

ประวัติการค้นคว้าทางสารกึ่งตัวนำและทรานซิสเตอร์

2.1. การค้นคว้าเกี่ยวกับสารกึ่งตัวนำในสมัยเริ่มแรก 1,2

เริ่มแรกทีเดียว เมื่อ ค.ศ. 1333 Michael Faraday ได้ทำการทดลองพบว่า เงินซัลไฟด์ (silver sulfide) จะมีความต้านทานลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่แปลกไปจากตัวนำไฟฟ้าที่เป็นโลหะทั่วไป จึงจำต้องแยกออกเป็นสารอีกพวกหนึ่ง นี่ก็คือจุดเริ่มแรกของสารกึ่งตัวนำ ในปี 1335 Munck ได้สังเกตเห็นว่า ถ้าให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านสารกึ่งตัวนำก่อนหนึ่ง ในทิศตรงข้ามกัน จะมีกระแสไหลไม่เท่ากัน ขึ้นเป็นครั้งแรก เมื่อถึงปี 1839 Becquerel ได้พบปรากฏการณ์ของ photovoltage บนอิเล็กโทรดที่แช่อยู่ในอิเล็กโทรไลต์ การค้นพบที่เป็นก้าวสำคัญขึ้นต่อไปคือ เมื่อปี 1873 W. Smith ได้พบว่า เมื่อนำแสงไปฉายบนเซลล์เนียม จะทำให้ความต้านทานของเซลล์เนียมลดลง (photoconductivity)

ในปี 1874 ได้มีการค้นพบว่า เมื่อนำสารบางอย่างคนละชนิดมาแตะกันจะมีคุณสมบัติพิเศษที่กระแสไฟฟ้าไหลผ่านได้ทางเดียว (rectification) และความต้านทานของ contact ระหว่างสารสองชนิดนั้นไม่เป็นไปตามกฎของโอห์ม แต่เป็นไปตามขนาดและทิศทางของศักย์ไฟฟ้าที่เข้ามาหา ผู้ที่พบปรากฏการณ์นี้คือ F. Braun ได้ค้นคว้าโดยเอาโลหะสัมผัสกับพวกซัลไฟด์ต่างๆ เช่น galena และ pyrites และ A. Schuster ได้ค้นคว้าโดยเอาลวดทองแดงที่สะอาดมาสัมผัสกับลวดทองแดงที่มัวๆ (อาจเป็นเพราะ oxide ของทองแดง) ในสมัยนั้นคิดกันว่าปรากฏการณ์อย่างนี้เป็นผลเนื่องมาจากความร้อน (thermal effect) จนกระทั่งถึงปี 1906 G.W. Pierce ได้ค้นคว้าเกี่ยวกับ crystal detector และได้ลงความเห็นว่าความถี่ความถี่นั้นไม่เป็นความจริง

ในปี 1876 W.G. Adams และ R.E. Day ได้ประดิษฐ์ photoelement จากเซลล์เนียม ซึ่งเป็นแบบ barrier layer อันเป็นแบบเดียวกับ photoelement ในสมัยปัจจุบัน C.E. Fritts ได้ค้นคว้าเกี่ยวกับการใช้เซลล์เนียมต่อไปอีกจนสามารถประดิษฐ์ large area dry rectifier

1. Pearson, G.L., Brattain, W.H.; "History of Semiconductor Research" Proc. IRE. Vol. 43 No.12 December 1955 pp.1794-1795
2. Coblenz, A., Owens, H.L.; "Transistors: Theory and Applications" McGraw-Hill Book Company Inc. 1955 pp.1-7

ขึ้นได้เป็นครั้งแรกเมื่อปี 1833

นักวิทยาศาสตร์ในปี 1835 ได้พากันให้คำจำกัดความของสารกึ่งตัวนำว่าควรมีคุณสมบัติ ทั้งข้างล่างนี้

- (1) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นความต้านทานจะลดลง
- (2) เมื่อนำไปสัมผัสกับสารต่างชนิดจะนำกระแสไฟฟ้าได้ทางเดียว
- (3) เมื่อแสงฉายมาถูกความต้านทานจะลดลง และ
- (4) จะเกิดแรงเคลื่อนไฟฟ้าขึ้นเมื่อแสงฉายมาถูก

ในปี 1833 นั้น Hertz ได้แสดงให้เห็นว่ามีคลื่นวิทยุสมจริงดังที่ J.C. Maxwell ได้ทำนายไว้ด้วยวิธีคำนวณเมื่อ 25 ปีก่อนโน้น ได้ทำให้เกิดความต้องการที่จะต้องมี detector ขึ้นมา ในตอนแรกนั้น Hertz ใช้เพียงลวดมาขดให้เป็นวงและติดโลหะกลมๆเข้าที่ปลายทั้งสองข้าง เมื่อคลื่น วิทยุผ่านมากก็จะเกิดประกายไฟฟ้าขึ้น คลื่นวิทยุที่ Hertz ใช้นั้นมีความยาวคลื่นสั้นคือประมาณ 1 ถึง 5 เมตร O.J. Lodge (1851-1940) ได้ประดิษฐ์ detector ให้ดีขึ้นโดยนำเอาสิ่งประดิษฐ์ของ E. Branly (1874-1940) ที่เรียกว่า coherer มาดัดแปลง ต่อมา G. Marconi (1874-1937) ได้นำเอา coherer มาใช้ร่วมกับ automatic de-coherer ซึ่งเป็นเครื่องมือที่ช่วยเคาะให้ผงตะไบ เหล็ก (อันเป็นเสมือนหัวใจของ coherer) ที่ตะกั้มันให้หลุดออกจากกัน ทำให้สามารถส่งสัญญาณข้าม มหาสมุทรแอตแลนติกได้ในปี 1905 แต่ coherer มีข้อเสียคือ รับผิดชอบต่อคลื่นวิทยุที่เป็น dot กับ dash เท่านั้น นอกจากนี้คลื่นวิทยุที่ Marconi ใช้มีคลื่นยาวประมาณ 500 ถึง 10 000 เมตร เมื่อประมาณ ปี 1901 R.A. Fessenden (1866-1932) ได้ประดิษฐ์ detector ขึ้น โดยใช้เส้นลวดขมลงไปในน้ำยาของกรกไนตริก ทำให้สามารถรับได้ทั้งคลื่นที่เป็น continuous signal และที่เป็น dot กับ dash การที่เครื่องรับวิทยุของเหลวเป็นส่วนประกอบนั้นก็ยังมีข้อเสียเหมือนกันโดยที่อาจหกเปราะ ะ เกื้อนและไม่สะดวกในการเคลื่อนย้าย เมื่อถึงปี 1903 J.A. Fleming (1849-1945) ได้นำเอา อาการกัมพของ T.A. Edison ในปี 1883 ที่ว่ากระแสไฟฟ้าจะไหลอยู่ในหลอดสูญอากาศระหว่างไส้ หลอดกับ anode ได้ นั้น มาประดิษฐ์ vacuum tube diode detector เป็นผลสำเร็จ

ในเวลาใกล้เคียงกันนี้ J.C. Bose ได้ประดิษฐ์ rectifier จากสารกึ่งตัวนำโคและจลสิทธิ์ ิบัติรไว้ในปี 1904 ต่อมาอีกสองปี H.H.C. Dunwoody ได้ประดิษฐ์ carborundum crystal

detector ขึ้นได้ คาโบรันคัมนี้ก็คือ ซิลิคอนคาไบด์ (SiC) ซึ่งช่วยให้ G.W. Pickard เกิดความคิดนำเอาซิลิคอนมาประดิษฐ์เป็น crystal detector ที่เป็นแบบ point contact โดยใช้โลหะเล็กๆ (cat whisker) เข้าจี้กับก้อน silicon crystal และได้จดสิทธิบัตรไว้ในปี 1906 นอกจากนี้ L.W. Austin และ G.W. Pierce ยังค้นคว้าเกี่ยวกับ crystal rectifier อยู่ต่อไปอีก ซึ่งผลการค้นคว้าต่างๆของนักวิทยาศาสตร์ในระหว่าง 1904 ถึง 1907 สรุปความได้ว่า เมื่อเอาลวดแหลมไปจี้กับ galena (PbS), silicon carbide (carborundum), tellurium, silicon ฯลฯ จะสามารถ detect คลื่นวิทยุได้ จากประสบการณ์ต่างๆสามารถบอกได้ว่า silicon detector จะมีเสถียรภาพดีมาก ส่วน galena detector จะมี sensitivity ที่ที่สุด และผลงานของ G.W. Pierce เมื่อปี 1906 ได้แสดงให้เห็นว่าสิ่งประดิษฐ์เหล่านี้ไม่ได้ทำงานจากผลแห่งความร้อน (ดังโคมถ่านแล้วข้างต้น) เนื่องจากว่า vacuum tube diode detector ของ Fleming ทำงานได้ดีมาก นักวิทยาศาสตร์จึงหันไปสนใจกับ detector แบบนี้กัน ทำให้ความเจริญก้าวหน้าในเรื่อง contact detector ช้าออกไป

ถ้าสังเกตจะเห็นได้ว่าในระยะนี้ พวกนักวิทยาศาสตร์ชอบใช้ซิลิคอนมาทำเป็น contact detector กัน เพราะว่า เป็นธาตุที่มีมากเป็นที่สองในโลกรองจากออกซิเจน ซึ่งนักเคมีชาวสวีเดนชื่อ J.J. Berzelius แยกออกมาได้ตั้งแต่ปี 1823 ส่วนธาตุเจอร์เมเนียมที่เรารู้จักกันดีในสมัยปัจจุบันยังไม่ค่อยรู้จักกันดีในสมัยนั้น ถึงแม้ว่าธาตุนี้จะได้นักเคมีชาวเยอรมันชื่อ C.A. Winkler สกัดออกจากแร่ argyrodite ($4Ag_2S, GeS_2$) ได้ตั้งแต่ปี 1836 จนกระทั่งถึงปี 1915 C.A.F. Benedicks เป็นนักประดิษฐ์ชาวสวีเดน ได้ทำการทดลองเอาโลหะแหลมไปจี้บนเจอร์เมเนียมพบว่า มี rectifying action นักวิทยาศาสตร์จึงพากันสนใจในธาตุนี้มาก ในเวลาต่อมาจึงได้พบวิธีแยกเจอร์เมเนียมจากกลอไรต์และออกไซด์ได้อีก จึงสามารถทำเจอร์เมเนียมให้บริสุทธิ์ได้เป็นผลสำเร็จ

เมื่อต้นปี 1920 นั้นได้มี barrier layer rectifier และ photocell ออกวางขายในท้องตลาดกันแล้ว และในปี 1927 L.O. Grondahl กับ P.H. Geiger ยังค้นคว้าเกี่ยวกับ copper oxide rectifier และ photocell ก้าวหน้าออกไปอีก ในปี 1936 B. Lange ได้ค้นคว้าเรื่องเดียวกันแต่ใช้ซิลิคอนแทน สิ่งประดิษฐ์จากสารกึ่งตัวนำที่มีขายอยู่ในท้องตลาดเวลานั้น เช่น rectifier, battery charger, photographic exposure meter, copper oxide

rectifier ที่ใช้ใน modulator และใช้เป็น nonlinear circuit element จึงทำให้เกิดที่
ความต้องการทางวิทยาศาสตร์เกี่ยวกับสารกึ่งตัวนำมากขึ้น

ถึงแม้ว่าคำอธิบายปรากฏการณ์ต่างๆของสารกึ่งตัวนำยังไม่เป็นที่ยอมรับกันโดยทั่วไป จน
กระทั่งปี 1930 ก็เชื่อกันว่า rectification และ photovoltage นั้น เป็น surface
property ที่เกิดขึ้นระหว่างผิวของสารกึ่งตัวนำและของโลหะสัมผัสกัน หรือระหว่างผิวของสารกึ่งตัวนำ
สองชนิดที่สัมผัสกันอยู่ และปรากฏการณ์ที่ว่าความต้านทานของสารกึ่งตัวนำจะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น
และการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานเมื่อถูกแสงส่อง (photoconductivity) นั้นเป็นคุณสมบัติภายใน
ก้อนสาร (body property) ของสารกึ่งตัวนำที่ homogeneous มีนักวิทยาศาสตร์หลายคนได้
กล่าวว่า การนำไฟฟ้าภายในก้อนของสารกึ่งตัวนำจะเป็นไปตามกฎของโอห์มและบอกว่าเป็น photoconduc-
tivity เกิดขึ้นก็เพราะจำนวน carrier เพิ่มขึ้นเมื่อแสงฉายมาถูก เมื่อต้นตมปี 1921
B. Gudden และ R.W. Pohl ได้ค้นคว้าเกี่ยวกับ photoconductivity ใน alkali
halide แล้วสารนี้ควรเป็นอนวนมากกว่าที่จะเป็นสารกึ่งตัวนำ สารนี้สามารถเลี้ยงให้เป็น single
crystal ได้ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการศึกษาคายของแข็ง เมื่อมาถึงตอนนั้นเราจะเห็นว่าปัญหาอยู่
สองประการคือ ปรากฏการณ์ที่ผิว (surface phenomena) และคุณสมบัติภายในก้อนของสาร (body
property)

2.2. ความเจริญก้าวหน้าของการค้นคว้าเกี่ยวกับคุณสมบัติภายในก้อนสารจนถึงปี 1942³

ความเจริญก้าวหน้าของความเข้าใจเกี่ยวกับคุณสมบัติภายในก้อน (body property) จนถึง
ปี 1942 นั้น ขึ้นอยู่กับผลที่ได้จากการทดลองต่างๆและความเข้าใจถึงเรื่องการนำไฟฟ้าภายในโลหะ การ
ค้นพบของ E.H. Hall เมื่อปี 1879 ที่ว่า อิเล็กตรอนที่วิ่งอยู่ภายในโลหะจะเบี่ยงเบนไปเมื่อมีสนามแม่เหล็ก
พุ่งตั้งฉากกับทิศทางของกระแสเป็นสิ่งที่สำคัญมาก (ขอให้สังเกตว่า เรามารู้จักอิเล็กตรอนกันตั้งขึ้นเมื่อ
J.J. Thomson วิทยาศาสตร์ส่วนของประจุควมวลของอิเล็กตรอนจาก cathode ray เมื่อปี 1879) และ
การแปลความหมายของผลที่ได้จากความหนาแน่นของ charge carrier จะเป็นเครื่องมือสำคัญในการ
สืบสาวเรื่องราวกระบวนการการนำไฟฟ้า การแปลความหมายอัตราส่วนของ Hall field ต่อสนาม

3. Pearson, G.L., Brattain, W.H.; loc cit pp.1795-1797

ไฟฟ้า (เรียกว่า Hall coefficient) จะทำให้เข้าใจถึงเรื่อง mobility ของ charge carrier ได้ดี นักวิทยาศาสตร์ที่ค้นคว้าในเรื่องนี้ต่างพบว่า Hall effect ในโลหะมีเครื่องหมายที่แน่นอน (คือเป็นลบ) ซึ่งแสดงว่า carrier เป็นประจุลบและจะต้องเป็นอิเล็กตรอนอย่างไม่ต้องสงสัย แต่เมื่อทำการทดลองที่ borderline ของโลหะที่หากันสงสัยเพราะว่าได้ Hall coefficient เป็นบวก นั้นหมายความว่า charge carrier จะต้องมีเป็นบวก นอกจากนั้นการวัดค่า mobility ณ อุณหภูมิของห้องก็พบว่า carrier นี้จะต้องเป็นไอออนบวก แสดงว่าคงจะเป็นอิเล็กตรอนที่มีประจุบวก ซึ่งในสมัยนั้นยังไม่มีใครคิดถึงเรื่อง positron (คืออิเล็กตรอนที่มีประจุบวก) หรือ hole กันเลย จนกระทั่งปี 1932 C.D. Anderson จึงได้บอกว่ามี positron อยู่

ในการวัด Hall effect ของสารกึ่งตัวนำสามารถสรุปได้ว่ามีจำนวนของ charge carrier น้อยกว่าในโลหะมากแต่ mobility มีค่าสูงกว่าในโลหะมาก สารกึ่งตัวนำบางชนิด เช่น copper oxide มี Hall coefficient เป็นบวก zinc oxide มี Hall coefficient เป็นลบ ด้วยการศึกษาเกี่ยวกับ Hall effect นี้ทำให้แบ่งความนำจำเพาะ σ ออกเป็นส่วนประกอบได้สองอย่าง คือ ความหนาแน่นของ carrier (n) และ mobility (μ) สูตรของความนำจำเพาะที่ไว้และรู้จักกันมากในวิชาอิเล็กทรอนิกส์ของสารกึ่งตัวนำ คือ $\sigma = en\mu$ เมื่อ e เป็นประจุของอิเล็กตรอน

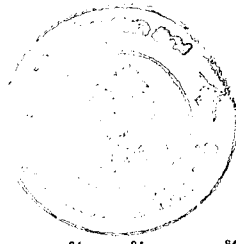
ในการค้นคว้าเหล่านี้ได้พบว่า mobility เป็นคุณสมบัติของ solid หรือ crystal lattice โดยที่ค่า mobility ของ lattice หนึ่งๆจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น สำหรับสารกึ่งตัวนำหนึ่งๆ เช่นใน copper oxide ความหนาแน่นของ carrier จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น นอกจากนั้นเขื่อนำเอาสารกึ่งตัวนำชนิดเดียวกันแต่มีรูปร่างต่างกันมาหลายๆก้อน แล้วทำการวัดหากำ n จะพบ ณ อุณหภูมิที่กำหนดให้จะมีค่าของ n ต่างๆกัน จึงอาจพูดได้ว่าความหนาแน่นของ carrier ไวต่ออุณหภูมิและรูปร่างของกอนสาร

ถรวานี้เราสามารถบอกความแตกต่างระหว่างกันว่าเป็นโลหะกับสารกึ่งตัวนำได้คือ ในโลหะ mobility จะไวต่อรูปร่างของกอนโลหะน้อยมาก และ mobility นี้จะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ในขณะที่เกี่ยวกับจำนวนของ carrier มีค่าเกือบคงที่คือมีค่าของ carrier หนึ่งตัวกอนหนึ่งอะตอมของของแข็ง ความต้านทานจำเพาะของโลหะสูงวันเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นก็เนื่องด้วย mobility มีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

สำหรับสารกึ่งตัวนำนั้น mobility จะเปลี่ยนไปตามอุณหภูมิเช่นเดียวกับโลหะ แต่ค่าความหนาแน่นของ carrier มีจำนวนน้อยกว่าและจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิอย่างรวดเร็ว เมื่ออุณหภูมิถึงที่ค่าความหนาแน่นของ carrier(n) ก็จะขึ้นกับรูปร่างของกอนสาร ณ อุณหภูมิของห้องอัตราส่วนระหว่าง charge carrier ต่ออะตอมของของแข็งจะมีค่าต่างๆกันโดยอาจมีค่าหนึ่งต่อพันถึงหนึ่งร้อยล้านก็ได้ เพราะฉะนั้นความต้านทานจำเพาะของสารกึ่งตัวนำจะขึ้นต่อรูปร่างของกอนสาร ซึ่งเป็นคุณสมบัติภายนอก(extrinsic property) เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่าความหนาแน่นของ charge carrier เพิ่มขึ้นมากมายจนท่วมท้นค่า mobility ที่ลดลงนั้น จึงทำให้ความต้านทานของสารกึ่งตัวนำลดลง(negative temperature coefficient)

นักวิทยาศาสตร์ได้สังเกตเห็นว่า ณ อุณหภูมิสูงๆ ความหนาแน่นของ charge carrier จะไม่ขึ้นต่อรูปร่างของกอนสารโดยจะมีค่าเท่าๆกันทุกกอนของสารกึ่งตัวนำชนิดเดียวกัน แต่ค่าความหนาแน่นของ charge carrier จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วไปตามอุณหภูมิและเป็นไปตามกฎยกกำลังหนึ่งที่ว่า "ค่า logarithm ของความหนาแน่นของ charge carrier จะเป็น linear ฟังก์ชันกับส่วนกลับของอุณหภูมิอินเวิร์ส" ซึ่งปรากฏว่า activation energy (พลังงานที่ทำให้ charge carrier ว่องไว) มีค่าเท่ากันทุกๆกอนของสารกึ่งตัวนำชนิดเดียวกัน เพราะฉะนั้นจึงเป็นคุณสมบัติภายใน(intrinsic property) ของของแข็ง ได้มีนักวิทยาศาสตร์พยายามที่จะอธิบายคุณสมบัติต่างที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้คุณสมบัติภายในและ activation energy ที่มีค่าน้อยๆ ผลที่ได้มีรับยังเป็นที่ยังสงสัยอยู่ เพราะสารต่างๆที่สามารถหามาทดลองได้ในสมัยนั้นให้ค่า activation energy ขึ้นกับรูปร่างของกอนสารและเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ

ในระหว่างปี 1930-1933 Carl Wagner ได้ทำการค้นคว้าพบความจริงที่สำคัญอย่างหนึ่งก็คือ ในสารกึ่งตัวนำที่เป็นพวกสารประกอบนั้น Hall coefficient จะมีส่วนสัมพันธ์กับส่วนประกอบที่ขาดไปหรือเกินไปเล็กน้อยจากสารประกอบที่ควรจะเป็น เช่นใน copper oxide จะมีส่วนของทองแดงขาดไปเล็กน้อยโดยมีเพียงสองหรือสามส่วนต่อล้านขาดหายไปจากจำนวนที่ควรจะเป็นและเพียงพอที่จะทำให้เป็นสูตรเคมี Cu_2O และเครื่องหมายของ Hall coefficient ณ อุณหภูมิค่าจะเป็นบวก เราเรียกสารกึ่งตัวนำประเภทนี้ว่า defect semiconductor และอาจพูดได้ว่า สารประกอบที่เป็นพวก over oxide จะมี Hall coefficient เป็นบวก แต่ในกรณีที่มีส่วนประกอบของโลหะเกินมาเช่นใน zinc oxide (ZnO) จะมีค่า Hall coefficient เป็นลบและเป็นสารกึ่งตัวนำพวก excess semiconductor สำหรับสารกึ่งตัวนำที่ไม่มีอะไรผิดปกติและไม่ทำอะไรเจือปนที่อุณหภูมิสูงจะมี Hall coefficient เป็นลบ



ในสมัยนั้นวิชา Quantum Mechanics กำลังก้าวหน้าและใช้อธิบายปรากฏการณ์ของอิเล็กตรอน และโมเลกุลได้ดี จากการทดลองของ C.J. Davisson และ L.H. Germer ในปี 1927-1928 และการทดลองของ G.P. Thomson ในปี 1927 ได้แสดงให้เห็นว่า อิเล็กตรอนที่เคยคิดว่าเป็นเม็ดเล็ก ๆ การทดลองของ Millikan ในปี 1909 นั้นมีปรากฏการณ์เป็นคลื่นด้วย สมกับ De Broglie กล่าวไว้ในปี 1924 และความคิดต่างๆที่สรุปถึง ระเบียบพลังงานที่มีอิเล็กตรอนหนึ่งตัวต่อหนึ่งชั้น การ spin ของอิเล็กตรอน Pauli exclusion principle, Fermi-Dirac statistics ต่างก็ช่วยให้ A. Sommerfeld และเพื่อนร่วมงานสามารถอธิบายเมื่อปี 1928 ถึงการนำไฟฟ้าได้ชัดเจนขึ้น ความคิดที่สรุปว่า อิเล็กตรอนเป็น Bloch wave ใน crystal ก็ช่วยให้เข้าใจพฤติกรรมต่างๆของอิเล็กตรอน ในของแข็งทุกชนิดได้ดี

ในปี 1931 A.H. Wilson ได้เสนอวิธีที่จะอธิบายสารกึ่งตัวนำที่เป็นของแข็งวันแบบหนึ่ง อันเป็นแนวทาง quantum mechanic ซึ่งตั้งแต่บัดนั้นมาได้กลายเป็นรากฐานทางความเข้าใจในพฤติกรรมของสารกึ่งตัวนำ ในการศึกษ้อนกลับปรากฏว่าวิธีการของ Wilson นี้สามารถอธิบายได้จากหลายทัศนะด้วยกัน ทัศนะหนึ่งก็คือ การมองเห็นอิเล็กตรอนเป็นเสมือนคลื่นไปหมดทั่วทั้งก้อนของแข็งหรือ crystal lattice ที่ความถี่ย่านหนึ่ง คลื่นเหล่านี้จะไป interfere กับระเบียบของการจับตัวของ crystal เหมือนกับที่โคพบใน X-rays electron wave ของความถี่เช่นนี้ไม่อาจคงอยู่ได้ใน lattice ดังนั้นจากความสัมพันธ์ระหว่างความถี่กับพลังงาน จึงมีพลังงานถูกปล่อยออกไป วิธีการนี้ได้นำไปสู่ความึกคิดสรุปที่ว่า มีแถบพลังงาน (energy band) ในของแข็ง⁴

๓. ขณะหมึกทำ อิเล็กตรอนใน lattice จะเข้าไปในแถบพลังงานที่ต่ำที่สุดก่อนแล้วตัวที่เหลือก็จะเข้าไปอยู่ในชั้นสูงๆต่อไป อิเล็กตรอนตัวใดตัวหนึ่งที่ spin ทางใดทางหนึ่งควรอยู่ในระดับพลังงานชั้นหนึ่งๆจนครบหมดทุกตัวและทำให้ lattice เป็นกลาง เมื่อโครงสร้างของแถบพลังงานเหล่านี้มีอิเล็กตรอนพวกสุดท้าย คือ valence electron เข้าไปอยู่ แล้วก็จะมี gap ของพลังงาน E_g ซึ่งเป็นช่องว่างของพลังงานระหว่างชั้นสุดท้ายและชั้นสูงขึ้นไปทีอิเล็กตรอนอาจขึ้นไปอยู่ได้ ในการที่กระแสไฟฟ้าไหลในโลหะได้นั้น เนื่องจากเมื่อเราเอาสนามไฟฟ้าผ่านเข้าไปในก้อนโลหะ อิเล็กตรอนจะรับ

4. Mott, N.F., Gurney, R.W., "Electronic Processes in Ionic Crystals" Oxford University Press, Reprinted 1950 pp.152-156

พลังงานจากสนามไฟฟ้าแล้วก็จะกระโดดขึ้นไปอยู่ในแถบพลังงานที่ว่างและอยู่สูงขึ้นไปได้ เชื้อขึ้นไปอยู่ในชั้นนั้นได้แล้วก็จะ เป็นอิสระสามารถเคลื่อนที่ไปตามสนามไฟฟ้า

ณ อุณหภูมิหนึ่งๆจะคงมีความร้อนอยู่จำนวนหนึ่ง ความร้อนนี้อาจมีมากพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนกระโดดข้ามช่องว่างของพลังงานได้ (thermal excitation) ในขณะที่เดียวกันก็จะทิ้งรู (hole) ไว้ในระดับพลังงานอันเดิมด้วยจำนวนเท่ากัน พลังงานที่กระตุ้นให้อิเล็กตรอนกระโดดขึ้นไปนี้จะคงมีค่าเท่ากับพลังงานของช่องว่างนั้น อิเล็กตรอนที่กระโดดขึ้นไปได้นั้นจะเป็นอิสระสามารถนำกระแสไฟฟ้าได้ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นอิเล็กตรอนก็จะกระโดดขึ้นไปได้มีจำนวนมากขึ้น การอธิบายแบบนี้เข้ากันดีกับผลที่ได้จากการทดลองที่ว่าความหนาแน่นของ carrier เป็นไปตามอุณหภูมิ

เมื่อใช้ Quantum mechanics อย่างง่ายอาจทำนายได้ว่าที่ว่างหรือโฮลควรถูกเป็นอิสระในการนำไฟฟ้าด้วยความสามารถในการเคลื่อนไหวที่มากกว่าความสามารถในการเคลื่อนไหวของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นให้วิ่งแล้ว สำหรับทุกครั้งที่ได้กระตุ้นอิเล็กตรอนให้วิ่งจะมี carrier เกิดขึ้นสองชนิด ผลลัพธ์ของความหนาแน่นของ carrier ทั้งสองจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ ด้วยเหตุผลเช่นนี้จะเห็นได้ว่าไม่ควรจะมี Hall effect เลย แต่ความจริงที่ได้จากการทดลอง Hall effect มีเครื่องหมายเป็นลบ ซึ่งหมายความว่าอิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนไหวได้ดีกว่าโฮลมาก และ Hall effect ที่วัดได้แสดงถึงความแตกต่างระหว่างความสามารถในการเคลื่อนไหวของ carrier ทั้งสองชนิด ความนำจำเพาะที่วัดได้แสดงถึงค่าเฉลี่ยของความสามารถในการเคลื่อนไหวของ carrier ทั้งสอง (average mobility)

สำหรับเรื่องการนำไฟฟ้าในสารกึ่งตัวนำที่อุณหภูมิค่าอาจอธิบายได้ดังนี้ ในกรณีที่สารกึ่งตัวนำมี lattice ไม่สมบูรณ์อย่างแท้จริง เช่น copper oxide จะมีอะตอมของทองแดงบางตัวขาดไปทำให้เกิดช่องว่าง (hole) โฮลเหล่านี้จะกระจายอยู่ใน lattice อย่างไม่สม่ำเสมอ จึงทำให้มีอิเล็กตรอนเป็นส่วนน้อยอยู่ในแถบพลังงานได้ตามปกติ แต่จะมีโฮลอยู่ในแถบพลังงานนี้แทน นอกจากนั้นโฮลเหล่านี้จะติดอยู่กับที่ตรงที่อะตอมของทองแดงขาดไป เราสามารถใช้ความร้อนกระตุ้นโฮลเหล่านี้ให้กลายเป็น charge carrier ได้ พลังงานที่ต้องการใช้ในการกระตุ้นโฮลนี้มีค่าน้อยกว่า energy gap มาก โฮลที่เป็นอิสระนี้ก็เปรียบเหมือนกับการที่อิเล็กตรอนใน lattice ขาดหายไปจึงมีประจุเป็นบวกและพร้อมที่จะรับเอาอิเล็กตรอนมาอยู่ด้วยได้ จึงเรียกว่าอยู่ใน acceptor state สถานะนี้เป็นอิเล็กตรอนที่อยู่ใน

filled band ถกกระตุกให้กระโดดขึ้นไปอยู่ใน empty band ที่สูงขึ้นไปและทิ้งโฮลไว้ใน filled band โฮลนี้อาจเคลื่อนที่ได้ถ้าหากว่ามีพลังงานป้อนเข้าไปพอ จะทำให้โฮลเคลื่อนจาก bond อื่นกระโดดเข้ามาแทนที่ โฮลตรงนั้นจะหายไป และจะเกิดโฮลใหม่ตรงที่โฮลเคลื่อนตัวนั้นกระโดดออกมา ทำให้ปรากฏว่าโฮลสามารถเคลื่อนที่และนำไปทำได้ ตามปกติเมื่อโฮลเกาะอยู่กับแกน (core) ของ acceptor จะเป็นกลาง แต่เมื่อโฮลเคลื่อนที่เข้ามาอยู่ที่จะทำให้มีประจุลบเกินมา หรือพูดอีกอย่างหนึ่งได้ว่า เมื่อโฮลเคลื่อนที่ออกไปจะทิ้ง acceptor ไว้เป็นลบ

ในทำนองเดียวกันเราสามารถอธิบายการนำไฟฟ้าในแบบที่โฮลเคลื่อนเกินมาได้ เช่นใน zinc oxide จะมีอะตอมของสังกะสีเกินมาเล็กน้อยเพื่อที่จะเป็นกลาง จึงทำให้โฮลเคลื่อนเกินมากด้วยจำนวนเท่าๆกัน โฮลเคลื่อนที่มีจำนวนตามความจำเป็นที่จะเป็น ZnO ทางเคมีนั้นก็เข้าไปอยู่ในแถบพลังงานต่างๆเต็มหมดแล้ว ฉะนั้นโฮลเคลื่อนตัวที่เกินมาก็จะเข้าไปอยู่ในแถบพลังงานที่มีระดับสูงขึ้นไป (เรียกว่า conduction band) และเป็นอิสระสามารถที่จะนำไปทำได้ โฮลเคลื่อนที่เกินมานี้ก็จะอยู่ตรงที่ที่อะตอมของสังกะสีเกินมาอยู่ และพร้อมที่จะยอมให้โฮลเคลื่อนเกินมานั้นหลุดออกมาได้เมื่อถูกกระตุก ซึ่งเรียกว่าอยู่ใน donor state เมื่อโฮลเคลื่อนนี้กระโดดออกมาแล้วจะทิ้งแกน (core) ของ donor ไว้เป็นบวก

เราอาจอธิบายการนำไฟฟ้าภายในสารกึ่งตัวนำได้อีกวิธีหนึ่ง โดยใช้การอธิบายจากวิธีการที่อะตอมจับกันเป็นของแข็ง ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็นหลายอย่าง คือ (1) ionic bond เช่น NaCl โดยที่ประจุบวกของโซเดียมไอออนจับกับประจุลบของคลอรีนไอออนกลายเป็นผลึก (2) covalent bond เช่น เพชร ซิลิกอนคาร์ไบด์หรือไมโครเทน โดยที่โฮลเคลื่อนที่วิ่งอยู่ใน valence band ของอะตอมหนึ่งๆจะจับกับโฮลเคลื่อนของอะตอมตัวอื่นๆกลายเป็น bond บางคนเรียก crystal แบบนี้ว่าเป็น valence crystal (3) metallic bond แบบนี้เป็นแบบของโลหะต่างๆไปจึงเมื่อจับกันเป็น crystal แล้วโฮลเคลื่อนในอะตอมของโลหะจะวิ่งเพ่นพ่านเต็มไปหมดทั่วทั้งก้อน (4) molecular หรือ van der Waals bond อะตอมที่จับกันแบบนี้จะจับกันเป็น dipole แล้วคู่กันกลายเป็น bond เช่นในสารอินทรีย์หลายอย่าง และ ใน argon gas เมื่อตอนเย็นของแข็ง 5

สำหรับสารกึ่งตัวนำที่เป็นซิลิกอนและเจอร์เมเนียมจะตกอยู่กลางๆระหว่างพวกโลหะกับพวก valence crystal ชาติทั้งสองนี้มีความเค้นเท่ากันคือ ซึ่งหมายความว่าอิเล็กตรอนอยู่ในแถบพลังงาน valence band อยู่ลึกลง เมื่อเข้าจับกันเป็น crystal นั้นอิเล็กตรอนทั้งสี่หรือ valence electron นี้จะเข้าจับกันกับ valence electron ของอะตอมใกล้เคียงกลายเป็น bond อิเล็กตรอน เหล่านี้ถ้าได้รับพลังงานกระตุ้นเท่ากับ energy gap ก็จะกระโดดออกมาจาก bond ได้และวิ่งโผล่ไว้ข้างในมันต่างก็สามารถนำไปใช้ได้ พลังงานที่ใช้กระตุ้นก็คือ ความร้อน (เพียงอุณหภูมิสูงขนาดอุณหภูมิของห้องก็เพียงพอความร้อนอยู่มาก) แสง และสนามไฟฟ้า เป็นต้น สารกึ่งตัวนำที่ไม่มีอะไรเจือปน และสามารถนำไปใช้ได้เมื่อมีพลังงานมากกระตุ้นแบบนี้เราเรียกว่า intrinsic semiconductor นอกจากนี้เราสามารถทำให้สารกึ่งตัวนำนำไปใช้ได้ดีกว่าเก่าและใช้พลังงานกระตุ้นน้อยกว่าเดิมได้ โดยเจือปนธาตุอื่นที่มีวาเลนซ์สามหรือห้าลงไป สารกึ่งตัวนำแบบนี้เราเรียกว่า extrinsic semiconductor

ในทฤษฎีของ Wilson ที่ใช้อธิบายปรากฏการณ์ของสารกึ่งตัวนำได้ใช้เพียงความร้อนเท่านั้น เป็นตัวกระตุ้นให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระและโฮลอิสระ แต่ความจริงนั้นพลังงานแสงก็สามารถให้ปรากฏการณ์เช่นนี้ได้เหมือนกันดังปรากฏการณ์ของ photoconductivity ซึ่งสามารถอธิบายโดยใช้ energy band หรือใช้ chemical valency ก็ได้ พลังงานคว้นคัมของแสงจะสูงขึ้นเมื่อความยาวคลื่นของแสงลดลง แสงที่มีความยาวคลื่นสั้นมากพอที่จะทำให้พลังงานคว้นคัมสูงพอที่จะทำให้เกิด electron-hole pair ในสารกึ่งตัวนำแบบ intrinsic ขึ้นได้ แสงที่มีคลื่นยาวจะมีพลังงานคว้นคัมต่ำจึงจะกระตุ้นให้เกิดอิเล็กตรอนและโฮลได้ก็แค่เฉพาะสารกึ่งตัวนำพวก extrinsic อิเล็กตรอนและโฮลที่เกิดขึ้นนี้มีโอกาสที่จะรวมตัวกันกลับเป็นกลางได้อีก โอกาสของการรวมตัวกลับเป็นกลางอีกขึ้นอยู่กับพลังงานที่ไปกระตุ้น ถ้าพลังงานที่ไปกระตุ้นมีค่าน้อย โอกาสที่จะรวมตัวกันก็มีมาก

ถึงแม้ทฤษฎีของ Wilson จะใช้อธิบายปรากฏการณ์ของสารกึ่งตัวนำได้ดี แต่ตอนแรกๆพวกนักวิทยาศาสตร์ก็ใช้ทฤษฎีของ Wilson ไม่ค่อยถูก โดยอธิบายสารกึ่งตัวนำที่ defect ด้วย hole หรือ electron อย่างใดอย่างหนึ่งแทนที่จะใช้สองแบบพร้อมๆกันไป ทั้งนี้เนื่องจาก J.H. de Boer และ Van Geel ได้ศึกษาเกี่ยวกับสถิติของเรื่องนี้เมื่อปี 1935 ว่า ถ้ามี defect เพียงส่วนหนึ่งต่อล้าน จะมี defect ชนิดใดชนิดหนึ่งเพียงอย่างเดียวเท่านั้น ฉะนั้นนักวิทยาศาสตร์สมัยนั้นจึงมักใช้แต่

เพียง hole หรือ electron อย่างใดอย่างหนึ่งอธิบายปรากฏการณ์ต่างๆ และนอกจากนั้นยังเข้าใจกันดีคำว่า วิธีการที่ใช้ electron wave และ valence bond มาอธิบายนั้นไม่มีส่วนสัมพันธ์กันเลยกว่าที่จะใช้ทฤษฎีของ Wilson ได้ดีและถูกต้องก็กินเวลาถึง 15 ปี

เมื่อ 1931 H. Deiber ได้ทดลองพบสัณยทางในแผ่น cuprous oxide ระหว่างส่วนที่ถูกแสงส่องกับส่วนที่ไม่ถูกแสง J. Frenkel ได้บรรยายเหตุผลของเรื่องนี้เมื่อ 1935 ว่า เป็นเพราะแสงทำให้เกิด electron-hole pair ขึ้น การที่เกิดสัณยทางขึ้นก็เพราะสมบัติของการพุ่งกระจายของโฮลและอิเล็กตรอนในส่วนที่ถูกแสงกับส่วนที่ไม่ถูกแสงมีค่าไม่เท่ากัน นอกจากนี้ J. Frenkel ยังสามารถอธิบาย photomagnetolectric effect ที่พบโดย I.K. Kikoin และ M.M. Maskov ในปี 1934 ได้ด้วยวิธีเดียวกัน การอธิบายปรากฏการณ์ของสารกึ่งตัวนำเหล่านี้เรามักใช้ทั้งอิเล็กตรอนและโฮลพร้อมๆกันไป ถ้าหากสารกึ่งตัวนำเป็นแบบ excess อิเล็กตรอนจะเป็น majority carrier โฮลจะเป็น minority carrier ถ้าหากสารกึ่งตัวนำเป็นแบบ defect โฮลจะเป็น majority carrier อิเล็กตรอนจะเป็น minority carrier สำหรับ minority carrier นี้มักจะมีความสำคัญมากแต่ในสมัยนั้นมักมองข้ามกันไปหมด

2.3. ความเจริญก้าวหน้าเกี่ยวกับคุณสมบัติของตัวจนถึงปี 1942 ⁶

สำหรับความเข้าใจเกี่ยวกับคุณสมบัติของตัวจนปี 1942 นั้น หากย้อนกลับไปยังปี 1935 จะเห็นว่า นักวิทยาศาสตร์บางคนเข้าใจกันว่า rectification เป็นคุณสมบัติภายในก้อนสาร แต่หลายคนมองว่า rectification เกิดขึ้นที่ผิวซึ่งกว่าจะยอมรับกันว่าอย่างไรในลักษณะที่คงได้เพียงกันอยู่นาน

rectifier ที่รู้จักกันดีที่สุดในสมัยนั้น คือ copper-oxide rectifier และ selenium rectifier สำหรับ copper-oxide rectifier นั้นเขาใช้แผ่นทองแดงมาทำให้เกิด Cu_2O ขึ้นที่ข้างหนึ่งและที่ผิวข้างนี้เขาคงใส่ contact อันที่สองลงไปโดยใช้แกรไฟต์กับแผ่นวงแหวนตะกั่วอีกอันหนึ่ง สำหรับ selenium rectifier นั้นทำได้จากการเอาอะลูมิเนียมมาหลอมให้ละลายแล้วนำไปพ่นบนแผ่นโลหะรูปวงแหวน เมื่อปล่อยให้แห้งแล้วก็ใช้โลหะที่มีจุดหลอมต่ำทำหรือพ่นบนผิวของเบเรเนียมเพื่อทำเป็น contact อันที่สอง ผลิตภัณฑ์ของสารกึ่งตัวนำทางการค้าอย่างอื่นยังมีอีก เช่น silicon carbide voltage regulator หรือ lightning protector สิ่งประดิษฐ์แบบนี้ก็เหมือนกับเอา rectifier

สองตัวเข้าประกบกันโดยเอาขั้วเหมือนกันต่อเข้าด้วยกัน จึงไม่ทำหน้าที่ rectify เหมือนกับ rectifier ธรรมดา และกระแสไฟฟ้าจะไหลผ่านไปได้เมื่อเข้าต่อกับศักย์ต่ำ แต่จะมีกระแสไหลได้มากเมื่อต่อกับศักย์สูงๆ วิธีที่เขาทำกันคือ เอาเม็ด sic มากดีให้ติดกันด้วยสารเชื่อมพวก ceramic และทำให้ร้อนขึ้น แล้วจึงใช้โลหะที่ทำเป็น contact พนมหรือระเหยให้ติดกับผิวทั้งสองด้าน อีเล็กโทรดทั้งสองด้านจึงมีรูปร่างคล้ายกัน ส่วนใน large area rectifier อีเล็กโทรดทั้งสองด้านจะมีรูปร่างไม่เหมือนกัน ซึ่งคล้ายกับกรณีของ point contact rectifier หรือ cat whisker radio detector

โดยอาศัยหลักที่ว่าเมื่อเอาสารต่างชนิดกันสัมผัสกัน จะมี rectifying action ขึ้น ทั้งนี้เมื่อเอาสารกึ่งตัวนำสัมผัสกับโลหะก็จะ rectify ได้ ถ้าหากใช้ potentiometric probe วัดจะเห็นว่า ภายในเนื้อสารที่ประกอบเป็นก้อนสารกึ่งตัวนำนั้น กระแสไฟฟ้าที่ไหลอยู่จะเป็นไปตามกฎของโอห์ม แต่สำหรับ silicon carbide จะวัดด้วยวิธีเช่นนี้ยากมากเพราะว่าเป็นการยากที่จะทำให้ probe contact มีความต้านทานต่ำได้ นอกจากตัว sic จะมีความต้านทานแล้วพวก internal boundary ยังจะทำให้เกิดศักย์ตกได้อีก ด้วยวิธีการเช่นนี้ไม่ทำให้ rectification และศักย์ต่างที่เกิดขึ้นด้วยเหตุอื่นใดที่ไม่ใช่ศักย์ตกเนื่องจากความต้านทาน (ohmic) และจะเป็น effect ของ surface

007043 ปัญหาที่สำคัญอย่างยิ่งที่นักวิทยาศาสตร์จะต้องการหาความจริงก็คือ จะอธิบายวิธีการ rectifying ที่เกิดขึ้นบนผิวได้อย่างไร บางคนได้พยายามอธิบายโดยใช้ ohmic contact แต่ประสิทธิภาพยาก

ลำบากมาก ในที่สุดก็ประจักษ์ว่า rectifying ของ copper oxide จะเกิดขึ้นที่ผิวภายในระหว่างห้องแก๊สที่เป็นฐานกับผิวของออกไซด์ สำหรับของเซเลเนียมนั้น rectifying จะเกิดขึ้นระหว่างผิวที่พันให้ติดกับแผ่นเซเลเนียม ทิศทางของ easy flow ของทั้งสองกรณีจะอยู่ในทิศที่ประจวบเกลื่อนจากสารกึ่งตัวนำข้าม rectifying contact ไป ใน copper oxide และเซเลเนียมมี Hall coefficient เป็นบวก สำหรับสารกึ่งตัวนำบางอย่างที่มี Hall coefficient เป็นลบ จะมันถ้าใช้สารอย่างนี้ไปทำเป็น rectifier ก็จะมี easy flow ในทิศที่ตรงกันกับพวกที่มี Hall coefficient เป็นบวก

เป็นสิ่งที่น่าสังเกตว่า เมื่อเอาแสงสว่างฉายเข้าไปที่ rectifying contact จะทำให้เกิด photovoltage ขึ้น โดยทั่วไป photo e.m.f. cell ที่นี้จะเป็น rectifier ที่ดีด้วย ข้อความนี้บางคนไม่เห็นด้วยอยู่จนจนถึง 1932 จึงไม่มีใครโต้แย้งอีก จากการทดลองพบว่า photovoltage

ที่เกิดขึ้นในตัวนั้นสามารถสรุปได้ว่า ที่ผิวของพวก defect semiconductor จะมีประจุบวกและที่ผิวของพวก excess semiconductor จะมีประจุลบ นอกจากนี้ในระหว่างนั้นยังมีการค้นคว้าเกี่ยวกับ thermoelectric emf โดยคำว่า thermal voltage ในสารกึ่งตัวนำจะมีค่าสูงกว่าในโลหะมาก ดังนั้นเรานักให้โลหะมีศักย์เป็นศูนย์เพื่อใช้เป็นหลักอ้างอิง และได้พบว่าสารกึ่งตัวนำที่มีเครื่องหมายของ Hall coefficient เหมือนกันจะให้ thermal voltage เหมือนกันเมื่อเทียบกับโลหะ ส่วนพวกที่มี Hall coefficient ต่างกันจะให้ thermal voltage ต่างกัน ถึงแม้ว่าในสมัยนั้นจะยังไม่เข้าใจว่าทำไมถึงต้องมี mobile carrier ที่มีเครื่องหมายบวก(โฮล) และที่มีเครื่องหมายลบ(อิเล็กตรอน) ถึงกระนั้นก็ตามเครื่องหมายของ Hall coefficient, rectification, photovoltage และ thermal voltage ประกอบกันเข้าทำให้ได้ความดึกขุ่นสรุปว่า สารกึ่งตัวนำบางอย่างมี carrier เป็นลบ บางอย่างมี carrier เป็นบวก

ในระหว่างนี้ได้มีการสนใจกันมากถึงผลทาง quantum อย่างหนึ่งที่ว่า electron wave สามารถที่จะเจาะทะลุ potential barrier และได้ทำการทดลองโดยใช้ barrier เป็นรูปต่างๆกันเพื่อที่จะอธิบายความหมายของ rectification แทนที่ได้จากการทดลองและผลที่ได้จากการคำนวณให้ทิศทางของ rectification ไม่ตรงกัน อย่างไรก็ตามก็ได้ผลอย่างอื่นแทน คือ ที่ผิวของโลหะจะห้องมีประจุอยู่ใน double layers เนื่องด้วยความหนาแน่นของอิเล็กตรอนอิสระอยู่ในจำนวนมากจึงทำให้ double layers นี้มีความหนาประมาณหนึ่ง Angstrom (10^{-10} ม.) เมื่อนำโลหะทั้งชนิดเข้าสัมผัสกัน double layers นี้จะมีปฏิกิริยากระทำภายในและเมื่อโลหะทั้งสองมีอุณหภูมิเท่ากัน (thermal equilibrium) จะทำให้เกิดศักย์ต่างที่มีค่าพอเหมาะครอบคลุมที่สัมผัสกันเพื่อไม่ให้มีการไหลของอิเล็กตรอนข้าม boundary ใดๆในทิศทางใดขณะสมดุลย์ แต่ว่า double layers นี้มีความหนาเพียง 10^{-10} ม. electron wave จะสามารถเจาะทะลุได้ง่ายจึงไม่เป็น barrier ต่อการไหลของกระแสไฟฟ้า

W. Schottky, N.F. Mott และ B. Davydov ได้กล่าวไว้ในปี 1939 ว่าเนื่องจาก carrier ในสารกึ่งตัวนำมีความหนาแน่นค่า double layers จึงมีความหนาเพียง 10^{-10} ม. ด้วยเหตุผลทางไฟฟ้าสถิตบางอย่าง (Poisson's equation) อาจแสดงให้เห็นได้ว่า ถ้าหากเป็นเช่นนั้นจะทำให้ศักย์ต่างที่เกิดขึ้นแต่ barrier ออกลีทางคานของสารกึ่งตัวนำ ต่อจากนั้นก็เป็นการง่ายที่จะ

อธิบายเรื่อง rectification เพราะว่าอิเล็กตรอนไม่สามารถเจาะ potential barrier หนา ๆ เหนือนี้ให้ทะลุได้ ถ้าหากว่าเราเอาโลหะเข้าสัมผัสกับสารกึ่งตัวนำพวก excess เนื่องด้วย thermal equilibrium อิเล็กตรอนที่ผิวของสารกึ่งตัวนำจะเคลื่อนที่เข้าไปในโลหะทั้งแกน (core) ของ donor ไว้เป็นมาก และประจุพวกนี้จะล่อกับประจุของ double layers ทางด้านโลหะจึงทำให้เกิด contact potential barrier ขึ้น โดยมีศักย์บวกทางด้านสารกึ่งตัวนำและมีศักย์ลบทางด้านโลหะ ศักย์ทางที่เกิดขึ้นนี้จะเป็ potential hill ที่อิเล็กตรอนจะต้องปีนข้าม ถ้าเอาแอมเพอเม็ทรีมาต่อโดยให้ขั้วบวกกับสารกึ่งตัวนำและขั้วลบกับโลหะ จะทำให้ potential hill ทำลง อิเล็กตรอนจะปีนข้ามไปง่าย และทิศของกระแสไฟฟ้าไหลจะเป็นทิศ forward ถ้าหากเรากลับขั้วแอมเพอเม็ทรี potential hill จะสูงขึ้นอิเล็กตรอนจะไหลได้ยาก ทิศของกระแสตอนนี้จะเป็นทิศ reverse

สำหรับกรณีของ defect semiconductor นั้นจะมี charge carrier เป็นโฮล การอธิบายว่าทำไมกระแสไหลได้ ก็ใช้เหตุผลคล้ายๆกันแต่กลับกัน คือ เมื่ออิเล็กตรอนที่อยู่ใน valence bond อื่นจะกระโดดเข้าไปแทนที่โฮล จะทำให้เกิดโฮลใหม่เกิดขึ้น ด้วยวิธีแบบนี้จะมีโฮลใหม่เกิดขึ้นต่อกันเรื่อยๆไปตามทิศของสนามไฟฟ้าที่เราเอาอันเข้าไป จึงสรุปหนึ่งว่า โฮลเคลื่อนที่ได้และเคลื่อนไปตามทิศของสนามไฟฟ้าอันเป็นทิศของกระแสไหล (ขอให้สังเกตว่าอิเล็กตรอนที่ไหลอยู่ในสารกึ่งตัวนำพวก excess จะสวนกับทิศของสนามไฟฟ้า แต่ทิศของกระแสจะไหลไปตามทิศของสนามไฟฟ้าตามเดิม) ค่าของ rectification จะขึ้นมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับค่า contact potential difference ที่เกิดขึ้น ซึ่งค่า contact potential จะขึ้นกับค่าของ work function ของโลหะที่เข้ามาสัมผัสคือ ถ้าเอาโลหะที่มี work function ทำเข้าสัมผัสกับสารกึ่งตัวนำแบบ excess หรือเอาโลหะที่มี work function สูงเข้าสัมผัสกับสารกึ่งตัวนำแบบ defect จะไม่มี rectification (ก็เหมือนกับกระแสไฟฟ้าไหลผ่านความต้านทานหลายๆ) กฎอันนี้ดูก็เข้าที่ดี แต่จากผลการทดลองนั้นเป็นจริงตามกฎนี้ได้บางกรณีเท่านั้น เช่น ในกรณีของ copper oxide หรือ selenium เมื่อเอาโลหะที่มี work function สูงเท่าใดก็ตามเข้าสัมผัสจะมี rectifying action เสมอ ยกเว้นเพียงแต่ว่าโลหะที่มี work function ทำจะ rectify ได้ดีกว่าโลหะที่มี work function สูง

เมื่อปี 1933 นั้น B. Davydov ได้ค้นพบว่าเมื่อเอาสารกึ่งตัวนำแบบ excess และแบบ defect เข้าสัมผัสกัน boundary ระหว่างสารกึ่งตัวนำทั้งสองนี้จะสามารถให้ rectifying action ได้ ดังนั้นเขาจึงคิดว่าทฤษฎีนี้สามารถอธิบายวิธีการ rectify ของ copper oxide ได้ คือระหว่างผิวบางๆ ของออกไซด์ที่ติดอยู่กับผิวของทองแดงนั้นจะมีการนำไฟฟ้าเป็นแบบ excess ถึงแม้ว่าส่วนใหญ่ของออกไซด์จะเป็นแบบ defect เพราะฉะนั้น rectifying จะเกิดขึ้นไครหว่างผิวทั้งสองนี้ ในการกำหนดความจริงข้อนี้ยังพบอีกว่า minority carrier (คือ โฮล ในสารกึ่งตัวนำแบบ excess และอิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวนำแบบ defect) มีบทบาทสำคัญมากที่ไม่ควรมองข้าม นอกจากนั้น Davydov ยังได้ใช้บทบาทของ minority carrier ไปอธิบายปรากฏการณ์ของ photoelectromotive force ในสารกึ่งตัวนำอีก แต่นักวิทยาศาสตร์ในสมัยนั้นไม่ค่อยสนใจต่อคำอธิบายแบบนี้กันเท่าไร

ภายหลังที่ได้ทำการทดลองค้นคว้าเกี่ยวกับวิทยุคลื่นยาวมานาน พอถึงประมาณปี 1930-1940 นักวิทยาศาสตร์กลับหันมาค้นคว้าเกี่ยวกับวิทยุคลื่นสั้นถึงที่ Hertz ไรต์ทดลองมาแล้ว เพื่อที่จะค้นคว้าเกี่ยวกับคลื่นวิทยุที่สั้นลงไปกว่าเดิม และได้พบว่าหลอดวิทยุแบบสูญญากาศนั้นใช้ไม่ค่อยได้ผล จะต้องหา detector แบบอื่นมาใช้จึงจะได้ผลดี เป็นธรรมดาอยู่เองที่จะต้องหันกลับไปลองใช้ crystal detector กันใหม่ ด้วยความนึกเช่นนี้ G.C. Southworth จึงได้ไปเที่ยวค้นหาคุณภาพของผลึกวิทยุที่ถนน Cortland ใน New York City และได้ silicon detector เก่าที่เกือบล้าสมัยแล้วมาใช้ในการนี้

เมื่อ 1935 R.S. Ohl วิศวกร นักเคมี และนักโลหะวิทยาช่วยกันทำให้บริสุทธิ์กว่าเก่า เพื่อที่จะนำมาทำเป็น detector ให้ดีขึ้นกว่าเก่า ชั้นแรก R.O. Grisdale นักเคมีได้เตรียมซิลิกอนให้บริสุทธิ์ได้แล้ว ต่อไป J.H. Scaff, H.C. Theuerer และ E.E. Schulacher นักโลหะวิทยา ได้นำซิลิกอนที่เตรียมให้บริสุทธิ์แล้วนั้นมาทำการค้นคว้าตรวจหาคุณสมบัติอย่างอื่นอย่างทั่วถึง ในเวลาต่อมาจึงทำให้มีการคิดแปลงแก้ไข detector ให้ดีกว่าเดิมขึ้นอย่างรวดเร็ว silicon detector ที่ประดิษฐ์ได้ในระยะนี้มีคุณสมบัติแตกต่างกับแบบ cat whisker สมัยเก่ามากนอกจากว่า silicon detector นี้จะสามารถใช้งานได้ดีในย่านความถี่สูงจนสามารถประดิษฐ์เรคาร์ไดโวลสำเร็จในสมัยสงครามโลกครั้งที่สอง และยังเป็นการค้นพบทางวิทยาศาสตร์ที่สำคัญมากเพราะนักโลหะวิทยาได้ศึกษาวิธีที่จะทำซิลิกอนให้เป็นแบบ excess หรือแบบ defect ได้ด้วย

ถ้าหากเอาซิลิกอนที่ทำเป็นแบบ excess ไปสัมผัสกับโลหะจะมีกระแสไฟไหลได้เมื่อต่อซิลิกอนให้เป็นลบและต่อโลหะให้เป็นบวก มาในสมัยนี้เราตั้งชื่อสารกึ่งตัวนำแบบนี้ใหม่ว่า เป็นสารกึ่งตัวนำแบบ n ซึ่งย่อมาจากคำว่า donor โดยหมายถึงสารกึ่งตัวนำที่มีอิเล็กตรอนเกินมาและสามารถปล่อยให้อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นนั้นหลุดออกกลายเป็น majority carrier ตรงกันข้ามถ้าเอาซิลิกอนแบบ defect ไปสัมผัสกับโลหะจะมีกระแสไฟไหลได้เมื่อต่อซิลิกอนให้เป็นบวกและต่อโลหะให้เป็นลบ สารกึ่งตัวนำแบบนี้เราตั้งชื่อให้ใหม่ว่าเป็นสารกึ่งตัวนำแบบ p ซึ่งย่อมาจากคำว่า acceptor อันหมายถึงสารกึ่งตัวนำที่มีอิเล็กตรอนขาดไปคือมี majority carrier เป็นโฮล และพร้อมที่จะรับอิเล็กตรอนมาอยู่ด้วยเสมอ การเรียกชื่อแบบนี้เป็นที่นิยมกันมากในสมัยปัจจุบัน โดยที่ n นอกจากจะหมายถึงอิเล็กตรอนแล้วยังหมายถึง negative และ p นอกจากจะหมายถึงโฮลแล้วยังหมายถึง positive ไปด้วย

ในระหว่างนั้น Scaff กับ Theuerer สามารถเตรียมสารกึ่งตัวนำที่เป็นแท่งมีปลายข้างหนึ่งเป็นแบบ n และปลายอีกข้างหนึ่งเป็นแบบ p มีเขตแบ่งสารกึ่งตัวนำทั้งสองแบบอย่างจะแจ้ง Ohl ได้นำมาตัดออกเป็นชิ้นเล็กๆโดยให้เขตแบ่งแยกของสารกึ่งตัวนำระหว่างสองแบบนี้ตั้งฉากและอยู่ตรงกลางของแท่งที่ตัดออกมา และได้นำมาทำการทดลองปรากฏผลครั้งที่เขียนไว้ในปี 1941 ว่าสามารถให้ rectifying action และมีปรากฏการณ์ของ photoelectromotive force ด้วย ซึ่งที่ Ohl ตัดออกมานั้นคือ p-n junction นั้นเอง ซึ่งได้เจริญก้าวหน้าเป็นทรานซิสเตอร์ในเวลาต่อมาและใช้กันแพร่หลายในเรื่องวิทยุสมัยปัจจุบัน

นอกจากนี้ Scaff, Theuerer และ Schumacher ยังได้ทดลองพบความจริงที่สำคัญอย่างหนึ่ง คือในการแยกเอาสิ่งเจือปนออกจากแท่งซิลิกอนโดยทำให้ร้อนแล้วปล่อยให้เย็นจากปลายข้างหนึ่งไปยังปลายอีกข้างหนึ่ง (zone refining) เพื่อทำให้บริสุทธิ์นั้นพบว่า สิ่งเจือปนต่างๆที่มีความโน้มเอียงที่จะคงอยู่ในส่วนของซิลิกอนที่ยังหลอมอยู่ และคงอยู่ในส่วนที่หลอมด้วยจำนวนไม่เท่ากัน ดังนั้นถ้าหากแท่งซิลิกอนมีสิ่งเจือปนแบบ n และแบบ p อยู่เป็นจำนวนเท่าๆกัน เมื่อนำมาเผาให้ร้อนจนหลอมแล้วปล่อยให้เย็นจากปลายข้างหนึ่งไปยังปลายอีกข้างหนึ่ง จะได้แท่งซิลิกอนที่เป็นแบบ n ที่ปลายข้างหนึ่งและเป็นแบบ p ที่ปลายอีกข้างหนึ่ง นักโลหะวิทยาทั้งสามคนนี้ยังได้ค้นคว้าต่อไปจนสามารถแยกสิ่งเจือปนเหล่านี้ออกมาได้และได้แสดงให้เห็นว่าสิ่งเจือปนเหล่านี้เป็นธาตุที่อยู่ใน periodic table ของที่ว่ามีสามและสอง

ที่ว่ามีเส้นนี้ทำ ก็อธิบายถึงตัวนำที่สิ่งเจือปนเป็นธาตุที่มีวาเลนซ์สามจะทำให้สารกึ่งตัวนำเป็นแบบ p (หรือ acceptor) ถ้าสิ่งเจือปนเป็นธาตุที่มีวาเลนซ์ห้าจะทำให้สารกึ่งตัวนำเป็นแบบ n (หรือ donor) และ ยิ่งกันพบอีกว่า ความเข้มข้นของอิเล็กตรอนหรือโฮลอาจหาได้จากผลลัพท์ของความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นของสิ่งเจือปนทั้งสองอย่าง เมื่อถึงปี 1925 E. Merritt ได้ค้นพบถึง rectification ของ point contact ระหว่างโลหะกับ เจอเมเนียมซึ่งเป็นธาตุที่ลงไปจากซิลิคอนทางกลางในช่องที่สี่ของ periodic table เมื่อถึงปี 1941 Siemens and Halske work จึงนำเอาไปผลิตเป็น germanium diode ความสำเร็จ

๗ ความถี่สูง rectifier เหล่านี้จะทำงานไม่ได้คลื่อนัก แต่ rectifier แบบ point contact จะมี cutoff frequency สูงกว่า rectifier แบบ large area barrier เช่นใน copper oxide หรือในเซเลเนียม การที่เป็นเช่นนี้เพราะรูปร่างลักษณะทางเรขาคณิตของ rectifier มากกว่าจะเป็นเพราะคุณสมบัติเบื้องต้นของ rectifier สำหรับวงจรสมมูลย์ของ rectifier นั้นอาจเกิดให้เป็น rectifier อुकคติดอกกับ condenser อย่างชานแล้วเอาไปต่อกับความต้านทานอย่างอื่นด้วย เมื่อความถี่สูงขึ้นถึงค่าหนึ่งจะทำให้ค่า impedance ของ condenser มีค่าเท่ากับหรือน้อยกว่าความต้านทานนั้นแล้วก็จะทำให้กระแสไหลลัดทางไปเสมือนไม่ได้ผ่าน rectifier ฉะนั้นบางคนพยายามทำให้พื้นที่ของ copper oxide barrier เล็กลงเพื่อที่จะได้ impedance ของ condenser สูงขึ้น แต่ก็ปรากฏว่าได้ผลเพียงเล็กน้อย เนื่องจากความต้านทานและ capacitive impedance ต่างก็เป็นสัดส่วนกลับกันพื้นที่ อย่างไรก็ตาม ใน rectifier แบบ point contact นั้นความต้านทานในทิศ forward จะลดลงเนื่องจากคุณสมบัติทาง spreading และเป็นสัดส่วนกลับรัศมีของ point contact ในขณะที่เกี่ยวข้องกับ capacitance จะเป็นสัดส่วนกับกำลังสองของรัศมี ดังนั้นจะเห็นได้ว่า เมื่อทำ point contact ได้เล็กลงจะทำให้ frequency response ดีขึ้น ความจริงข้อนี้เป็นสิ่งสำคัญในการออกแบบ radar detector

คงจะจำกันได้ว่า เมื่อปี 1904 ก็ได้มีการประดิษฐ์ vacuum tube diode และ semiconductor diode ขึ้นแล้ว โดยความสามารถในการทำงานคล้ายคลึงกันมาก เมื่อถึงปี 1906 Lee De Forest ได้เพิ่ม grid ลงไปใน vacuum tube diode กลายเป็น vacuum tube triode

สามารถควบคุมการเคลื่อนของกระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านและสามารถทำการขยายสัญญาณได้ควย และเน้นทางด้านทฤษฎีกันอีกทางหนึ่งได้ grid ลงไปใน semiconductor diode บ้าง แต่ก็ยากเพราะมีที่พอจะให้ใส่ grid มีความหนาเพียง 10^{-6} ม. ในปี 1938 R. Hilsch และ R.W. Pohl ได้ค้นคว้าโดยใช้พวก alkali halide crystal (คือ potassium bromide) สามารถทำ space charge layer ได้หนา 1 ซม. และพยายามใส่ grid พวก platinum wire ได้สำเร็จ ทำให้สามารถบังคับการไหลของ carrier ได้คล้ายกับ vacuum tube triode แต่มี frequency cutoff ที่ตกลงได้ต่ำมาก คือมีค่าประมาณ 1 ไซเคิลหรือต่ำกว่า

2.4. การค้นคว้าภายหลังสงครามโลกครั้งที่สอง ⁷

เมื่อสงครามโลกครั้งที่สองเกิดขึ้น ได้ทำให้การค้นคว้าต่างๆหยุดงัก นักวิทยาศาสตร์ที่ค้นคว้าอยู่ในเรื่องหนึ่งถูกเกณฑ์ไปค้นคว้าในเรื่องอื่นที่ใช้ในการสงคราม จำเป็นอยู่เองที่นักวิทยาศาสตร์เหล่านั้นต้องเริ่มค้นคว้าใหม่ตั้งแต่ค้นคว้ากับนักวิทยาศาสตร์ที่เชี่ยวชาญในด้านนั้นก่อนแล้ว ผลการค้นคว้าต่างๆที่ได้พบแทนที่จะได้พิมพ์ออกเปิดเผยกลับต้องปกปิดเป็นความลับ ซึ่งในระหว่างนั้นก็ได้มีการค้นคว้าเกี่ยวกับ silicon point contact diode ในอังกฤษ ฝรั่งเศส เยอรมัน และรัสเซีย แต่หากก็ไม่มีใครเรื่องของมันและกัน ดังเช่นในเยอรมัน เมื่อปี 1941-1942 Schottky ก็ได้วิเคราะห์เกี่ยวกับ p-n junction ไว้เหมือนกัน นอกจากนั้นการค้นคว้าในยามสงครามมักจะหนักไปในทางประยุกต์ เพื่อที่จะนำไปประดิษฐ์สิ่งที่จะต้องใช้ในสงครามมากกว่าจะค้นคว้าทางทฤษฎี จึงทำให้ความก้าวหน้าของการค้นคว้าทางสารกึ่งตัวนำร่วงลงไปอีก

สำหรับในสหรัฐอเมริกาได้กระทำการค้นคว้าเกี่ยวกับการสงครามที่ Massachusetts Institute of Technology, Purdue University, University of Pennsylvania, General Electric Company และ Bell Telephone Laboratories ซึ่งผลงานที่ได้ทำระหว่างสงครามเกี่ยวกับสารกึ่งตัวนำนั้น H.C. Torrey และ C.A. Whitmer ได้ร่วมกันเขียนหนังสือขึ้นเล่มหนึ่งชื่อ Crystal Rectifiers พิมพ์ในปี 1943 เป็นส่วนหนึ่งของหนังสือชุด Radiation Laboratory Series เมื่อสงครามเลิกแล้วห้องทดลองเกี่ยวกับสารกึ่งตัวนำเหล่านั้นก็พร้อมที่จะถูกยุบถวน และได้

7. Pearson G.L., Brattain W.H.; *ibid* pp.1800-1801

ทำการค้นคว้าต่อไปเพียงแต่เปลี่ยนจากการค้นคว้าทางประยุกตมาเป็นการค้นคว้าหาหลักเบื้องต้นแทน เมื่อเริ่มค้นคว้านั้นก็คิดว่า จะทำอะไรที่จึงจะเข้าใจปรากฏการณ์ต่างๆของสารกึ่งตัวนำให้ดีขึ้นกว่าเดิมได้ เพราะในสมัยนั้นปรากฏการณ์ต่างๆยังมีเรื่องยุ่งยากอีกมาก ฉะนั้นนักวิทยาศาสตร์จึงกลับหันไปค้นผลงานที่ทำไว้ในระหว่างสงคราม พบผลงานเกี่ยวกับสารกึ่งตัวนำสองชนิดคือ ซีลีคอนและเจอร์เมเนียม จึงทำให้เกิดความหวังขึ้น

ซีลีคอนและเจอร์เมเนียมนี้ทั้งก็เป็นธาตุที่มีวาเลนซ์สี่ มีจุดหลอมตัวสูงและมี binding force เกือบเป็นแบบ covalent เมื่อเจือปนธาตุที่มีวาเลนซ์ต่ำลงไปจะทำให้สารกึ่งตัวนำทั้งสองชนิดนี้กลายเป็นแบบ donor และถ้าเจือปนด้วยธาตุที่มีวาเลนซ์สามจะทำให้ได้สารกึ่งตัวนำทั้งสองกลายเป็นแบบ acceptor สำหรับ cuprous oxide เป็นสารประกอบที่มีโครงสร้างยุ่งยากและเป็นสารกึ่งตัวนำแบบ acceptor ส่วนเจอร์เมเนียมนั้นถึงแม้จะเป็นธาตุที่มีโครงสร้างจับกันเป็นลูกโซ่ที่ยุ่งยากมาก มีจุดหลอมตัวต่ำและเป็นสารกึ่งตัวนำแบบ donor ฉะนั้นว่าที่ที่เราจะเข้าใจสารกึ่งตัวนำก็คือเข้าใจเรื่องของซีลีคอนและเจอร์เมเนียมเสียก่อน

วิธีนี้เป็นวิธีที่นักวิทยาศาสตร์ที่ Bell Telephone Laboratories ใฝ่ใจร่วมกันค้นคว้าเมื่อภายหลังสงครามโลกครั้งที่สอง นักวิทยาศาสตร์พวกนี้ประกอบด้วยนักฟิสิกส์เป็นส่วนใหญ่ มีนักเคมีและนักโลหวิทยาช่วยทำงานไปด้วยกันมาก เช่นการทำงานของ R.B. Gibney นักเคมีฟิสิกส์ช่วยให้เกิดความก้าวหน้าในเรื่องนี้มาก นอกจากนั้น J.H. Scaff และ H.C. Theuerer มีความชำนาญในการเตรียมแท่งซีลีคอนและเจอร์เมเนียมมาก โดยที่เมื่อมีใครขอมาก็สามารถทำขึ้นได้รวดเร็วและสามารถใส่สิ่งเจือปนให้มีความเข้มข้นตามที่ต้องการ เราจึงอาจพูดได้ว่า ต่อจากนี้ไปความก้าวหน้าของสารกึ่งตัวนำขึ้นอยู่กับความร่วมมือของนักฟิสิกส์ เคมี และนักโลหวิทยา

2.5. การค้นคว้าเกี่ยวกับคุณสมบัติของผิวภายหลังปี 1942

เมื่อภายหลังที่สงครามโลกได้สงบลงนั้นทั้งก็ระดับความทฤษฎีของ rectification ไม่เหมาะสมกับความจริงที่ได้จากผลของการทดลองไปทุกอย่าง ประการแรกทฤษฎีโดยบอกว่า rectification ระหว่างโลหะและสารกึ่งตัวนำสันนิษฐานจะขึ้นอยู่กับค่า contact potential difference สำหรับ large area metal contact ที่เป็น cuprous oxide หรือแบบเจอร์เมเนียม ถ้าหากจะดูตาม

8. Pearson G.L.; Brattain W.H.; ibid pp.1801-1802

คุณสมบัติที่จะเป็นไปตามทฤษฎี แต่ว่าเมื่อลองคำนวณดูจะโดยลัพท์ต่ำกว่าการทดลองมาก นอกจากนั้นเมื่อเอาโลหะแหลมเข้าจี้กับซิลิกอนหรือเจอร์เมเนียม ปรากฏว่าจะ rectify ทั้งนี้ไม่ว่าโลหะนั้นจะมี work function มากหรือน้อย

ทฤษฎีในสมัยก่อนสงครามกล่าวถึง rectification ของซิลิกอนแบบ n และแบบ p ที่สัมพันธ์กันไว้ว่าจะขึ้นอยู่กับค่า contact potential difference แต่เมื่อ W.E. Meyerhof ได้ทำการทดลองตรวจสอบเรื่องนี้เมื่อปี 1947 ไม่ได้ผลจริงดังที่กล่าวไว้ ถึงแม้ทฤษฎีจะยังได้กล่าวอีกว่า เมื่อเอาสารกึ่งตัวนำแบบ n กับแบบ n หรือแบบ p กับแบบ p อย่างเดียวกันสัมพันธ์กัน ตรงรอยสัมผัสกันจะมีค่าความต้านทาน(ohmic) ใดๆ แต่ S. Benzer แห่ง Purdue University ทำการทดลองภายใต้ความควบคุมของ Dr. K. Lark-Horovitz เกี่ยวกับ high-inverse-voltage rectifier ในระหว่างสงคราม(1942-1944) ได้กล่าว เมื่อใช้เจอร์เมเนียมแบบ n ที่ใส่สิ่งเจือปนปานกลาง (medium dope) อย่างเดียวกันสัมพันธ์กัน รอยสัมผัสจะไม่เป็นค่าความต้านทานใดๆ แต่จะเป็นเหมือน rectifier สองตัวต่อสวนทางกันอยู่ และถ้าเอาเจอร์เมเนียมที่ใส่สิ่งเจือปนมาก (highly dope) ไปสัมผัสกับเจอร์เมเนียมที่มีสิ่งเจือปนปานกลางจะ rectify ได้ สำหรับการทนต่อ inverse-voltage ได้สูงนั้น Benzer ได้สรุปว่าจะสามารถทำได้โดยใส่สิ่งเจือปนลงไป (dope) ในเจอร์เมเนียมด้วย N, Sn, Ca, Ni, Cu, Sr, Pd หรือ Bi ด้วยจำนวนที่เหมาะสม จะได้ high-inverse-voltage rectifier ที่สามารถทนได้สูงถึง 30 โวลต์ (เดิมทนได้ต่ำกว่า 5 โวลต์) ส่วนการค้นคว้าเรื่องนี้โดยใช้ซิลิกอนได้กระทำกันที่ University of Pennsylvania ในปี 1945 โดย M.N. Lewis, J.H. Taylor, R.J. Gibson และ W.E. Stephens และในปีนั้น Scaff กับ Theuerer ได้ปรับปรุงวิธีการประดิษฐ์ สามารถทำ rectifier ทน inverse-voltage ได้สูงถึง 400 โวลต์⁹ ในปี 1946 W.H. Brattain แห่ง Bell Telephone Laboratories ได้หมายถึง rectification โดยเอาสารกึ่งตัวนำที่ใส่สิ่งเจือปนที่เป็นมาจากช่องที่สามและช่องที่ห้าของ periodic table มาสัมพันธ์กัน กระแสไหลในทิศ forward จะอยู่ในทิศที่กระแสไหลเข้าไหลจากสารกึ่งตัวนำแบบ p ข้าม barrier ไปยังสารกึ่งตัวนำแบบ n ในปีเดียวกันนั้น R.G. Sachs แห่ง Purdue University ได้เสนอทฤษฎี multi-contact ของ rectifier ขึ้น นอกจากนี้ในปี

9. Torrey H.C., Whitmer C.A., "Crystal Rectifiers" McGrawHill Book Co. Inc. 1948 pp. 361-368 and pp. 389-391

1947 L. Sosnowski แห่ง Admiralty Research Laboratories ประเทศอังกฤษ ได้เขียนไว้ใน Physical Review ว่า "จากทฤษฎีเหล่านี้ เมื่อเอาสารกึ่งตัวนำแบบ n และแบบ p เข้าสัมผัสกัน จะมี rectifying action และ photo-voltaic effects ซึ่งผลการทดลองของ Brattain ก็ได้แสดงว่า สิ่งเหล่านี้อาจเกิดขึ้นได้" ดังนั้นจึงเกิดความคิดเกี่ยวกับ p-n junction ซึ่งเป็นรากฐานของ pnp และ npn junction transistor ในเวลาต่อมา

W. Shockley ได้อธิบายถึงเหตุผลที่ contact potential field ที่ระหว่างผิวสามารถทำให้เกิด space charge layer ชั้นบนผิวของสารกึ่งตัวนำได้ ดังนั้นเราก็สามารถใช้สนามไฟฟ้าบังคับกับ space charge บนผิวของสารกึ่งตัวนำได้ นอกจากนี้ถ้าสารกึ่งตัวนำวางเกือบเท่าความหนาของ space charge แล้วเราก็สามารถใช้สนามไฟฟ้าภายนอกควบคุมความนำจำเพาะของสารกึ่งตัวนำและสามารถขยายสัญญาณได้ (วิธีนี้เป็นวิธีที่ใช้ทำทรานซิสเตอร์แบบ field effect ในเวลาต่อมา)

W. Shockley และ G.L. Pearson ได้ทำการทดลองถึงเรื่องนี้เมื่อ 1943 โดยสั้นน้อยกว่าทฤษฎีที่ตั้งไว้ ฉะนั้นนักวิทยาศาสตร์ที่ค้นคว้าเกี่ยวกับเรื่องสารกึ่งตัวนำคงพากันคิดว่าถ้ามีใครสักคนอธิบายปรากฏการณ์ข้างบนได้เพียงอย่างเดียวก็ยังสามารถอธิบายได้ว่าทำไมทฤษฎีกับปฏิบัติจึงไม่ตรงกัน ได้ทุกเรื่อง

ในที่สุด J. Bardeen ก็เป็นผู้ทำได้สำเร็จ โดยกลับไปค้นผลงานของ I. Tamm ที่ทำไว้เมื่อปี 1932 และของ W. Shockley ที่ทำไว้เมื่อปี 1939 ว่ามีสภาวะพิเศษของพลังงานอยู่ที่ผิว (surface states) ของของแข็ง โดยที่อิเล็กตรอนสามารถอยู่ที่ชั้นพลังงานที่ผิวได้ และเรียกชั้นพลังงานนี้ว่า Tamm level ดังนั้น J. Bardeen จึงคิดว่าสารกึ่งตัวนำก็จะมีสภาวะผิว (surface states) เช่นนั้นด้วย จึงนำมาอธิบายผลที่ได้จากการทดลองปรากฏผลว่าตรงกันกับทฤษฎีดีมาก J. Bardeen ได้ให้ข้อสมมุติว่า space charge layer ที่ผิวเป็นคุณสมบัติของสารกึ่งตัวนำและผิวของสารกึ่งตัวนำนั้นสภาพของผิวจะต้องเข้ามามีผลกับภายในของก้อนสารไม่ว่าสภาพผิวจะมีสภาพยุ่งอย่างไร นอกจากนั้นถึงแม้ความหนาแน่นของประจุที่ผิวจะต่ำมาก โดยต่ำกว่าค่าอัตราส่วนของ space charge หนึ่งตัวต่ออะตอมของผิวหนึ่งตัว ก็ยังสามารถกันสนามไฟฟ้าที่ผิวที่มีค่าพอสมควรไม่ให้เข้าไปภายในของสารกึ่งตัวนำได้ ในกรณีพิเศษบางกรณี contact potential field อาจเข้าไปรวมกับ surface state ได้ เมื่อได้วางสมมุติฐานว่ามี space charge ที่ผิวอิสระของสารกึ่งตัวนำ แล้วก็มีความต้องการจะตรวจ

สอบด้วยการทดลองว่ามีจริงหรือไม่ W. Shockley ได้แนะนำว่ามี surface states ตามข้อสมมุติฐานข้างบนจริงก็สามารถอธิบายได้ว่า เมื่อเพิ่มสิ่งเจือปน (doping) ในสารกึ่งตัวนำแบบ n และแบบ p ให้มากขึ้นแล้วนำมาสัมผัสกันจะได้ contact potential สูงขึ้น และสามารถทำการทดลองตรวจสอบได้ ผลเมื่อปี 1946 โดยสามารถคำนวณหาค่าความหนาแน่นของ surface states ต่างๆภายใต้สภาวะที่กำหนดให้ต่างๆกันได้ด้วย นอกจากนั้นถ้ามี space charge layer อยู่ที่ผิวอิสระจริงก็สามารถเปลี่ยนศักย์ที่ผิวโดยเอาแสงฉายได้ ความข้อนี้สามารถทำการทดลองตรวจสอบได้ผลและยังสามารถใช้สนามภายนอกเปลี่ยนค่า contact potential ได้อีก จึงแน่ใจกันว่ามี surface states จริง

J. Bardeen และ W.H. Brattain ได้พยายามทำการทดลองต่อไปอีกโดยใช้โอเลคโตรไลต์สัมผัสกับผิวของสารกึ่งตัวนำเพื่อหวังว่าจะได้ contact ที่ดี ได้ผลปรากฏว่าสามารถเปลี่ยนค่าความหนาแน่นของ surface states ไปตามศักย์ที่คร่อมโอเลคโตรไลต์นั้นได้ ต่อมา J. Bardeen และ W.H. Brattain ยังได้ร่วมมือกันทดลองควบคุมโอเลคโตรไลต์ของ germanium point contact rectifier โดยใช้โลหะแหลมต่อกับขั้วแคโทดหรือจิ้งจอกกับ cat whisker ของ rectifier ปรากฏว่าสามารถบังคับ surface charge ได้ และมีกระแสไฟฟ้าไหลผ่าน cat whisker (ให้ชื่อใหม่ว่า collector) ไปตามศักย์ของโลหะแหลมที่จิ้งจอกไปไหนนั้น (ให้ชื่อใหม่ว่า emitter) การที่เอาโอเลคโตรไลต์อีกอันหนึ่งเพิ่มลงไปบน point contact rectifier เราก็ได้สิ่งประหลาดที่เรียกว่า "ทรานซิสเตอร์" (transistor = TRANSfer resISTOR) ได้จดสิทธิบัตรไว้เมื่อ 17 มิถุนายน ค.ศ. 1948 ซึ่งเป็นการประดิษฐ์ทรานซิสเตอร์แบบ point contact ขึ้นได้สำเร็จเป็นครั้งแรก

จากการทดลองต่างๆข้างบน นักวิทยาศาสตร์ต่างๆก็ระจิกกันว่า ถึงแม้ minority carrier จะมีความเข้มข้นน้อยแต่ก็มีบทบาทมาก ดังเช่นในทรานซิสเตอร์แบบ point contact ที่ใช้เจอเมเนียมแบบ n เป็นตัวของ rectifier (ให้ชื่อใหม่ว่า base) นั้น จะมีโฮลอันเป็น minority carrier ไหลไปสู่ collector นอกจากนั้นเมื่อต่อ emitter เข้ากับขั้วแคโทดให้อยู่ในทิศ forward ความต้านทานของ point contact จะต่ำลงและเปลี่ยนค่าไปตามศักย์ของ emitter และจะมีการฉีกโฮลเข้าไปใน base บากน้อยตามศักย์ของ emitter กระแสไฟฟ้าที่ไหลอยู่ใน collector ก็จะไปเปลี่ยนแปลงตามไปด้วย จึงสามารถนำเอากระแสที่ไหลอยู่ใน collector นี้ไปใช้ประโยชน์ได้

ในสารกึ่งตัวนำทุกชนิดจะต้องมี minority carrier อยู่ด้วยเสมอ ถึงแม้ว่าจะมีความเข้มข้นน้อยมากก็ตาม เช่นใน cuprous oxide (ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำแบบ p) จะมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่เป็น minority carrier ประมาณหนึ่งตัวต่อ ลบ. ซม. ในซิลิกอนและเจอร์เมเนียมถึงแม้จะมีความหนาแน่นของ charge carrier มากกว่านี้แต่ก็ยังนับว่าน้อยมาก นอกเสียจากว่าเราจะเพิ่มสิ่งเจือปนลงไปจึงจะมี charge carrier มาก

ทรานซิสเตอร์แบบ point contact มีสามมิตติ เวลาคำนวณหาค่าต่างๆที่มีความยุ่งยากมาก เรามักพยายามทำให้ง่ายลงจนเหลือหนึ่งมิติ ดังที่ W. Shockley, G.L. Pearson และ J.R. Haynes ได้ร่วมกันทดลองในปี 1949 เพื่อศึกษาถึงการฉีด carrier เข้าไปในแท่งเจอร์เมเนียม โดยใช้ทรานซิสเตอร์ที่เป็นแท่งเล็กๆยาวๆ ทำให้เข้าใจถึงวิธีการทำงานของ point contact ที่ขึ้นสามารถวางหลักทางอิเล็กทรอนิกส์ของทรานซิสเตอร์แบบนี้ได้ นอกจากนี้ W. Shockley ได้ทำงานค้นคว้าเกี่ยวกับทฤษฎีของ p-n junction และ junction transistor ขึ้นได้ อีกหกเดือนต่อมา F.S. Goucher และเพื่อนร่วมงานได้เขียนผลการทดลองสนับสนุนทฤษฎี p-n junction ของ W. Shockley เมื่อถึงปี 1950 R.N. Hall และ W.C. Dunlap ได้พัฒนาผลการทดลองของ p-n junction ที่ทำด้วยวิธี diffusion เมื่อต้นปี 1951 W. Shockley ก็ได้ทำนายว่าจะมี npn junction transistor ขึ้น และไม่ถึงปลายปี 1951 ก็ได้ปรากฏว่ามีรายงานเขียนถึงเรื่อง pnp junction transistor ที่ทำด้วยวิธี diffusion ในระหว่างนี้ J.M. Shive ก็ได้รายงานผลการทดลองของพวกเขา phototransistor โดยใช้ point-contact บนเจอร์เมเนียมแบบ n ในปี 1952 W. Shockley ได้เขียนทฤษฎีเกี่ยวกับ unipolar field-effect transistor ขึ้น แต่อีกหลายปีจึงสามารถประดิษฐ์ขึ้นได้ผล ในปี 1953 กลุ่มนักค้นคว้าแห่ง Philco corporation ได้ร่วมมือกันประดิษฐ์ทรานซิสเตอร์แบบ surface barrier ทำให้สามารถทำงานในย่านความถี่สูงขึ้นกว่าเดิม และ Early ได้ประดิษฐ์ p-n-i-p และ n-p-i-n junction transistor triode ขึ้นได้ ในปี 1954 Dacey Lee และ W. Shockley ได้ประดิษฐ์ diffused base transistor triode ขึ้น จากผลงานต่างๆที่ทำได้ทำให้ J. Bardeen, W.H. Brattain และ W. Shockley ได้รับรางวัล Nobel prize ทางฟิสิกส์ประจำปี 1956 เมื่อถึงปี 1957 Reona Esaki ชาวญี่ปุ่นได้ประดิษฐ์ diode โดยใส่สิ่งเจือปนลงไปโดยสารกึ่งตัวนำมาก -

(highly dope) มีขนาด 10^{25} อะตอมของสิ่งเจือปนต่อหนึ่ง ซม. ม. ทำให้ diode นั้นมีคุณสมบัติเป็น negative resistance สามารถใช้งานได้หลายอย่างเช่น ทำเป็น amplifier, oscillator เป็นต้น diode แบบนี้บางทีเรียกว่า tunnel diode แต่หลายคนนิยมเรียกว่า Esaki diode ตามชื่อผู้ค้นพบ

มาถึงสมัยนี้วิชาฟิสิกส์ของ solid state ได้เริ่มก้าวหน้าขึ้น โดยสามารถตั้งกฎเกณฑ์ต่างๆ ไว้อย่างแล้ว และเราสามารถเข้าใจรายละเอียดต่างๆของ p-n junction ในซิลิกอนและเจอร์เมเนียม ซึ่งเป็น surface หรือ phase boundary ที่ง่ายที่สุดที่เราจะรู้จัก สำหรับในทรานซิสเตอร์นั้นเป็นพวก two phase boundary ที่นำมาวางไว้ใกล้กัน โดยมีขนาดหนึ่ง diffusion length หรืออาจพูดว่า ในแห่งทรานซิสเตอร์นั้นแบ่งออกเป็นสามบริเวณคือ emitter, base และ collector region และมี phase boundary หรือ depletion layer สองอันแบ่งบริเวณทั้งสามนี้ออกจากกัน แต่ละบริเวณมีสาย lead ต่อออกมา จะเห็นได้ว่าในการที่เอาตัวนำเข้าไปต่อกับสารกึ่งตัวนำนั้นน่าจะมี potential barrier เหมือนกัน แต่ความประสงค์ของเรานั้นต้องการให้เป็นสาย lead นำเอากระแสไฟฟ้าออกมาเรื่อยๆโดยไม่มีศักย์ลึกลงๆ ถ้าหากจะมีศักย์ลึกลงก็ขอให้เป็นแบบความต้านทาน (ohmic) เพื่อที่อิเล็กตรอนและโฮลจะไหลข้ามผิวของสารกึ่งตัวนำไปได้ง่ายๆ ฉะนั้นบางทีก็ลองทำโดยเอาโลหะเข้าสัมผัสกับสารกึ่งตัวนำให้พื้นที่ใหญ่ๆ เพื่อหวังว่าจะได้ค่าความต้านทานของ contact ทำ ปรากฏว่าวิธีนี้ใช้ได้เหมือนกัน แต่ต้องระวังเลือกโลหะให้เหมาะสมมิฉะนั้นจะเกิด barrier ขึ้น โดยมีกฎง่ายๆว่า ให้เอาโลหะที่มี work function ต่ำเข้าสัมผัสกับสารกึ่งตัวนำแบบ n และให้เอาโลหะที่มี work function สูงเข้าสัมผัสกับสารกึ่งตัวนำแบบ p จึงจะมีความต้านทานของ contact แบบ ohmic เกิดขึ้น แต่กฎนี้ใช้ไม่ได้ทุกกรณี

เขาจึงใช้วิธีการหนึ่งที่น่าสนใจคือให้อิเล็กตรอนและโฮลรวมตัวกันกลับกลายเป็นกลาง (recombination) ให้เร็วที่สุดเท่าที่จะเร็วได้ วิธีนี้ทำได้โดยทำให้ผิวของสารกึ่งตัวนำนั้นขรุขระเสียก่อน เช่น ใช้เป่าคั่วทราย ชักคั่ววิธีกลางๆ และมีตัวกรี้ การทำแบบสองกรณีแรกจะทำให้ band structure ที่ผิวเสีย ทำให้อิเล็กตรอนและโฮลรวมตัวกันอย่างรวดเร็วจนไม่มี effect ของ barrier เหลืออยู่ สำหรับวิธีมีตัวกรี้นั้นจะต้องใช้ฟลักซ์ของสิ่งเจือปนอย่างเกี่ยวข้องกับสารกึ่งตัวนำนั้นๆ สิ่งเจือปนจะกระจายเข้าไปในผิวโดยมีความเข้มข้นสูง (highly dope) ซึ่งจะช่วยให้ barrier ของอิเล็กตรอนลดต่ำและบางลงมาก จนอิเล็กตรอนสามารถเจาะทะลุได้ง่าย

2.6. การค้นคว้าเกี่ยวกับคุณสมบัติภายในก้อนสาร ภายหลังปี 1942 ¹⁰

ที่ University of Pennsylvania และที่ Purdue University ได้มีการค้นคว้าเพื่อวัดหาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสิ่งเจือปนกับความนำจำเพาะภายในก้อนสาร โดยวัดหาความนำจำเพาะและ Hall effect จากชั้นตัวอย่างของซิลิกอนและเจอร์เมเนียมมากมาย ชั้นตัวอย่างเหล่านี้เป็น polycrystal และภายหลังพบว่า crystal พวกนี้ไม่สมบูรณ์เลย อย่างไรก็ตามการวิเคราะห์ผลที่ได้จากการทดลองต่างๆเหล่านี้ให้ค่า mobility ความเข้มข้นของอิเล็กตรอนและโฮลตรงกันแน่นอน เมื่อปี 1946 K. Lark-horovitz และ V.A. Johnson ได้วิเคราะห์ถึงผลการทดลองเกี่ยวกับเจอร์เมเนียม เมื่อปี 1949 G.L. Pearson และ J. Bardeen ได้ค้นคว้าเกี่ยวกับซิลิกอนและได้ใช้ผลงานของ E.S. Greiner ที่ใช้ x-ray ศึกษาถึงเรื่อง lattice constant ว่าเป็นฟังก์ชันกับความเข้มข้นของสิ่งเจือปนนั้น มาอธิบายถึงเรื่องที่ใช้ฟอสฟอรัส (ธาตุที่มีวาเลนซ์ 5) หรือบอรอน (ธาตุที่มีวาเลนซ์ 3) เป็นสิ่งเจือปนใส่ลงไปในซิลิกอน (ธาตุที่มีวาเลนซ์ 4) อะตอมของธาตุที่เจือปนลงไปในนี้จะเข้าไปแทนที่อะตอมของธาตุซิลิกอนเลยที่เกี่ยวข้อง ไม่ใช่เข้าไปอยู่ในที่ว่างระหว่างอะตอม (interstitially) และได้สรุปความเห็นไว้ว่า ถึงแม้จะเอาธาตุอื่นที่มีวาเลนซ์ 3 หรือ 5 ใส่ลงไปในซิลิกอนหรือเจอร์เมเนียมจะเป็นเช่นนี้ทุกๆธาตุไป

สิ่งที่ได้พบต่อไปคือ สถิติของความเข้มข้นของอิเล็กตรอนและโฮลซึ่งอยู่ในระดับพลังงานชั้นต่างๆนั้นจะเข้ากันดีกับทฤษฎีของ Wilson โดยเฉพาะอย่างยิ่งปฏิกิริยาภายในต่างๆระหว่างอิเล็กตรอน โฮล โดเนอร์ แอคเซพเตอร์ และระดับพลังงานของของแข็ง อาจสามารถแทนด้วย mass action law ที่เหมาะสม และยังสามารถหาค่าผลต่างระหว่างระดับพลังงานต่างๆได้อีกด้วย ในการค้นคว้านี้ได้ตั้งสูตรง่ายๆเกี่ยวกับผลคูณของความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและโฮลว่า โดยทั่วไปจะเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิดังนี้

$$np = K \exp \left[- \frac{E_g}{kT} \right]$$

สารกึ่งตัวนำตรงชนิดกันจะมีค่า E_g ต่างๆกัน มีค่า K นิดกันเล็กน้อย ในสารกึ่งตัวนำชนิด intrinsic จะมี n กับ p เท่ากัน ถึงแม้ว่าความเข้มข้นของโดเนอร์และแอคเซพเตอร์เท่ากันก็

ยังใช้สูตรนี้ได้ แต่สำหรับกรณีที่มีความเข้มข้นของโคเนอร์และแอกเซพเตอร์ไม่เท่ากันคือ $n > p$ หรือ $p > n$ โดยมีผลคูณไม่เปลี่ยนแปลง n อุณหภูมิค่าพอกควร จะเห็นไปตามกฎข้างล่างนี้

$$n/p = \exp [2 (E_f - E_i) / kT]$$

เมื่อ E_f เป็นค่าระดับของพลังงานของ Fermi level หรือ electrochemical potential และ E_i เป็นระดับพลังงานของกรณี intrinsic เมื่อ $n = p$ สูตรอันนี้ค่อนข้างยากเพราะว่า E_f มีค่าต่างๆตามความเข้มข้นของโคเนอร์หรือแอกเซพเตอร์และอุณหภูมิอันนี้ T

สิ่งอื่นที่ได้จากการวิเคราะห์ผลการทดลอง คือ ทำให้เข้าใจกลไกต่างๆที่ควบคุม mobility ได้ดีขึ้น และสามารถแบ่งการกระจาย (scattering) ของโฮลและอิเล็กตรอนออกได้เป็นสองส่วน ส่วนที่หนึ่งคือ ปฏิกริยาภายใน (interaction) หรือการกระจาย (scattering) ของ charge carrier โดย elastic thermal vibration ของ lattice (phonons) ซึ่งผลอันนี้จะเพิ่มขึ้นไปตามอุณหภูมิ นั่นคือ mobility ส่วนที่ขึ้นกับ lattice จะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น n อุณหภูมิหนึ่งๆโดยทั่วๆไปอิเล็กตรอนจะมี mobility สูงกว่าของโฮลมาก สำหรับขึ้นตัวอย่างที่บริสุทธิ์และมีอุณหภูมิสูงพอ mobility จะเป็นคุณสมบัติของ lattice อย่างเดียวเท่านั้นและไม่ขึ้นกับรูปร่างของชิ้นตัวอย่าง ส่วนที่สองคือ การกระจายของสิ่งเจือปน (impurity scattering) กรณีส่วนใหญ่จะขึ้นอยู่กับ การกระจาย (scattering) ของโฮลและของอิเล็กตรอนหนึ่งเกิดจากอะตอมของสิ่งเจือปนแตกตัวออกเป็นไอออน คำอธิบายนี้เป็นผลงานของ E. Conwell และ V.F. Weisskopf ที่ทำไว้เมื่อปี 1950 สมบัติของอุณหภูมิของผลอันนี้จะมีเครื่องหมายตรงข้ามกับ lattice scattering เพราะฉะนั้นจึงจำกัดอยู่แต่ในอุณหภูมิค่าและความเข้มข้นของโคเนอร์หรือแอกเซพเตอร์สูง

สิ่งที่สุดท้ายได้พบว่า ความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้นไม่ว่าของอิเล็กตรอนหรือโฮล (แล้วแต่กรณี) จะเท่ากับผลต่างระหว่างความเข้มข้นของสิ่งเจือปนแบบโคเนอร์หรือแอกเซพเตอร์ นี่เป็นคำอธิบายตามคุณสมบัติซึ่งในภายหลังสามารถคำนวณตรวจสอบได้โดยทดลองกับแอนติโมนีกับมันคาฟรังส์

จากผลงานข้างบนนี้ทำให้อธิบายได้ว่า เมื่อเราเอาสิ่งเจือปนซึ่งเป็นธาตุที่ชื่อว่า เลขี่ 5 เข้าผสมกับสารกึ่งตัวนำซึ่งเป็นธาตุที่ชื่อว่า เลขี่ 4 อะตอมของธาตุที่ชื่อว่า เลขี่ 5 จะเข้าแทนที่อะตอมของธาตุที่ชื่อว่า เลขี่ 4 ว่างเลขี่อิเล็กตรอน 4 ตัวของธาตุที่ชื่อว่า เลขี่ 5 จะเข้ากับวา เลขี่อิเล็กตรอน

ของธาตุที่มีวาเลนซ์ 4 ซึ่งอยู่ใกล้เคียงทั้งสี่ทิศทางแล้ว กลายเป็น covalent electron bond
 วาเลนซ์อิเล็กตรอนตัวที่ 5 ของธาตุเจือปนที่มีวาเลนซ์ 5 จะว่างอยู่และเกาะอยู่กับอะตอมของธาตุที่มี
 วาเลนซ์ 5 อย่างหลวมๆ ฉะนั้นแกนของอะตอมของธาตุที่มีวาเลนซ์ 5 ควรจะต้องมีประจุบวกเมื่อรวม
 กับอิเล็กตรอนตัวที่ 5 นี้แล้วก็เป็นกลางถึงคุณสมบัติทั่วไปของ crystal วาเลนซ์อิเล็กตรอนตัวที่ 5
 นี้อาจหลุดออกมาเป็นอิสระและกลายเป็น carrier ในการนำไฟฟ้าได้ง่ายเมื่อถูกกระตุ้นด้วยพลังงานที่
 มีค่าพอควร อิเล็กตรอนนี้เมื่อหลุดออกมาแล้วจะทิ้งแกนของอะตอมไว้เป็นบวกและอยู่ตรงที่เดิม (โคเนอร์)
 ควบคู่กัน เช่นเดียวกัน เมื่อเราเอาสิ่งเจือปนที่เป็นธาตุที่มีวาเลนซ์ 3 เข้าผสมกับสารกึ่งตัวนำซึ่งเป็น
 ธาตุที่มีวาเลนซ์ 4 อะตอมของธาตุที่มีวาเลนซ์ 3 จะเข้าแทนที่อะตอมของธาตุที่มีวาเลนซ์ 4 และ
 วาเลนซ์อิเล็กตรอนทั้งสามของธาตุที่มีวาเลนซ์ 3 จะเข้าจับกับวาเลนซ์อิเล็กตรอนของธาตุที่มีวาเลนซ์ 4
 ทั้งสี่ทิศแต่สามารถจัดได้เพียงสามทิศ อีกทิศหนึ่งจะว่างอยู่ ฉะนั้นใน covalent bond จึงขาดอิเล็ก-
 ตรอนไปตัวหนึ่ง จึงเกิดขึ้นซึ่งเราเรียกว่า โฮล และโฮลนี้จะต้องมีประจุบวก เพราะว่าตรงนั้นขาด
 ประจุลบไป โฮลจะสามารถรับเอาอิเล็กตรอนของ bond ใกล้เคียงได้เมื่อถูกกระตุ้นด้วยพลังงานกลายเป็น
 เป็นกลาง ส่วน bond ที่อิเล็กตรอนกระโดดมานั้นจะเกิดโฮลขึ้นใหม่อีก ด้วยวิธีเช่นนี้ โฮลสามารถ
 เกิดใหม่ต่อกันไปเรื่อยๆ และเคลื่อนที่กลายเป็น carrier นำกระแสไฟฟ้าได้ ขณะที่โฮลยังอยู่ใน
 bond ทุกสิ่งทุกอย่างอยู่ในสมดุลและเป็นกลาง ต่อเมื่อมีพลังงานกระตุ้นอิเล็กตรอนใน bond หนึ่งจะ
 กระโดดเข้ามาทำให้แกนของอะตอมที่มีวาเลนซ์ 3 มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนเกินมาหนึ่งตัว (แอกเซพเตอร์)
 จึงทำให้แกนอะตอมของธาตุที่มีวาเลนซ์ 3 มีประจุลบเมื่อโฮลเคลื่อนที่ออกไป ถ้าหากว่าเราได้สิ่งเจือ
 ปนที่เป็นธาตุที่มีวาเลนซ์ 3 และ 5 ลงไปในสารกึ่งตัวนำด้วยจำนวนเท่าๆกัน จะมีโคเนอร์และแอกเซพ-
 เตอร์อยู่เท่าๆกัน อิเล็กตรอนและโฮลที่มีอยู่จะรวมกันกลายเป็นกลางไปหมด จึงสามารถนำกระแส
 ไฟฟ้าได้เหมือนกับสารกึ่งตัวนำแบบ intrinsic

ในระหว่างนี้ได้มีการประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำให้ดีขึ้นกว่าเดิม คือเมื่อ 1950 C.K. Teal
 และ J.B. Little ได้ทำเจเมเนี่ยมให้เป็น single crystal ก้อนโตได้สำเร็จ ต่อมา C.K. Teal
 และ E. buenler ได้ทำซิลิกอนให้เป็น single crystal ก้อนโตได้สำเร็จอีก นอกจากนี้ยังได้ค้น
 คว้าข้อจนสามารถทำ perfect crystal โดยมี lattice perfection จะมีความบริสุทธิ์ทางเคมี

สูงมาก ในปี 1952 W.G. Pfann ได้พบวิธีทำ single crystal ของสารกึ่งตัวนำที่นำโดยของวมเซย คือ วิธี zone refining โดยนำเอาแท่งเจอร์เมเนียมผ่านเข้าไปในเขตหลอด induction heating เพื่อให้เจอร์เมเนียมหลอมตัว แล้วเคลื่อนแท่งเจอร์เมเนียมผ่านหลอด induction heating ไปอย่างช้าๆ ส่วนที่ผ่านออกไปจะค่อยๆเย็นและแข็งตัวลง ส่วนที่ยังอยู่ในย่านความร้อนจะยังหลอมตัวอยู่ สิ่งเจือปนที่ขอบอยู่ในส่วนที่หลอมก็จะยังคงค้างอยู่ในส่วนที่หลอมนั้น เมื่อเราเคลื่อนแท่งเจอร์เมเนียมไปจนสุดแล้ว สิ่งเจือปนจะไปรวมกันอยู่ที่ตอนปลายของแท่งและเราก็ตัดทิ้งเสีย จะได้แท่งเจอร์เมเนียมที่บริสุทธิ์คือใน 1 ซม. จะมีอะตอมของสิ่งเจือปนเพียง 10^{12} อะตอม หรือพูดอีกอย่างหนึ่งได้ว่า มีอัตราส่วนระหว่างอะตอมของสิ่งเจือปนต่ออะตอมของเจอร์เมเนียมน้อยกว่าหนึ่งพันล้าน วิธีนี้เป็นวิธีที่ทำให้บริสุทธิ์ได้ที่สุดในทางการค้า สำหรับซิลิกอนนั้นถึงแม้จะทำ zone refining ได้แต่ยากกว่าเจอร์เมเนียมมาก เนื่องจากซิลิกอนมีสิ่งเจือปนอยู่มากกว่าต้องใช้เวลาเคปแยกออกเสียก่อนแล้วจึงใช้ zone refining จึงจะได้แท่งซิลิกอนที่มีความบริสุทธิ์ขนาดเดียวกับเจอร์เมเนียม

ในขณะนี้ได้มีการประดิษฐ์ทรานซิสเตอร์ขึ้นใช้แล้ว จึงมีคนสนใจถึงปรากฏการณ์ต่างๆ ไม่ใช่แค่เพียง surface state เท่านั้นยังสนใจถึง body property ด้วย ไม่มีการศึกษาถึงสภาพความเข้มข้นของอิเล็กตรอนและโฮลเมื่อยังไม่เข้าสู่สมดุลย์ ศึกษาถึงความเข้มข้นของ minority carrier J.R. Haynes และ W. Shockley ได้ทำการทดลองวัด drift mobility ของอิเล็กตรอนและโฮล

ในปี 1951 ได้พบว่า Hall และ drift mobility มีความแตกต่างกันน้อยมากก็จริงแต่มีความสำคัญมาก นอกจากนั้นยังได้ศึกษาถึงเรื่อง lifetime ของอิเล็กตรอนและโฮลขณะยังไม่เข้าสู่สมดุลย์อีกด้วย

ในปี 1949 M. Becker กับ H.Y. Fan และในปี 1950 H.B. Briggs ได้ค้นคว้าเกี่ยวกับคุณสมบัติของแสงที่ตกเจอร์เมเนียมและซิลิกอน สามารถอธิบายปรากฏการณ์ต่างๆให้เข้าใจได้ดี ในปี 1950 F.S. Goucher ทำการค้นคว้าเกี่ยวกับ quantum efficiency สามารถแสดงได้ว่า เมื่ออะตอมของสารกึ่งตัวนำดูดเอา light quantum ไปได้ จะทำให้เกิด electron-hole pair ขึ้น

ในปี 1954 P.P. Debye และ F.J. Morin ต่างก็ทำการทดลองวัดค่าต่างๆของชั้นตัวอย่างเจอร์เมเนียมและซิลิกอนที่เป็น single crystal ที่มีความเข้มข้นของสิ่งเจือปนและอุณหภูมิต่างๆกัน ผลที่ได้มีประโยชน์ในการอ้างอิงและวิเคราะห์มาก โดยที่เมื่อนำเอาชั้นตัวอย่างเจอร์เมเนียมหรือซิลิกอน

มากขึ้นทั้งที่ค่าความเข้มข้นของสิ่งเจือปนและอุณหภูมิ จะสามารถบอกได้ทันทีว่ามีคุณสมบัติต่างๆรวมทั้ง mobility และ lifetime อย่างไร ทำให้นักวิทยาศาสตร์อีกหลายคนสามารถตั้งกฎเกณฑ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ของสารกึ่งตัวนำไว้ได้อีกหลายอย่างเช่น W. Van Roosbroeck ได้ให้กฎเกณฑ์ต่างๆไปเกี่ยวกับเงื่อนไขที่อุณหภูมิของห้อง J. Bardeen, W. Shockley, C. Herring, R.C. Prim และ H. Brooks ได้เขียนกฎเกณฑ์ต่างๆเกี่ยวกับการไหลของอิเล็กตรอนและโฮลในสารกึ่งตัวนำไว้ นอกจากนั้น R.N. Hall และ W. Shockley กับ W.T. Read ยังได้เขียนทฤษฎีเกี่ยวกับ recombination ด้วย trap ไว้อีก ในปี 1952-1953 H. Welker ได้ศึกษาเกี่ยวกับสารกึ่งตัวนำที่ผสมกับธาตุที่วาเลนซ์ 3 และ 5 ไว้หมดทุกอย่าง ซึ่งเป็นผลงานที่ไพเราะโยชนและน่าสนใจมาก เมื่อปี 1954-1955 R.A. Smith และ R.W. Smith กับ A. Rose ต่างก็ได้ศึกษาเกี่ยวกับสารกึ่งตัวนำพวก lead sulfide และ cadmium sulfide เมื่อมาถึงระยะนี้การค้นคว้าได้ก้าวหน้าไปไกล สามารถประดิษฐ์ทรานซิสเตอร์ทำงานในย่านความถี่สูงกว่าเดิม มีกำลังมากกว่าเดิม โดยเฉพาะได้ค้นคว้าเกี่ยวกับซิลิกอนมาก เพราะเป็นธาตุที่หาง่ายและมีมากจนสามารถประดิษฐ์ solar battery และ silicon controlled rectifier ที่สามารถให้กระแสไฟตรงขนาดร่อยกว่าแอมแปร์ และทรานซิสเตอร์อีกหลายแบบ มาในสมัยปัจจุบันมีการผลิตทรานซิสเตอร์ออกมาจำหน่ายในปีหนึ่งๆหลายล้านตัว และยังสามารถแบ่งสารกึ่งตัวนำออกจากพวกตัวนำและฉนวนโดยความนำจำเพาะและ energy gap ดังตารางที่ 2.1 และมีคำจำกัดความดังนี้ "สารกึ่งตัวนำคือสารซึ่ง

ตารางที่ 2.1

การแบ่งพวก ตัวนำ สารกึ่งตัวนำ และฉนวน

สาร	ความต้านทานจำเพาะ (โอห์ม-ซม)	ความกว้างของ forbidden gap (อิเล็กตรอนโวลต์)
ตัวนำ	ต่ำกว่า 10^{-3}	ไม่มี
กึ่งตัวนำ	$10^{-3} - 10^6$	ประมาณ 0.1 - 3
ฉนวน	มากกว่า 10^6	ใหญ่กว่า 3

มีความต้านทานจำเพาะอยู่ระหว่างฉนวนกับตัวนำ ความต้านทานจำเพาะนี้จะเปลี่ยนแปลงได้ด้วยแสง

ความร้อน สนามไฟฟ้า หรือสนามแม่เหล็ก กระแสที่ไหลในสารกึ่งตัวนำนี้จะเกิดขึ้นเนื่องด้วย การเคลื่อน
 ที่ของโฮล หรือการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน" ตัวอย่างของสารกึ่งตัวนำที่ใช่มากในสมัยนี้คือ เจอเมเนียม
 lead sulfide, lead telluride เซเลเนียม ซีลีคอน และ silicon carbide ซึ่งใช้มาก
 ในการประดิษฐ์ diode, photocell, thermistor และ ทรานซิสเตอร์



ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย