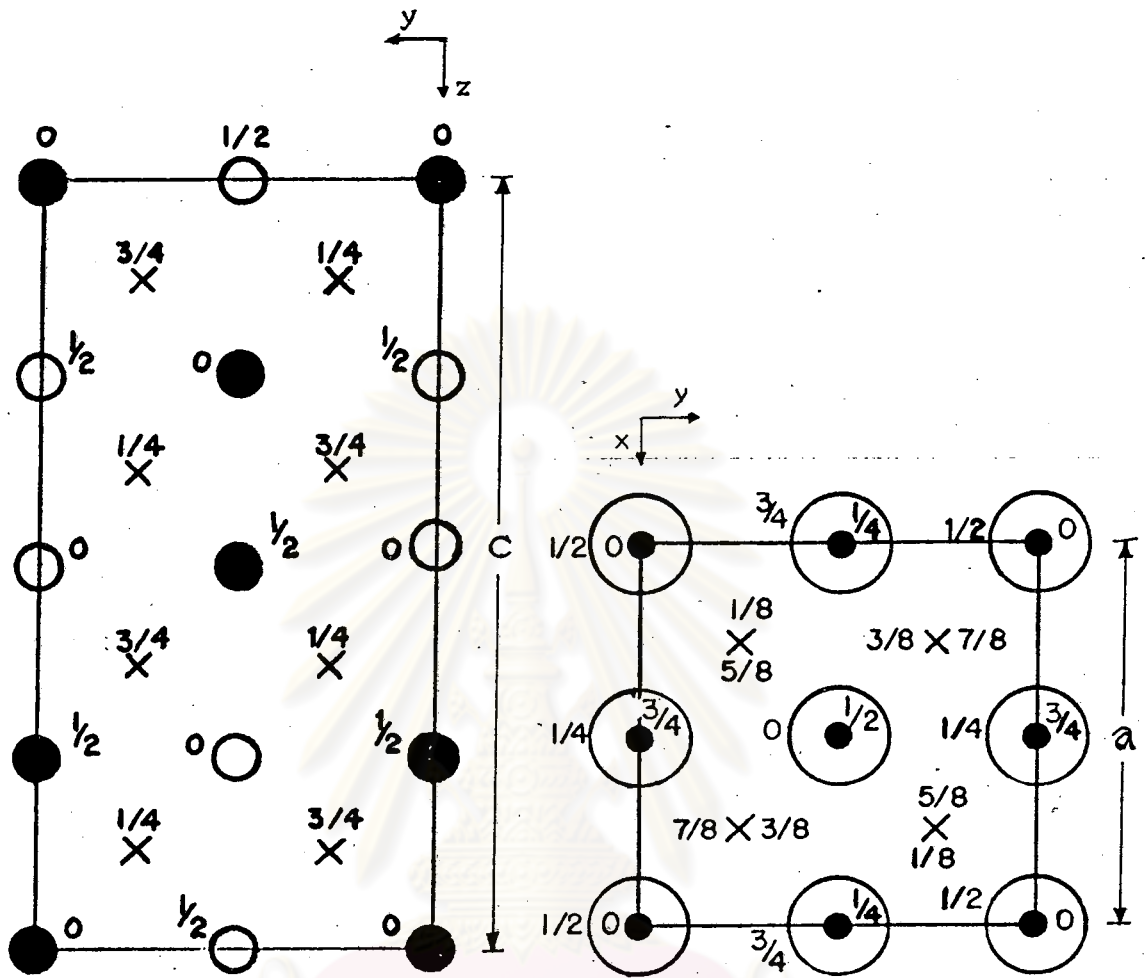


ข)

รูปที่ 2.10 ก) แสดง เอ็กแซ็กโกนอลโคลสแพคแลททิซ
 ข) แสดงโครงสร้างแบบเวอริทไซต์



รูปที่ 2.11 แสดงโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์ (กลุ่ม I-III-VI₂)



ก)

ข)

รูปที่ 2.12 แสดงภาพฉายเงาของอะตอมในโครงสร้างซาลโคไพไรท์

ก) ภาพฉายเงาตามแกน x

ข) ภาพฉายเงาตามแกน z



2.5.4 โครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ (Chalcopyrite structure)

เป็นโครงสร้างที่พบอย่างกว้างขวางในหมู่สารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม I-III-VI₂ และ II-IV-V₂ โครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์จะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับโครงสร้างซิงค์เบลนด์ โดยการขยายขนาดหน่วยเซลล์ของซิงค์เบลนด์ออกเป็นสองเท่าตามแนวแกน c หนึ่งหน่วยเซลล์ของซาลโคไพไรท์จึงเป็นสองเท่าของซิงค์เบลนด์ และมีอะตอมชนิดต่างๆ รวมกันทั้งหมด 16 อะตอม มีค่า c/a ~ 2 ในรูปที่ 2.11 ได้แสดงหนึ่งหน่วยเซลล์ของโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ และตำแหน่งของอะตอมต่างๆ ในหน่วยเซลล์ได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.12

โลหะผสมของสารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม I-III-VI₂ และ II-IV-V₂ ก็ยังคงมีโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ แต่ในกรณีนี้อะตอมของธาตุต่างๆ ของกลุ่ม I (หรือกลุ่ม III หรือกลุ่ม VI สำหรับ I-III-VI₂) ที่เราแปรเปลี่ยนอัตราส่วนผสมจะเรียงตัวอยู่อย่างสลับในแลตทิส เหมือนกับกรณีของซิงค์เบลนด์ ตัวอย่างเช่น Cu Ga Se_{2(1-x)} S_{2x} อะตอมของธาตุกลุ่ม I คือ Cu และกลุ่ม III คือ Ga จะอยู่ในตำแหน่งเหมือนเดิมในหน่วยเซลล์ ส่วนตำแหน่งอะตอมของธาตุกลุ่ม VI ในหน่วยเซลล์จะมีอะตอมของ Se และ S เรียงตัวอยู่อย่างสลับ

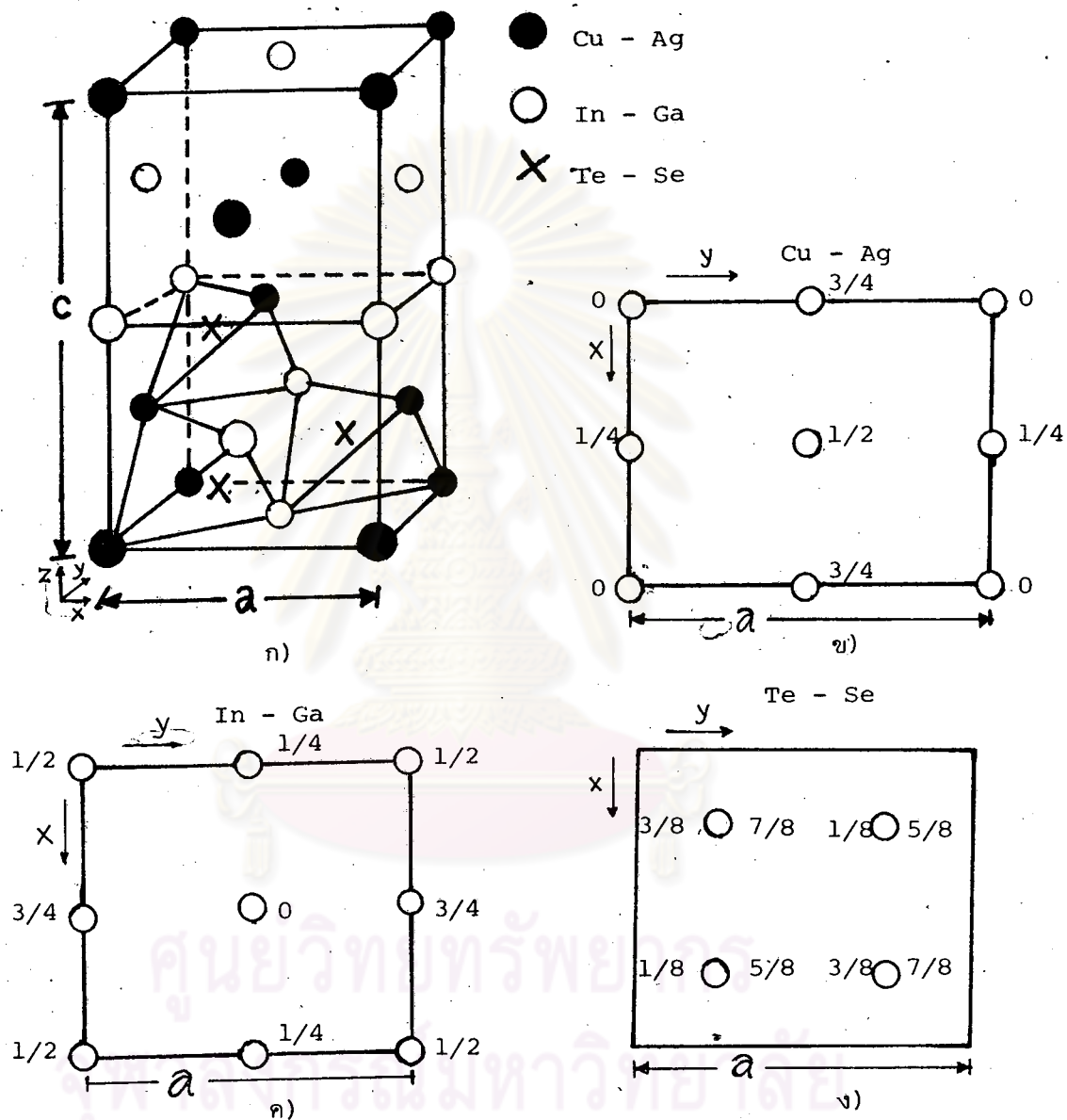
2.6 การบิดจากตำแหน่งอุดมคติของอะตอมบางชนิด

โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์สำหรับกรณีของกลุ่ม I-III-VI₂ มีตำแหน่งอุดมคติของอะตอมชนิดต่างๆ อยู่ ณ จุดต่างๆ ดังต่อไปนี้

Cu - Ag อยู่ ณ ตำแหน่ง (0 0 0) ดังในรูปที่ 2.13 ข)

In - Ga อยู่ ณ ตำแหน่ง (0 0 ½) ดังในรูปที่ 2.13 ค)

Te - Se อยู่ ณ ตำแหน่ง (½ ½ ¼) ดังในรูปที่ 2.13 ง)



รูปที่ 2.13 ก) แสดงพันธะเชิงสี่ของอะตอมต่างๆ ของซัลโคไฟไรต์กลุ่ม I-III-VI₂

ข) แสดงตำแหน่งอะตอมของธาตุกลุ่ม I

ค) แสดงตำแหน่งอะตอมของธาตุกลุ่ม III

ง) แสดงตำแหน่งอะตอมของธาตุกลุ่ม VI

อะตอม Te (หรือ Se) อยู่ ณ ตำแหน่งศูนย์กลางของรูปสี่เหลี่ยมภายในโครงสร้างผลึก อะตอม Te จะถูกล้อมรอบด้วยพันธะเชิงสี่ ดังรูปที่ 2.13 ก) ซึ่งจะแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ พันธะคู่หนึ่งเป็นพันธะระหว่าง Te-Cu (หรือ Ag) ส่วนพันธะอีกคู่หนึ่งเป็น Te-In (หรือ Ga) การแปรเปลี่ยนสัดส่วนของ Cu-Ag และ In-Ga ในโลหะผสมกึ่งตัวนำแต่ละตัวจะยังผลให้แรงระหว่างพันธะทั้งสองคู่เปลี่ยนไป ทำให้อะตอมของ Te เลื่อนหรือบิดตัวไปตามผลของแรงลัพธ์ ดังนั้นตำแหน่งของ Te (หรือ Se) จะอยู่ ณ ตำแหน่ง $(\frac{1}{4} + u, \frac{1}{4}, \frac{1}{8})$ ทั้งนี้ u เป็นค่าที่เลื่อนไป (u -distortion) และสามารถคำนวณหาค่านี้ได้จากรายละเอียดเกี่ยวกับความเข้มของเส้นการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกเดี่ยว [14] ในที่นี้เราไม่ได้ศึกษาทางด้านนี้ จึงไม่ขอก้าวในรายละเอียด

2.7 แถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ

เราได้กล่าวถึงแถบพลังงานของของแข็งมาแล้วในหัวข้อ 2.1 ต่อไปนี้เราจะได้พิจารณา รายละเอียดเพิ่มขึ้น แต่จะไม่กล่าวในรายละเอียดของเนื้อหาทางทฤษฎี เพราะว่ามีอยู่ในตำราทฤษฎีควอนตัมของของแข็งทั่วไป [15, 16] เราจะยกเอาผลที่สำคัญของทฤษฎีมากล่าวเท่านั้น

สมการชโรดิงเงอร์ (Schrödinger equation) ใน 1 มิติ สำหรับการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในสนามพลังงานศักย์ที่มีลักษณะเป็นคาบ มีรูปแบบดังสมการ

$$\nabla^2 \psi(x) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \psi(x) = 0 \quad (2.1)$$

ในที่นี้ $\psi(x)$ เป็น ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอน

E เป็น พลังงานของอิเล็กตรอน

V เป็น พลังงานศักย์ของอิเล็กตรอน และมีคุณสมบัติของความเป็นคาบ (periodicity) ดังนี้ : $V(x) = V(x + na)$

n เป็น เลขจำนวนเต็มใดๆ

a เป็น ระยะระหว่างอะตอมในผลึกของของแข็ง

เมื่อเราแก้สมการนี้โดยวิธีการของควอนตัม จะได้

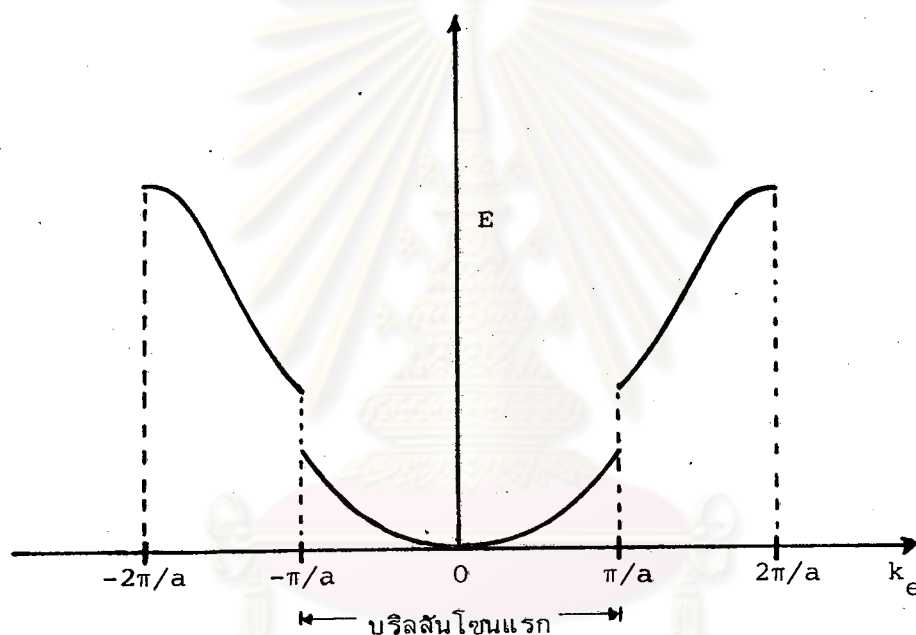
$$\psi_{k_e}(x) = U_{k_e}(x) \cdot \exp(ik_e x) \quad (2.2)$$

$$E(k_e) = \frac{\hbar^2 k_e^2}{2m} \quad (2.3)$$

ในที่นี้ k_e เป็น เลขควอนตัมที่เป็นตัวบ่งชี้สถานะของฟังก์ชันคลื่น $\psi_{k_e}(x)$ และเราเรียกว่า
เวกเตอร์คลื่น (Wave vector)

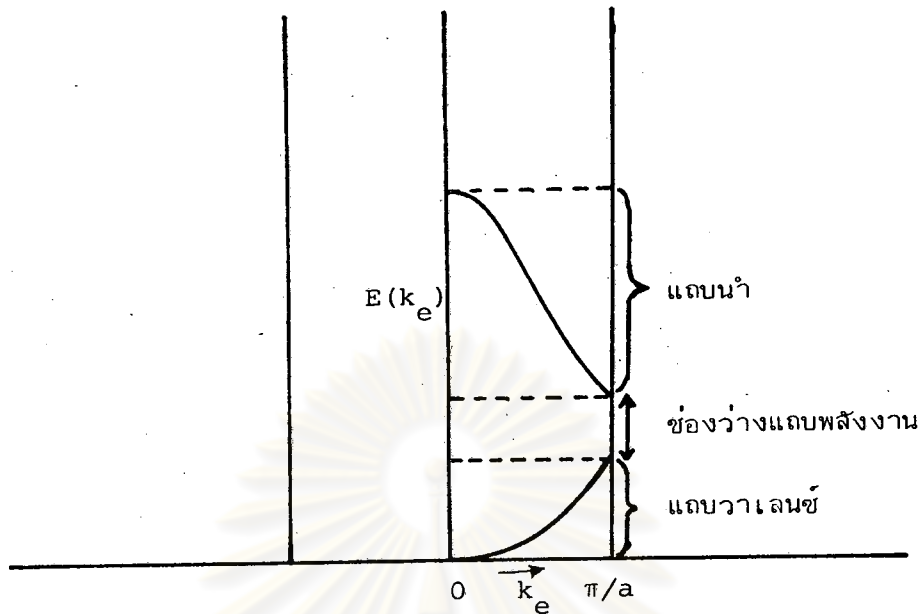
$u_{k_e}(x)$ เป็น ฟังก์ชันที่มีลักษณะเป็นคาบ

พลังงาน $E(k_e)$ ก็มีลักษณะเป็นคาบเช่นกัน โดยมีค่าคาบเท่ากับ $2\pi/a$ ดังนั้น k_e
จะมีค่าอยู่ในช่วง $-\frac{\pi}{a} < k_e < \frac{\pi}{a}$ ซึ่งเรียกว่าบริลลันโซนแรก (first Brillouin zone)
ค่าต้องห้ามที่ไม่อาจมีได้ของ k_e คือ $k_e = \pm\pi/a$ จะอยู่ที่ขอบเขต (boundary) ของบริลลันโซน
ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงาน $E(k_e)$ ของอิเล็กตรอนกับเลขควอนตัม k_e แสดงในรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $E(k_e)$ และ k_e

เนื่องจาก $E(k_e)$ เป็นฟังก์ชันคู่ (even function) ของตัวแปร k_e ดังนั้นช่วงของ
 k_e จะลดลงอยู่ในช่วง $0 < k_e < \pi/a$ ซึ่งเราเรียกว่ารีดิวซ์โซน (reduced zone) และฟังก์ชัน
 $E(k_e)$ ที่มีค่าอยู่ในช่วงนี้จะเป็นฟังก์ชันหลายค่า (multi-valued function) ของตัวแปร k_e
ดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $E(k_e)$ กับ k_e ในรีติวโซน แต่ละเส้นโค้งของ $E(k_e)$ จะคล้องจองกับแถบพลังงานที่ได้กล่าวแล้ว

2.7.1 บริลลันโซน

กำหนดให้ \vec{a} , \vec{b} และ \vec{c} เป็นเวกเตอร์พื้นฐานของแลตทิซแบบตรง (direct lattice) จะได้ว่าในแลตทิซส่วนกลับ (reciprocal lattice) มีเวกเตอร์พื้นฐาน คือ \vec{a}^* , \vec{b}^* และ \vec{c}^* ซึ่งกำหนดรูปแบบดังนี้ [17]

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \quad (2.4)$$

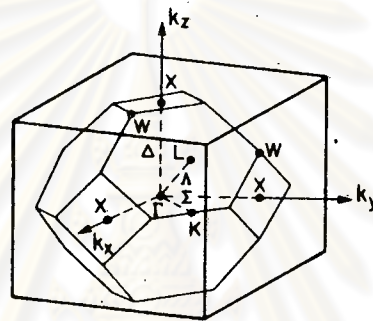
$$\vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \quad (2.5)$$

$$\vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \quad (2.6)$$

เวกเตอร์ใดๆ ในแลตทิซส่วนกลับ สามารถเขียนได้เป็น

$$\vec{G} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^* \quad (2.7)$$

$h k l$ เป็นดัชนีมิลเลอร์ (Miller indices) ในแลตทิซตรงหน่วยเซลล์ของแลตทิซส่วนกลับ จะเรียกว่าเซลล์วิกเนอร์-ไซท์ (Wigner-Seitz cell) เซลล์วิกเนอร์-ไซท์ สร้างขึ้นจากการสร้างระนาบให้ตั้งฉาก และแบ่งครึ่งเส้นตรงที่ลากจากตำแหน่งจุดแลตทิซในแลตทิซส่วนกลับไปยังจุดแลตทิซใกล้เคียงที่สุดที่ล้อมรอบอยู่ ปริมาตรที่ล้อมรอบด้วยระนาบเหล่านี้ก็จะเป็นเซลล์วิกเนอร์-ไซท์ และกำหนดให้ปริมาตรของเซลล์วิกเนอร์-ไซท์ เรียกว่า Brillouin zone) รูปที่ 2.16 แสดงตัวอย่าง Brillouin zone ของโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ และจุดสมมาตรต่างๆ ใน Brillouin zone



รูปที่ 2.16 แสดงรูปร่าง Brillouin zone ของโครงสร้างโคอะมอนต์และซิงค์เบลนด์ ที่มีจุดและเส้นสมมาตรต่างๆ

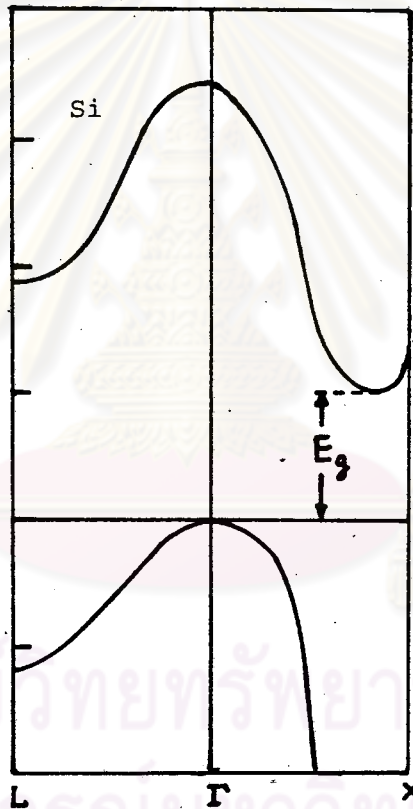
2.7.2 โครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ

สำหรับผลึกสารกึ่งตัวนำ ปกติในแถบวาเลนซ์จะมีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็มหรือเกือบเต็ม ในแถบนำจะไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ หรืออาจมีอยู่น้อยมาก ช่องว่างแถบพลังงานแคบ ในเรื่องของฟิสิกส์ของสารกึ่งตัวนำ ช่องว่างแถบพลังงานจะเป็นตัวแปรสำคัญที่ต้องศึกษา การศึกษาโครงสร้างแถบพลังงานจะทำให้ทราบคุณสมบัติทางแสง หรือคุณสมบัติทางไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ

เนื่องจากอะตอมในผลึกมีลักษณะของความเป็นคาบ ดังนั้นการศึกษาโครงสร้างแถบพลังงานภายใน Brillouin zone ก็จะทำให้รายละเอียดทั้งหมดในผลึกได้ โดยทั่วไปโครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำพอจะแยกออกเป็น 3 ประเภท ดังนี้คือ

2.7.2.1 โครงสร้างแถบพลังงานแบบสารกึ่งตัวนำ Si

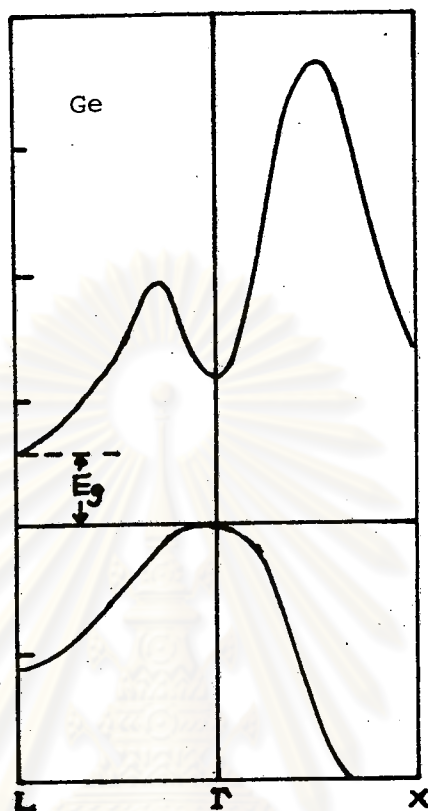
สารกึ่งตัวนำ Si มีโครงสร้างแถบพลังงานเป็นแบบเฉียง กล่าวคือ โครงสร้างแถบพลังงานแบบนี้ จุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ และจุดต่ำสุดของแถบนำจะไม่อยู่ที่เวกเตอร์คลื่นค่าเดียวกัน หรืออาจกล่าวได้ว่าจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์อยู่ที่จุดสมมาตร Γ และจุดต่ำสุดของแถบนำอยู่ใกล้จุดสมมาตร X ของบริลลันโซน ดังรูปที่ 2.17 ผลต่างระหว่างระดับพลังงานที่จุดสูงสุด และจุดต่ำสุดดังกล่าว เรียกว่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) สำหรับสารกึ่งตัวนำ Si ช่องว่างแถบพลังงานมีค่า 1.12 eV ที่อุณหภูมิ (27°C) ความดันบรรยากาศปกติ



รูปที่ 2.17 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานของผลึกกึ่งตัวนำ Si

2.7.2.2 โครงสร้างแถบพลังงานแบบสารกึ่งตัวนำ Ge

สารกึ่งตัวนำ Ge มีโครงสร้างแถบพลังงานแบบเฉียง และมีจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ อยู่ที่จุดสมมาตร Γ จุดต่ำสุดของแถบนำอยู่ที่จุดสมมาตร L ของบริลลันโซน ดังรูปที่ 2.18



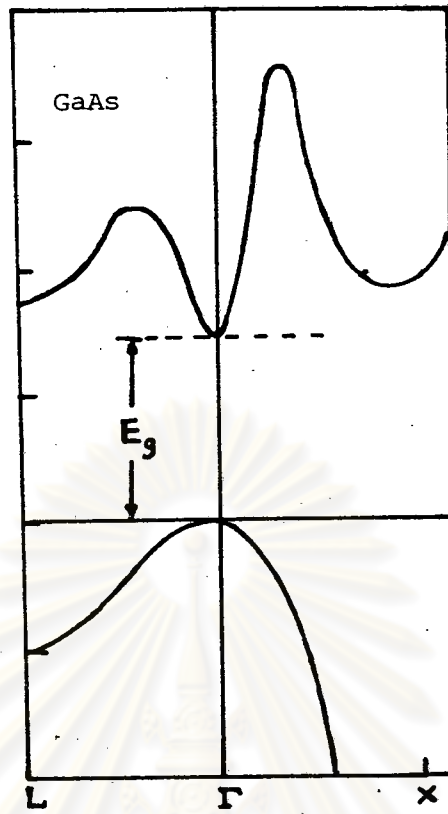
รูปที่ 2.18 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานของผลึกกึ่งตัวนำ Ge

ผลต่างระหว่างระดับพลังงานที่จุดสูงสุดและจุดต่ำสุดดังกล่าว เรียกว่าช่องว่างแถบพลังงาน สำหรับสารกึ่งตัวนำ Ge ช่องว่างแถบพลังงานมีค่า 0.66 eV ที่อุณหภูมิ (27°C) ความดันบรรยากาศปกติ

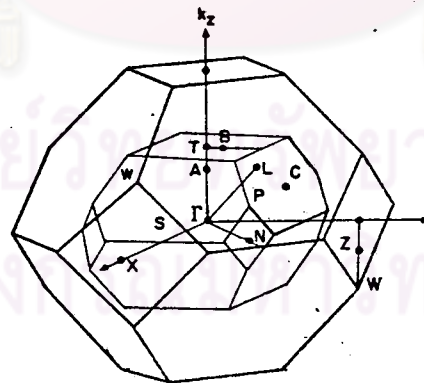
2.7.2.3 โครงสร้างแถบพลังงานแบบสารประกอบกึ่งตัวนำ Ga As

สารประกอบกึ่งตัวนำ Ga As มีโครงสร้างแถบพลังงานเป็นแบบตรง กล่าวคือ โครงสร้างแถบพลังงานแบบนี้จะมีจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ และจุดต่ำสุดของแถบนำอยู่ที่เวกเตอร์คลื่นค่าเดียวกัน หรืออาจกล่าวได้ว่าจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์อยู่ที่จุดสมมาตร Γ และจุดต่ำสุดของแถบนำอยู่ที่จุดสมมาตร Γ ของบริลลันโซนด้วย ดังรูปที่ 2.19

ผลต่างระหว่างจุดสูงสุดและจุดต่ำสุดของแถบพลังงานดังกล่าวเรียกว่า ช่องว่างแถบพลังงาน สารประกอบกึ่งตัวนำ Ga As ช่องว่างแถบพลังงานมีค่า 1.42 eV ที่อุณหภูมิ (27°C) ความดันบรรยากาศปกติ



รูปที่ 2.19 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานของผลึกกึ่งตัวนำ Ga As



รูปที่ 2.20 เปรียบเทียบบริลลันโซนของซิงค์เบลนด์กับของซิลิคอน

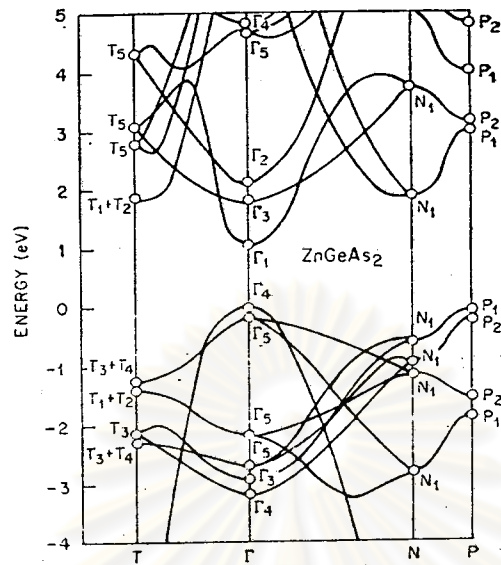
2.7.3 โครงสร้างแถบพลังงานของสารประกอบกึ่งตัวนำซาลโคไฟไรท์

ดังได้กล่าวแล้วว่าสารประกอบกึ่งตัวนำซาลโคไฟไรท์มีความสัมพันธ์ทางโครงสร้างผลึกอย่างใกล้ชิดกับของซิงค์เบลนด์ ดังนั้นจึงคาดว่าโครงสร้างแถบพลังงานของซาลโคไฟไรท์จะต้องมีความสัมพันธ์กับของซิงค์เบลนด์ที่คล่องจองกัน (binary analog) โดยใช้แนวทางดังกล่าวจากการคำนวณโครงสร้างแถบพลังงานของสารประกอบกึ่งตัวนำซาลโคไฟไรท์ พบว่าช่องว่างแถบพลังงานของกลุ่ม II-IV-V₂ มีค่าใกล้เคียงมาก (± 0.3 eV) กับของซิงค์เบลนด์กลุ่ม III-V ที่คล่องจองกัน (ตัวอย่างเช่น Zn Ge As₂ ที่คล่องจอง (binary analog) กับ Ga As) ส่วนในกลุ่ม I-III-VI₂ พบว่าช่องว่างแถบพลังงานมีความแตกต่างอย่างเห็นได้ชัดกับของซิงค์เบลนด์กลุ่ม II-VI ที่คล่องจองกัน นอกจากนี้พบว่าลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานจะเป็นไปตามโครงสร้างแถบพลังงานของซิงค์เบลนด์ขึ้นกับว่าในซิงค์เบลนด์นั้นเป็นแบบตรงหรือแบบเฉียง

การคำนวณโครงสร้างแบบประมาณอย่างง่ายที่สุดของสารประกอบกึ่งตัวนำซาลโคไฟไรท์ได้จากการนำโครงสร้างแถบพลังงานของซิงค์เบลนด์ที่คล่องจองกันไปฝัง (imbedding) ลงในบริลลันโซนของซาลโคไฟไรท์ เนื่องจากปริมาตรหน่วยเซลล์ของซาลโคไฟไรท์เป็นสี่เท่าของซิงค์-เบลนด์ จึงทำให้บริลลันโซนของซาลโคไฟไรท์เล็กกว่าของซิงค์เบลนด์สี่เท่า ดังรูปที่ 2.20 ผลก็คือจะเกิดการส่ง (mapping) ของระดับพลังงานจากบริลลันโซนของซิงค์เบลนด์แบบ 4-to-1 ไปยังบริลลันโซนของซาลโคไฟไรท์

ตัวอย่างโครงสร้างแถบพลังงานของซาลโคไฟไรท์ที่ได้จากการคำนวณแบบนี้ ได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.21

สารประกอบกึ่งตัวนำซาลโคไฟไรท์ Ag Ga Te₂ และ Ag Ga Se₂ จะมีโครงสร้างแถบพลังงานเป็นแบบตรงเหมือนกับของ Zn Ge As₂ ที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.21 โดยอาศัยหลักการเดียวกันเราอาจนำไปวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานของโลหะผสมกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุมากกว่า 3 ชนิด คือ Ag Ga_{0.8} In_{0.2} Te_{2(1-z)} Se_{2z} ซึ่งเป็นสารที่ได้รับการวิจัยครั้งนี้ และคาดว่าโลหะผสมกึ่งตัวนำกลุ่มนี้ก็จะมีการสร้างแถบพลังงานเช่นเดียวกับสารประกอบกึ่งตัวนำ Zn Ge As₂



รูปที่ 2.21 โครงสร้างแถบพลังงานแบบประมาณของ Zn Ge As_2 ที่ได้จากการฝังแถบพลังงานของ Ga As ลงในบริลลันโซนของซาลโคไพไรท์

2.8 พหุข่างมากและพหุข่างน้อย

ในหัวข้อ 2.4 เราได้กล่าวถึงอนุภาคโฮลและอิเล็กตรอนอิสระที่เกิดขึ้นในสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ (pure หรือ intrinsic semiconductor) จำนวนโฮลและอิเล็กตรอนที่เกิดจากพลังงานความร้อนมีจำนวนน้อยเกินกว่าที่จะนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างจริงจัง วิธีการทำให้จำนวนอิเล็กตรอนอิสระและโฮลเพิ่มขึ้นอย่างมากเรียกว่า การโด๊ป (doping) ซึ่งหมายถึงการเติมอะตอมของสารอสุทธิ (impurity) ลงในผลึกสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ สารกึ่งตัวนำที่ถูกโด๊ปแล้วเรียกว่า สารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์ (extrinsic semiconductor) ในกรณีสารกึ่งตัวนำธาตุเดี่ยวกลุ่ม IV สารอสุทธิที่เติมเข้าไปจะยังคงมีการจับคู่กับอิเล็กตรอนวาเลนซ์ของอะตอมเพื่อนบ้านเพื่อให้คงไว้ซึ่งลักษณะของพันธะเชิงสี่ แต่ทว่า จะก่อให้เกิดการขาดหรือเกินของจำนวนอิเล็กตรอนวาเลนซ์ในบางพันธะ

กรณีสารอสุทธิที่เติมเข้าไปเป็นธาตุกลุ่ม III บางพันธะจะมีอิเล็กตรอนอยู่เพียงตัวเดียว ทำให้ผลึกมีความต้องการอิเล็กตรอนมาเติม ตำแหน่งที่ว่างในพันธะซึ่งขาดอิเล็กตรอนอยู่หนึ่งตัวนี้เรียกว่าโฮล สารกึ่งตัวนำที่ได้จะสามารถรับอิเล็กตรอนจากภายนอกได้อีก เพื่อให้จำนวนอิเล็กตรอนในพันธะมีครบจำนวน สารอสุทธิที่เติมให้นี้จึงมีชื่อเรียกว่า สารอสุทธิผู้รับ (acceptor impurity) โครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำที่ได้จึงมีโฮลเกิดขึ้นที่ทุกๆ อะตอมของสารอสุทธิที่เติมเข้าไป

ดังนั้นจำนวนโฮลจึงมีมากกว่าอิเล็กตรอนอิสระที่มีอยู่ในเนื้อสาร เนื่องจากกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในสารกึ่งตัวนำแบบนี้เกิดจากการเคลื่อนที่ของอนุภาคโฮล เราจึงเรียกสารกึ่งตัวนำที่ถูกลดโด๊ปแบบนี้ว่า สารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type semiconductor) ในสารกึ่งตัวนำชนิดพี โฮลซึ่งมีจำนวนมากกว่าจะเรียกว่าพาหะข้างมาก (majority carrier) ส่วนอิเล็กตรอนซึ่งมีจำนวนน้อยกว่าจะเรียกว่าพาหะข้างน้อย (minority carrier)

สำหรับกรณีสารอสุทธิที่เติมเข้าไปเป็นธาตุกลุ่ม V ทุกพันธะของแต่ละอะตอมจะมีอิเล็กตรอนครบตามจำนวน คือ สองอิเล็กตรอนต่อหนึ่งพันธะวาเลนซ์ นอกจากนี้ยังมีอิเล็กตรอนเหลืออีกหนึ่งตัวซึ่งอิเล็กตรอนประเภทนี้จะเป็นอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่เร็วร้อนอยู่ทั่วไปภายในผลึก สารอสุทธิที่เติมให้จึงมีชื่อเรียกว่าสารอสุทธิผู้ให้ (donor impurity) ทุกๆ อะตอมของสารอสุทธิที่เติมเข้าไปจะให้อิเล็กตรอนอิสระหนึ่งตัวทำให้จำนวนอิเล็กตรอนอิสระมีมากกว่าโฮล กระแสไฟฟ้าจะเกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน จึงเรียกสารกึ่งตัวนำแบบนี้ว่าสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) ในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น อิเล็กตรอนซึ่งมีจำนวนมากกว่าจะเป็นพาหะข้างมาก ส่วนโฮลซึ่งมีจำนวนน้อยกว่าจะเป็นพาหะข้างน้อย

ในการเติมสารอสุทธิทั้งสองกรณีดังกล่าว นอกจากจะเป็นวิธีการลดสภาพต้านทานไฟฟ้า (electrical resistivity) ของสารกึ่งตัวนำให้น้อยลงแล้ว ยังเป็นการสร้างชนิดของสภาพนำ (conductivity type) ของสารกึ่งตัวนำให้เป็นไปตามที่ต้องการอีกด้วย

2.9 การนำกระแสของสารกึ่งตัวนำ

กระแสไฟฟ้าที่ไหลในตัวนำหรือโลหะเกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอิสระที่อยู่ในตัวนำนั้น สำหรับสารกึ่งตัวนำกระแสไฟฟ้าจะเกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและโฮล กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะเป็นผลรวมของกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนและอนุภาคโฮล

ในความเป็นจริงแล้ว ภายในสารกึ่งตัวนำจะมีพาหะอิสระ (free carrier) เกิดขึ้นอยู่แล้ว เนื่องจากสารอสุทธิที่เติมจะเกิดขึ้นด้วยเสมอในการเตรียมสารกึ่งตัวนำ ระดับพลังงานของพาหะอิสระจะอยู่ในบริเวณช่องว่างแถบพลังงาน โดยที่พาหะอิสระที่มีประจุลบหรืออิเล็กตรอนจะมีระดับพลังงานอยู่ใกล้ขอบบนของช่องว่างแถบพลังงาน พาหะอิสระที่มีประจุบวกหรือโฮลจะมีระดับพลังงานอยู่ใกล้ขอบล่างของช่องว่างแถบพลังงาน ที่อุณหภูมิต่ำ ระดับพลังงานของพาหะอิสระเหล่านี้จะเป็นสถานะจำกัดที่ (bound state) เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นพลังงานความร้อนจะทำให้

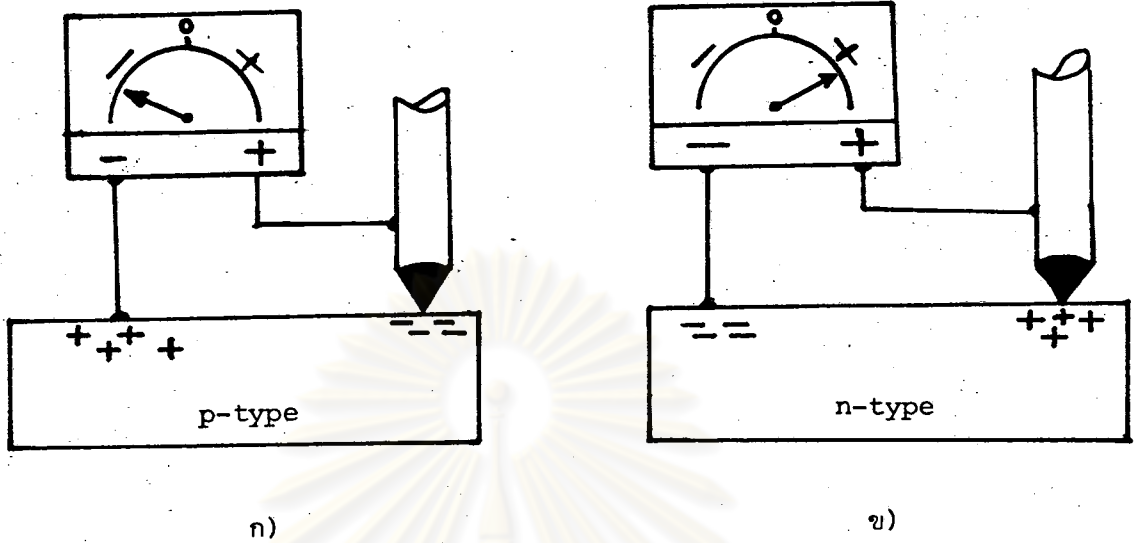
อิเล็กตรอนที่อยู่ใกล้ขอบบนของช่องว่างแถบพลังงานถูกกระตุ้นไปยังแถบนำ อนุภาคโฮลที่อยู่ใกล้ขอบล่างของช่องว่างแถบพลังงานจะถูกกระตุ้นมายังแถบวาเลนซ์ เกิดมีอิเล็กตรอนอิสระขึ้นอยู่ในแถบนำ และมีอนุภาคโฮลเกิดขึ้นในแถบวาเลนซ์ ส่วนในกรณีที่พลังงานมีขนาดมากพอเมื่อเปรียบเทียบกับขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน เช่น พลังงานแสง อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์จะถูกกระตุ้นไปยังแถบนำกลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระ และจะมีอนุภาคโฮลเหลืออยู่ในแถบวาเลนซ์ อนุภาคทั้งสองจะเป็นพาหะสำหรับนำกระแสไฟฟ้าต่อไป

กระแสไฟฟ้าในสารกึ่งตัวนำมีอยู่ 2 แบบด้วยกัน คือ กระแสที่เกิดจากการพัดพา (drift current) และกระแสที่เกิดจากการแพร่กระจาย (diffusion current)

กระแสที่เกิดจากการพัดพา (drift current) เป็นกระแสที่ไหลในสารกึ่งตัวนำเนื่องมาจากสนามไฟฟ้าที่ให้กับสารกึ่งตัวนำ สนามไฟฟ้าจะบังคับให้อิเล็กตรอนส่วนมากเคลื่อนที่ไปทางเดียวกัน เช่นเดียวกับโฮลส่วนมากจะเคลื่อนที่ในทิศทางตรงกันข้ามกับอิเล็กตรอน ดังนั้นกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในสารกึ่งตัวนำจะเป็นผลรวมของกระแสที่เกิดจากอิเล็กตรอนและอนุภาคโฮล

กระแสที่เกิดจากการแพร่กระจาย (diffusion current) เกิดจากพาหะอิสระในสารกึ่งตัวนำได้รับพลังงานความร้อน พลังงานที่เพิ่มขึ้นจะทำให้พาหะอิสระเคลื่อนที่แพร่กระจายออก กระแสที่เกิดจากการแพร่นี้ เราสามารถตรวจวัดได้โดยวิธีขั้วร้อน (hot-probe experiment) ดังรูปที่ 2.22

วิธีการดังกล่าวยังเป็นวิธีการตรวจสอบว่าสารกึ่งตัวนำนั้นเป็นชนิดเอ็น (n-type) หรือชนิดพี (p-type) ได้อีกด้วย กล่าวคือ ถ้าเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นเมื่อนำขั้วร้อนซึ่งต่อเข้ากับขั้วบวกของโวลต์มิเตอร์แตะกับสารกึ่งตัวนำ อิเล็กตรอนซึ่งเป็นพาหะข้างมากเมื่อได้รับพลังงานความร้อน จะแพร่กระจายมายังขั้วเย็นซึ่งเป็นขั้วลบของโวลต์มิเตอร์ ทำให้เข็มของโวลต์มิเตอร์ชี้ไปทางบวก ดังรูปที่ 2.22 ข) ถ้าเป็นชนิดพีขั้วร้อน (ซึ่งต่อเข้ากับขั้วบวกของโวลต์มิเตอร์) จะทำให้โฮลซึ่งเป็นพาหะข้างมากแพร่กระจายมายังขั้วเย็น (ขั้วลบของโวลต์มิเตอร์) เข็มของโวลต์มิเตอร์จะชี้ไปทางลบ ดังรูปที่ 2.22 ก)



รูปที่ 2.22 แสดงการตรวจสอบกระแสที่เกิดจากการแพร์ด้วยวิธีชั่วคราว

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย