

## บทที่ 2

### ทฤษฎี

ในบทนี้จะกล่าวถึง ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับการคำนวณผลของมิติต่อสมบัติทางไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำที่คำนวณจากความหนาแน่นของสถานะ สมบัติทางไฟฟ้าที่สนใจในการศึกษาครั้งนี้ คือ ความหนาแน่นประจุพาหะในตัวและสภาพนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ ซึ่งมีรายละเอียด ดังนี้

#### 2.1 ความหนาแน่นของสถานะและการแจกแจงของเฟอร์มิ-ดิแรก

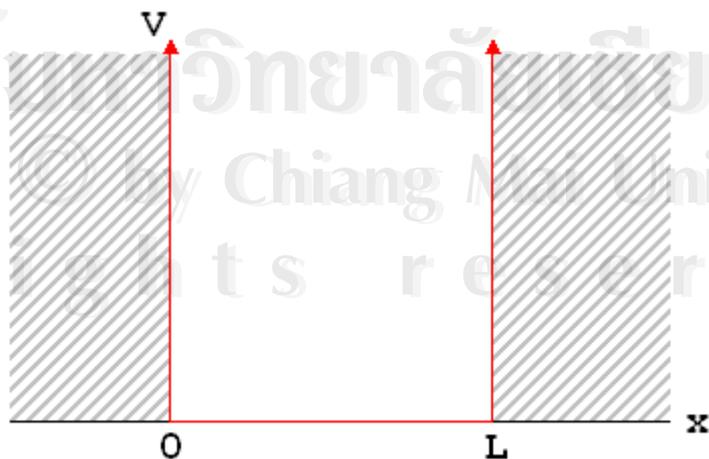
ความหนาแน่นของสถานะ คือ จำนวนสถานะของอนุภาคที่เป็นไปได้ (Available States) ต่อช่วงพลังงานหนึ่งๆต่อหน่วยปริมาตร การหาความหนาแน่นของสถานะเริ่มจากหาสถานะที่เป็นไปได้ในปริภูมิโมเมนตัม (k-space)

##### 2.1.1 อิเล็กตรอนอิสระในบ่อพลังงานศักย์ 1 มิติและที่มาของระดับพลังงานเฟอร์มิ

พิจารณาอิเล็กตรอนอิสระมวล  $m$  ถูกกักอยู่ในบ่อพลังงานศักย์อนันต์ความกว้าง  $L$  ดังรูปที่ 2.1 จากสมการชโรดิงเจอร์ (Schrödinger Equation)  $H\psi = E\psi$  ซึ่ง  $H = P^2/2m$  โดยที่ ในทางควอนตัม  $P = -i\hbar d/dx$  ดังนั้น

$$H\psi_n = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_n}{dx^2} = \varepsilon_n \psi_n \quad \dots\dots\dots(2.1)$$

เมื่อ  $\varepsilon_n$  คือ ระดับพลังงานที่  $n$  ของอิเล็กตรอน



รูปที่ 2.1 รูปแสดงบ่อพลังงานศักย์อนันต์ความยาว  $L$

จากสมการ 2.1 และเงื่อนไขขอบเขต (Boundary Condition) คือ  $\psi_n(0) = \psi_n(L) = 0$  จะได้ว่า

$$\psi_n = A \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad ; n = 1, 2, 3, \dots \quad \dots\dots\dots(2.2)$$

เมื่อ  $A = \sqrt{\frac{2}{L}}$  ซึ่งหาได้จากการ Normalization คือ  $\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* \psi_n dx = 1$

จะเห็นว่าสมการ 2.2 คือคำตอบของสมการ 2.1 เพราะว่า

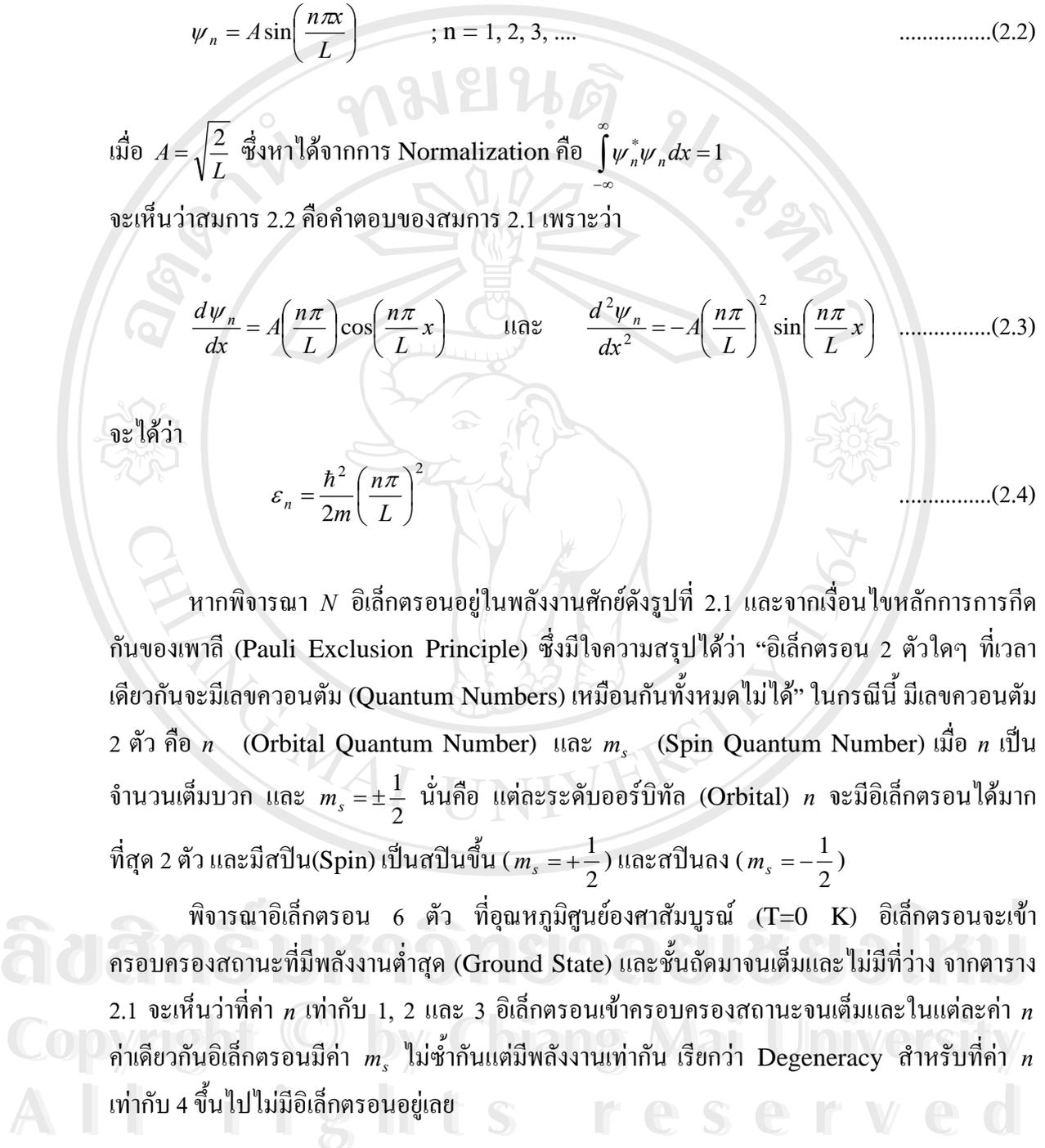
$$\frac{d\psi_n}{dx} = A\left(\frac{n\pi}{L}\right) \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad \text{และ} \quad \frac{d^2\psi_n}{dx^2} = -A\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad \dots\dots\dots(2.3)$$

จะได้ว่า

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \quad \dots\dots\dots(2.4)$$

หากพิจารณา  $N$  อิเล็กตรอนอยู่ในพลังงานศักย์ดังรูปที่ 2.1 และจากเงื่อนไขหลักการกีดกันของเพาลี (Pauli Exclusion Principle) ซึ่งมีใจความสรุปได้ว่า “อิเล็กตรอน 2 ตัวใดๆ ที่เวลาเดียวกันจะมีเลขควอนตัม (Quantum Numbers) เหมือนกันทั้งหมดไม่ได้” ในกรณีนี้ มีเลขควอนตัม 2 ตัว คือ  $n$  (Orbital Quantum Number) และ  $m_s$  (Spin Quantum Number) เมื่อ  $n$  เป็นจำนวนเต็มบวก และ  $m_s = \pm \frac{1}{2}$  นั่นคือ แต่ละระดับออร์บิทัล (Orbital)  $n$  จะมีอิเล็กตรอนได้มากที่สุด 2 ตัว และมีสปิน (Spin) เป็นสปินขึ้น ( $m_s = +\frac{1}{2}$ ) และสปินลง ( $m_s = -\frac{1}{2}$ )

พิจารณาอิเล็กตรอน 6 ตัว ที่อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์ ( $T=0$  K) อิเล็กตรอนจะเข้าครอบครองสถานะที่มีพลังงานต่ำสุด (Ground State) และชั้นถัดมาจนเต็มและไม่มีที่ว่าง จากตาราง 2.1 จะเห็นว่าที่ค่า  $n$  เท่ากับ 1, 2 และ 3 อิเล็กตรอนเข้าครอบครองสถานะจนเต็มและในแต่ละค่า  $n$  ค่าเดียวกันอิเล็กตรอนมีค่า  $m_s$  ไม่ซ้ำกันแต่มีพลังงานเท่ากัน เรียกว่า Degeneracy สำหรับที่ค่า  $n$  เท่ากับ 4 ขึ้นไปไม่มีอิเล็กตรอนอยู่เลย



ตาราง 2.1 แสดงการเข้าครอบครองสถานะของอิเล็กตรอน 6 ตัว ที่อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์

$n$	$m_s$	โอกาสครอบครองสถานะ	$n$	$m_s$	โอกาสครอบครองสถานะ
1	↑	1	3	↑	1
1	↓	1	3	↓	1
2	↑	1	4	↑	0
2	↓	1	4	↓	0

ให้  $n_F$  คือ ค่า  $n$  สูงสุดที่มีอิเล็กตรอนครอบครอง ในกรณีที่สารมีอิเล็กตรอน  $N$  ตัว สำหรับ  $N$  เป็นจำนวนเต็มคู่ จะได้ว่า  $2n_F = N$  และระดับพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนครอบครองที่อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์ เรียกว่า ระดับพลังงานเฟอร์มี (Fermi Energy) จากสมการ 2.4 และ  $n = n_F$  จะได้

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{n_F \pi}{L} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{N\pi}{2L} \right)^2 \dots\dots\dots(2.5)$$

2.1.2 อิเล็กตรอนอิสระในบ่อพลังงานศักย์ 3 มิติและความหนาแน่นของสถานะใน 3 มิติ

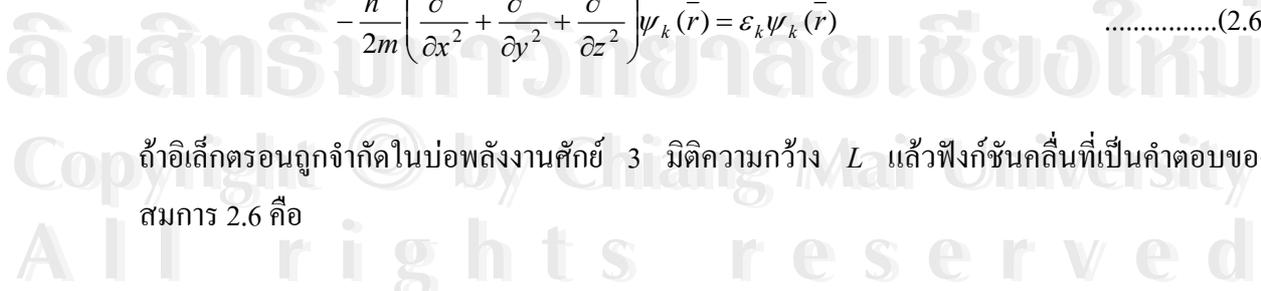
สมการชโรดิงเจอร์ของอนุภาคอิสระ (Free Particle) ใน 3 มิติ เขียนได้ดังนี้

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi_k(\vec{r}) = \epsilon_k \psi_k(\vec{r}) \dots\dots\dots(2.6)$$

ถ้าอิเล็กตรอนถูกจำกัดในบ่อพลังงานศักย์ 3 มิติความกว้าง  $L$  แล้วฟังก์ชันคลื่นที่เป็นคำตอบของสมการ 2.6 คือ

$$\psi_n(\vec{r}) = A \sin(\pi n_x x / L) \sin(\pi n_y y / L) \sin(\pi n_z z / L) \dots\dots\dots(2.7)$$

เมื่อ  $n_x, n_y, n_z$  คือ จำนวนเต็มบวก และมีเงื่อนไขว่าระยะ  $L$  เป็นคาบ (Periodicity Condition) ของคลื่น จะได้ว่า



$$\psi(x + L, y, z) = \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z + L) = \psi(x, y, z) \quad \dots\dots\dots(2.8)$$

จากเงื่อนไขของสมการ 2.8 จะได้

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad \dots\dots\dots(2.9)$$

โดยที่  $\vec{k}$  สอดคล้องกับ

$$k_x = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \pm \frac{6\pi}{L}, \dots \quad \dots\dots\dots(2.10)$$

ซึ่ง  $k_y, k_z$  ก็ได้ค่าทำนองเดียวกัน เมื่อแทนสมการ 2.9 ลงในสมการ 2.6 จะได้

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad \dots\dots\dots(2.11)$$

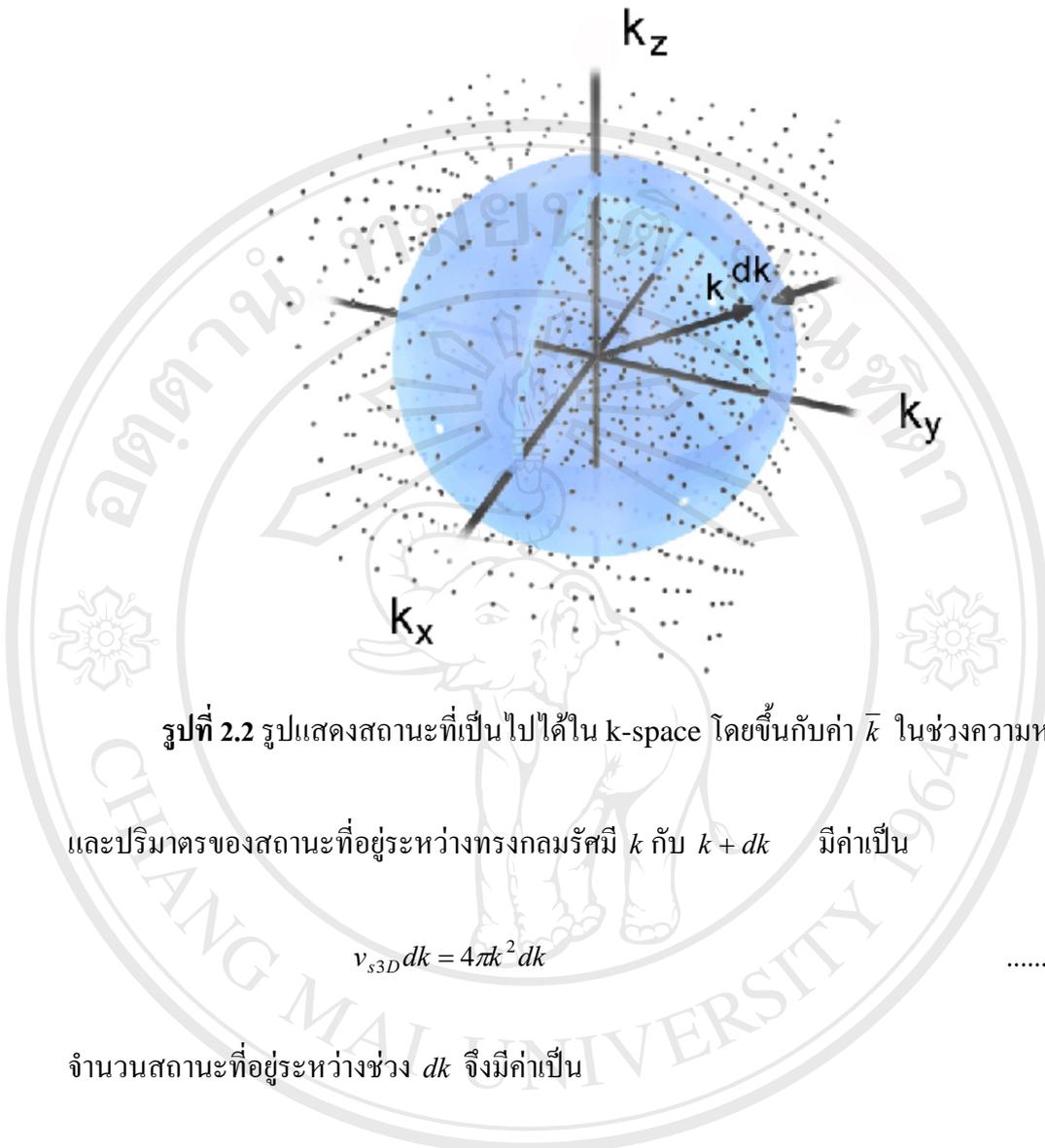
จากสมการ 2.10 จะเห็นว่าเมื่อค่า  $L$  มีค่ามากขึ้นจะทำให้ทอมทางด้านขวามือที่อยู่ใกล้กันจะมีค่าเข้าใกล้กันมากขึ้น เมื่อ  $L$  มีค่ามากๆ ค่า  $\vec{k}$  จะมีค่าต่อเนื่องมากขึ้น และจากสมการ 2.11 ค่าของพลังงานก็จะต่อเนื่องด้วย นั่นคือ เมื่อก้อนสารมีขนาดใหญ่ขึ้นผลทางควอนตัมก็จะมีผล ทำให้พลังงานและโมเมนตัมของสารมีค่าต่อเนื่องนั่นเอง และจะพบว่าค่าของ  $\vec{k}$  มีค่าเป็น

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, k_z = \frac{2\pi n_z}{L} \quad \text{เมื่อ } n_x, n_y, n_z \text{ มีค่าเป็นจำนวนเต็ม} \dots\dots\dots(2.12)$$

เมื่อพิจารณาค่าของ  $\vec{k}$  ใน k-space นั้น จะเห็นว่าใน 3 มิติปริมาตรของ 1 สถานะ (Orbital) ที่ยังไม่รวมผลทางควอนตัมใน k-space มีค่าเป็น

$$V_{3D} = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 \quad \dots\dots\dots(2.13)$$





รูปที่ 2.2 รูปแสดงสถานะที่เป็นไปได้ใน k-space โดยขึ้นกับค่า  $\bar{k}$  ในช่วงความหนา  $dk$

และปริมาตรของสถานะที่อยู่ระหว่างทรงกลมรัศมี  $k$  กับ  $k + dk$  มีค่าเป็น

$$v_{s3D} dk = 4\pi k^2 dk \tag{2.14}$$

จำนวนสถานะที่อยู่ระหว่างช่วง  $dk$  จึงมีค่าเป็น

$$D_{3D}(k)dk = 2 \frac{v_{s3D}}{V_{3D}} dk = 2 \frac{4\pi k^2 L^3}{8\pi^3} dk = \frac{k^2 L^3}{\pi^2} dk \tag{2.15}$$

ในสมการ 2.15 มี 2 คูณกับจำนวนสถานะที่เกิดจาก  $v_{s3D}/V_{3D}$  ซึ่งเรียกว่า ออร์บิทัล (Orbital) เนื่องจากในแต่ละออร์บิทัลนั้น ยังไม่ได้รวมผลจากสปินของอิเล็กตรอนซึ่งเป็นผลทางควอนตัม ทำให้ในแต่ละออร์บิทัลมีอิเล็กตรอนได้ 2 ตัว และอิเล็กตรอน 2 ตัวนี้ต้องมีสปินต่างกันด้วย ทำให้จำนวนสถานะที่เป็นไปได้ทั้งหมดในช่วง  $dk$  มีค่าดังสมการ 2.15 และจากความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานและโมเมนตัมดังสมการ 2.11 ทำให้ได้ว่า

$$k = \sqrt{2m\varepsilon / \hbar^2} \quad \text{และ} \quad dk = \left(\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}\right)^{-1/2} \frac{m}{\hbar^2} d\varepsilon \quad \dots\dots\dots(2.16)$$

แทนสมการ 2.16 ลงในสมการ 2.15 จะได้

$$D_{3D}(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \quad \dots\dots\dots(2.17)$$

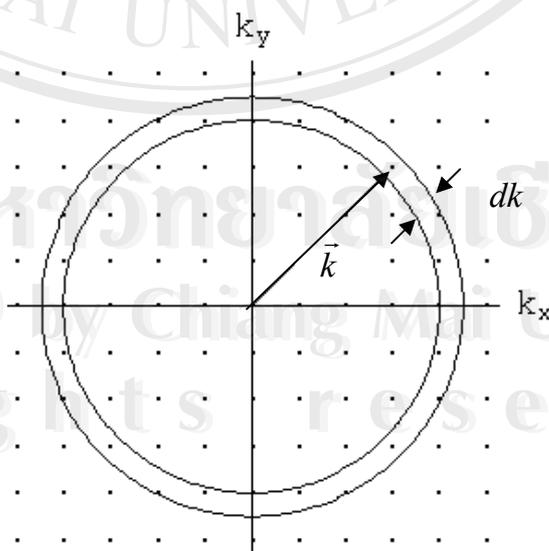
สมการ 2.17 แสดงถึงค่าของจำนวนสถานะที่เป็นไปได้ในช่วงพลังงาน  $d\varepsilon$  ต่อปริมาตร  $V = L^3$  ซึ่งก็คือความหนาแน่นสถานะใน 3 มิติ (Density of State) นั่นเอง

**2.1.3 ที่มาของความหนาแน่นของสถานะใน 2, 1 และ 0 มิติ**

**ความหนาแน่นของสถานะใน 2 มิติ**

ความหนาแน่นของสถานะใน 2 มิตินั้นมีวิธีคำนวณเหมือนกับใน 3 มิติ แต่จะมีค่าของ  $\vec{k}$  แตกต่างจาก 3 มิติ คือ จะมีค่าสัมประสิทธิ์ของ  $\vec{k}$  ดังสมการ 2.12 ตัวใดตัวหนึ่งมีค่าคงที่ สมมุติว่า  $k_z$  คงที่ จะได้ว่าปริมาตรของ 1 ออร์บิทัลใน 2 มิติมีค่าเป็น

$$V_{2D} = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 \quad \dots\dots\dots(2.18)$$



รูปที่ 2.3 แสดงสถานะใน k-space โดยขึ้นกับค่า  $\vec{k}$  ในช่วงความหนา  $dk$  ใน 2 มิติ

และปริมาตรของสถานะที่อยู่ระหว่างวงกลมตามรูปที่ 2.3 ระหว่างรัศมี  $k$  กับ  $k + dk$  มีค่าเป็น

$$v_{s2D} dk = 2\pi k dk \tag{2.19}$$

ทำให้จำนวนสถานะที่อยู่ระหว่างช่วง  $dk$  ใน 2 มิติ มีค่าเป็น

$$D_{2D}(k) dk = 2 \frac{v_{s2D}}{V_{2D}} dk = \frac{kL^2}{\pi} dk \tag{2.20}$$

และแทนสมการ 2.16 ลงในสมการ 2.20 จะได้

$$D_{2D}(k) dk = \frac{m}{\pi \hbar^2} d\varepsilon \tag{2.21}$$

จะเห็นว่าใน 2 มิติ ความหนาแน่นสถานะไม่ขึ้นกับพลังงาน แต่ในความจริงนั้น สารที่มีลักษณะ 2 มิติจริงๆ โดยไม่มีความหนาแน่นนั้นไม่มี ทำให้เมื่อเปรียบเทียบ 2 มิติ กับ 3 มิติที่พลังงานสูงขึ้นสถานะมากขึ้นด้วย ทำให้ความหนาแน่นของสถานะใน 2 มิติที่มีความหนาหรือเรียกว่า quasi 2 dimension มีลักษณะดังนี้

$$D_{2D}(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{m}{\pi \hbar^2} \sum_i H(\varepsilon - \varepsilon_i) d\varepsilon \tag{2.22}$$

โดยที่  $H(\varepsilon - \varepsilon_i)$  คือ Heaviside Function มีรูปแบบดังนี้

$$H(\varepsilon - \varepsilon_i) = \begin{cases} 1 & ; \varepsilon \geq \varepsilon_i \\ 0 & ; \varepsilon < \varepsilon_i \end{cases} \tag{2.23}$$

**ความหนาแน่นของสถานะใน 1 มิติ**

ทำนองเดียวกันกับ 3 และ 2 มิติ และเนื่องจากเป็น 1 มิติ จะมีค่า  $k$  มีค่าไม่ต่อเนื่อง 1 มิติในที่นี้สมมุติว่าเป็น  $k_x$  ทำให้ความยาวของ 1 ออร์บิทัลใน 1 มิติมีค่าเป็น

$$V_{1D} = \frac{2\pi}{L} \tag{2.24}$$

และ  $v_{s1D} dk = 2dk \tag{2.25}$

จำนวนสถานะที่อยู่ระหว่างช่วง  $dk$  ใน 1 มิติ มีค่าเป็น

$$D_{1D}(k)dk = 2 \frac{v_{s1D}}{V_{1D}} dk = \frac{2L}{\pi} dk \quad \dots\dots\dots(2.26)$$

สำหรับ 1 มิติ ความหนาแน่นสถานะต่อความยาว  $L$  ที่พลังงาน  $\varepsilon$  ในช่วง  $d\varepsilon$  จะได้

$$D_{1D}(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{1}{\pi} \left( \frac{m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \frac{1}{\varepsilon^{1/2}} d\varepsilon \quad \dots\dots\dots(2.27)$$

อย่างไรก็ตามใน 1 มิติ เมื่อเทียบกับ 3 มิติซึ่งเป็น quasi 1 dimension และมีค่าพลังงาน  $\varepsilon$  ซึ่งไม่ต่อเนื่องหลายๆค่า แทนด้วย  $\varepsilon_i$  ทำให้ได้

$$D_{1D}(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{1}{\pi} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \sum_i \frac{n_i H(\varepsilon - \varepsilon_i)}{(\varepsilon - \varepsilon_i)^{1/2}} d\varepsilon \quad \dots\dots\dots(2.28)$$

เมื่อ  $H(\varepsilon - \varepsilon_i)$  คือ Heaviside Function มีรูปแบบตามสมการ 2.23 และ  $n_i$  คือ Degeneracy Factor ในโครงสร้างทางควอนตัมที่ต่ำกว่า 2 มิติ เป็นไปได้ที่จะมีชุดของค่า  $\vec{k}$  ที่ต่างกันแต่มีพลังงานเท่ากัน นั่นคือ Degenerate States

**ความหนาแน่นของสถานะใน 0 มิติ**

ใน 0 มิติ ค่า  $\vec{k}$  มีค่าไม่ต่อเนื่องทั้ง 3 ทิศทาง ทุกสถานะของ 0 มิติ พบเฉพาะบางตำแหน่งใน k-space ความหนาแน่นของสถานะใน 0 มิติ อธิบายด้วยสมการ Dirac-delta Function มีรูปแบบดังนี้

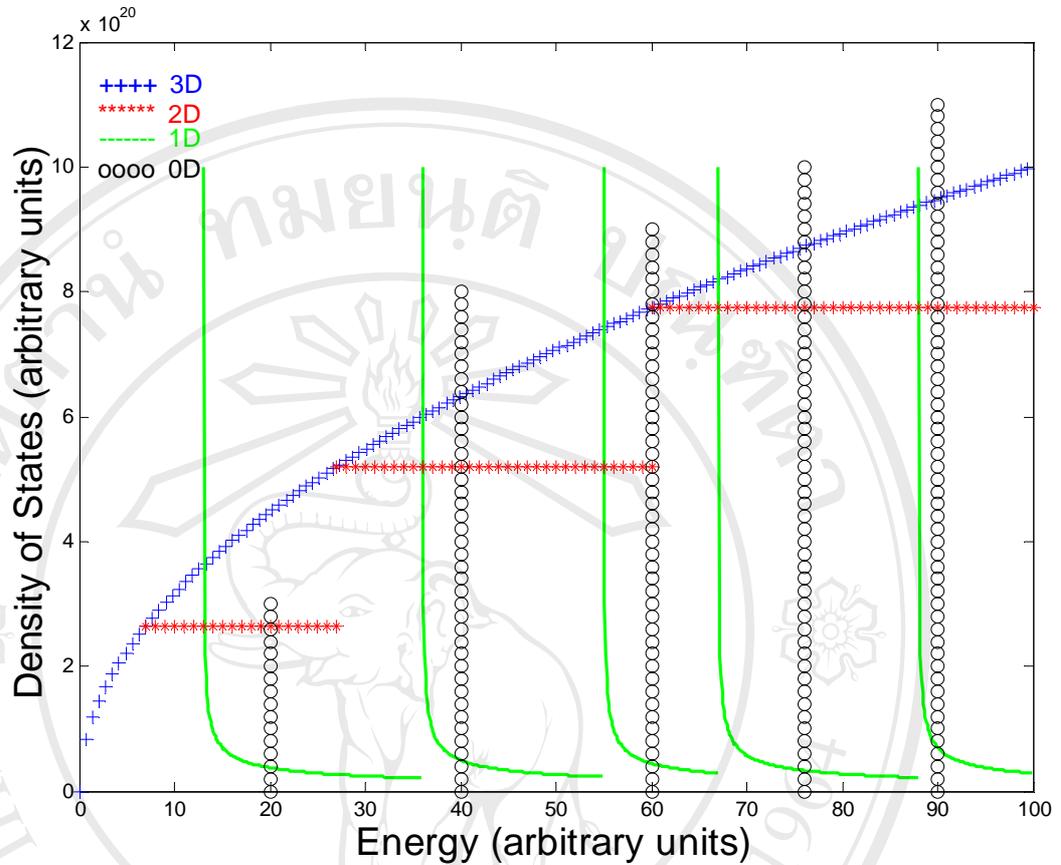
$$D_{0D,e}(\varepsilon)d\varepsilon = D_{0D,h}(\varepsilon)d\varepsilon = A \sum_i n_i \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) d\varepsilon \quad ; A \text{ is constant} \quad \dots\dots\dots(2.29)$$

เมื่อ Dirac-delta Function เขียนแทนด้วย

$$\delta(\varepsilon - \varepsilon_i) = \begin{cases} 1 & ; \varepsilon = \varepsilon_i \\ 0 & ; \varepsilon \neq \varepsilon_i \end{cases} \quad \dots\dots\dots(2.30)$$

โดยที่  $n_i$  คือ Degeneracy Factor และ  $A$  เป็นค่าคงที่ที่เหมาะสมและไม่ขึ้นกับพลังงาน

จะเห็นว่าในแต่ละมิติมีรูปแบบของความหนาแน่นสถานะแตกต่างกันเมื่อนำผลที่ได้มาสร้างกราฟเปรียบเทียบจะได้ผลดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 แสดงความหนาแน่นของสถานะใน 3, quasi-2, quasi-1 และ 0 มิติของ อิเล็กตรอนอิสระ

จะเห็นว่าเมื่อมิติหรือขนาดของสารลดลงสารถูกจำกัดให้เลือกค่าพลังงานได้น้อยลง แต่มีจำนวนสถานะที่มีพลังงานซ้ำกันเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามความหนาแน่นของสถานะบ่งบอกถึงการกระจายของสถานะว่าที่ระดับพลังงานค่าหนึ่งๆ มีสถานะหรือที่อยู่ให้อิเล็กตรอนมากหรือน้อยเพียงใดเท่านั้น แต่ก็ยังไม่ได้ว่าที่ระดับพลังงานที่มีสถานะหลายๆจะมีอิเล็กตรอนอยู่เป็นจำนวนมากตามไปด้วย สิ่งเหล่านี้อธิบายด้วยการแจกแจงของอนุภาคที่สนใจ ยกตัวอย่างเช่น อิเล็กตรอนที่อยู่ในสภาวะสมดุลทางความร้อน ณ อุณหภูมิ หนึ่งๆ อธิบายด้วยการแจกแจงของเฟอร์มี-ดิแรค เป็นต้น ซึ่งฟังก์ชันของการแจกแจงจะขึ้นกับอุณหภูมิของอนุภาคที่สนใจด้วย

2.1.4 ที่มาของการแจกแจงของเฟอร์มี-ดิแรก

เมื่ออุณหภูมิมากกว่าศูนย์องศาสัมบูรณ์ พิจารณาระบบอนุภาค  $N$  ตัว อยู่ในสภาวะสมดุลทางอุณหภูมิ (Thermal Equilibrium) ณ อุณหภูมิ  $T$  จะพบว่าแต่ละระดับพลังงาน  $\epsilon$  มีโอกาสที่จะพบอนุภาคที่พลังงานค่านี้ มีค่าเป็น  $P_N(\epsilon)$  ซึ่งเป็นสัดส่วนกับ  $\exp(-\epsilon/k_B T)$  จะได้ว่า

$$P_N(\epsilon) = \frac{\exp(-\epsilon/k_B T)}{\sum_{\alpha} \exp(-\epsilon_{\alpha}^N/k_B T)} \dots\dots\dots(2.31)$$

เมื่อ  $\epsilon_{\alpha}^N$  คือ ที่ระดับพลังงาน  $\alpha$  ของระบบที่มี  $N$  อิเล็กตรอน สมการ 2.31 เรียกว่า Partition Function และสัมพันธ์กับ Helmholtz Free Energy แทนด้วย  $F = U - TS$  เมื่อ  $U$  คือพลังงานภายใน และ  $S$  คือ เอนโทรปี (Entropy) โดยให้

$$\sum_{\alpha} \exp(-\epsilon_{\alpha}^N/k_B T) = \exp(-F_N/k_B T) \dots\dots\dots(2.32)$$

ทำให้สมการ 2.31 กลายเป็น

$$P_N(\epsilon) = \exp(-(\epsilon - F_N)/k_B T) \dots\dots\dots(2.33)$$

สำหรับอิเล็กตรอนซึ่งเป็นอนุภาคเฟอร์มีออนที่มีสปินเป็นจำนวนเท่าของ  $1/2$  จะต้องคำนึงถึงหลักการกีดกันของเพาลี (Pauli Exclusion Principle) ด้วย อิเล็กตรอน  $N$  ตัวจะต้องมีสถานะที่แตกต่างกัน  $N$  สถานะด้วย และให้  $f_i^N$  คือ โอกาสที่จะพบอิเล็กตรอน 1 ตัวอยู่ในระดับพลังงาน  $i$  เมื่ออิเล็กตรอน  $N$  ตัวอยู่ในสภาวะสมดุลทางอุณหภูมิ แล้วจะได้ว่า

$$f_i^N = \sum_{\alpha} P_N(\epsilon_{\alpha}^N) \dots\dots\dots(2.34)$$

สามารถหาค่า  $f_i^N$  ได้จากการพิจารณา 3 ข้อ ต่อไปนี้

1. โอกาสที่จะมีอิเล็กตรอน 1 ตัวที่อยู่ระดับพลังงาน  $i$  จะต้องมีความเท่ากับหนึ่งลบออกด้วยโอกาสที่ไม่มีอิเล็กตรอน 1 ตัวที่อยู่ระดับพลังงาน  $i$  ทำให้เขียนสมการ 2.34 ได้เป็น

$$f_i^N = 1 - \sum_{\gamma} P_N(\varepsilon_{\gamma}^N) \dots\dots\dots(2.35)$$

เมื่อ ระบบสถานะ  $\gamma$  เป็นระบบที่ไม่มีอิเล็กตรอนอยู่ในสถานะที่มีระดับพลังงาน  $i$

2. ถ้าพิจารณาระบบที่มี  $N+1$  สถานะของอิเล็กตรอน ซึ่งมีอิเล็กตรอน 1 ตัวอยู่ในระดับพลังงาน  $i$  สามารถทำให้เป็นระบบที่มี  $N$  สถานะ ซึ่งไม่มีอิเล็กตรอนอยู่ในระดับพลังงาน  $i$  ได้ โดยกำจัดอิเล็กตรอนในระดับพลังงานที่  $i$  ซึ่งให้มีค่าพลังงานเป็น  $\varepsilon_i$  ของระบบที่มี  $N+1$  สถานะ นั่นคือแต่ละค่าพลังงานของระบบที่มี  $N+1$  สถานะจะต้องมีพลังงานลดลง  $\varepsilon_i$  ทำให้ได้ว่า

$$f_i^N = 1 - \sum_{\alpha} P_N(\varepsilon_{\alpha}^N - \varepsilon_i) \dots\dots\dots(2.36)$$

เมื่อแทนเงื่อนไขจากสมการ 2.33 ลงในสมการ 2.36 จะได้

$$\sum_{\alpha} P_N(\varepsilon_{\alpha}^N - \varepsilon_i) = P_{N+1}(E_{\alpha}^{N+1}) \exp[(\varepsilon_i - \mu) / k_B T] \dots\dots\dots(2.37)$$

เมื่อ  $\mu$  คือ พลังงานศักย์อ้างอิง (Chemical Potential) ที่อุณหภูมิ  $T$  โดยที่

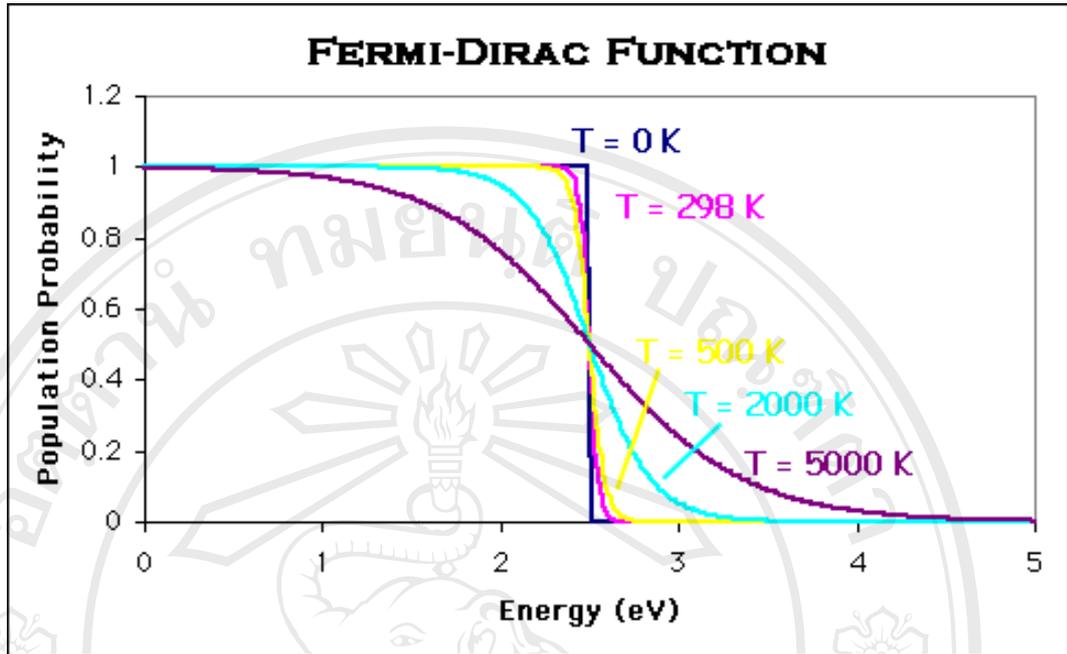
$$\mu = F_{N+1} - F_N \dots\dots\dots(2.38)$$

นำสมการ 2.38 แทนลงในสมการ 2.36 จะได้

$$f_i^N = 1 - \exp(-(\varepsilon_i - \mu) / k_B T) \sum_{\alpha} P_{N+1}(\varepsilon_{\alpha}^{N+1}) = 1 - \exp(-(\varepsilon_i - \mu) / k_B T) f_i^{N+1} \dots\dots\dots(2.39)$$

3. สมการ 2.39 คือคำตอบที่ได้ของโอกาสที่จะพบ 1 อิเล็กตรอนในระดับพลังงานที่  $i$  ซึ่งเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ  $T$  ในระบบ  $N$  อิเล็กตรอน เนื่องจาก  $N$  มีค่ามากประมาณ  $10^{22}$  ทำให้สามารถแทน  $f_i^{N+1}$  ด้วย  $f_i^N$  และได้ว่า

$$f_i^N = 1 - \exp(-(\varepsilon_i - \mu) / k_B T) f_i^N = \frac{1}{1 + \exp(-(\varepsilon_i - \mu) / k_B T)} \dots\dots\dots(2.40)$$



รูปที่ 2.5 แสดงลักษณะการแจกแจงของเฟอร์มี-ดิแรก ณ อุณหภูมิต่างๆ

จะเห็นว่าการแจกแจงของเฟอร์มี-ดิแรกเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ และที่ 0 เคลวิน อิเล็กตรอนทุกตัวในระบบอยู่ที่สถานะพื้น (Ground State) และอัดแน่นกันอยู่ในระดับพลังงานต่ำสุดจนถึงระดับพลังงานเฟอร์มี  $\epsilon_F$  ซึ่งเป็นระดับพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนครอบครองที่ 0 เคลวิน ทำให้ได้การแจกแจงของเฟอร์มี-ดิแรกที่ 0 เคลวิน ดังนี้

$$f_0(\epsilon) = \begin{cases} 1 & ; \epsilon \leq \epsilon_F \\ 0 & ; \epsilon > \epsilon_F \end{cases} \dots\dots\dots(2.41)$$

เมื่อ  $f_0(\epsilon)$  คือ การแจกแจงของเฟอร์มี-ดิแรกที่อุณหภูมิ 0 เคลวิน  
พิจารณาสมการ 2.40 ดังนี้

$$\lim_{T \rightarrow 0} f(\epsilon) = \begin{cases} 1 & ; \epsilon \leq \mu \\ 0 & ; \epsilon > \mu \end{cases} \dots\dots\dots(2.42)$$

ทำให้ได้ว่า

$$\lim_{T \rightarrow 0} \mu = \epsilon_F \dots\dots\dots(2.43)$$

และสมบัติต่างๆของสารสามารถหาได้จากความหนาแน่นของสถานะ  $D(\epsilon)$  และการแจกแจงของเฟอร์มี-ดิแรก  $f(\epsilon)$  เช่น

$$u = \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \quad \dots\dots\dots(2.44)$$

และ 
$$n = \int_{-\infty}^{\infty} D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \quad \dots\dots\dots(2.45)$$

เมื่อ  $u = U/V$  คือ พลังงานภายในต่อปริมาตร  
 $n = N/V$  คือ ความหนาแน่นประจุพาหะต่อปริมาตร

พิจารณาฟังก์ชัน  $H(\epsilon)$  ซึ่งสามารถกระจายอนุกรมเทเลอร์ (Taylor Series) ของ  $\epsilon$  รอบจุด  $\mu$  ได้ดังนี้

$$H(\epsilon) = \left[ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{d^n}{d\epsilon^n} H(\epsilon) \right]_{\epsilon=\mu} \frac{(\epsilon - \mu)^n}{n!} \quad \dots\dots\dots(2.46)$$

ทำให้ได้

$$\int_{-\infty}^{\infty} H(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = \int_{-\infty}^{\mu} H(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 H'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 H'''(\mu) + O\left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^6 \quad \dots\dots\dots(2.47)$$

และเมื่อจัดรูปแบบของสมการ 2.44 และ 2.45 ให้อยู่ในรูปแบบของสมการ 2.47 จะได้ว่า

$$\mu = \int_0^{\epsilon_F} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon + \epsilon_F \left\{ (\mu - \epsilon_F) D(\epsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'(\epsilon_F) \right\} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D(\epsilon_F) + O(T^4) \dots(2.48)$$

$$n = \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon + \left\{ (\mu - \epsilon_F) D(\epsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'(\epsilon_F) \right\} \quad \dots\dots\dots (2.49)$$

ในเทอมแรกด้านขวามือของสมการ 2.49 คือ  $n$  ที่สถานะพื้น สำหรับในระบบที่  $n$  มีค่าคงที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ จะได้ว่า

$$0 = (\mu - \varepsilon_F)D(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 D'(\varepsilon_F) \quad \dots\dots\dots(2.50)$$

จะได้ว่า

$$\mu = \varepsilon_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \frac{D'(\varepsilon_F)}{D(\varepsilon_F)} \right] \quad \dots\dots\dots(2.51)$$

สมการ 2.51 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\mu$  กับ  $\varepsilon_F$  สำหรับกรณีที่ ค่า  $n$  ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ ซึ่งนำไปใช้ในโลหะได้ดี เพราะประจุพาหะของโลหะเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิน้อยกว่าสารประเภทอื่น เช่น สารกึ่งตัวนำ

## 2.2 ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนในพลังงานศักย์แบบคาบและที่มาของแถบพลังงาน

ในหัวข้อนี้ จะกล่าวถึงเมื่ออิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในผลึกของสาร อิเล็กตรอนอยู่ในบ่อพลังงานศักย์อย่างไร และมีฟังก์ชันคลื่นและพลังงานในรูปแบบใด และแตกต่างจากอิเล็กตรอนอิสระที่อยู่ในบ่อศักย์นั้นได้อย่างไรบ้าง ซึ่งมีรายละเอียด ดังนี้

### 2.2.1 รูปแบบและเงื่อนไขของพลังงานศักย์ในผลึก

พิจารณาผลึกที่ตำแหน่ง  $\vec{r}$  กำหนดให้ตำแหน่ง  $\vec{r}$  มีพลังงานศักย์เป็น  $U(\vec{r})$  และให้  $\vec{R}$  เป็น Bravais Lattice Vector เป็นเวกเตอร์ที่บอกตำแหน่งของแลตทิซ (Lattice) ตัวอื่นๆ ที่สนใจในผลึก เนื่องจากที่ทุกตำแหน่งของแลตทิซมีลักษณะเหมือนกันทำให้ต้องมีพลังงานศักย์เหมือนกันด้วย ทำให้ได้

$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}) \quad \dots\dots\dots(2.52)$$

นั่นคือ  $U(\vec{r})$  มีลักษณะเป็น Periodic Potential นั่นเอง

และอิเล็กตรอน 1 ตัวในผลึกจะมีสมการของชโรดิงเจอร์เป็น

$$H\psi = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right) \psi = \varepsilon\psi \quad \dots\dots\dots(2.53)$$

**ทฤษฎี Bloch's Theorem**

ทฤษฎี Bloch's Theorem กล่าวว่า โอเปอเรเตอร์ของพลังงาน  $H$  จากสมการ 2.53 สามารถแสดงได้ว่า

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad \text{เมื่อ} \quad u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad \dots\dots\dots(2.54)$$

ซึ่งทำให้

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad \dots\dots\dots(2.55)$$

ทฤษฎี Bloch's Theorem มีที่มาโดยให้โอเปอเรเตอร์  $T_{\vec{R}}$  เป็น Translation Operator ซึ่งมีคุณสมบัติดังนี้

$$T_{\vec{R}} f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R}) \quad \dots\dots\dots(2.56)$$

เมื่อโอเปอเรเตอร์  $H$  เป็น Periodic Operator จะได้ว่า

$$T_{\vec{R}} H \psi = H(\vec{r} + \vec{R}) \psi(\vec{r} + \vec{R}) = H(\vec{r}) \psi(\vec{r} + \vec{R}) = H T_{\vec{R}} \psi \quad \dots\dots\dots(2.57)$$

จะเห็นว่าโอเปอเรเตอร์  $T_{\vec{R}} H = H T_{\vec{R}}$  และให้  $T_{\vec{R}'}$  มีรูปแบบคล้ายกับสมการ 2.56 จะได้ว่า

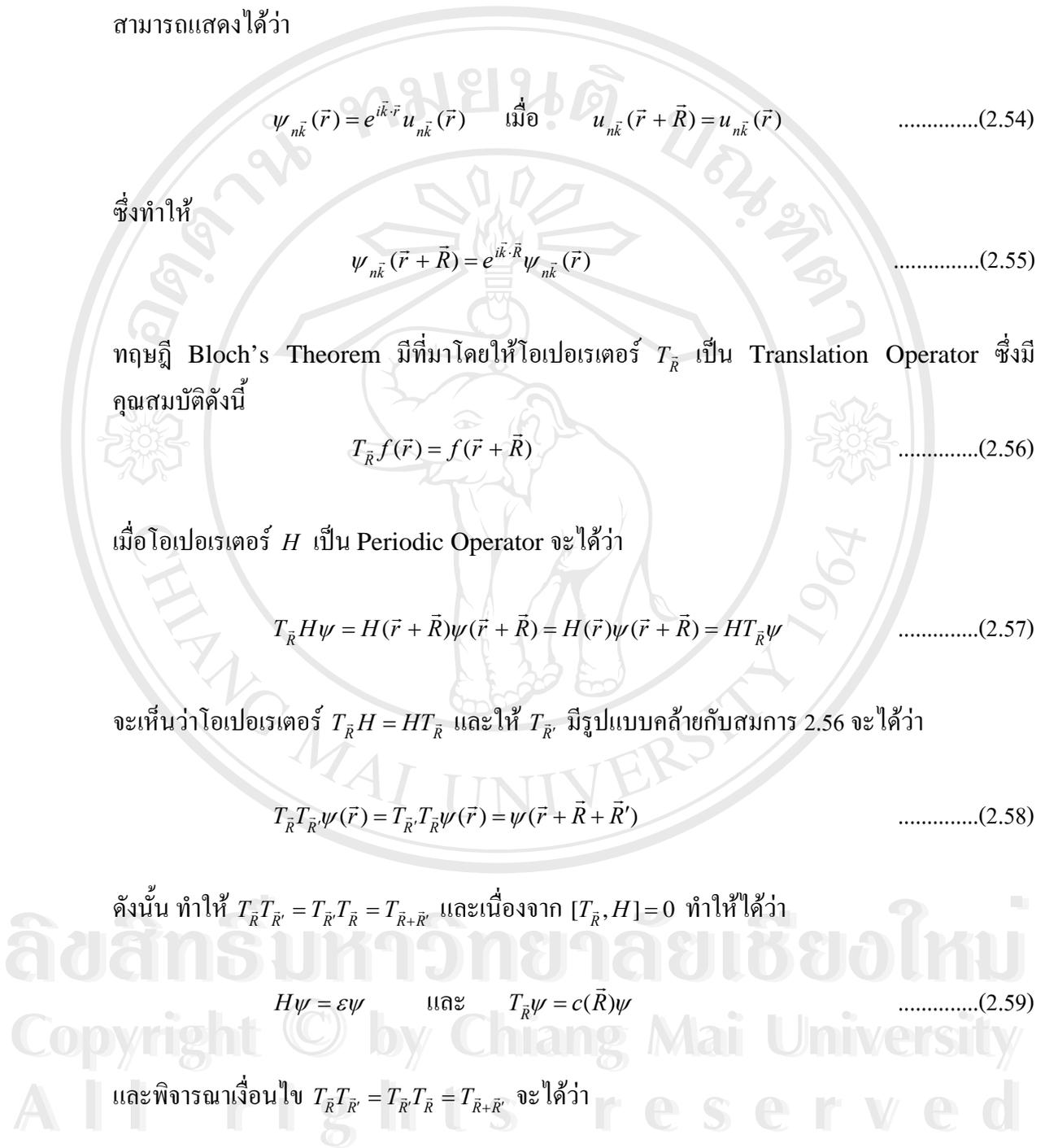
$$T_{\vec{R}} T_{\vec{R}'} \psi(\vec{r}) = T_{\vec{R}'} T_{\vec{R}} \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R} + \vec{R}') \quad \dots\dots\dots(2.58)$$

ดังนั้น ทำให้  $T_{\vec{R}} T_{\vec{R}'} = T_{\vec{R}'} T_{\vec{R}} = T_{\vec{R} + \vec{R}'}$  และเนื่องจาก  $[T_{\vec{R}}, H] = 0$  ทำให้ได้ว่า

$$H \psi = \epsilon \psi \quad \text{และ} \quad T_{\vec{R}} \psi = c(\vec{R}) \psi \quad \dots\dots\dots(2.59)$$

และพิจารณาเงื่อนไข  $T_{\vec{R}} T_{\vec{R}'} = T_{\vec{R}'} T_{\vec{R}} = T_{\vec{R} + \vec{R}'}$  จะได้ว่า

$$T_{\vec{R}} T_{\vec{R}'} \psi(\vec{r}) = c(\vec{R}) T_{\vec{R}'} \psi(\vec{r}) = c(\vec{R}) c(\vec{R}') \psi(\vec{r}) = c(\vec{R} + \vec{R}') \psi(\vec{r}) \quad \dots\dots\dots(2.60)$$



ทำให้ค่า Eigenvalues จะต้องสอดคล้องกับ  $c(\vec{R})c(\vec{R}') = c(\vec{R} + \vec{R}')$  และสำหรับ  $\vec{a}_i$  ซึ่งเป็น Three Primitive Vector ใน Bravais Lattice สามารถเขียน  $c(\vec{a}_i)$  ในรูปของ

$$c(\vec{a}_i) = e^{2\pi i x_i} \dots\dots\dots(2.61)$$

และใน Bravais Lattice นั้น ค่า  $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$  ทำให้ได้ว่า

$$c(\vec{R}) = \sum_{i=1}^3 c(a_i)^{n_i} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \dots\dots\dots(2.62)$$

โดยที่  $\vec{k} = \sum_{j=1}^3 x_j \vec{b}_j$  และ  $\vec{b}_j$  คือ Reciprocal Lattice Vector โดยมีเงื่อนไขว่า  $\vec{b}_j \cdot \vec{a}_i = 2\pi\delta_{ij}$

สรุปได้ว่าฟังก์ชันคลื่นตามทฤษฎี Bloch's Theorem มีลักษณะเป็น

$$T_{\vec{R}}\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R}) = c(\vec{R})\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}\psi(\vec{r}) \dots\dots\dots(2.63)$$

**2.2.2 สมการของชโรดิงเงอร์ในปริภูมิของโมเมนตัม (k-space)**

สมมุติว่าฟังก์ชันคลื่นของสมการ 2.53 มีลักษณะ ดังนี้

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \dots\dots\dots(2.64)$$

และบ่อพลังงานศักย์  $U(\vec{r})$  เขียนกระจายอยู่ในเทอมของ Reciprocal Lattice  $\vec{K}$  ได้ดังนี้

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} U_{\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \dots\dots\dots(2.65)$$

โดยที่สัมประสิทธิ์ Fourier  $U_{\vec{K}}$  สัมพันธ์กับ  $U(\vec{r})$  โดยสมการ

$$U_{\vec{K}} = \frac{1}{V} \int_{cell} d\vec{r} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} U(\vec{r}) \dots\dots\dots(2.66)$$

เมื่อกำหนดให้ป้อพลังงานศักย์เหมือนกันทุกๆตำแหน่งของแลตทิซ ทำให้ค่าเฉลี่ยของ  $U_0$  ใน ปริมาตร 1 หน่วยเซลล์มีค่าเป็น 0 ซึ่งเขียนได้ว่า

$$U_0 = \frac{1}{V} \int_{cell} d\vec{r} U(\vec{r}) = 0 \quad \dots\dots\dots(2.67)$$

เนื่องจาก  $U(\vec{r})$  เป็นค่าจริง และถ้ากำหนดให้ผลึกสมมาตรแบบ  $U(\vec{r}) = U(-\vec{r})$  จะได้ว่า

$$U_{-\vec{k}} = U_{\vec{k}} = U_{\vec{k}}^* \quad \dots\dots\dots(2.68)$$

จะได้สมการของชโรดิงเจอร์ ในส่วนของพลังงานจลน์กลายเป็น

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = \sum_{\vec{q}} \frac{\hbar^2}{2m} q^2 c_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad \dots\dots\dots(2.69)$$

และส่วนของพลังงานศักย์เขียนได้ว่า

$$U\psi = \left( \sum_{\vec{K}} U_{\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \right) \left( \sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \right) = \sum_{\vec{K}\vec{q}} U_{\vec{K}} c_{\vec{q}} e^{i(\vec{K}+\vec{q}) \cdot \vec{r}} = \sum_{\vec{K}\vec{q}'} U_{\vec{K}} c_{\vec{q}'-\vec{K}} e^{i\vec{q}' \cdot \vec{r}} \quad \dots\dots\dots(2.70)$$

สมการ 2.70 สามารถแทนระบบ  $\vec{K}, \vec{q}'$  ด้วยระบบ  $\vec{K}', \vec{q}$  ทำให้ได้สมการชโรดิงเจอร์ ดังนี้

$$\sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \left\{ \left( \frac{\hbar^2}{2m} q^2 - \varepsilon \right) c_{\vec{q}} + \sum_{\vec{K}'} U_{\vec{K}'} c_{\vec{q}-\vec{K}'} \right\} = 0 \quad \dots\dots\dots(2.71)$$

เนื่องจากฟังก์ชันคลื่นประกอบด้วย Plane Waves ที่มีเลขคลื่น  $\vec{q}$  ที่เป็น Orthogonal Set ทำให้สัมประสิทธิ์ในสมการ 2.71 มีค่าเป็น 0 จะได้ว่า

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m} q^2 - \varepsilon \right) c_{\vec{q}} + \sum_{\vec{K}'} U_{\vec{K}'} c_{\vec{q}-\vec{K}'} = 0 \quad \dots\dots\dots(2.72)$$

โดยทั่วไปแล้วนิยามเขียน  $\vec{q}$  ในรูปของ  $\vec{q} = \vec{k} - \vec{K}$  เมื่อ  $\vec{K}$  คือ Reciprocal Lattice Vector และ  $\vec{k}$  อยู่ใน First Brillouin Zone จะได้ว่า

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k} - \vec{K})^2 - \varepsilon\right)c_{\vec{k}-\vec{K}} + \sum_{\vec{K}'} U_{\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}-\vec{K}'} = 0 \quad \dots\dots\dots(2.73)$$

และแทนค่า  $\vec{K}' \rightarrow \vec{K}' - \vec{K}$  จะได้

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k} - \vec{K})^2 - \varepsilon\right)c_{\vec{k}-\vec{K}} + \sum_{\vec{K}'} U_{\vec{K}'-\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}'} = 0 \quad \dots\dots\dots(2.74)$$

สมการ 2.74 คือ สมการชโรดิงเจอร์ใน k-space นั้นเอง และจะพบว่าสำหรับทุกๆค่า  $\vec{K}$  ใน Reciprocal Lattice Vector ก็คล้ายกับ  $\vec{R}$  ใน Real-space นั้นเอง ทำให้สมการ 2.64 เขียนใหม่ได้ว่า

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}} e^{i(\vec{k}-\vec{K})\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} \quad \dots\dots\dots(2.75)$$

จากสมการ 2.54 ทำให้ได้ว่า

$$u(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} \quad \dots\dots\dots(2.76)$$

พิจารณาโอเปอเรเตอร์  $P = -i\hbar\nabla$  กระทำกับ  $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$  จะได้

$$P\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = -i\hbar\nabla\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \hbar\vec{k}\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) - i\hbar e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\nabla u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad \dots\dots\dots(2.77)$$

และจะได้ว่า

$$H_{\vec{k}}u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \left(\frac{\hbar^2}{2m}(-i\nabla + \vec{k})^2 + U(\vec{r})\right)u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_{\vec{k}}u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad \dots\dots\dots(2.78)$$

### 2.2.3 การประมาณพลังงานศักย์และที่มาของแถบพลังงาน

พิจารณากรณีอิเล็กตรอนอิสระ ค่าทั้งหมดของสัมประสิทธิ์  $U_{\vec{K}}$  มีค่าเป็น 0 สมการ 2.74 กลายเป็น

$$\left(\varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}}^0 - \varepsilon\right)c_{\vec{k}-\vec{K}} = 0 \quad \dots\dots\dots(2.79)$$

โดยกำหนดให้  $\varepsilon_{\vec{q}}^0 = \frac{\hbar^2}{2m}q^2$

พิจารณาแต่ละค่าของ  $\vec{K}$  ถ้า  $c_{\vec{k}-\vec{K}} = 0$  ทุกๆค่าของ  $\vec{K}$  สมการ 2.75 ก็จะเป็น 0 นั่นคือไม่มีฟังก์ชันคลื่น ที่ไม่มีความหมายอะไร และถ้า  $\varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}}^0 - \varepsilon = 0$  นั้นหมายถึง ทุกๆตำแหน่ง  $\vec{K}$  ใน Reciprocal Lattice มีพลังงานเท่ากันซึ่งสอดคล้องกับกรณีอิเล็กตรอนอิสระ โดยมีคำตอบเป็น

$$\varepsilon = \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}}^0, \quad \psi_{\vec{k}} \propto e^{i(\vec{k}-\vec{K}) \cdot \vec{r}} \quad \dots\dots\dots(2.80)$$

นั่นคือ ถ้ามีกลุ่มของ Reciprocal Lattice Vector เป็น  $\vec{K}_1, \dots, \vec{K}_m$  จะได้ว่า

$$\varepsilon = \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}_1}^0 = \dots = \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}_m}^0 \quad \dots\dots\dots(2.81)$$

จะเห็นว่าวิธีการดังกล่าวสอดคล้องกับแบบจำลองอิเล็กตรอนอิสระ อย่างไรก็ตามสิ่งที่สนใจ คือ เมื่อ  $U_{\vec{K}}$  มีค่าไม่เป็น 0 จะได้คำตอบของสมการ 2.74 ในรูปแบบใด

กรณีที่ 1 กำหนดให้ที่ Reciprocal Lattice Vector ค่า  $\vec{K}_1$  เป็นตำแหน่งของอิเล็กตรอนอิสระที่มีพลังงาน  $\varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}_1}^0$  ซึ่งมีค่าแตกต่างจากค่า  $\varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}}^0$  ของค่า  $\vec{K}$  ตัวอื่นๆ อย่างมาก เมื่อเทียบกับ  $U$

$$|\varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}_1}^0 - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}}^0| \gg U \quad \text{เมื่อ} \quad \vec{K} \neq \vec{K}_1 \quad \dots\dots\dots(2.82)$$

นั่นคือต้องการให้  $\varepsilon = \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}_1}^0, c_{\vec{k}-\vec{K}} = 0$  เมื่อ  $\vec{K} \neq \vec{K}_1$  และที่  $\vec{K} = \vec{K}_1$  จะได้ว่า

$$(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}_1}^0) c_{\vec{k}-\vec{K}_1} = \sum_{\vec{K}} U_{\vec{K}-\vec{K}_1} c_{\vec{k}-\vec{K}} \quad \dots\dots\dots(2.83)$$

เขียนสมการ 2.74 สำหรับ  $\vec{K} \neq \vec{K}_1$  ได้เป็น

$$c_{\vec{k}-\vec{K}} = \frac{U_{\vec{K}_1-\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}_1}}{\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}}^0} + \sum_{\vec{K}' \neq \vec{K}_1} \frac{U_{\vec{K}'-\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}'}}{\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}}^0} \quad \dots\dots\dots(2.84)$$

เนื่องจากค่าของ  $c_{\vec{k}-\vec{K}_1}$  มีค่ามากกว่า  $c_{\vec{k}-\vec{K}}$  มาก ทำให้สมการ 2.84 กลายเป็น

$$c_{\vec{k}-\vec{K}} = \frac{U_{\vec{K}_1-\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}_1}}{\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}}^0} + O(U^2) \quad \dots\dots\dots(2.85)$$

แทนสมการ 2.85 ลงในสมการ 2.83 จะได้ว่า

$$(\varepsilon - \varepsilon_{\bar{k}-\bar{k}_1}^0)c_{\bar{k}-\bar{k}_1} = \sum_{\bar{K}} \frac{U_{\bar{K}-\bar{k}_1} U_{\bar{k}_1-\bar{K}} c_{\bar{k}-\bar{k}_1}}{\varepsilon - \varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}}^0} + O(U^3) \quad \dots\dots\dots(2.86)$$

ดังนั้น ระดับพลังงาน  $\varepsilon$  แตกต่างจากระดับพลังงานอเล็กตรอนอิสระ  $\varepsilon_{\bar{k}-\bar{k}_1}^0$  ด้วยเทอมของ  $U^2$  จากสมการ 2.86 ในเทอม  $U^2$  มีค่าน้อยกว่าเทอมแรก จึงประมาณ  $\varepsilon$  ในเทอมขวามือด้วย  $\varepsilon_{\bar{k}-\bar{k}_1}^0$  จะได้ว่า

$$\varepsilon = \varepsilon_{\bar{k}-\bar{k}_1}^0 + \sum_{\bar{K}} \frac{|U_{\bar{K}-\bar{k}_1}|^2}{\varepsilon_{\bar{k}-\bar{k}_1}^0 - \varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}}^0} + O(U^3) \quad \dots\dots\dots(2.87)$$

ซึ่งสมการ 2.87 ก็คือ Weakly Perturbed Nondegenerate Bands นั่นเอง

**กรณีที่ 2** กำหนดให้  $\bar{K}_1, \dots, \bar{K}_m$  มีพลังงานเป็น  $\varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}_1}^0, \dots, \varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}_m}^0$  พลังงานทั้งหมดนี้มีค่าอยู่ในระดับเดียวกับ  $U$  และมี  $\varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}}$  ที่มีค่าแตกต่างจาก  $U$  มาก

$$|\varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}}^0 - \varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}_i}^0| \gg U \quad \text{เมื่อ } i = 1, \dots, m \text{ และ } \bar{K} \neq \bar{K}_1, \dots, \bar{K}_m \quad \dots\dots\dots(2.88)$$

ในกรณีนี้จะเหมือนกรณีที่ 1 ที่มีระบบสมการแบบสมการ 2.83 อยู่  $m$  สมการ นั่นคือ

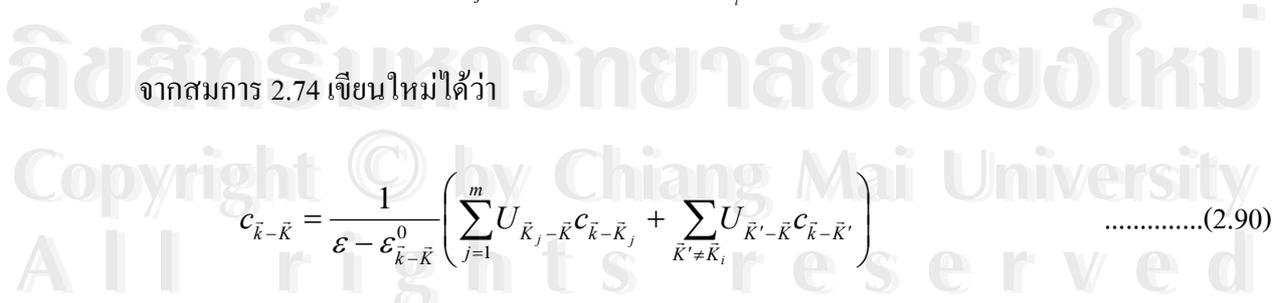
$$(\varepsilon - \varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}_i}^0)c_{\bar{k}-\bar{K}_i} = \sum_{j=1}^m U_{\bar{K}_j-\bar{K}_i} c_{\bar{k}-\bar{K}_j} + \sum_{\bar{K}' \neq \bar{K}_i} U_{\bar{K}'-\bar{K}_i} c_{\bar{k}-\bar{K}'} \quad \dots\dots\dots(2.89)$$

จากสมการ 2.74 เขียนใหม่ได้ว่า

$$c_{\bar{k}-\bar{K}} = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}}^0} \left( \sum_{j=1}^m U_{\bar{K}_j-\bar{K}} c_{\bar{k}-\bar{K}_j} + \sum_{\bar{K}' \neq \bar{K}_i} U_{\bar{K}'-\bar{K}} c_{\bar{k}-\bar{K}'} \right) \quad \dots\dots\dots(2.90)$$

และ  $c_{\bar{k}-\bar{K}}$  มีค่ามากกว่า  $c_{\bar{k}-\bar{K}_j}$  มาก ทำให้สมการ 2.90 กลายเป็น

$$c_{\bar{k}-\bar{K}} = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}}^0} \sum_{j=1}^m U_{\bar{K}_j-\bar{K}} c_{\bar{k}-\bar{K}_j} + O(U^2) \quad \dots\dots\dots(2.91)$$



แทนสมการ 2.91 ลงในสมการ 2.89 จะได้ว่า

$$(\varepsilon - \varepsilon_{\bar{k}-\bar{k}_i}^0)c_{\bar{k}-\bar{k}_i} = \sum_{j=1}^m U_{\bar{k}_j-\bar{k}_i} c_{\bar{k}-\bar{k}_j} + \sum_{j=1}^m \left( \sum_{\bar{K} \neq \bar{k}_i} \frac{U_{\bar{k}-\bar{k}_i} U_{\bar{k}_j-\bar{K}}}{\varepsilon - \varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}}^0} \right) c_{\bar{k}-\bar{K}} + O(U^3) \dots\dots(2.92)$$

สำหรับ  $m=1$  กรณีนี้จะเหมือนกับกรณีที่ 1 จากสมการ 2.92 เนื่องจากเทอมทางขวามือมีระดับความสำคัญลดลงเรื่อยๆ ทำให้เขียนสมการอย่างง่ายได้ว่า

$$(\varepsilon - \varepsilon_{\bar{k}-\bar{k}_i}^0)c_{\bar{k}-\bar{k}_i} = \sum_{j=1}^m U_{\bar{k}_j-\bar{k}_i} c_{\bar{k}-\bar{k}_j} \dots\dots\dots(2.93)$$

ซึ่งคือคำตอบทั่วไปของระบบ  $m$  Quantum Levels

พิจารณา 2 อิเล็กตรอนที่มีพลังงานอยู่ในระดับใกล้เคียงกับ  $U$  และระดับพลังงานอื่นมีค่าแตกต่างจาก  $U$  มาก จากสมการ 2.93 จะได้ว่า

$$(\varepsilon - \varepsilon_{\bar{k}-\bar{k}_1}^0)c_{\bar{k}-\bar{k}_1} = U_{\bar{k}_2-\bar{k}_1} c_{\bar{k}-\bar{k}_2}$$

และ  $(\varepsilon - \varepsilon_{\bar{k}-\bar{k}_2}^0)c_{\bar{k}-\bar{k}_2} = U_{\bar{k}_1-\bar{k}_2} c_{\bar{k}-\bar{k}_1} \dots\dots\dots(2.94)$

ให้  $\bar{q} = \bar{k} - \bar{K}_1$  และ  $\bar{K} = \bar{K}_2 - \bar{K}_1$  จะได้ว่า

$$(\varepsilon - \varepsilon_{\bar{q}}^0)c_{\bar{q}} = U_{\bar{K}} c_{\bar{q}-\bar{K}}$$

และ  $(\varepsilon - \varepsilon_{\bar{q}-\bar{K}}^0)c_{\bar{q}-\bar{K}} = U_{-\bar{K}} c_{\bar{q}} = U_{\bar{K}}^* c_{\bar{q}} \dots\dots\dots(2.95)$

จากเงื่อนไขเริ่มต้น

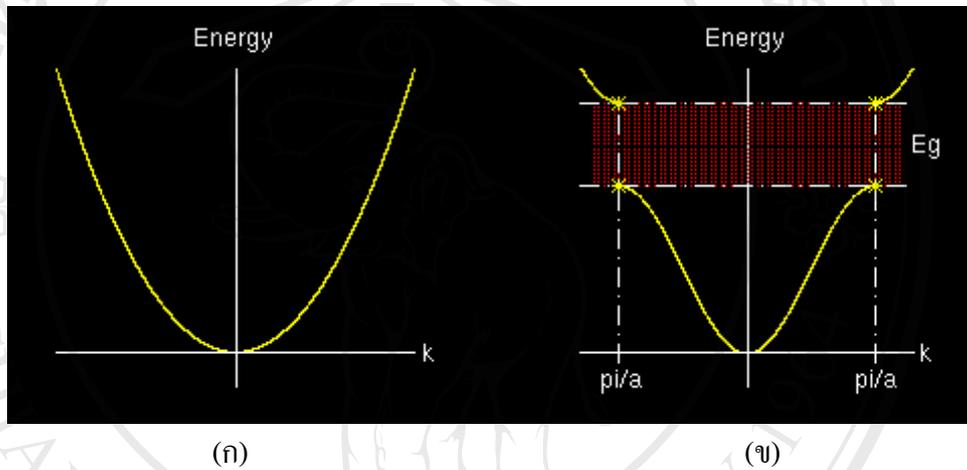
$$\varepsilon_{\bar{q}}^0 \approx \varepsilon_{\bar{q}-\bar{K}}^0, \quad |\varepsilon_{\bar{q}}^0 - \varepsilon_{\bar{q}-\bar{K}}^0| \gg U \text{ เมื่อ } \bar{K}' \neq \bar{K}, 0 \dots\dots\dots(2.96)$$

จากสมการ 2.95 เนื่องจาก  $c_{\bar{q}-\bar{K}}$  และ  $c_{\bar{q}}$  เป็นอิสระเชิงเส้นและสมการ 2.95 มีคำตอบเมื่อ

$$\begin{vmatrix} \varepsilon - \varepsilon_{\vec{q}}^0 & -U_{\vec{k}} \\ -U_{\vec{k}}^* & \varepsilon - \varepsilon_{\vec{q}-\vec{k}}^0 \end{vmatrix} = 0 \quad \dots\dots\dots(2.97)$$

จะได้ว่า

$$\varepsilon = \frac{1}{2}(\varepsilon_{\vec{q}}^0 + \varepsilon_{\vec{q}-\vec{k}}^0) \pm \left[ \left( \frac{\varepsilon_{\vec{q}}^0 - \varepsilon_{\vec{q}-\vec{k}}^0}{2} \right)^2 + |U_{\vec{k}}|^2 \right]^{1/2} \quad \dots\dots\dots(2.98)$$

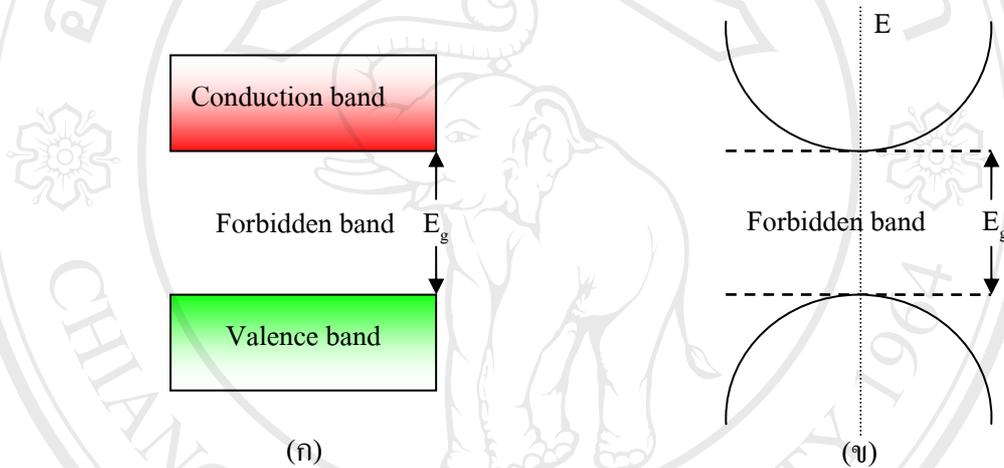


รูปที่ 2.6 (ก)แสดงค่าพลังงานของอิเล็กตรอนอิสระ และ (ข) แสดงช่องว่างพลังงานที่ไม่มีอิเล็กตรอนในระดับพลังงานช่วง  $E_g \approx 2|U_{\vec{k}}|$  เมื่อ  $\varepsilon_{\vec{q}}^0 \approx \varepsilon_{\vec{q}-\vec{k}}^0$  ใน First Brillouin Zone

สรุปได้ว่า เมื่ออนุภาคอิเล็กตรอนอยู่ในแบบจำลองอิเล็กตรอนอิสระ อิเล็กตรอนจะมีค่าพลังงานเป็น  $E = (\hbar k)^2 / 2m$  ดังรูปที่ 2.6 (ก) แต่เมื่ออนุภาคอิเล็กตรอนอยู่ในแบบจำลองเกือบอิสระที่มีค่าพลังงานศักย์  $U$  ที่มีค่าน้อยๆ จะทำให้พลังงานของอิเล็กตรอนมีค่าดังสมการ 2.98 และมีรูปแบบดังรูปที่ 2.6 (ข)

### 2.3 ลักษณะของสารกึ่งตัวนำ

ในโลหะอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในแบบจำลองอิเล็กตรอนอิสระ เนื่องจากอิเล็กตรอนมีพลังงานศักย์หรืออันตรกิริยากับอะตอมน้อยมาก ทำให้พลังงานแปรผันตรงกับค่าโมเมนตัมยกกำลังสอง ดังรูปที่ 2.6 แต่ในสารกึ่งตัวนำอิเล็กตรอนจะอยู่ในแบบจำลองเกือบอิสระ (Nearly Free Electron Model) เนื่องจากโครงสร้างของสารกึ่งตัวนำทำให้อิเล็กตรอนยังมีอันตรกิริยากับอะตอมหรือแลตทิซ ซึ่งกล่าวได้ว่าพลังงานศักย์ของอิเล็กตรอนที่เป็นประจุพาหะมีค่าไม่เป็นศูนย์แต่มีค่าน้อยๆ ทำให้เกิดแถบพลังงานดังรูปที่ 2.6 จากแถบพลังงานดังกล่าวนำมาเขียนในรูปแบบใหม่ ดังนี้



รูปที่ 2.7 (ก) แถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำอย่างง่าย และ(ข) แถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำที่มีลักษณะเป็น Parabolic Band

จากรูป 2.7(ข) เป็นแบบจำลองค่าพลังงานของสารกึ่งตัวนำ ซึ่งกำหนดให้มีช่องว่างระหว่างพลังงานมีเพียงค่าเดียว คือ  $E_g$  ช่องว่างพลังงานนี้แบ่งอิเล็กตรอนอิสระในแถบพลังงานนำ (Conduction Band) ออกจากอิเล็กตรอนวงในที่ถูกยึดไว้ด้วยพลังงานศักย์จากแลตทิซ ซึ่งมีพลังงานต่ำกว่าช่องว่างพลังงาน เรียกว่าแถบพลังงานเวเลนซ์ (Valence Band) และช่องว่างพลังงาน คือช่วงพลังงานที่ประจุพาหะจะมีค่าพลังงานอยู่ในช่วงนี้ไม่ได้ ซึ่งช่องว่างพลังงานนี้เกิดจากผลของอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนเกือบอิสระกับแลตทิซ เมื่ออิเล็กตรอนในแลตทิซได้รับพลังงานและขึ้นไปอยู่ในแถบพลังงานนำ จะทำให้ในแลตทิซเกิดที่ว่างสำหรับอิเล็กตรอนขึ้น ทำให้เสมือนมีอนุภาคชนิดใหม่ที่มีค่าของประจุเท่ากับอิเล็กตรอนแต่เป็นประจุบวกอยู่ในแถบพลังงานเวเลนซ์ ซึ่งเรียกว่า โฮล

(Hole) และโฮลก็เป็นประจุพาหะในสารกึ่งตัวนำด้วย ทำให้เกิดแบบจำลองที่มีความสมมาตรระหว่างประจุพาหะอิเล็กตรอนและโฮลในสารกึ่งตัวนำ<sup>(22)</sup>

สำหรับสมการการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในแถบพลังงานนำ จากสมการ 2.75 จะเห็นว่าฟังก์ชันคลื่นเกิดจากการรวมคลื่นหลายๆเลขคลื่น และมีเลขคลื่น  $\vec{k}$  ในการเคลื่อนที่ ทำให้มีความเร็วกลุ่ม (Group Velocity) ของคลื่น คือ  $\vec{v}_g \equiv d\omega/d\vec{k}$  และเมื่อ  $\varepsilon = \hbar\omega$  จะได้ว่า

$$\vec{v}_g = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{k}} \tag{2.99}$$

กำหนดให้  $\frac{d\vec{k}}{dt} = \dot{\vec{k}}$  พิจารณางาน  $d\varepsilon$  กระทำกับอิเล็กตรอนโดยสนามไฟฟ้า  $\vec{E}$  ในช่วงเวลา  $dt$  จะได้ว่า

$$d\varepsilon = -eE v_g dt \tag{2.100}$$

และ  $d\varepsilon = \frac{\partial \varepsilon}{\partial k} dk = \hbar v_g dk$  ทำให้ได้ว่า

$$dk = -\left(\frac{eE}{\hbar}\right) dt \tag{2.101}$$

จะได้ว่า  $\vec{F} = \hbar \dot{\vec{k}}$  เมื่อ  $\vec{F}$  คือ External Force

$$\vec{a} = \frac{d}{dt} \vec{v}_g = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \vec{k}^2} \dot{\vec{k}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \vec{k}^2} \vec{F} \tag{2.102}$$

เนื่องจาก  $\vec{F} = m^* \vec{a}$  เมื่อ  $m^*$  คือ Effective Mass จะได้ว่า

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{\mu\nu} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_\mu \partial k_\nu} \text{ และ } \frac{dv_\mu}{dt} = \left(\frac{1}{m^*}\right)_{\mu\nu} F_\nu \tag{2.103}$$

เมื่อ  $\mu, \nu$  คือ Cartesian Coordinates และ  $\left(\frac{1}{m^*}\right)_{\mu\nu}$  คือ Effective Mass Tensor

เนื่องจากอิเล็กตรอนในแลตทิซมีแรงกระทำภายนอกมาจาก สนามไฟฟ้า  $\vec{E}$  และสนามแม่เหล็ก  $\vec{H}$  ทำให้ได้สมการการเคลื่อนที่เป็น

$$\vec{F} = -e\vec{E} - \frac{e}{c}\vec{v}(\vec{k}) \times \vec{H} \quad \dots\dots\dots(2.104)$$

สำหรับสารกึ่งตัวนำในแบบจำลองที่สมมาตรดังรูป 2.7 โอลมีคุณสมบัติต่างๆ เมื่อเทียบกับอิเล็กตรอน ดังนี้

$$\vec{k}_h = -\vec{k}_e, \quad \vec{v}_h = \vec{v}_e \quad \text{และ} \quad m_h = -m_e \quad \dots\dots\dots(2.105)$$

และ

$$\varepsilon_h(\vec{k}_h) = -\varepsilon_e(\vec{k}_e) \quad \dots\dots\dots(2.106)$$

สมการ 2.104 คือสมการการเคลื่อนที่ของประจุพาหะอิเล็กตรอน และทำนองเดียวกันสมการการเคลื่อนที่ของโฮลมีค่าเป็น

$$\vec{F} = e\vec{E} + \frac{e}{c}\vec{v}(\vec{k}) \times \vec{H} \quad \dots\dots\dots(2.107)$$

สำหรับอิเล็กตรอนในแถบพลังงานนำของสารกึ่งตัวนำ มีค่าพลังงานเป็น

$$E(\vec{k}) = E_c + \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad \dots\dots\dots(2.108)$$

ซึ่งเขียนขยายในรูปแบบ Tensor ได้เป็น

$$E(\vec{k}) = E_c + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\mu\nu} k_\mu (m^{*-1})_{\mu\nu} k_\nu \quad \dots\dots\dots(2.109)$$