

การเปลี่ยนแปลงขนาดช่องว่างแถบพลังงานตามอุณหภูมิ

อุณหภูมิเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญในการศึกษาสมบัติของของแข็ง การเพิ่มหรือลดอุณหภูมิในขณะที่ทำการทดลองวัดสมบัติอย่างใดอย่างหนึ่งของของแข็ง ทำให้สามารถวิเคราะห์ผลกระทบของอุณหภูมิ (temperature effect) ที่มีต่อสมบัติของของแข็ง ในขณะเดียวกันโดยอาศัยแบบจำลองที่เหมาะสมร่วมกับทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง ทำให้สามารถอธิบายคุณสมบัติต่าง ๆ ของของแข็งในระดับจุลภาคได้อย่างชัดเจน รวมทั้งรูปแบบของอันตรกิริยาระหว่างพลังงานความร้อนกับส่วนของของแข็งที่เกี่ยวข้องกับสมบัติที่กำลังศึกษา

สำหรับในการนี้ของสารกึ่งตัวนำผลกระทบของอุณหภูมิได้แสดงออกอย่างเด่นชัดในสมบัติเชิงแสง การนำไฟฟ้า การศึกษาสมบัติของสารกึ่งตัวนำที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิเหล่านี้ก็เพื่อที่จะนำไปใช้เป็นประโยชน์ในการปรับขนาดช่องว่างแถบพลังงาน ในการทำอุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณ, เซลล์แสงอาทิตย์ และอุปกรณ์กึ่งตัวนำเชิงแสงต่าง ๆ

ในบทนี้จะได้กล่าวถึงการเปลี่ยนแปลงขนาดช่องว่างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำที่ขึ้นกับอุณหภูมิ ในแง่ของทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับปัญหานี้ และแบบจำลองอย่างง่ายแบบต่าง ๆ ที่จะสามารถเปรียบเทียบผลการทดลองกับแบบจำลองนั้น ๆ การศึกษาส่วนนี้จะทำให้เข้าใจถึงกระบวนการที่เกิดภายในผลึกของสารกึ่งตัวนำที่ทำการทดลองได้โดยง่าย

การเปลี่ยนแปลงขนาดช่องว่างแถบพลังงานเนื่องจากอุณหภูมิสามารถที่จะแยกออกได้เป็นสองส่วน ส่วนหนึ่งมีผลมาจากการเปลี่ยนแปลงขนาดปริมาตรของผลึก (dilation or volume effect) เนื่องจากอุณหภูมิ อีกส่วนหนึ่งเกิดขึ้นจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับโฟนอน (electron phonon interaction) ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงขนาด

ช่องว่างแถบพลังงานเนื่องจากอุณหภูมิสามารถที่จะเขียนได้ว่า [12]

$$\partial E_g / \partial T = (\partial E_g / \partial T)_d + (\partial E_g / \partial T)_{ph} \quad (4.1)$$

เทอมแรกทางขวามือของสมการ (4.1) เป็นผลเนื่องจากการขยายตัวของโครงผลึก และเทอมที่สองคือผลจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับโฟนอน

4.1 ผลจากการขยายตัวของ โครงสร้างผลึกเนื่องจากอุณหภูมิ

สำหรับสารกึ่งตัวนำขนาดช่องว่างแถบพลังงานในเทอมของการขยายตัวของโครงสร้างผลึก สามารถที่จะหาได้อยู่ในเทอมของสัมประสิทธิ์ความดันของขนาดช่องว่างแถบพลังงาน (pressure coefficient of energy gap = $\partial E_g / \partial P$) คือ [12,13]

$$(\partial E_g / \partial T)_d = (\partial E_g / \partial P) (\partial P / \partial \Delta) (\partial \Delta / \partial T) \quad (4.2)$$

เมื่อ $\Delta = \partial V / V$ V คือ ปริมาตรของผลึก ∂V คือ การเปลี่ยนแปลงของปริมาตร ดังนั้น $-\partial P / \partial \Delta$ คือ บัลดโมดูลัส (bulk modulus) $\partial \Delta / \partial T$ ก็คือสัมประสิทธิ์การขยายตัวของผลึกเนื่องจากอุณหภูมิ (thermal expansion coefficient) ในอันที่จริงแล้ว $\partial \Delta / \partial T$ มีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับอุณหภูมิอย่างเด่นชัด และจะแสดงเครื่องหมายกลับเป็นตรงข้ามเมื่ออุณหภูมิต่ำมาก ๆ [13] ปริมาณทั้งสามทางขวามือของสมการ (4.2) สามารถที่จะคำนวณหาได้จากผลการทดลองที่เกี่ยวข้องในแต่ละเรื่อง โดยทั่วไปแล้วการเปลี่ยนแปลงขนาดช่องว่างแถบพลังงานที่มีผลมาจากการขยายตัวของ โครงสร้างผลึกนี้จะมีค่า โดยประมาณอยู่ในช่วง $10^{-4} - 10^{-3}$ eV/K [12] แต่พบว่าสารกึ่งตัวนำส่วนใหญ่มีการเปลี่ยนแปลงขนาดช่องว่างแถบพลังงานตามอุณหภูมิมากกว่าที่คำนวณได้จากสมการ (4.2) ถึงเท่าตัวหรือมากกว่า นั้นย่อมแสดงว่าอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับ โฟนอนมีอิทธิพลต่อการการเปลี่ยนแปลงขนาดช่องว่างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำอยู่มากเทียบเท่ากับการขยายตัวของ โครงสร้างผลึก

4.2 ผลจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับโฟนอน

สำหรับผลของการเปลี่ยนแปลงขนาดช่องว่างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำในส่วนของ
เกี่ยวข้องกับโฟนอน แพน (Fan) [14] ได้พัฒนาทฤษฎีการเปลี่ยนแปลงขนาดช่องว่างแถบ
พลังงาน โดยการพิจารณาถึงกระบวนการแผ่และการดูดกลืนโฟนอน (emission and
absorption) และอาศัยทฤษฎีการรบกวนในการสมมติครั้งที่สอง พบว่าการเปลี่ยนแปลง
ของระดับพลังงานแถบที่ n ที่มีเวกเตอร์คลื่น k จะเป็นไปตามสมการ [3]

$$\Delta E_n(k) = \sum_{n', q} \frac{|M_{nq}|^2}{E_n^0(k) - E_{n'}^0(k+q) \pm \hbar\omega_q} \quad (4.3)$$

เมื่อ M_{nq} คือ ค่าอิเล็กตรอนโฟนอนเมตริก อิลิเมนต์ (electron-phonon matrix
element)

ω_q คือ ความถี่เชิงมุมของโฟนอนที่มีเวกเตอร์คลื่น q

ต่อมาแอนโทนิค, บรูคส์ และยู (Antonchik, Brooks and Yu 1955)
[12] ได้พิจารณาถึงการเปลี่ยนแปลงขนาดช่องว่างแถบพลังงานในส่วนของเกี่ยวข้องกับโฟนอนนี้
โดย เพิ่มผลของอุณหภูมิเข้าไปในเทอมสตรัคเจอร์แฟคเตอร์ (structure factor) ของ
ศักย์ภายในผลึก [12] เมื่อศักย์ภายในผลึกที่อุณหภูมิศูนย์เคลวิน คือ

$$V(r) = \sum_G V(G) \exp(iG \cdot r) \quad (4.4)$$

$$V(G) = \sum_m S_m(G) V_m(G) = \sum_m \exp(iG \cdot R_m) V_m(G) \quad (4.5)$$

เมื่อ R_m คือ เวกเตอร์ตำแหน่งของไอออน m

V_m คือ ศักย์เทียมของอะตอม (atomic pseudopotential)

S_m คือ สตรัคเจอร์แฟคเตอร์ (structure factor)

G คือ เวกเตอร์คลื่นในระบบกลับ

และที่อุณหภูมิใด ๆ ศักย์นี้จะเปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากสตรัคเจอร์แฟคเตอร์เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ ซึ่งสามารถแทน $S_m(G)$ ได้ด้วยปริมาณ

$$S_m(G, T) = \exp(iG \cdot R_m) \exp[-W_m(|G|, T)] \quad (4.6)$$

เมื่อ $W_m(|G|, T)$ คือ เคนบายวอลล์แฟคเตอร์ (Debye-Waller factor) มีค่าเท่ากับ $1/6 |G|^2 \langle u_m^2 \rangle$ u_m คือ การขจัดของไอออนตัวที่ m ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงขนาดช่องว่างแถบพลังงานสามารถคำนวณได้จากการเปลี่ยนแปลงของศักย์ดังกล่าว และระดับพลังงานของอิเล็กตรอน

ในปี ค.ศ. 1976 อะเลน และ ไฮน์ (Allen and Heine) [15] ได้แสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ระหว่างทฤษฎีของแฟน และแอนโทนิช, บรูคส์ และชู โดยพิจารณาศักย์ไฟฟ้าภายใน ที่มีการขจัดของไอออน m น้อย ๆ เนื่องจากโฟนอน ในรูปของอนุกรมเทเลอร์ (Taylor series) คือ

$$V(r) = \sum_m [V_m(r - R_m) + u_m \cdot \nabla V_m(r - R_m) + \frac{1}{2} u_m \cdot u_m : \nabla \nabla V_m(r - R_m) + \dots] \quad (4.7)$$

$$\Delta V(r) = \sum_m [u_m \cdot \nabla V_m(r - R_m) + u_m \cdot u_m : \nabla \nabla V_m(r - R_m) + \dots] \quad (4.8)$$

เมื่อพิจารณาเฉพาะสองเทอมแรกของสมการ (4.8) โดยทฤษฎีการรบกวนจะสามารถเขียนแฮมิลโทเนียน (Hamiltonian) ในเทอมของการรบกวน (perturbation term) ได้คือ

$$H_1 = \sum_m u_m \cdot \nabla V_m(r - R_m) \quad (4.9)$$

$$H_2 = \sum_m u_m \cdot u_m : \nabla \nabla V_m(r - R_m) \quad (4.10)$$

ซึ่งจะมีระดับพลังงานใหม่เนื่องจากการรบกวนของการจัด u_m คือ

$$E_{nk}(\{u_m\}) = E_{nk}^0 + \langle nk | H_1 + H_2 | nk \rangle + \sum_{n'k'} \frac{|\langle n'k' | H_1 | nk \rangle|^2}{E_{nk}^0 - E_{n'k'}^0} \quad (4.11)$$

ระดับพลังงานที่อุณหภูมิ T ใด ๆ สามารถหาได้จากพลังงานเฉลี่ยของ $E_{nk}(\{u_m\})$ ดังนั้น

$$\begin{aligned} E_{nk}(T) &= \overline{E_{nk}(\{u_m\})} \\ &= E_{nk}^0 + \frac{1}{2} \sum_m \langle nk | \nabla_m \nabla_m V | nk \rangle : \overline{u_m \cdot u_m} + \sum_{n'm'} \sum_{n'k'} \frac{|\langle n'k' | \nabla_m V | nk \rangle|^2}{E_{nk}^0 - E_{n'k'}^0} : \overline{u_m \cdot u_m} \end{aligned} \quad (4.12)$$

เทอมที่สองทางขวามือของสมการ (4.12) สอดคล้องกับทฤษฎีของแอนโทนิชิต, บรูคส์ และยู ซึ่งเรียกว่า "เทอมเดอบายวอลล์เลอร์" (Debye-Waller term) และเทอมที่สามสอดคล้องกับทฤษฎีของแพน ซึ่งเรียกว่า "เทอมเซลฟเอเนอร์ยี" (self energy term) เขาทั้งสองได้แสดงให้เห็นว่า

$$E_{nk}(T) = E_{nk}^0 + N^2 \sum_{qt} \left(\frac{|\langle n'k+q | \nabla V | nk \rangle|^2}{E_{nk}^0 - E_{n'k+q}^0} - \frac{|\langle n'k | \nabla V | nk \rangle|^2}{E_{nk}^0 - E_{n'k}^0} \right) : \overline{u_{qt} \cdot u_{qt}} \quad (4.13)$$

ศูนย์วิทยุทรงพยากรณ์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

$$\overline{u_{qt} \cdot u_{-qt}} = (\hbar/2MN\omega_q) [1 + 2/(\exp(\hbar\omega_q/kT) - 1)] \epsilon_{qt} \cdot \epsilon_{-qt} \quad (4.14)$$

เมื่อ N คือ จำนวนอะตอมในหนึ่งหน่วยเซลล์

M คือ มวลลดทอนของอะตอมในหนึ่งหน่วยเซลล์

t คือ โมดของโฟนอน

4.3 แบบจำลองเชิงทฤษฎี

จากสาเหตุทั้งสองประการที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงขนาดช่องว่างแถบพลังงาน (ΔE_g) ได้มีนักวิทยาศาสตร์เชิงทฤษฎีเสนอแบบจำลองอย่างง่าย ๆ เพื่อให้ง่ายต่อการเปรียบเทียบผลการทดลองกับแบบจำลองนั้น ๆ เช่น วาร์ชนี (Varshni) [1] ได้เสนอสมการความสัมพันธ์ระหว่างขนาดช่องว่างแถบพลังงาน จากการสังเกตถึงผลกระทบของสาเหตุทั้งสองประการคือ

1. ผลจากการขยายตัวของโครงสร้างผลึก ทำให้การเปลี่ยนแปลงขนาดช่องว่างแถบพลังงานของผลึกตามอุณหภูมิสัมพันธ์กับค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัว พบว่าขนาดช่องว่างแถบพลังงานมีขนาดลดลงเมื่อค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวมีค่ามากกว่าศูนย์ การเปลี่ยนแปลงขนาดช่องว่างแถบพลังงานจะมีลักษณะการเปลี่ยนแปลงเป็นแบบเชิงเส้นที่อุณหภูมิสูง และไม่เชิงเส้นเมื่ออุณหภูมิต่ำลง เนื่องจากค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัว ส่วนใหญ่แล้วการเปลี่ยนแปลงขนาดช่องว่างแถบพลังงานที่มีผลมาจากการขยายตัวของโครงสร้างผลึกนี้จะมีผลกระทบประมาณ 5 - 25 % ของการเปลี่ยนแปลงทั้งหมด

2. ผลจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับโฟนอน จากการวิเคราะห์ผลการเปลี่ยนแปลงขนาดช่องว่างแถบพลังงานเชิงทฤษฎี พบว่าสามารถแยกช่วงการเปลี่ยนแปลงขนาดช่องว่างแถบพลังงานออกเป็นสองช่วง คือ ช่วงอุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิเดอบาย (Debye temperature, θ_D) การเปลี่ยนแปลงขนาดช่องว่างแถบพลังงานในช่วงนี้จะแปรผันกับอุณหภูมิเป็นแบบเชิงเส้น และช่วงอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิเดอบายการเปลี่ยนแปลงขนาดช่องว่างแถบพลังงานแปรผันกับอุณหภูมิกำลังสอง ซึ่งอาจจะเขียนได้ว่า

$$T \gg \theta_D \quad ; \quad \Delta E_g \propto T$$

$$T \ll \theta_D \quad ; \quad \Delta E_g \propto T^2$$

ดังนั้นวาร์ชนีจึงได้เสนอว่าการเปลี่ยนแปลงขนาดช่องว่างแถบพลังงานกับอุณหภูมิ คือ

$$\Delta E_{\nu} = E_{\nu}(T) - E_{\nu}(0) = - aT^2 / (T + b) \quad (4.15)$$

เมื่อ a และ b คือ ค่าคงที่

เราจะเห็นว่าเมื่ออุณหภูมิมีค่าต่ำกว่าค่าคงที่ b มาก ๆ เทอม $(T + b)$ สามารถประมาณได้ว่าเท่ากับ b ดังนั้น

$$\Delta E_{\nu} \propto T^2$$

และเมื่ออุณหภูมิมีค่าสูงกว่าค่าคงที่ b มาก ๆ เทอม $(T + b)$ จะมีค่าประมาณเท่ากับ T ดังนั้น

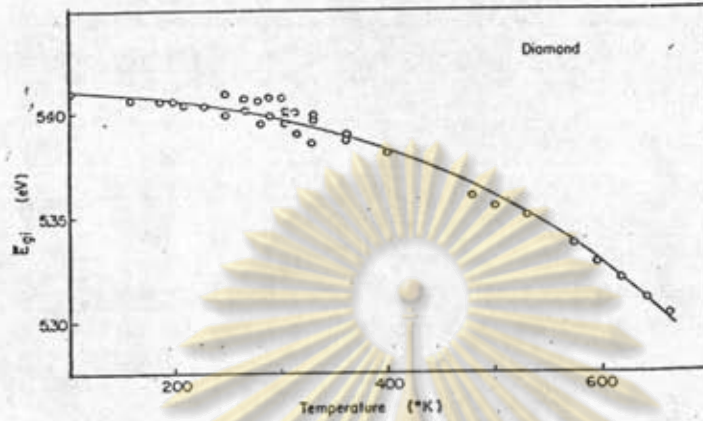
$$\Delta E_{\nu} \propto T$$

ซึ่งตรงกับผลกระทบจากสาเหตุทั้งสองประการ วาร์ชันได้เสนอว่าค่าคงที่ a คือค่าสัมประสิทธิ์อุณหภูมิ (temperature coefficient, dE_{ν}/dT) และค่าคงที่ b คือค่าของอุณหภูมิเดอบาย สูตรเอมไพริคัลของวาร์ชันสามารถใช้ได้เป็นอย่างดีกับผลการทดลองในสารต่าง ๆ มากมายหลายชนิด เช่น ซิลิกอน, เพชร, และเซอร์มาเนียม ดังแสดงในรูปที่ 4.1

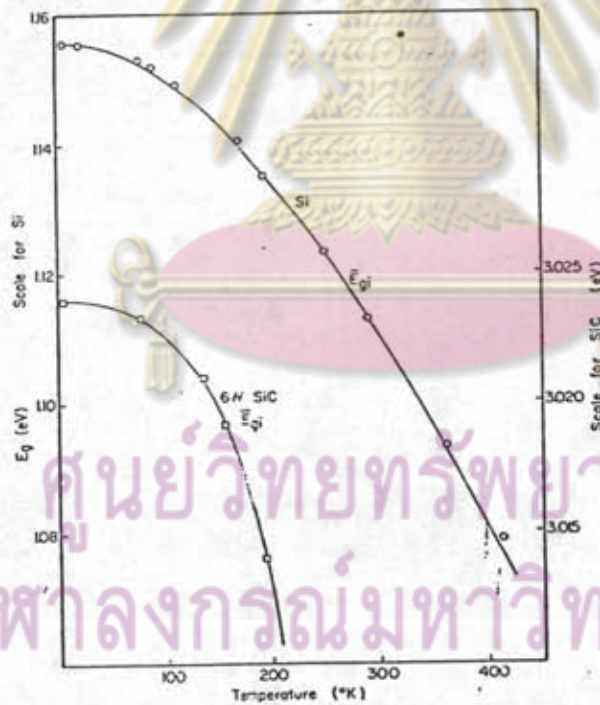
แต่ว่าแบบจำลองของวาร์ชันก็ยังมีข้อจำกัดคือ ไม่สามารถใช้ได้ในสารที่มีอุณหภูมิเดอบายสูง ๆ ซึ่งมานูเกียน (Manoogian) [16] ได้แสดงให้เห็นว่าแบบจำลองของวาร์ชันมาจากสมการ

$$\Delta E_{\nu} = cT^s + d\theta_E [2 / (\exp(\theta_E/T) - 1)] \quad (4.16)$$

โดยที่ c , d และ s คือค่าคงที่ และ θ_E คือ อุณหภูมิไอน์สไตน์ (Einstein temperature) เทอมแรกของสมการ (4.16) เป็นผลมาจากการขยายตัวของโครงผลึก สำหรับเทอมที่สองเป็นผลมาจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับโฟนอน ในกรณีที่



ก.



ข.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 4.1 แสดงการเปลี่ยนแปลงขนาดช่องว่างแถบพลังงานเปรียบเทียบกับแบบจำลองของวาร์ทนี ก. เพชร ข. Si และ 6H SiC

$\theta_E \ll T$ จะทำให้

$$\exp(\theta_E/T) = 1 + \theta_E/T + (\theta_E/T)^2/2 \quad (4.17)$$

ดังนั้นเทอมที่สองของสมการ (4.16) เท่ากับ $2dT^2/(T + \theta_E/2)$ ซึ่งมีลักษณะเหมือนกับแบบจำลองของวาร์ชัน โดยที่ $a = 2d$ และ $b = \theta_E/2$ จะสังเกตได้ว่าแบบจำลองของวาร์ชันได้รวมเทอมของการขยายตัวของโครงสร้างผลึกเข้ากับเทอมของอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับโฟนอน ซึ่งจะทำให้ค่าคงที่ a และ b มีค่าผิดแปลกไปจากที่มานูเกียนได้กล่าวไว้ ยิ่งไปกว่านั้น ในกรณีที่การขยายตัวของโครงสร้างผลึกมีอิทธิพลอย่างมากต่อการเปลี่ยนแปลงขนาดช่องว่างแถบพลังงาน แบบจำลองของวาร์ชันจะไม่สามารถทำนายการเปลี่ยนแปลงขนาดช่องว่างแถบพลังงานของสารนั้นได้เลย แต่อย่างไรก็ตามแบบจำลองของวาร์ชันก็ยังเป็นที่นิยมนำมาเปรียบเทียบกับผลการทดลองการเปลี่ยนแปลงขนาดช่องว่างแถบพลังงานของสารต่าง ๆ เนื่องจากมีสารอยู่เป็นจำนวนมากที่สอดคล้องกับแบบจำลองของวาร์ชัน และเป็นแบบจำลองที่ง่ายต่อการเปรียบเทียบกับผลการทดลอง

นอกจากนี้ยังมีผู้เสนอแบบจำลองอย่างง่าย ๆ ที่มีผลมาจากอิทธิพลของกระบวนการทั้งสองประการบนพื้นฐานของแบบจำลองของไอน์สไตน์ (Einstein model) ซึ่งเป็นแบบจำลองที่สามารถครอบคลุมได้มากกว่าแบบจำลองของวาร์ชัน แต่อยู่ในรูปลักษณะที่สามารถเปรียบเทียบกับผลการทดลองได้ง่ายกว่าแบบจำลองของมานูเกียน คือ [17]

$$\Delta E_g = e + f[1 + 2/(\exp(\theta_E/T) - 1)] \quad (4.18)$$

เมื่อ e และ f คือค่าคงที่

แบบจำลองทั้งสามแบบนี้จะได้นำไปเปรียบเทียบกับผลการทดลองของคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์ ดังจะได้กล่าวต่อไปในบทที่ 6