# รายงานการวิจัย

(ปีที่ 1)

เรื่อง

## การดูดกลืนแสงเชิงทฤษฎีของซิลิกอนรูพรุน

## Theoretical optical absorption of porous silicon

โดย

รองศาสตราจารย์ ดร. วิชิต ศรีตระกูล และ อาจารย์ ดร. เจษฎา สุขพิทักษ์

วิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพ 10330

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# รายงานการวิจัย

## (ปีที่ 1)

โครงการวิจัยเรื่อง (ภาษาไทย)...การดูดกลืนแสงเชิงทฤษฎีของซิลิกอนรูพรุน.....

(ภาษาอังกฤษ)...Theoretical optical absorption of porous silicon.....

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยประจำปี...2547.....จำนวนเงิน...101,000.....บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย...2.....ปี เริ่มทำการวิจัยเมื่อ ...ตุลาคม 2546.....

รายงานการวิจัย ...ระหว่าง.....ตุลาคม 2546. ... ถึง... กันยายน 2547

รายนามคณะผู้วิจัย พร้อมทั้งหน่วยงานที่สังกัดและหมายเลขโทรศัพท์


1.1 รองศาสตราจารย์ ดร. วิชิต ศรีตระกูล (60 %) รหัสนักวิจัยแห่งชาติ 37-10-0001

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพ 10330

E-mail : wichit.s@chula.ac.th

โทรศัพท์ : 02 2185125 แฟกซ์ : 02 2531150

1.2 อาจารย์ เจษฎา สุขพิทักษ์ (40 %)

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพ 10330

E-mail : jessada.s@chula.ac.th

โทรศัพท์ : 02 2185109 แฟกซ์ : 02 2531150



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัย จากเงินงบประมาณแผ่นดิน ในปีพ.ศ. 2547 และยังได้รับการสนับสนุนจากหน่วยงานต้นสังกัด คือ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในการใช้คอมพิวเตอร์ หนังสือต่างๆจากห้องสมุด สถานที่ในการทำวิจัย และอุปกรณ์อำนวยความสะดวกต่างๆ

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ เราประสงค์ที่จะสำรวจการดูดกลืนแสงของซิลิกอนรูพรุนทางทฤษฎี วัสดุชนิดนี้มีศักยภาพสูงในการเรืองแสงในช่วงความยาวคลื่นที่มนุษย์สามารถมองเห็นได้ ความเข้าใจต่อวัสดุนี้ยังไม่แจ่มชัดและยังต้องทำการสำรวจต่อไปอีก เราได้จำลองให้วัสดุนี้เป็นผลึกซิลิกอนสมบูรณ์ที่ประกอบด้วยช่องว่างจำนวนมากที่กระจายตัวแบบสุ่มอยู่ภายใน วัสดุนี้จึงถูกจำลองให้เป็นระบบไร้ระเบียบชนิดหนึ่ง โดยการใช้การประมาณแบบอิเล็กตรอนเดี่ยววัสดุนี้จึงเป็นเหมือนกับอิเล็กตรอนตัวเดียวที่จมอยู่ในศักย์ยังผลหนึ่งที่รวมอันตรกิริยากับมวลอื่นๆในระบบ เราได้สมมุติให้ศักย์กระเจิงอันเกิดจากช่องว่างมีค่าเป็นลบและสลายตัวแบบเกาส์เซียน นอกจากนี้ยังได้สมมุติให้ศักย์ที่จุดตรงกลางระหว่างตัวกระเจิงที่ใกล้กันมากที่สุดมีค่าเท่ากับค่าอัมปลิจูดของตัวกระเจิงเดี่ยว เราได้ใช้วิธีการรวมเส้นทางของฟายน์แมนมาหาความหนาแน่นของสภาวะอิเลคตรอน ของวัสดุชนิดนี้ งานส่วนนี้เกี่ยวข้องกับเทคนิคทางคณิตศาสตร์ที่ยากมากและคาดหวังว่าจะให้แล้วเสร็จในปีแรกของโครงการสองปี ปรากฏว่าเราได้สมการความหนาแน่นของสภาวะอิเลคตรอนของซิลิกอนรูพรุนที่จำลองขึ้นมา เราต้องทำการคำนวณทางตัวเลขต่อไปเพื่อประโยชน์ของการนำไปใช้ต่อไป งานส่วนนี้จะดำเนินต่อไปในปีที่สองพร้อมไปกับการคำนวณสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสง เราคาดหวังว่าจะได้ผลบางอย่างที่จะนำไปเปรียบเทียบกับการทำนายทางทฤษฎี หรือ ผลการทดลองที่หาได้ เพื่อที่จะได้เข้าใจวัสดุชนิดนี้ให้ดียิ่งขึ้น ผลต่างๆจะแสดงในรายงานฉบับสมบูรณ์เมื่อสิ้นสุดโครงการในปีที่สองต่อไป

# Abstract

In this research project, we intend to investigate theoretically the optical absorption of porous silicon which has a very high potential to produce luminescence in human visible wavelength region. Theoretical understanding of this material is still not clear and needs to be investigated further. We model the material as a perfect crystalline silicon that includes a large number of randomly distributed voids inside. The voids may form any shapes. The material is therefore treated as a disordered system. By using the one-electron approximation, the material is like a single electron embedded in an effective potential that includes all interaction with other particles in the system. The scattering potential energy due to voids is assumed to be negative and decay in a Gaussian form. Besides, the scattering potential at the middle point between two scatterers is assumed equal to the potential amplitude of one single scaterrer. Feynman's path integral formalism is employed to determine its electronic density of states. This part of work involves very hard mathematical techniques and is expected to finish in the first year of the two-year project. We do achieve an analytic expression for the density of states of our modeled porous silicon which needs to be determined numerically for the purpose of future employment. This part or work will be pursued in the second year as well as determining its optical absorption coefficient. We expect to have some results that can be compared to available predictions and experimental results to be able to obtain better understanding of this material.

# สารบัญเรื่อง


| | หน้า |
|---|---|
| 1. บทนำ | 1 |
| 2. การเกิดซิลิกอนรูพรุน | 7 |
| 3. คุณสมบัติทางกายภาพของซิลิกอนรูพรุน | 10 |
| 3.1 คุณสมบัติทางโครงสร้าง | 10 |
| 3.2 คุณสมบัติทางอิเลคตรอน | 14 |
| 3.3 คุณสมบัติทางแสง | 16 |
| 4. การศึกษาทางทฤษฎี | 17 |
| 5. ทฤษฎีของเรา | 27 |
| 5.1 แบบจำลองของเรา | 27 |
| 5.2 วิธีการรวมตามเส้นทางของฟายน์แมน | 30 |
| 5.3 การหาความหนาแน่นของสภาวะอิเลคตรอน | 36 |
| 5.4 การประมาณค่าที่ได้ | 38 |
| 5.5 ความหนาแน่นของสภาวะอิเลคตรอนของซิลิกอนรูพรุน | 49 |
| 6. บทสรุปและวิจารณ์ผล | 51 |
| 7. บรรณานุกรม | 53 |
| 8. ภาคผนวก ก | 55 |


สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# สารบัญภาพ


| | | หน้า |
|---|---|---|
| รูปที่ 1 | ภาพถ่ายแสดงลักษณะผิวของซิลิกอนรูพรุนที่เกิดจากการกัดทางไฟฟ้า | 2 |
| รูปที่ 2 | ภาพถ่ายแสดงการเรืองแสงของซิลิกอนรูพรุนที่มีลักษณะออกไปทางแสงสีแดง | 5 |
| รูปที่ 3 | ภาพกล้องจุลทรรศน์อิเลคตรอนแบบกวาดทะลุแสดงลักษณะผิวของซิลิกอนรูพรุน | 10 |
| รูปที่ 4 | แสดงความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่ส่องผ่านซิลิกอนรูพรุนชนิด p+ หนา 20 μm ที่มียอดแบรกก์ (004) (ในรูปคือ P) กับของซิลิกอนที่เป็น substrate (ในรูปคือ S) และ D คือ การกระเจิงอันเนื่องมาจากผลึกจิ๋วที่อยู่ในซิลิกอนรูพรุน | 11 |
| รูปที่ 5 | แสดงผลการทดลอง (วงกลมเปิด) ความเข้มของการกระจายรอบๆ แกน (004) ของการเลี้ยวเบนแบรกก์ที่เกิดจากซิลิกอนรูพรุนชนิด p+ ซึ่งเป็นผลรวมจากซิลิกอนรูพรุน (por-Si) และผลึกซิลิกอนที่เป็น substrate (c-Si) เส้นทึบแสดงถึงผลรวมของทั้งสองส่วน | 12 |
| รูปที่ 6 | การเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ผลึก $\Delta a/a$ ตามค่าความพรุน (porosity) ในตัวอย่างซิลิกอนรูพรุนสามชุด แต่ละชุดใช้สัญญลักษณ์ต่างกัน | 13 |
| รูปที่ 7 | การเปลี่ยนแปลงของพื้นที่ผิวเฉพาะ ตามค่าความพรุน (porosity) ในตัวอย่างซิลิกอนรูพรุนสองชุด แต่ละชุดใช้สัญญลักษณ์ต่างกัน | 14 |
| รูปที่ 8 | รูปบนแสดงค่าการส่องผ่านของซิลิกอนรูพรุนที่มีค่าความพรุนต่างๆ เทียบกับค่าที่วัดจากผลึกซิลิกอน (c – Si กับ bulk Si) หนา 20 μm ส่วนรูปล่างเป็นสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงของผลึกซิลิกอนนาโนกลุ่มหนึ่งในสารตัวอย่างที่มีขนาดจาก 4.3 ถึง 2.4 nm | 15 |
| รูปที่ 9 | รูปทางด้านซ้ายมือทั้งแถว แสดงโครงสร้างจำลองในอุดมคติ เทียบกับ | 20 |

โครงสร้างที่พบในธรรมชาติทางด้านขวามือ โดยที่ รูป a) เป็นผลึกจิ๋วขนาดนาโนเมตรที่อาจมีช่องว่าง (vacancy) อยู่ด้วย รูป b) เป็นผลึกจิ๋วที่ประกอบไปด้วยรูปทรงแบบแท่ง (column) และแบบทรงกลมรวมกัน รูป c) เป็นผลึกจิ๋วที่ประกอบไปด้วยรูปทรงแบบแท่งอย่างเดียว และ รูป d) เป็นภาพตัดขวางของผลึกจิ๋วที่ประกอบไปด้วยรูปทรงแบบแท่งอย่างเดียวเทียบกับที่พบในธรรมชาติอย่างไม่ค่อยมีระเบียบในรูปขวามือ

รูปที่ 10 แสดงช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรง แต่เมื่อมีความไร้ระเบียบเกิดขึ้นจึงเกิดการพับแถบพลังงานแล้วเลื่อนขึ้น ปรากฏเป็นการกว้างขึ้นของช่องว่างพลังงาน 22

รูปที่ 11 แสดงบ่อศักย์แบบ harmonic ที่มีค่า $\omega$ น้อย หลุมกว้าง จะมีระดับพลังงานต่ำสุดต่ำ เมื่อเทียบกับบ่อศักย์แบบ harmonic ที่มีค่า $\omega$ มาก หลุมแคบ จะมีระดับพลังงานต่ำสุดสูงกว่า 40

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อที่ใช้ในการวิจัย

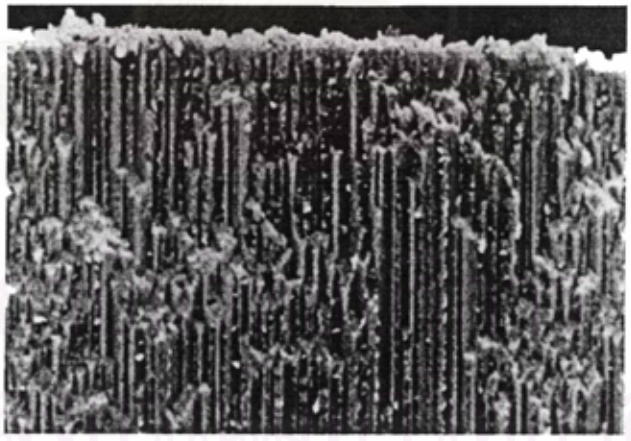
| | |
|---|---|
| p | ความพรุน หรือ porosity |
| d | ความยาวกักเก็บ (confining length) |
| $\Delta E_u$ | พลังงานกักเก็บ (confining energy) |
| $E_g$ | ช่องว่างพลังงาน |
| m | มวลยังผลของอิเลคตรอน |
| $v(\vec{x}-\vec{x}_i)$ | พลังงานศักย์ของณ ตำแหน่ง $\vec{x}$ อันเกิดจากตัวกระเจิงที่ตำแหน่ง $\vec{x}_i$ |
| $\ell$ | ความยาวที่เรียกว่า autocorrelation length |
| $v_0$ | ความแรง หรือ อัมปลิจูดของพลังงานศักย์ $v(\vec{x}-\vec{x}_i)$ |
| $\Phi[\vec{x}(\tau)]$ | อัมปลิจูดของการพบ (อนุภาค หรือ คลื่น) ณ ตำแหน่ง $\vec{x}$ และ เวลา $\tau$ |
| $S[\vec{x}(\tau)]$ | action |
| h , $\hbar$ | ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck) |
| L | Lagrangian |
| $K(\vec{x}_2,\vec{x}_1;t,0)$ | propagator |
| $\Omega$ | ปริมาตรทั้งหมด |
| $n_2$ | ความหนาแน่นของบ่อศักย์ $N_2$ บ่อต่อปริมาตรทั้งหมด |
| $W(\vec{x}(\tau)-\vec{x}(\sigma))$ | autocorreltion function |
| $W(\vec{k})$ | Fourier transform ของ $W(\vec{x}(\tau)-\vec{x}(\sigma))$ |
| $\rho(E)$ | ความหนาแน่นของสภาวะ |
| $S_0$ | trial action |
| $S_0^f$ | trial action ซึ่งรวมพิจารณาแรงส่ง |
| $\xi_L$ | การกระเพื่อมของพลังงานรอบๆค่าเฉลี่ยยกกำลังสอง |

# 1. บทนำ

นักฟิสิกส์ด้านวัสดุควบแน่น (condensed matter physicists) พยายามเข้าใจพฤติกรรมด้านมหภาค (macroscopic) ของวัสดุที่เป็นก้อนที่ภายในมีความเป็นระเบียบของโครงสร้างที่เราเรียกว่า ผลึก ในอีกด้านหนึ่งนักฟิสิกส์จะมองลงไปถึงพฤติกรรมของโมเลกุลเล็กๆ ที่ประกอบขึ้นมาเป็นผลึกซึ่งเป็นขอบเขตที่ถือว่าเป็นจุลภาค (microscopic) ในหลายปีที่ผ่านมาปรากฏว่ามีวัสดุที่มีขนาดอยู่ระหว่างการเป็นจุลภาค ($10^2$ อะตอม) กับการเป็นมหภาค ($10^{23}$ อะตอม) ที่เราจะเรียกต่อไปว่าเป็น มัชฌิมภาค (mesoscopic) [1] และมีงานทางฟิสิกส์มากมายที่เป็นเรื่องเกี่ยวกับระบบที่ไร้ระเบียบ (disordered systems) งานวิจัยนี้จะเป็นการศึกษาระบบของซิลิกอนรูพรุนซึ่งเป็นทั้งระบบชนิดมัชฌิมภาคและไร้ระเบียบในเวลาเดียวกัน

ซิลิกอนเป็นวัสดุที่ไม่มีประสิทธิภาพในการเปล่งแสงเอาเสียเลย ไม่ว่าจะทำการกระตุ้นโดยใช้แสงหรือใช้ไฟฟ้าแล้วก็ตาม วัสดุนี้มีค่าช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรง (indirect band gap) 1.14 eV การรวมตัวกันของอิเล็กตรอนในแถบนำกับโฮลในแถบวาเลนซ์แล้วเกิดการเปล่อยแสงออกมา ที่มักจะเรียกกันว่า radiative recombination จะเป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับอนุภาคที่สามคือ โฟนอน (phonon) หรือ การสั่นของผลึกเพื่ออนุรักษ์โมเมนตัมเมื่อมีการรวมตัวกัน เหตุนี้เองการรวมตัวกันที่เกิดขึ้นในสารที่มีช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรงจึงไม่มีการเปล่งแสงออกมา พลังงานที่เกิดขึ้นถูกเปลี่ยนไป

เป็นความร้อนในผลึกซิลิกอน ประสิทธิภาพของการเปล่งแสงจึงถือว่าน้อยมากเกือบเป็นศูนย์ คุณสมบัติของซิลิกอนเปลี่ยนไปเมื่ออยู่ในรูปแบบที่มีมิติต่ำลง (low dimensional structure) เช่น ซิลิกอนมีขนาดบางลงมากๆ หากซิลิกอนมีมิติเล็กกว่า 10 nm สิ่งที่เกิดขึ้นคือ ช่องว่างพลังงานจะกว้างขึ้น (band gap widening) สิ่งนี้เป็นผลจากการที่อนุภาคอิเล็กตรอนและโฮลต้องการค่าพลังงานควอนตัมต่ำสุดค่าหนึ่งที่มีค่าสูงขึ้นกว่าเดิม ตามหลักความไม่แน่นอนของไฮเซนเบอร์ก การคำนวณโดยจำลองแบบอนุภาคในกล่องศักย์โดยอาศัยกลศาสตร์ควอนตัมทำให้สามารถทำนายได้ว่า การที่ช่องว่างพลังงานเพิ่มขึ้นเกิดขึ้นเมื่อมิติเล็กลงไปอยู่ในช่วง 1 – 5 nm เราจะเห็นได้ว่าโครงสร้างที่เล็กมากๆในซิลิกอนขนาดนาโนเมตรจะเปลี่ยนค่าช่องว่างพลังงาน

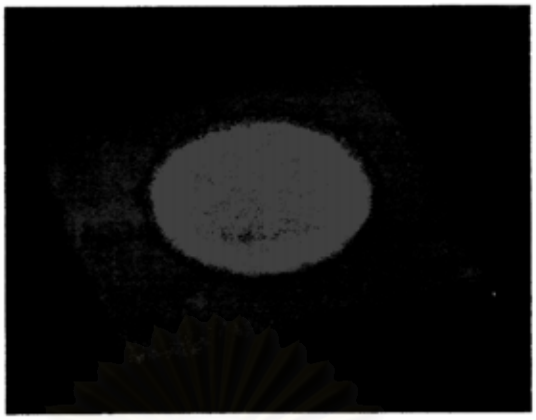


รูปที่ 1 ภาพถ่ายแสดงลักษณะผิวของซิลิกอนรูพรุนที่เกิดจากการกัดทางไฟฟ้า

ซิลิกอนรูพรุนถูกค้นพบเมื่อปี ค.ศ. 1956 ในระหว่างที่ทำการขัดผิวของแผ่นเวเฟอร์ซิลิกอน (silicon wafer) สำหรับการใช้ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิคส์ การขัดผิวคือทำได้โดยการใช้สารละลายที่มีกรดไฮโดรฟลูออริค (HF) ผสมอยู่เป็นหลัก โดยวิธีการทางไฟฟ้าเคมีและใช้ซิลิกอนเป็นแอโนด [2,3] เลยเรียกวิธีการนี้ว่า อโนไดเซชัน (anodization) เนื่องจากมีการเปลี่ยนแปลงมากมายเกิดขึ้นที่ขั้วแอโนด เป็นที่น่าสังเกตว่าภายใต้สภาวะที่แน่นอนหนึ่ง แผ่นเวเฟอร์ถูกปลกคลุมไปด้วยสารที่มีลักษณะภายนอกต่างจากซิลิกอนธรรมดา ในภายหลังพบว่าเป็นซิลิกอนรูพรุน หากถูกฉายด้วยแสงอุลตราไวโอเลตแล้วจะเกิดการเรืองแสงได้ แสงที่เกิดขึ้นอยู่ในช่วงความยาวคลื่นที่มนุษย์สามารถมองเห็นได้ ในเบื้องต้น การเรืองแสงถูกพบในช่วงแสงสีแดงและใต้แดง ต่อมาพบว่าเกิดการเรืองแสงตั้งแต่ใต้แดงไปจนถึงแสงสีน้ำเงิน [4] อโนไดเซชันเป็นคำที่ใช้เรียกวิธีการกัดโดยวิธีทางเคมีไฟฟ้า (electrochemical etching) หรืออาจหมายถึงการเปลี่ยนแปลงที่ขั้วแอโนด เมื่อมีค่าความหนาแน่นของกระแสสูงแต่ความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริคต่ำจะเป็นผลให้เกิดการขัดผิวโดยทางเคมีไฟฟ้า (electrochemical polishing) และนี้เป็นกระบวนการที่รู้จักกันแพร่หลายในการผลิตเวเฟอร์ซิลิกอนที่ราบเรียบจนถึงระดับอะตอม เมื่อใช้ความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริคสูงแต่ความหนาแน่นของกระแสต่ำจะเป็นผลให้พื้นผิวถูกกัดเซาะในลักษณะที่ไม่สม่ำเสมอ แล้วทำให้เกิดชั้นของซิลิกอนรูพรุนหนาเท่าๆกันบนผิวของก้อนซิลิกอนนั้น

ซิลิกอนรูพรุนที่เปล่งแสงได้สว่างมากได้จากการกัดด้วยสารละลายเอธานอลกับกรดไฮโดรฟลูออริคกับน้ำในอัตราส่วน 2:1:1 และใช้ความหนาแน่นของกระแส 2.5 $mA/cm^2$ โดยใช้เวลากัดนานหนึ่งชั่วโมง เป็นผลให้เกิดซิลิกอนรูพรุนที่มีความสม่ำเสมอสูง ซิลิกอนที่ถูกใช้กัดที่ให้ผลดีเป็นซิลิกอนชนิดพี (p-type) และมีแกนผลึกเป็น (100) ในการผลิตซิลิกอนรูพรุนอาจทำได้โดยวิธีอื่นที่ไม่ต้องใช้กระแสไฟฟ้าเลย คือ การเพิ่มกรดไนตริกอีกเล็กน้อยเข้าไปในสารละลายที่ใช้กัด วิธีการนี้เรียกว่า stain etching และมีวิธีอื่นอีกที่เรียกว่า laser assisted etching อย่างไรก็ตามเราถือว่ากระแสไฟฟ้าเป็นองค์ประกอบสำคัญของการสร้างซิลิกอนรูพรุน ซิลิกอนรูพรุนมีลักษณะเฉพาะคือ มีรูพรุนจำนวนมหาศาล เปราะบาง และมีลักษณะคล้ายกระดูก หากแต่ประกอบไปด้วยธาตุซิลิกอน รูพรุนทั้งหลายมีรูปทรงเรขาคณิตต่างๆ กัน หลายแบบ พารามิเตอร์ต่างๆ ที่เป็นตัวควบคุมการกัดซิลิกอน ได้แก่ ความเข้มข้นของตัวโดปที่จะทำให้สภาพนำไฟฟ้าเป็นแบบ n หรือ p ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าต่อพื้นที่ และความเข้มข้นของอิเล็กโตรไลต์ ลักษณะทางสัณฐานวิทยา (morphology)ที่ปรากฏจะแตกต่างกันไปตั้งแต่ลักษณะโครงข่ายที่เชื่อมโยงกันอย่างสม่ำเสมอ จนถึงรูพรุนที่มีลักษณะเป็นท่อเส้นยาว หรือกว้าง

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2 ภาพถ่ายแสดงการเรืองแสงของซิลิกอนรูพรุนที่มีลักษณะออกไปทางแสงสีแดง

ในปี ค.ศ. 1990 นักฟิสิกส์คิดว่าซิลิกอนรูพรุนถูกค้นพบใหม่อีกครั้ง เนื่องจากพบว่าสารนี้สามารถเปล่งแสงอย่างมีประสิทธิภาพ ในย่านช่วงคลื่นที่มนุษย์มองเห็นได้ กิจกรรมด้านแสงของซิลิกอนในรูปผลึกยังคงมีลักษณะที่จำกัดอยู่กับการเรืองแสงจากวัสดุที่เป็นก้อนโต (bulk material) การประดิษฐ์ซิลิกอนให้เป็นอุปกรณ์ด้านอิเล็กทรอนิคส์เชิงแสงหรือออฟโตอิเล็กทรอนิคส์จึงเป็นไปไม่ได้ยากยิ่ง ทั้งนี้เนื่องจากซิลิกอนมีแถบช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรง ถึงแม้ว่าซิลิกอนจะเป็นวัสดุสำคัญอันดับหนึ่งในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิคส์ในโลกปัจจุบันก็ตาม จากการที่สังเกตพบการเรืองแสงอย่างมีประสิทธิภาพ ในย่านช่วงคลื่นที่มนุษย์มองเห็นได้ทำให้สถานการณ์ดังกล่าวกระเตื้องขึ้น และทำให้ซิลิกอนเป็นความหวังขึ้นมาใหม่ จำนวนสิ่งพิมพ์ผลงานทางวิชาการที่ได้ออกมาจนถึงปีปัจจุบัน (2005) พบว่ามีอยู่มากมายกว่า 5,300 ผลงาน โดยส่วนใหญ่เป็นงานด้านการทดลอง มีอยู่เพียง 157 ผลงานที่เป็นงานที่เกี่ยวข้องกับทฤษฎี

การค้นพบการเรืองแสงของซิลิกอนรูพรุนประกอบกับการปลูกผลึกแบบโครงสร้างที่มีขนาดเล็กถึงนาโนเมตรทำให้เกิดวิชาออฟโตอิเล็กทรอนิคส์สาขาใหม่ที่มีรากฐานมาจากธาตุซิลิกอนและเทคโนโลยีใหม่ด้านเซลล์สุริยะ นอกจากนี้ยังเป็นตัวแข่งขันที่มีศักยภาพสูงในการทำเป็นตัวตรวจหาแสงและตัวรับรู้กาซอีกด้วย

ในงานวิจัยนี้เราเน้นงานทางด้านทฤษฎี โดยเฉพาะอย่างยิ่งทฤษฎีที่อธิบายการดูดกลืนแสงของซิลิกอนรูพรุน ซึ่งสัมพันธ์กับการเปล่งแสงโดยตรง เราจะเสนอสาระสำคัญของผลงานวิจัยด้านการทดลองในช่วงเวลาที่ผ่านมาราวสิบห้าปีเท่าที่สามารถสืบค้นได้ ทั้งในเชิงโครงสร้างและคุณลักษณะทากกายภาพต่างๆ หลังจากนั้นก็จะอภิปรายถึงรูปแบบจำลองต่างๆที่ใช้ทางทฤษฎีที่จะนำไปสู่คุณสมบัติของซิลิกอนรูพรุน และสุดท้ายเราจะเสนอแบบจำลองของเรา แล้วเสนอวิธีการคำนวณหาองค์ประกอบต่างๆสำหรับการหาสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสง ได้แก่ ความหนาแน่นของสภาวะ (density of electronic states หรือ density of states หรือ DOS) ชิ้นส่วนเมทริกซ์ของแสง (optical matrix element หรือ OME) และคำนวณหาสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงในที่สุด ในรายงานผลการวิจัยของโครงการนี้ซึ่งเป็นโครงการสองปี เราได้แบ่งงานในปีแรกถึงการหาความหนาแน่นของสภาวะ เราจึงรายงานผลการวิจัยถึงการคำนวณหาความหนาแน่นของสภาวะเท่านั้น และจะรายงานส่วนที่เหลือก็เมื่อเสร็จสิ้นโครงการในปีที่สอง

## 2. การเกิดซิลิกอนรูพรุน

ตั้งแต่มีการค้นพบซิลิกอนรูพรุน[2] ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1956 การหาสาเหตุของกลไกการเกิดเครือข่ายที่ซับซ้อนที่ยากจะเข้าใจได้ของรูจำนวนมหาศาลที่เกิดขึ้นในกระบวนการอโนไดเซชันของซิลิกอนรูพรุนในกรดไฮโดรฟลูออริคจึงเป็นปัญหาที่นักวิทยาศาสตร์พยายาอย่างยิ่งที่จะหาคำตอบนี้ แม้ว่าการหาทฤษฎีของโครงสร้างทางอิเล็กตรอน (electronic structure) และการเกิด PL นั้นจะดำเนินมากว่าสี่สิบปีแล้วก็ตาม การเกิดซิลิกอนรูพรุนเป็นสิ่งที่ยากยิ่งที่จะเข้าใจ มีการสร้างแบบจำลองมากมายเพื่ออธิบายการเกิดรูพรุน แต่ก็ไม่ประสบผลสำเร็จจนเป็นที่ยอมรับกันสักเท่าใด

ซิลิกอนรูพรุนที่เกิดขึ้นตามกระบวนการอโนไดเซชันเป็นไปตามหลากหลายเงื่อนไข ซิลิกอนรูพรุนปรากฏออกมามีลักษณะแตกต่างและซับซ้อนหลากหลายออกไปเช่นกัน การที่มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาแตกต่างกันนี้น่าจะเป็นผลมาจากกระบวนการหรือกลไกหลักๆ อย่างใดอย่างหนึ่งในทางเคมีเชิงไฟฟ้าของกระบวนการอโนไดเซชันที่กระทำต่อซิลิกอน รูปแบบจำลองส่วนใหญ่ของการเกิด (บางทีเรียก การปลูก)ซิลิกอนรูพรุนมุ่งหวังไปสู่การอธิบายการเกิดรูพรุนจำนวนมหาศาลในผลึกซิลิกอนบริสุทธิ์ โดยหาการเชื่อมโยงกับอิทธิพลของข้อแม้และเงื่อนไขของการทำอโนไดเซชันต่อลักษณะของซิลิกอนรูพรุนที่ปรากฏออกมา ถึงกระนั้นก็ยังไม่มีความเข้าใจอย่างเด่นชัดต่อกระบวนการทางเคมีเชิงไฟฟ้าในประเด็นนี้

มีการถ่ายภาพซิลิกอนรูพรุนโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope หรือ TEM) โดยนักวิทยาศาตร์หลายกลุ่ม [6,7] ภาพที่ได้แสดงให้เห็นว่าซิลิกอนรูพรุนประกอบไปด้วยผลึกจิ๋ว (crystallites) ที่อยู่ด้วยกันจำนวนมาก หรือ/และประกอบไปด้วยสายโซ่ผลึกจิ๋วจำนวนมากที่ถูกเชื่อมโยงกันด้วยผนังบางของซิลิกอนจำนวนหนึ่ง ประเด็นสำคัญก็คือ ซิลิกอนที่กล่าวถึงนี้ถูกคาดว่ายังคงมีคุณสมบัติของผลึกซิลิกอนก้อนโต (bulk silicon หรือ crystalline silicon) โดยครบถ้วน ธรรมชาติของรูปทรงเรขาคณิตที่เกิดขึ้นขึ้นอยู่กับ ก) ชนิดของการโดป ข) ระดับของการโดป ค) กระแสไฟฟ้าในกระบวนการอโนไดเซชัน ง) ความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริค เป็นต้น ซิลิกอนชนิดพี (p) ให้รูพรุนที่สม่ำเสมอและเครือข่ายมีการเชื่อมโยงกันดี กล่าวคือ ให้ซิลิกอนรูพรุนที่มีลักษณะคล้ายฟองน้ำ ในกรณีที่เป็นซิลิกอนชนิดเอ็น (n) รูพรุนจะเกิดขึ้นได้เมื่อมีการส่องแสงลงไปช่วย และรูพรุนมักมีลักษณะเชิงเส้น ในกรณีที่มีการโดปอย่างหนัก (ทั้งในกรณี p+และ n+) ลักษณะรูปทรงเรขาคณิตของรูพรุนจะมีความคล้ายคลึงกับลักษณะฟองน้ำที่เกิดขึ้นในซิลิกอนชนิดพี แต่รูจะมีลักษณะกว้างกว่า หากมีกระแสไฟฟ้าต่อพื้นที่ (หรือที่เรียกว่า ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า)สูงขึ้น ขนาดของรูก็จะโตขึ้นไปอีก ในกรณีที่เป็นชนิดเอ็น รูพรุนชนิดเชิงเส้นมีแนวโน้มที่จะเป็นรูพรุนชนิดท่อ ณ ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าสูงมาก ซิลิกอน จะถูกกัดออกไปโดยสิ้นเชิง และเป็นผลให้เกิดสิ่งที่เรียกว่าการขัดผิว

ด้วยไฟฟ้า เหตุการณ์เช่นนี้สามารถเกิดขึ้นได้แม้แต่ในกรณีที่ความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริคมีค่าต่ำ

ค่าพารามิเตอร์โดยทั่วไปของลักษณะส่อที่ใช้อธิบายลักษณะที่ปรากฏของซิลิกอนรูพรุนคือ ความพรุน หรือ porosity สมมุติว่าซิลิกอนก้อนหนึ่งถูกเปลี่ยนไปเป็นซิลิกอนรูพรุน ค่าความพรุนคำนวณได้จากสมการ

$$p = \frac{\text{mass of bulk silicon- mass of porous silicon}}{\text{mass of bulk silicon}} \times 100$$

นักวิทยาศาสตร์ได้ทดลองแล้วพบว่า ค่าความพรุนมากกว่า 60% ให้การเปล่งความถี่แสงในย่านที่มนุษย์มองเห็นได้ รูปแบบจำลองทั้งหลายมีจุดประสงค์ที่จะอธิบายการเกิดซิลิกอนรูพรุน เราสามารถจำแนกออกได้เป็นสามพวกใหญ่คือ พวกแรกอาศัยสิ่งที่เกิดขึ้นเป็นพื้นฐาน เราเรียกกลุ่มนี้ว่าเป็นพวกอิงปรากฏการณ์ หรือ phenomenological ส่วนพวกที่สองจะพยายามใช้พารามิเตอร์ต่างๆที่เกี่ยวข้องกับการทดลอง หรือแม้แต่ข้อแม้หรือเงื่อนไขของการทำการทดลองมาเป็นพื้นฐานของการจำลอง เราเรียกกลุ่มนี้ว่าเป็นพวกอิงการทดลอง หรือ semi-empirically พวกที่สามใช้แต่การคำนวณหรือสร้างเหตุการณ์โดยใช้คอมพิวเตอร์ เราเรียกกลุ่มนี้ว่าเป็นพวกจำลองเหตุการณ์โดยใช้คอมพิวเตอร์หรือ computer simulation

## 3. คุณสมบัติทางกายภาพของซิลิกอนรูพรุน

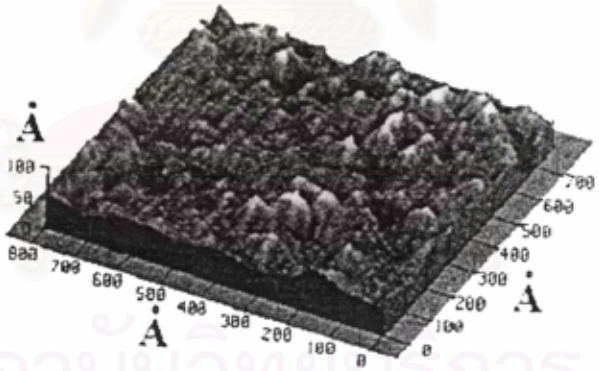
เราจะกล่าวถึงคุณสมบัติโดยทั่วไปของซิลิกอนรูพรุนอย่างสั้นๆ โดยแบ่งเป็น

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สามหัวข้อใหญ่คือ ก) คุณสมบัติทางโครงสร้าง ข) คุณสมบัติทางอิเล็กตรอน และ ค) คุณสมบัติทางแสง ทั้งนี้เพื่อทำให้เกิดความเข้าใจสารนี้โดยรวม

**3.1 คุณสมบัติทางโครงสร้าง**

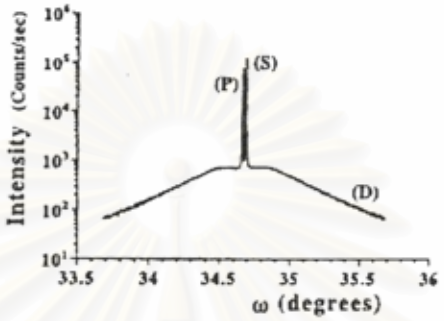
มีการศึกษาโครงสร้างในระดับจุลภาคของซิลิกอนรูพรุนในหลายระดับ ตั้งแต่มีการส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน โดยส่องดูลักษณะภายนอกและภายใน มีการส่องด้วยลำอิเล็กตรอนและอื่นๆ เพื่อดูผลตอบสนองต่อการการเปลี่ยนแปลงพารามิเตอร์ภายนอก รูปที่ 3 แสดงภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบกวาดทะลุ (scanning tunneling microscope หรือ STM) ของซิลิกอนรูพรุน [17] ภาพที่เห็นแสดงถึงความไม่ราบเรียบของพื้นผิวภายนอก



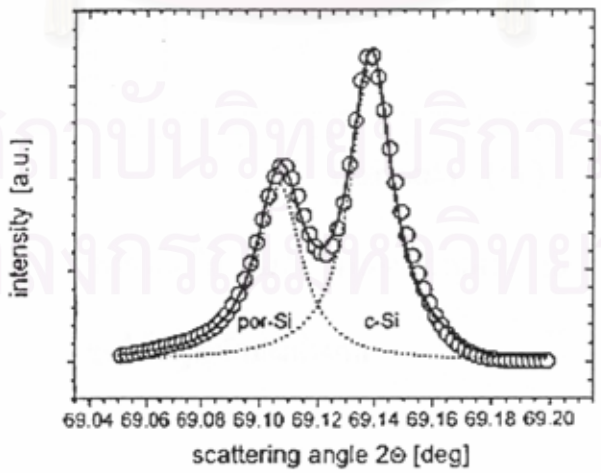

รูปที่ 3 ภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบกวาดทะลุแสดงลักษณะผิวของซิลิกอนรูพรุน

วิธีการ X-ray diffraction เป็นวิธีที่ใช้ประเมินระดับของการเป็นผลึกของซิลิกอนรูพรุน วิธีนี้ให้ค่าคงที่ผลึก (lattice constant) $a$ สำหรับชั้นซิลิกอนรูพรุนได้ด้วย

โดยคำนวณหาจากค่ามุมแบรกก์ของการเลี้ยวเบน (diffraction Bragg angle) ตัวอย่างผลการวัดได้แก่รูปข้างล่างนี้ [18]



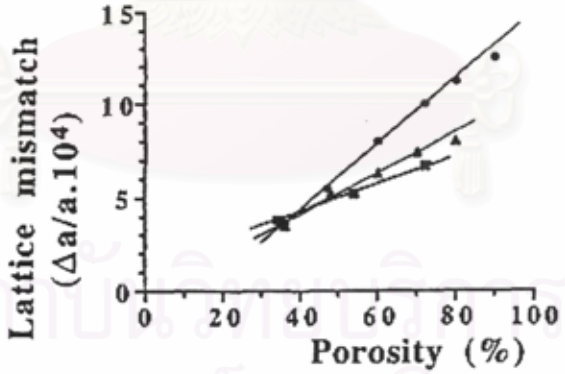

รูปที่ 4 แสดงความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่ส่องผ่านซิลิกอนรูพรุนชนิด p+ หนา 20 μm ที่มียอดแบรกก์ (004) (ในรูปคือ P) กับของซิลิกอนที่เป็น substrate (ในรูปคือ S) และ D คือ การกระเจิงอันเนื่องมาจากผลึกจิ๋วที่อยู่ในซิลิกอนรูพรุน




สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

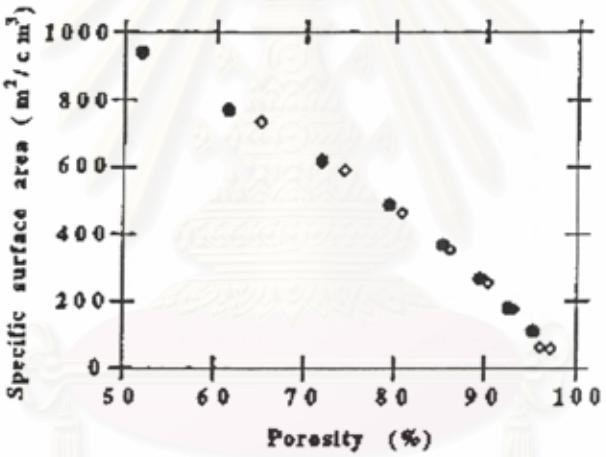
รูปที่ 5 แสดงผลการทดลอง (วงกลมเปิด) ความเข้มของการกระจายรอบๆ แกน (004) ของการเลี้ยวเบนแบรกก์ที่เกิดจากซิลิกอนรูพรุนชนิด p+ ซึ่งเป็นผลรวมจากซิลิกอนรูพรุน (por-Si) และผลึกซิลิกอนที่เป็น substrate (c-Si) เส้นทึบแสดงถึงผลรวมของทั้งสองส่วน

การเปลี่ยนจากผลึกซิลิกอนเป็นซิลิกอนรูพรุนมีผลทำให้เกิดการเพิ่มค่าคงที่ผลึก (lattice constant) ด้วย Bellet และ Dolino [18] ได้รายงานถึงการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ผลึกตามค่าความพรุน (porosity) ตามรูปที่ 6 ค่านี้อาจหมายถึง การที่ซิลิกอนรูพรุนกับผลึกซิลิกอนมีค่า lattice mismatch กันมากน้อยแค่ไหนด้วย ค่าที่เกิดขึ้นอยู่ใน order ประมาณ $10^{-4}$




รูปที่ 6 การเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ผลึก $\Delta a / a$ ตามค่าความพรุน (porosity) ในตัวอย่างซิลิกอนรูพรุนสามชุด แต่ละชุดใช้สัญญลักษณ์ต่างกัน

มีปริมาณที่น่าสนใจอีกปริมาณคือ พื้นที่ผิวที่เกิดขึ้นกับซิลิกอนรูพรุน พื้นที่ผิวนี้เกิดขึ้นทั้งภายนอกและภายในชิ้นสาร เขาพบว่าพื้นที่ผิวมีค่ามากเมื่อเทียบกับผลึกซิลิกอนหรือวัสดุอื่นทั่วไป เทคนิคที่ใช้ในการหาพื้นที่ผิวคือ การให้ชิ้นสารตัวอย่างดูดกาซเข้าไป การดูดกลืนกาซมีค่าสูงขึ้นตามค่าความพรุน ปริมาตรกาซที่ถูกดูดกลืนถูกนำไปคำนวณหาพื้นที่ผิว มีผู้รายงานความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ผิวกับความพรุนเอาไว้ [19] ดังรูป ในรูปที่ 7 เป็นข้อมูลสองชุด ชุดแรก (วงกลมทึบ) มีความพรุนเริ่มจาก 51% ชุดที่สอง (ข้าวหลามตัด) มีความพรุนเริ่มจาก 65%

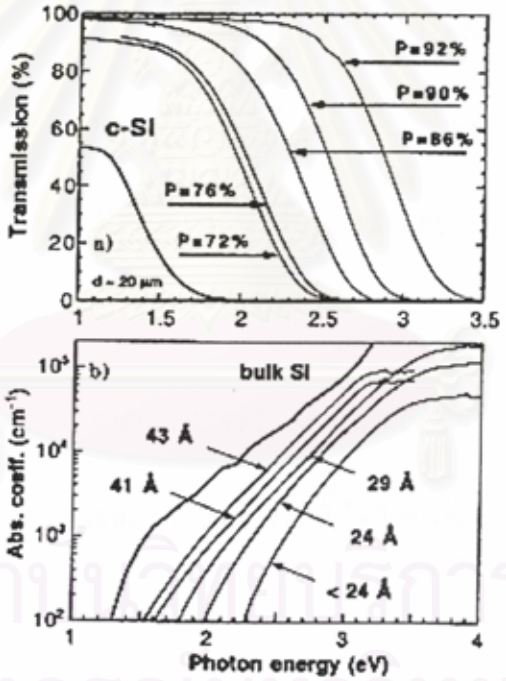



รูปที่ 7 การเปลี่ยนแปลงของพื้นที่ผิวเฉพาะ ตามค่าความพรุน (porosity) ในตัวอย่างซิลิกอนรูพรุนสองชุด แต่ละชุดใช้สัญญลักษณ์ต่างกัน

**3.2 คุณสมบัติทางอิเล็กตรอน**

จากผลการทดลอง เราทราบว่าช่องว่างพลังงานของซิลิกอนรูพรุนมีค่ามากกว่าค่าของผลึกซิลิกอน ช่องว่างพลังงานหมายถึงค่าที่วัดจากจุดสูงสุดในแถบวาเลนซ์ไปยังจุดต่ำสุดของแถบนำ และสามารถวัดหาค่านี้ได้โดยการให้แสงส่องผ่านสารตัวอย่าง แล้ว

วัดหาสเปคตรัมของการส่องผ่านนั้น ซิลิกอนรูพรุนมีค่าช่องว่างพลังงานได้หลายค่าขึ้นอยู่กับค่าความพรุนของสารตัวอย่างว่าเป็นเท่าใด และยังขึ้นอยู่กับความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของสารตัวอย่างด้วย รูปที่ 8 ข้างล่างนี้แสดงผลการวัดค่าการส่องผ่าน (transmission) ของซิลิกอนรูพรุนที่มีค่าความพรุนต่างๆ เทียบกับค่าที่วัดจากผลึกซิลิกอน (c – Si กับ bulk Si) หนา 20 μm ส่วนอีกรูปหนึ่งเป็นสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงของผลึกซิลิกอนนาโนกลุ่มหนึ่งในสารตัวอย่างที่มีขนาดจาก 4.3 ถึง 2.4 nm [20]




รูปที่ 8 รูปบนแสดงค่าการส่องผ่านของซิลิกอนรูพรุนที่มีค่าความพรุนต่างๆ เทียบกับค่าที่วัดจากผลึกซิลิกอน (c – Si กับ bulk Si) หนา 20 μm ส่วนรูปล่างเป็นสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงของผลึกซิลิกอนนาโนกลุ่มหนึ่งในสารตัวอย่างที่มีขนาดจาก 4.3 ถึง 2.4 nm

การหาช่องว่างพลังงานอาจทำได้หลายวิธี เช่น ได้จากสเปคตรัมการเรืองแสง ซึ่งเป็นการวัดพลังงานที่อิเล็กตรอนกระโดดข้ามช่องว่างโดยตรง ค่าพลังงาน ณ ยอดสูงสุดของสเปคตรัมการเรืองแสงของสารตัวอย่างจะเป็นตัววัดเปรียบเทียบกัน ส่วนรูปร่างของสเปคตรัมจะเป็นตัวเปลี่ยนแปลงอีกประการหนึ่งที่มีผลมาจากโครงสร้างภายในสารนั้น อย่างไรก็ตามค่าพลังงาน ณ ยอดสูงสุดของสเปคตรัมการเรืองแสงยังไม่สะท้อนถึงค่าของของว่างพลังงานโดยตรงออกมา ทั้งนี้เพราะการเรืองแสงอาจมาจากการเปล่งแสงที่มาจากลักษณะอื่นด้วยนอกเหนือไปจากการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนกับโฮล การวัดความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้า (V) กับ กระแสไฟฟ้า (I) ที่เราเรียกว่า VI characteristic ก็อาจนำมาวิเคราะห์หาช่องว่างพลังงานได้ด้วยเช่นกัน นอกจากนี้แล้วยังมีวิธีอื่นๆ อีกซึ่งล้วนแต่ยังให้ค่าที่ยังไม่น่าเชื่อถือเท่ากับวิธีการทางแสง ยอดสูงสุดของสเปคตรัมการเรืองแสงสามารถแปรค่าไปตั้งแต่ช่วงใกล้อิฟราเรด (near IR) ซึ่งใกล้กับของ bulk Si จนถึงช่วงแสงสีน้ำเงิน โดยกระจายกว้างราว 2 eV ในขณะนี้ยังไม่มีเทคนิคใดที่บอกความสัมพันธ์ที่น่าเชื่อถือได้ระหว่างช่องว่างพลังงานที่วัดได้กับจำนวนรูพรุน หรือขนาดของผลึกจิ๋วในซิลิกอนรูพรุนได้

**3.3 คุณสมบัติทางแสง**

เนื่องมาจากการที่ซิลิกอนรูพรุนสามารถเรืองแสงในย่านที่มนุษย์มองเห็นได้กับมีคุณสมบัติทางแสงอื่นที่มีประสิทธิภาพสูง ทำให้นักวิทยาศาสตร์สนใจมาหาข้อมูลทางวิทยาศาสตร์ของมัน การมองหาโครงสร้างทางอิเล็กตรอนที่เหมาะสมนั้นเป็นสิ่งแรกที่

พวกเขาคาดคิด แม้ว่ามันจะไม่ใช่สิ่งสำคัญสิ่งเดียวก็ตาม เราทราบดีว่ายังมีองค์ประกอบอื่นที่สำคัญเช่นกัน แบบจำลองก็ยังคงเป็นแบบจำลองอยู่นั่นเอง ในความเป็นจริงแล้ว นักฟิสิกส์หรือนักวิทยาศาสตร์มีโอกาสอย่างเสรีที่จะสร้างแบบจำลองตามปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้น (phenomenological models) ในหัวข้อนี้เราจะทบทวนวิธีการที่มีผู้เสนอแบบจำลองในการอธิบายปรากฏการณ์ดังกล่าว

## 4. การศึกษาทางทฤษฎี

จากการทดลองที่ผ่านมานักวิทยาศาสตร์ทราบว่ามีแถบพลังงานสามแถบที่ถูกระบุว่าเป็นสเปคตรัมของการเปล่งแสงของซิลิกอนรูพรุน แถบหนึ่งให้แสงในช่วงแสงสีแดงถึงเหลือง-เขียว และมีอายุ (life time) ราว $1 - 10^3$ μs อีกสองแถบให้แสงในช่วงใต้แดง (≅ 0.8 eV) กับ สีน้ำเงิน ( ≅ 1.8 – 2.8 eV) แสงสีน้ำเงินมีอายุในช่วง ns เท่านั้น [14] ความเข้มโดยรวมของการเปล่งแสงจึงเป็นของสีแดงมากกว่า 97% สีน้ำเงินมีส่วนเพียง 1 – 3% เท่านั้นเอง

Canham [4] ได้กล่าวถึงแบบจำลองง่ายๆที่เป็นไปได้แบบหนึ่งสำหรับการเรืองแสงจากเส้นลวดซิลิกอนอิสระจำนวนหนึ่ง ในทางกลศาสตร์ควอนตัม เรามีหลักความไม่แน่นอนของไฮเซนเบอร์ก ซึ่งกล่าวถึงการเพิ่มของพลังงานจลน์ของอนุภาคหนึ่ง หากถูกกักไว้ในที่ที่จำกัดมากขึ้น การเพิ่มของพลังงานจลน์เป็นปฏิภาคผกผันกับพื้นที่ที่กักเก็บ หรือ $\Delta E_{\kappa} \propto 1/d^2$ โดย $d$ คือความยาวกักเก็บ (confining length) มีการอ้างถึง $\Delta E_{\kappa}$

ว่าเป็น พลังงานกักเก็บ (confining energy) ด้วยเช่นกัน ยอดของสเปคตรัมของการเรืองแสงอาจถูกผลการดูดกลืนอื่นๆ เช่น เอ็กซิตอน (exciton) และ โฟนอน (phonon) ลดทอนได้ หากคิดว่าอิทธิพลของส่วนนี้เป็น $\Delta E_r$ ยอดของของสเปคตรัมของการเรืองแสงจะเป็น

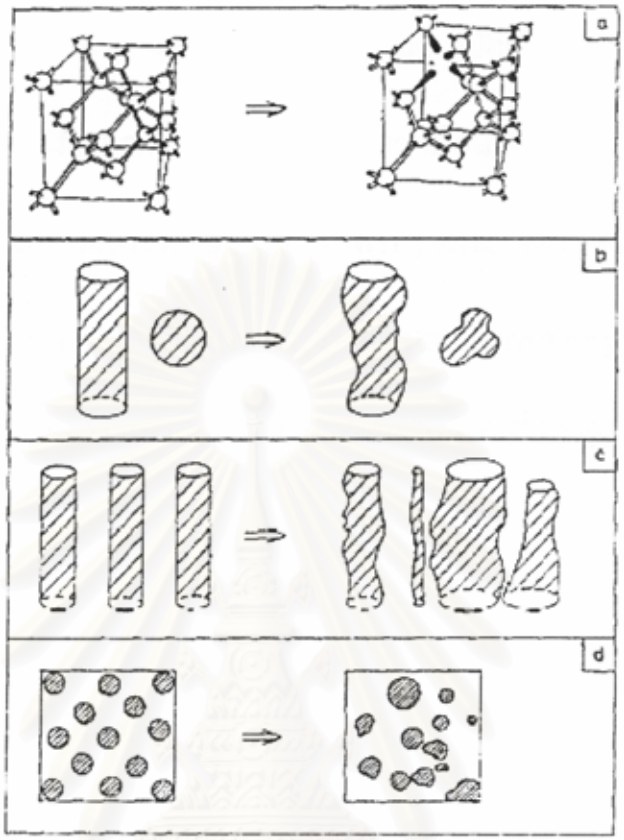
$$\hbar\omega_p = E_g + \Delta E_u - \Delta E_r$$

โดย $\omega_p$ เป็นความถี่เชิงมุมของแสงที่ยอดสเปคตรัม และ $E_g$ เป็นช่องว่างพลังงานของซิลิกอน (1.1 eV) มีผู้ทำการคาดคะเนค่าของ $\Delta E_u$ สำหรับแถบนำกับแถบวาเลนซ์แยกกันว่าแตกต่างกันเท่าไร โดยการคิดรูปทรงเรขาคณิตของรูพรุนที่แตกต่างกัน [15] มีผู้ที่ใช้แบบจำลองการจำกัดที่แบบนี้ไปหาโครงสร้างทางอิเล็กตรอนแล้วไปอธิบายการเปล่งแสงของซิลิกอนรูพรุน [16] อย่างไรก็ตามนักฟิสิกส์ได้พบว่า แบบจำลองนี้ยังไม่เพียงพอที่จะอธิบายปรากฏการณ์ต่างๆที่เกิดขึ้นจากซิลิกอนรูพรุนได้ทั้งหมด เช่น ก) แถบสเปคตรัมการเรืองแสงที่กว้างมาก ข) ยอดของสเปคตรัมการเรืองแสงมีการแปรเปลี่ยนตามสภาพผิวของสารตัวอย่าง ค) ตามแบบจำลองนี้ จะให้การทำนายได้เพียงยอดเดียว ซึ่งแตกต่างจากผลการทดลอง ง) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น ค่าช่องว่างพลังงานแบบ indirect ของผลึกซิลิกอนจะมีค่าลดลง แต่ในสเปคตรัมการเรืองแสงไม่มีแนวโน้มแน่นอนว่าจะเลื่อนไปในทางใดและสามารถเกิดได้ทั้งสองทิศทาง จ) เมื่อเพิ่มความดันช่องว่างพลังงานแบบ indirect ของผลึกซิลิกอนจะมีค่าลดลงเช่นกัน แต่ในสเปคตรัมการ

เรืองแสงเกิดการเลื่อนไปทางพลังงานสูงขึ้น กล่าวคือเป็น blue shift แล้วก็คงที่ แม้ว่าจะเพิ่มความดันขึ้นไปอีกก็ตาม

ในสถานการณ์เช่นนี้จึงเป็นการยากที่จะยึดแต่แบบจำลองดังกล่าวแบบเดียวไว้อธิบายปรากฏการณ์ทั้งหลายของซิลิกอนรูพรุน คาดว่าจะต้องอาศัยความรู้ทางฟิสิกส์อื่นมาช่วยด้วย การเพิ่มขนาดของช่องว่างพลังงานในซิลิกอนรูพรุนตามแนวความคิดของแบบจำลองดังกล่าวมีความเป็นไปได้สูงมาก หากสามารถคำนวณปริมาณที่เรียกว่า oscillator strength สำหรับการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากจุดสูงสุดในแถบวาเลนซ์ไปยังจุดต่ำสุดในแถบนำก็จะสามารถให้คำอธิบายรูปลักษณะของสเปคตรัมการเรืองแสงได้ อย่างไรก็ตาม การคำนวณนี้มีความละเอียดอ่อนและความยากมาก

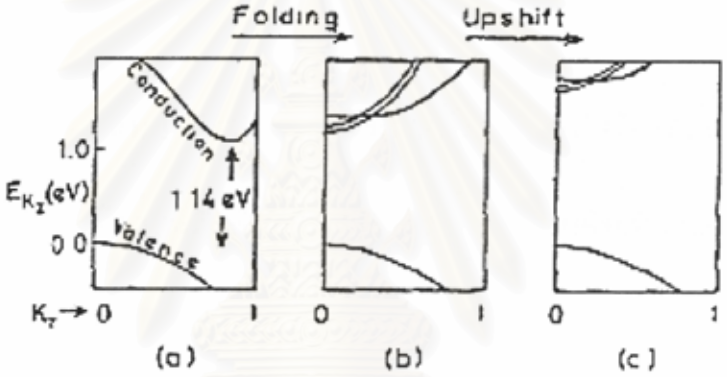
ซิลิกอนรูพรุนมีสิ่งประหลาดที่ยากยิ่งจะอธิบาย คือ การเปล่งแสงที่มองเห็นได้ เราประสงค์ที่จะเข้าใจการเปล่งแสงที่เกิดจากการกระตุ้นโดยแสงอื่นที่เรียกกันว่า photoluminescence หรือ PL รวมถึงคุณลักษณะการส่อ (characteristic) ของการกระตุ้น และ การสลายตัวของมัน เราพยายามทบทวนความเข้าใจในเรื่องของ PL ว่าเกิดขึ้นได้อย่างไร การคำนวณหาโครงสร้างทางอิเล็กตรอนของซิลิกอนรูพรุนเป็นวิธีที่จะนำไปสู่ความเข้าใจดังกล่าว วิธีการต่างๆล้วนแต่ยากๆทั้งสิ้น ซิลิกอนรูพรุนเป็นวัสดุที่ซับซ้อนและมีความไร้ระเบียบมากมายหลากหลายรูปแบบ ด้านซ้ายของรูปที่ 9 ข้างล่างแสดงถึงความซับซ้อนไม่มากนักในอุดมคติที่พอจะนำไปคำนวณหาโครงสร้างทางอิเล็กตรอนได้ ด้านขวาของรูปที่ 9 เป็นเสมือนลักษณะจริงของความซับซ้อนที่ปรากฏ




รูปที่ 9 รูปทางด้านซ้ายมือทั้งแถว แสดงโครงสร้างจำลองในอุดมคติ เทียบกับโครงสร้างที่พบในธรรมชาติทางด้านขวามือ โดยที่ รูป a) เป็นผลึกจิ๋วขนาดนาโนเมตรที่อาจมีช่องว่าง (vacancy) อยู่ด้วย รูป b) เป็นผลึกจิ๋วที่ประกอบไปด้วยรูปทรงแบบแท่ง (column) และแบบทรงกลมรวมกัน รูป c) เป็นผลึกจิ๋วที่ประกอบไปด้วยรูปทรงแบบแท่งอย่างเดียว และ รูป d) เป็นภาพตัดขวางของผลึกจิ๋วที่ประกอบไปด้วยรูปทรงแบบแท่งอย่างเดียวเทียบกับที่พบในธรรมชาติอย่างไม่ค่อยมีระเบียบในรูปขวามือ

ในระดับจุลภาคซิลิกอนรูพรุนประกอบไปด้วยผลึกจิ๋วขนาดนาโนเมตร (nano-crystallites) จำนวนมหาศาล ผลึกจิ๋วถูกคาดว่ามีคุณสมบัติเช่นเดียวกันกับซิลิกอนก้อนโต (bulk silicon) การเรียงตัวภายในผลึกจิ๋วควรจะเหมือนกับโครงสร้างแบบเพชรในผลึกซิลิกอน แน่นอนว่าต้องมีความบกพร่อง หรือ defects จำนวนหนึ่งที่เกิดจากที่ว่าง (vacancy) ชนิดต่างๆ และ การยึดเกาะระหว่างอะตอมแบบหลวมๆที่เรียกว่า แดงกลิ้งบอนด์ (dangling bonds) [ตามรูปที่ 9a] ผลึกจิ๋วนาโนเหล่านี้เกิดขึ้นในสองลักษณะคือแบบแท่ง หรือที่เรียกว่าแบบ columnar หรือ แบบ pillar หรือ แบบ rod แบบจุด (dot) หรือ แบบทรงกลม (sphere) หรือ แบบผสมของทั้งสองลักษณะ [ตามรูปที่ 9b] อย่างไรก็ตามผิวของซิลิกอนรูพรุนก็จะไม่ราบเรียบไปทั้งหมดและมีพื้นที่ผิวมากมาย ผลึกจิ๋วนาโนเองก็ปรากฏรูปร่างเป็นหลายลักษณะต่างๆกัน และมีขนาดตั้งแต่ 2 ถึง 10 nm การวางตัวของผลึกจิ๋วนาโนมีลักษณะไม่แน่นอนและไร้ระเบียบแบบสุ่ม (random) คุณสมบัติทางกายภาพของซิลิกอนรูพรุนจึงเปราะบาง มีลักษณะคล้ายกระดูกพรุนแบบฟองน้ำแต่ว่าประกอบไปด้วยธาตุซิลิกอน ในการคำนวณโครงสร้างทางอิเล็กตรอนตามแบบจำลองที่รวมความไร้ระเบียบทุกอย่างจึงดูเหมือนว่าจะเป็นไปได้ยากยิ่ง ประเด็นนำร่องที่ควรนำไปใช้ในการคำนวณได้แก่ ก) โครงสร้างของผลึกจิ๋วแต่ละชิ้นน่าจะมีความคล้ายคลึงกับซิลิกอนก้อนโต กล่าวคือ มีค่าคงที่โครงผลึก (lattice constant) a = 5.43 อังสตรอม เท่ากัน ข) ในโครงสร้างแบบแท่ง ความยาวของแต่ละแท่งมีค่าราว 1,000 เท่าของรัศมีหน้าตัด อัตราส่วนนี้เรียกว่า อัตราส่วนปรากฏ หรือ aspect ratio ค) ค่าพื้นที่ผิว

ของผลึกนาโนจิ๋วทั้งหลายมีค่าสูงมากราว 1 ถึง 10 $m^2/cm^3$ ง) ค่าความพรุน หรือ porosity ของโครงสร้างมีค่าสูงราว 80% ในการคำนวณต่างๆ มักใช้แบบจำลองที่วาดไว้อย่างสมบูรณ์แบบตามรูปด้านซ้ายมือของรูปที่ 1 และอาจใช้ข้อแม้ขอบเขตแบบคาบ (periodic boundary condition) เพื่อทำให้การคำนวณง่ายขึ้น กล่าวคือสามารถใช้ทฤษฎีบทของบล็อค (Bloch's theorem) ได้ กล่าวคือเราสามารถบรรยายถึงโครงสร้างแถบพลังงาน (energy band structure) ของซิลิกอนรูพรุนได้




รูปที่ 10 แสดงช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรง แต่เมื่อมีความไร้ระเบียบเกิดขึ้นจึงเกิดการพับแถบพลังงานแล้วเลื่อนขึ้น ปรากฏเป็นการกว้างขึ้นของช่องว่างพลังงาน [9]

โครงสร้างแถบพลังงานของผลึกซิลิกอนมีขอบล่างของแถบนำ (conduction band) ไม่ตรงกับขอบบนของแถบวาเลนซ์ (valence band) ค่าของช่องว่างพลังงาน (energy gap) มีค่า 1.14. eV จึงเป็นช่องว่างแบบไม่ตรง หรือ indirect ค่านี้คล้องจองกับพลังงานของแสงในช่วงคลื่นใต้แดง (infrared) ซึ่งมีค่าความยาวคลื่นราว $2x10^4$

อังสตรอม หรือ 2,000 nm การหาโครงสร้างทางอิเล็กตรอนของซิลิกอนรูพรุนมีจุดประสงค์เพื่ออธิบายการเรืองแสงอย่างมีประสิทธิภาพในย่านที่มนุษย์มองเห็น ดังนั้นเราจึงคาดว่าซิลิกอนรูพรุนน่าจะ ก) มีช่องว่างแถบพลังงานแบบตรง หรือ direct ที่มีขอบล่างของแถบนำ ตรงกับขอบบนของแถบวาเลนซ์ ข) มีช่องว่างแถบพลังงานที่กว้างขึ้นเพื่อที่แสงที่ดูดกลืนมีพลังงานสูงขึ้นมาอยู่ในย่านความยาวคลื่นในย่านที่มนุษย์มองเห็น และ ค) ค่าชี้นส่วนเมทริกซ์ของแสง (optical matrix element) มีค่าสูงมากพอที่จะทำให้กิจกรรมทางแสงมีประสิทธิภาพสูง ในการเข้าใจประเด็นทั้งสามนี้ เราต้องทราบว่าผลึกซิลิกอนมีช่องว่างแบบไม่ตรง เวลาเกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจำเป็นต้องมีการอนุรักษ์โมเมนตัมด้วย นอกเหนือจาการอนุรักษ์พลังงาน ดังนั้นจึงมีโมเมนตัม ของผลึกมาเกี่ยวข้องด้วยและไม่สามารถเปล่งแสง (radiative recombination) ได้เมื่อมีอิเล็กตรอนกระโดดจากแถบนำมายังแถบวาเลนซ์ หรือ บางทีก็มองว่าเป็นการรวมตัวของอิเล็กตรอนกับโฮล ประเด็นถัดไปก็คือ การดูดกลืนแสงหรือเปล่งแสงในย่านที่มนุษย์มองเห็นได้จำต้องมีแถบพลังงานที่กว้างขึ้น และประเด็นสุดท้ายก็คือ ค่าชี้นส่วนเมทริกซ์ของแสงเป็นค่าที่บอกถึงอันตรกิริยาที่แสงเปลี่ยนสภาวะของอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์มายังแถบนำ หรือ กลับกัน หากค่านี้มีค่าสูงก็จะทำให้กิจกรรมทางแสงมีค่าสูงด้วย ดังนั้นค่าของชิ้นส่วนเมทริกซ์ของแสงจึงต้องมีค่าสูงพอประมาณที่จะทำให้การดูดกลืนแสงหรือการเปล่งแสงมีประสิทธิภาพสูง

ผลึกซิลิกอนมีแถบนำที่เทียบเท่ากันหกตำแหน่ง คือที่ค่าเวคเตอร์คลื่น $\vec{k} = \{\pm(0,0,0.85),\ \pm(0,0.85,0),\ \pm(0.85,0,0)\}$ ในหน่วยของ $2\pi / a_0$ แถบพลังงานมีลักษณะที่ไม่เหมือนกันในทุกทิศทาง หรือ ที่เรียกว่า anisotropic มวลยังผลในแนวตามยาว (longitudinal effective mass) คือ $m_L = 0.92m_0$ และ มวลยังผลในแนวขวาง (transverse effective mass) คือ $m_T = 0.19m_0$ โดย $m_0$ คือ มวลของอิเล็กตรอนอิสระ จุดสูงสุดของแถบนำอยู่ที่ศูนย์กลางโซน ( $\vec{k} = (0,0,0)$ ) และเป็นชนิดฝ่อ (degenerate) กล่าวคือมีฟังก์ชันคลื่นได้หลายแบบณ พลังงานเดียวกัน หากซิลิกอนรูพรุนมีโครงสร้างแบบแท่งและมีการเรียงตัวในแนวแกน z การลดสมมาตรที่เป็นผลมาจากความไร้ระเบียบน่าจะนำจุดต่ำสุดของแถบนำมาอยู่ที่ศูนย์กลางโซน [8] ยิ่งไปกว่านั้นการบีบอัดในแท่งจะเพิ่มพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน ตามหลักความไม่แน่นอนของไฮเซนเบอร์ก การเลื่อนของพลังงานจะเป็นปฏิภาคผกผันกับมวลยังผลทั้งสองและกับขนาดพื้นที่หน้าตัดของแท่ง ค่าต่ำสุดของแถบนำซึ่งอยู่ที่ $\pm(0.85,0,0)$ จะถูกยกขึ้นไปด้วยค่ามวลยังผล $m_T$ ที่มีค่าน้อยลง ส่วนค่าต่ำสุดของแถบนำที่ $\pm(0,0.85,0)$ และที่ $\pm(0.85,0,0)$ จะถูกยกขึ้นไปด้วยเช่นกันแต่ด้วยปริมาณที่น้อยกว่า เนื่องจากมีค่ามวลยังผล $m_T$ ตัวหนึ่ง กับ $m_L$ อีกตัวหนึ่งมาเกี่ยวข้อง ตำแหน่งเหล่านี้คือตำแหน่งต่ำสุดของแถบนำ และทำให้เป็นช่องว่างพลังงานแบบตรง (direct band gap) ประกอบกับการเกิดสภาพซ้อนสถานะ (degeneracy) ที่เกือบจะเป็นสี่พับ (four fold) [9]

ในการคำนวณโครงสร้างทางอิเล็กตรอนของซิลิกอนรูพรุนอาจจะจำลองให้เป็นผลึกจิ๋วจำนวนมากรวมกัน หรือ ที่เรียกว่าแบบคลัสเตอร์ (cluster) โดยไม่คำนึงถึงเงื่อนไขขอบเขตแบบมีคาบ (periodic boundary condition) ปัจจุบันยังไม่มีการคำนวณใดที่ประสบผลสำเร็จเป็นที่เด่นชัดในการทำนายการเลื่อนห่างกันของแถบพลังงานที่คาดว่าได้เกิดขึ้นนั้น การคำนวณทางทฤษฎีสามารถแบ่งออกได้เป็นสองกลุ่มใหญ่ๆ คือ ก) พวกที่ใช้หลักการเบื้องต้น (first principle) เท่านั้น และ ข) พวกที่ใช้หลักการประกอบกับผลการทดลองมาเป็นเหตุจูงใจ (semi-empirical) เราจะขอยกตัวอย่างของนักวิทยาศาสตร์บางท่านมาประกอบ ดังนี้

ก) <u>พวกที่ใช้หลักการเบื้องต้น</u> (first principle)

Read และคณะ [10] ได้พิจารณาลวดเส้นเล็กๆที่เรียกว่า เส้นลวดควอนตัม (quantum wire) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางราว 12 - 23 อังสตรอม แล้วคำนวณหาช่องว่างพลังงานกับค่าชี้นส่วนเมทริกซ์ของแสงของมัน โดยการใช้ศักย์เทียม(pseudopotential) เขาได้พิจารณาเส้นลวดควอนตัมโดยการจำลองให้เป็นแท่งเล็กยาวและมีหน้าตัดเป็นรูปสี่เหลี่ยม ลักษณะเช่นนี้คล้ายคลึงกับแบบจำลองแบบแท่ง (columnar) ในซิลิกอนรูพรุน เขาได้นำผลการคำนวณไปเทียบกับผลการทดลองของซิลิกอนรูพรุนที่มีความพรุนประมาณ 80% พบว่าได้ผลใกล้เคียงกันมาก

ข) <u>พวกที่ใช้หลักการประกอบกับผลการทดลอง</u> (semi-empirical)

ตามรูป 1c หากเรียกท่อเล็กๆ (column) แต่ละชิ้นว่าเป็น ซูเปอร์เซลล์ (supercell) บางคนคิดว่าหน้าตัดเป็นวงกลมบ้าง เป็นจัตุรัสบ้าง หรือเป็นสี่เหลี่ยมผืนผ้าบ้าง ที่มีขนาดต่างกัน เป็นต้น บ้างก็อาจนำเอาเงื่อนไขขอบเขตแบบมีคาบมาประกอบ ช่องว่างระหว่างรูพรุนทั้งหลายก็คาดว่ายังคงเป็นซิลิกอนอย่างสมบูรณ์ ขนาดของรูพรุนมีค่าราว 2 – 3 nm แกนของรูพรุนสามารถตั้งได้ฉากกับแกนผลึก (001) หรือ (110) ช่องว่างเหล่านี้มักถูกจำลองให้มีพลังงานศักย์คงที่ที่เป็นบวกในกรณีที่เป็นสภาวะในแถบนำ และเป็นลบในกรณีที่เป็นสภาวะในแถบวาเลนซ์ ขนาดของศักย์ก็ปรับได้ตามความคิดแบบ semi-empirical เพื่อให้ผลการคำนวณคล้องจองกับผลการทดลอง Xia และ Chang [11] ได้สร้างแบบจำลองที่เรียกว่าซูเปอร์เซลล์ตามที่ได้กล่าวข้างต้นประกอบกับใช้เงื่อนไขขอบเขตแบบมีคาบ แบบจำลองนี้มีลักษณะภายนอกคล้ายกับซิลิกอนรูพรุนจากการทดลองมาก เขาได้นำเอาวิธีการของ Cohen [12] กับ degenerate perturbation theory [13] มาคำนวณหาโครงสร้างทางอิเล็กตรอน หรือโครงสร้างแบนด์ (band structure) ตามแบบจำลองนี้ แล้วพบว่าจุดต่ำสุดของแถบนำเปลี่ยนไปจาก $k_z = 0.85$ มาอยู่ที่ $k_z = 0.15$ ในหน่วย $2\pi / a_0$ หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งว่าช่องว่างพลังงานเกือบจะเป็นแบบตรง ยิ่งไปกว่านั้นขนาดของช่องว่างพลังงานก็ถูกขยายออกไปเป็นเกือบ 2 eV นอกจากนี้เขายังได้คำนวณค่าชิ้นส่วนเมทริกซ์ของแสง $M_{vc}(E)$ และพบว่าโครงสร้างรูพรุนแบบวงกลมที่ตั้งฉากกับแกน (001) ให้ค่าสูงที่สุด เขาจึงสรุปว่าแบบจำลองแบบแท่งที่มีหน้าตัดวงกลม (circular columnar pore) น่าจะเป็นผู้เข้าแข่งขันที่มีศักยภาพสูงที่สุดใน

การทำนายการเรืองแสงของซิลิกอนรูพรุน ดังนั้นตามทฤษฎีนี้ซิลิกอนรูพรุนจึงน่าจะมีโครงสร้างแบบ indirect gap ซึ่งเกือบเป็น degenerate และมี direct gap ผสมอยู่ด้วย การเรืองแสงจึงน่าจะมีกลไกการเกิดขึ้นผสมกันระหว่างการเปลี่ยนสภาวะแบบ direct ที่อุณหภูมิต่ำ และ แบบ indirect ผ่าน phonon ที่อุณหภูมิสูงขึ้น กระบวนการเช่นนี้ก็จะสามารถอธิบายการที่การเรืองแสงขึ้นกับอุณหภูมิ

## 5. ทฤษฎีของเรา

### 5.1 แบบจำลองของเรา

จากพื้นฐานความรู้ทางทฤษฎีและการทดลอง ทำให้เรามีภาพที่เกิดขึ้นในใจว่าซิลิกอนรูพรุนเกิดจากอะตอมซิลิกอนที่มาอัดกันแน่น แต่ไม่แน่นขนาดที่เป็นผลึกโดยสมบูรณ์ และประกอบด้วยรูพรุนขนาดจิ๋วจำนวนมหาศาล หรืออาจมองในอีกลักษณะหนึ่งว่า ซิลิกอนรูพรุน เป็นผลึกซิลิกอนที่ไม่สมบูรณ์ที่มีอะตอมตามตำแหน่งที่ควรจะมีอะตอมอยู่ได้หายไปมากมายจำนวนหนึ่ง โครงสร้างทางกายภาพส่วนใหญ่จึงยังคงเป็นผลึกซิลิกอนแต่ประกอบไปด้วย ความบกพร่อง (defects) ต่างๆ ยิ่งซิลิกอนรูพรุนมีค่าความพรุนมากเท่าใดค่าของความบกพร่องยิ่งมากขึ้นด้วย เราจึงมองว่าซิลิกอนรูพรุนเป็นระบบที่ไร้ระเบียบ (disordered system) แบบหนึ่งที่มีระดับของความไร้ระเบียบตามค่าของความพรุน (porosity) ของซิลิกอนรูพรุน ยิ่งไปกว่านั้นเรายังตั้งสมมุติฐานว่า

ความบกพร่องที่เกิดขึ้นเกิดจากกการดึงอะตอมออกไปแบบสุ่ม (random) ดังนั้นรูพรุนที่เกิดขึ้นจึงเป็นรูพรุนที่เกิดขึ้นแบบสุ่ม รูพรุนต่างๆ มีโอกาสที่จะอยู่ติดกันแล้วรวมตัวเป็นท่อ หรือ ช่องว่างอื่นที่โตกว่าหนึ่งอะตอมได้ ท่อนี้จึงมีขนาดใหญ่เล็กได้ตามการสุ่มขนาดของท่อ อาจมีขนาดเล็กตั้งแต่หนึ่งอะตอมจนโตถึงหลายๆ อะตอม ช่องว่างเหล่านี้ประพฤติตัวเป็นบ่อศักย์ควอนตัมที่มีขนาดตั้งแต่หนึ่งอังสตรอมจนถึงหลายๆอังสตรอม

ความคิดเช่นนี้มีพื้นฐานทางฟิสิกส์มาจากข้อเท็จจริงอีประการหนึ่งคือ เมื่อมีการลดมิติของผลึกซิลิกอนให้บางลงมากๆ จากสามมิติลงมาเหลือสองมิติในรูปของฟิล์มบางซิลิกอน จากการทดลอง พบว่า ฟิล์มบางซิลิกอนมีช่องว่างของแถบพลังงานเปลี่ยนไปโดยมีแนวโน้มว่าจะมีค่ากว้างขึ้น (bandgap widening) และยังมีแนวโน้มว่าช่องว่างของแถบพลังงานจะแปรเปลี่ยนจากชนิดไม่ตรง (indirect bandgap) มาเป็นชนิดตรง (direct bandgap) ด้วย อีกประการหนึ่งคือ การเพิ่มขึ้นของความไร้ระเบียบ (disorder) ในซิลิกอนรูพรุนอันเนื่องมาจากช่องว่างจำนวนมากนั้น เป็นตัวการให้เกิดระดับพลังงานเพิ่มขึ้นมาในช่องว่างของแถบพลังงาน หากความไร้ระเบียบมีค่ามากระดับพลังงานเหล่านี้จะเพิ่มขึ้นและเข้าไปรวมตัวกับแถบพลังงานเดิม คือรวมกับแถบนำ และรวมกับแถบวาเลนซ์ได้ แถบนำ และแถบวาเลนซ์จึงมีหางแถบพลังงาน(energy band tails) เกิดขึ้น และในขณะเดียวกัน ความไร้ระเบียบจะทำลายความมีระบียบของผลึกซิลิกอนเดิม ทำให้แถบพลังงานปลี่ยนจากแบบไม่ตรงมาเป็นแบบตรงได้ ส่วนการกว้างขึ้นของช่องว่างของแถบพลังงานนั้นมีอิทธิพลมาจากค่าเฉลี่ยของพลังงงานของบ่อควอนตัมจำนวน

มากที่เกิดขึ้นมา ค่าเฉลี่ยเหล่านี้มีผลดันให้แถบนำ และแถบวาเลนซ์ห่างออกจากกัน [21] นั่นคือช่องว่างพลังงานมีค่ามากขึ้นนั่นเอง

เราจะหาความหนาแน่นของสภาวะของอิเล็กตรอน (electronic density of states) ของซิลิกอนรูพรุนโดยวิธีการรวมตามเส้นทางของฟายน์แมน (Feynman's path integration) ซึ่งเป็นวิธีการหนึ่งในบรรดาหลายวิธีการมาตรฐานทางกลศาสตร์ควอนตัมที่พัฒนามาใช้กับระบบไร้ระเบียบโดยสายคณิต [22] วิธีการนี้ประสบความสำเร็จกับระบบไร้ระเบียบหลายชนิด ได้แก่ สารกึ่งตัวนำที่โดปอย่างหนัก ซิลิกอนชนิดอสัณฐาน (amorphous silicon) เป็นต้น ในวิธีการนี้ประกอบไปด้วยการประมาณสองชนิดคือ การประมาณโดยใช้มวลยังผลของอิเล็กตรอน (electronic effective mass approximation) และการประมาณโดยใช้อิเล็กตรอนเดี่ยว (one-electron approximation) กล่าวคือระบบทั้งระบบเปรียบเสมือนอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียวที่กำลังวิ่งอยู่ในศักย์อันเนื่องมาจากสิ่งอื่นๆที่เหลืออยู่ในระบบ ซึ่งได้แก่ อะตอมซิลิกอนต่างๆ อิเล็กตรอนตัวอื่น รวมทั้งช่องว่างที่ถูกนำออกไปแบบสุ่ม ผลจากศักย์อันเนื่องมาจากอะตอมของซิลิกอนทั้งหลายถูกรวมเอาไว้ในมวลยังผลของอิเล็กตรอน ช่องว่างที่อะตอมซิลิกอนหลุดออกไปถูกพิจารณาให้เป็นตัวกระเจิง (scatterers) ทั้งหมด สมมุติให้ตัวกระเจิงมีจำนวนทั้งหมดเป็น $N_i$ ในปริมาตร $\Omega$ ดังนั้นความหนาแน่นของตัวกระเจิงจึงเป็น $n_i \equiv N_i / \Omega$ การเกิดตัวกระเจิงที่เป็นที่ว่างทำให้อิเล็กตรอนวิ่งผ่านไปได้ยากถูกมองว่าเป็นการสร้างกำแพงศักย์ (potential barriers) เราอาจคิดว่ากำแพงศักย์เหล่านี้เป็นบ่อศักย์ หากเลื่อน

ระดับพลังงานอ้างอิงขึ้นไปเท่ากับค่าเฉลี่ยของความสูงของกำแพงศักย์ทั้งหลายนี้ เรากำหนดว่าบ่อศักย์ที่เกิดขึ้นคล้องจองกับความหนาแน่นของตัวกระเจิงข้างต้นมีความหนาแน่นเป็น $n_2 \equiv N_2/\Omega$ โดย $N_2$ เป็นจำนวนบ่อทั้งหมด ในกรณีที่เป็นตัวกระเจิงใดๆเราได้ให้ศักย์ $v(\vec{x})$ มีเครื่องหมายตามค่าของ $v_0$ (ดูภาคผนวก ก) แต่เนื่องจากเราได้เลื่อนพลังงานอ้างอิงไปแล้ว ศักย์ของตัวกระเจิงอันเกิดจากบ่อศักย์จึงควรมีเครื่องหมายตรงกันข้าม หากคิดว่า $v_0$ เป็นค่าบวก $-v_0$ จะเป็นค่าลบ ปกติอิเล็กตรอนในซิลิกอนรูพรุนมีพลังงานรวมเกิดจากพลังงานจลน์รวมกับพลังงานศักย์ที่เกิดจากบ่อศักย์ทั้งหลาย Hamiltonian ของระบบจึงเขียนได้เป็น

$$H = \frac{1}{2}m\dot{\vec{x}}^2 + \sum_{i=1}^{N_2} v(\vec{x} - \vec{x}_i) \qquad (1)$$

โดย m คือมวลยังผลของอิเล็กตรอน และ $v(\vec{x} - \vec{x}_i)$ คือ พลังงานศักย์ของอิเล็กตรอน ที่อยู่ ณ ตำแหน่ง $\vec{x}$ อันเกิดจากตัวกระเจิงอันเนื่องมาจากบ่อศักย์ทั้งหลายที่ตำแหน่ง $\vec{x}_i$ เรากำหนดให้พลังงานศักย์นี้อยู่ในรูปสมการที่มีค่าอัมปลิจูดเป็นลบ ดังนี้ คือ

$$v(\vec{x} - \vec{x}_i) = -v_0 \exp\left(-\frac{|\vec{x} - \vec{x}_i|^2}{\ell^2}\right) \qquad (2)$$

$\ell$ เป็นความยาวที่เรียกว่า autocorrelation length และ $v_0$ เป็นความแรง หรืออัมปลิจูดของพลังงานศักย์นั้น $\ell$ สัมพันธ์กับค่าความห่างระหว่างอะตอมของผลึกซิลิกอนที่ใกล้ที่สุด a ตามสมการ $\ell = \frac{a}{2\sqrt{\ln 2}}$ (ตามภาคผนวก ก) โดยที่ ในงานนี้เราได้สมมุติว่าให้ตัวกระเจิงสองตัวที่มาใกล้กันยังคงให้อัมปลิจูดของศักย์ตรงระยะกึ่งกลางตัวกระเจิงทั้ง

สองสูงเท่าเดิมเช่นเดียวกับของตัวกระเจิงเดี่ยว เลยเป็นผลให้ อัมปลิจูดของศักย์ ณ จุดนั้นอันเนื่องมาจากตัวกระเจิงตัวหนึ่งมีค่าเพียงครึ่งเดียว เพื่อที่จะทำให้ผลของการทับซ้อนมีอัมปลิจูดเท่าเดิม

**5.2 วิธีการรวมตามเส้นทางของฟายน์แมน**

ฟายน์แมน [22] ได้สร้างวิธีการทางกลศาสตร์ควอนตัมที่เทียบเท่ากับการใช้สมการคลื่นของโชรดิงเจอร์ (Schroedinger wave equation) คือวิธีการรวมตามเส้นทางของฟายน์แมน (Feynman's path integration) เมื่อปี ค.ศ. 1948 ในปัจจุบัน วิธีการนี้เป็นที่ยอมรับกันอย่างแพร่หลายว่าเป็นวิธีที่ทรงประสิทธิภาพวิธีหนึ่งในการแก้ปัญหาของระบบต่างๆ เช่น โพลารอน โพลีเมอร์ ระบบไร้ระเบียบ หรือ แม้แต่ระบบทางฟิสิกส์นิวเคลียร์ หลักเกณฑ์และสมมุติฐานต่างๆ ได้แก่ อัมปลิจูดของการพบ (อนุภาค หรือ คลื่น) ณ ตำแหน่ง $\vec{x}$ และ เวลา $\tau$ หรือ $\Phi[\vec{x}(\tau)]$ มีค่าขึ้นอยู่กับ เส้นทาง $\vec{x}(\tau)$ ที่ (อนุภาค หรือ คลื่น) เดินทาง ตามสมการ

$$\Phi[\vec{x}(\tau)] = \exp\left(\frac{iS[\vec{x}(\tau)]}{\hbar}\right) \qquad (3)$$

โดยที่ $S[\vec{x}(\tau)]$ เป็น action ที่กำหนดขึ้นมาตามแบบของกลศาสตร์ดั้งเดิม ส่วน $\hbar \equiv h/2\pi$ และ h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck) ฟายน์แมนยังได้นิยามปริมาณที่เรียกว่าพรอพาเกเตอร์ (propagator) ให้เป็นอัมปลิจูดของการพบ (อนุภาค หรือ คลื่น) ณ

ตำแหน่ง $\vec{x}_1$ และ เวลา 0 หรือ $(\vec{x}_1, 0)$ ที่ไปปรากฏ ณ จุดอีกจุดหนึ่ง ณ เวลา t หรือ $(\vec{x}_2, t)$ เป็นผลรวมจากอัมปลิจูดต่างๆ ที่เป็นไปได้ทั้งหมดที่มีจำนวนเหลือคณานับ ตามสมการต่อไปนี้

$$K(\vec{x}_2, \vec{x}_1; t, 0) = \sum_{\text{all possible paths}} \Phi[\vec{x}(\tau)] \qquad (4)$$

หรือเขียนในรูปของการอินทิเกรตจะได้ว่า

$$K(\vec{x}_2, \vec{x}_1; t, 0) = \int D(\vec{x}(\tau)) \exp[iS(\vec{x}(\tau))/\hbar] \qquad (5)$$

สำหรับวิธีการรวมตามเส้นทางของฟายน์แมนนั้นจะเริ่มต้นจากปริมาณ Lagrangian ซึ่งมีค่า

$$L = \frac{1}{2} m\dot{\vec{x}}^2 - \sum_{i=1}^{N_2} v(\vec{x} - \vec{x}_i) \qquad (6)$$

ปริมาณนี้จะถูกนำมาคำนวณหา action S ของระบบตามสมการ

$$S = \int_0^t d\tau \; L(\vec{x}, \dot{\vec{x}}, \tau) \qquad (7)$$

แล้วคำนวณหา propagator ที่ยังขึ้นกับตำแหน่งของสุ่ม $\vec{x}'$ ซึ่งแฝงอยู่ใน L ตามสมการ

$$K'(\vec{x}_2, \vec{x}_1; t, 0; [\vec{x}']) = \int D(\vec{x}(\tau)) \exp[iS(\vec{x}(\tau))/\hbar] \qquad (8)$$

หากเราพิจารณา propagator นี้ให้ดี เราจะคาดเดาได้ว่า คุณสมบัติต่างๆของระบบจะขึ้นอยู่กับตำแหน่งของบ่อศักย์เหล่านี้ ว่ามีการกระจายภายในระบบว่าอยู่ที่ใดและเป็นเช่นไร ในด้านการทดลองที่นักวิทยาศาสตร์สร้างซิลิกอนรูพรุนนั้น เขาจะดำนินการซ้ำๆกันหลายครั้งจนกระทั่ง ได้สารตัวอย่างที่มีลักษณะใกล้เคียงกันมากที่สุด แม้ว่าลักษณะภาย

นอกจะดูต่างกัน แต่ก็ควรจะให้คุณสมบัติทางฟิสิกส์ที่ใกล้เคียงกันที่สุด เราจึงจำเป็นต้องหา propagator อีกตัวหนึ่งที่รวมเอา K′ เข้าด้วยกัน โดยคิดตามโอกาส $P([\vec{x}'])$ ที่จะเกิดบ่อควอนตัมดังกล่าว ตามสมการ

$$K(\vec{x}_2,\vec{x}_1;t,0)=\sum_{\text{all configurations}} P([\vec{x}'])\,K'(\vec{x}_2,\vec{x}_1;t,0;[\vec{x}']) \qquad (9)$$

เนื่องจากเราสมมุติให้บ่อควอนตัมเหล่านั้นเกิดแบบสุ่ม (random) โอกาสที่จะพบบ่อควอนตัมเหล่านั้นในปริมาตรเล็กๆ $d([\vec{x}'])$ จึงเท่ากับอัตราส่วนของปริมาตรนั้นต่อปริมาตรทั้งหมด $\Omega$ กล่าวคือขึ้นกับอัตราส่วน $d\vec{x}'/\Omega$ จำนวนของบ่อศักย์ $N_2$ บ่อ นั่นคือ

$$P([\vec{x}'])\,d[\vec{x}']=\frac{1}{\Omega^{N_2}}d\vec{x}_1'\,d\vec{x}_2'\,.....d\vec{x}_{N_2}' \qquad (10)$$

ดังนั้น เราสามารถเขียนสมการของ propagator เสียใหม่เป็น

$$K(\vec{x}_2,\vec{x}_1;t,0)=\int D(\vec{x}(\tau))\exp\left(\frac{i}{\hbar}\int_0^t\frac{1}{2}m\dot{\vec{x}}^2(\tau)d\tau\right)$$
$$\times\left\{\int\frac{d\vec{x}'}{\Omega}\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_0^t v(\vec{x}-\vec{x}')d\tau\right)\right\}^{N_2} \qquad (11)$$

พจน์ที่สองของด้านขวาในสมการ (11) สามารถถูกเขียนใหม่โดยอาศัยข้อเท็จจริงที่ว่า $\int d\vec{x}'=\Omega$ เป็น

$$Y=\left\{\int\frac{d\vec{x}'}{\Omega}\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_0^t v(\vec{x}-\vec{x}')d\tau\right)\right\}^{N_2}$$

$$= \left\{ \int \frac{d\vec{x}'}{\Omega} \left[ \exp\left( -\frac{i}{\hbar} \int_0^t v(\vec{x} - \vec{x}')d\tau \right) - 1 \right] + 1 \right\}^{N_2} \qquad (12)$$

และเมื่อเราใช้เอกลักษณ์

$$\lim_{\Omega \to \infty} \left( 1 + \frac{a}{\Omega} \right)^N = \exp\left( \frac{aN}{\Omega} \right) \qquad (13)$$

และการเปรียบเทียบสมการ (12) กับ (13) จะเห็นว่า

$$a = \int d\vec{x}' \left\{ \exp\left( -\frac{i}{\hbar} \int_0^t v(\vec{x} - \vec{x}')d\tau \right) - 1 \right\} \qquad (14)$$

ดังนั้น

$$Y = \exp\left[ n_2 \int d\vec{x}' \left\{ \exp\left( -\frac{i}{\hbar} \int_0^t v(\vec{x} - \vec{x}')d\tau \right) - 1 \right\} \right] \qquad (15)$$

โดย $n_2 \equiv N_2 / \Omega$ ตามที่ได้นิยามก่อนหน้านี้แล้ว จากนั้นเราใช้เอกลักษณ์

$$e^{-x} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^n}{n!} = 1 - x + \frac{x^2}{2!} - \cdots\cdots \qquad (16)$$

$$e^{-x} - 1 \cong -x + \frac{x^2}{2!} \qquad \text{โดย} \quad x \ll 1 \qquad (17)$$

พจน์ในวงเล็บปีกกาของสมการ (15) เมื่อถูกประมาณโดยใช้สมการ (17) จะเป็น

$$\exp\left( -\frac{i}{\hbar} \int_0^t v(\vec{x} - \vec{x}')d\tau \right) - 1 \simeq -\frac{i}{\hbar} \int_0^t v(\vec{x} - \vec{x}')d\tau$$

$$-\frac{i}{2\hbar^2} \int_0^t d\tau \int_0^t d\sigma \; v(\vec{x}(\tau) - \vec{x}') \; v(\vec{x}(\sigma) - \vec{x}') \qquad (18)$$

โดยอาศัยสมการ (15) และ (18) เราได้ propagator ตามสมการ (11) เป็น

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

$$K(\vec{x}_2,\vec{x}_1;t,0) \cong \int D(\vec{x}(\tau))\exp\left[\frac{i}{\hbar}\left\{\int_0^t \frac{1}{2}m\dot{\vec{x}}^2(\tau)d\tau\right.\right.$$

$$-n_2\int_0^t d\tau\int d\vec{x}'\, v(\vec{x}(\tau)-\vec{x}')$$

$$\left.\left.+\, i\frac{n_2}{2\hbar}\int d\vec{x}'\int_0^t d\tau\int_0^t d\sigma\, v(\vec{x}(\tau)-\vec{x}')\, v(\vec{x}(\sigma)-\vec{x}')\right\}\right] \qquad (19)$$

ข้อแม้ทางคณิตศาสตร์ที่ทำให้สมการ(17) เป็นจริง คือ v มีค่าน้อย หรือ เป็นตัวกระเจิงชนิดอ่อน (weak scatterers) ในสมการ (19) จำเป็นต้องให้ $n_2$ มีค่าโตพอที่จะทำให้ $n_2 v$ ยังคงหาค่าได้ (finite) เพื่อที่จะทำให้พจน์ที่สองและสามมีผลอันเกิดจากศักย์ ระบบนี้จึงเป็นระบบที่มีอิเล็กตรอนวิ่งอยู่ใน weak densed scatterers พลังงานศักย์อันเนื่องมาจากบ่อศักย์มีผลทำให้พลังงานเฉลี่ยของระบบเปลี่ยนแปลงไป เราจึงได้กำหนดให้พลังงานเฉลี่ยนี้เป็น

$$E_0(\vec{x}(\tau)) = n_2\int d\vec{x}'\, v(\vec{x}(\tau)-\vec{x}') \qquad (20)$$

และกำหนดให้ autocorreltion function W มีค่าเป็นไปตามสมการ

$$W(\vec{x}(\tau)-\vec{x}(\sigma)) = \int d\vec{x}'\, v(\vec{x}(\tau)-\vec{x}')\, v(\vec{x}(\sigma)-\vec{x}') \qquad (21)$$

W นี้เป็นฟังก์ชันสำคัญที่บอกผลของพลังงานศักย์ ณ จุดหนึ่ง ต่อพลังงานศักย์ ณ อีกจุดหนึ่ง หากพลังงานศักย์ทั้งสองจุดไม่มีความสัมพันธ์กันเลย หรือที่เรียกว่า uncorrelated จะเป็นกรณีที่เรียกว่า white noise potential และ W จะมีค่าก็ต่อเมื่อ $\vec{x}(\tau) = \vec{x}(\sigma)$ เท่านั้น กล่าวคือ

$$W(\vec{x}(\tau)-\vec{x}(\sigma)) = \text{ constant } \delta\left(\vec{x}(\tau)-\vec{x}(\sigma)\right) \qquad (22)$$

Propagator ในสมการ (19) ถูกเขียนเสียใหม่ตามสมการ (8) โดย action S มีค่าเป็น

$$S[\vec{x}(\tau)] = \int_0^t d\tau \left[ \frac{1}{2} m\dot{\vec{x}}^2(\tau) - E_0(\tau) + \frac{i}{2\hbar} n_2 \int d\vec{x}' \int_0^t d\sigma \; W\left(\vec{x}(\tau)-\vec{x}(\sigma)\right) \right] \qquad (23)$$

หลังจากแทนค่า $v(\vec{x}-\vec{x}')$ ลงในสมการ (21) จะได้

$$W(\vec{x}(\tau)-\vec{x}(\sigma)) = v_0^2 \left(\frac{\pi L^2}{4}\right)^{3/2} \exp\left\{ -\frac{\left|\vec{x}(\tau)-\vec{x}(\sigma)\right|^2}{L^2} \right\} \qquad (24)$$

หากคำนวณพลังงานศักย์รวมของตัวกระเจิงทั้งหลายที่มีความหนาแน่น $n_1$ ตามสมการ

$$E_0' = n_1 \int d\vec{x}' \; v_1(\vec{x}-\vec{x}') \qquad (25)$$

จะได้ค่าเป็นบวก เมื่อเทียบกับระดับพลังงานอ้างอิง ($E_c$ ในกรณีที่เป็นอิเล็กตรอนในแถบนำ) แต่ถ้าคำนวณพลังงานศักย์รวมของบ่อศักย์ทั้งหลายตามสมการ (20) จะได้ค่าลบเมื่อเทียบกับระดับพลังงานอ้างอิงที่ถูกเลื่อนไปเท่ากับอัมปลิจูดของพลังงานศักย์ที่ถูกสมมุติให้มีค่าคงที่ $v_0$ พลังงานอ้างอิงที่ถูกเลื่อนไป ($E_c + v_0$ ในกรณีที่เป็นแถบนำ) อย่างไรก็ตามระดับพลังงานศักย์เฉลี่ยถูกยกให้สูงขึ้นไปจากระดับพลังงานอ้างอิงเดิมเท่ากับ $v_0 - E_0$ หรือเท่ากับ $E_0'$

เราจะเห็นได้ชัดเจนว่า ระดับพลังงานที่สูงขึ้นจากเดิมนี้เกิดขึ้นมาจากตัวกระเจิงทั้งหลาย หรืออาจกล่าวอีกนัยหนึ่งว่า เกิดขึ้นมาจากโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบของซิลิกอนรูพรุน และ เราอาจมองได้ว่าระดับพลังงานที่สูงขึ้นนี้เป็นพลังงานกักเก็บ (confining energy) ตามที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้นในหัวข้อที่ 4 จากการศึกษาระบบที่ไร้

ระเบียบทำให้เราทราบว่า ความไร้ระเบียบทำให้เกิดการเลื่อนของแถบนำขึ้นไปจากเดิม และการเลื่อนของแถบวาเลนซ์ให้ต่ำลง เท่ากับ $E_0'$ ด้วย ดังนั้นเราจึงสามารถสรุปได้ว่า การกว้างขึ้นของแถบช่องว่างพลังงาน (bandgap widening) ตามแบบจำลองนี้เท่ากับ $\Delta E = 2\ E_0'$ ซึ่งแน่ชัดว่าเป็นสองเท่าของค่าพลังงานอันเนื่องมาจากตัวกระเจิงทั้งหลาย ผลลัพท์นี้เป็นสิ่งหนึ่งที่เป็นผลจากทฤษฎีตามแบบจำลองของเราที่สร้างขึ้น ( ดูหน้า 30)

**5.3 การหาความหนาแน่นของสภาวะอิเล็กตรอน**

โดยปกติแล้ว การหาจำนวนสภาวะที่เป็นไปได้ทางฟิสิกส์สถิติ หรือ กล ศาสตร์ควอนตัม ในช่วงพลังงานเล็กๆ dE มีค่า $\rho(E)\,dE$ โดยที่ $\rho(E)$ เป็นความหนาแน่นของสภาวะ ภายในปริมาตร $\Omega$ หากพบว่ามีสภาวะที่เป็นไปได้เป็น $E_i$ โดย i คือ จำนวนนับ เราจะนับระดับพลังงาน $E_i$ เป็น หนึ่งสภาวะ เมื่อเรานับจำนวนพลังงานทั้งหลายในช่วงพลังงานเล็กๆ dE ที่เป็นไปได้ในปริมาตรนี้ ก็จะได้ความหนาแน่นของสภาวะ ซึ่งเราสามารถเขียนเป็นสมการว่า

$$\rho(E) = \frac{1}{\Omega}\sum_{i=1}^{n}\delta(E - E_i) \qquad (26)$$

โดยที่ $\delta(E)$ เป็น Dirac delta function มีหน่วยเป็น พลังงาน$^{-1}$ ในที่นี้ ความหนาแน่นของสภาวะจะมีหน่วยเป็น จำนวนต่อพลังงานและต่อหน่วยปริมาตร

สิ่งที่เราได้จากการใช้การรวมตามทางของฟายน์แมนคือ propagator K ซึ่งสามารถกระจาย [23] ได้ในรูปของฟังก์ชันคลื่น $\phi_i(E)$ และพลังงาน $E_i$ ตามสมการ

$$K(\vec{x}_2,\vec{x}_1;t,0)=\sum_i \phi_i(\vec{x}_2)\,\phi_i^*(\vec{x}_1)\,\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_i t\right) \tag{27}$$

Trace ของ K ในสมการ (27) มีค่า

$$\text{Tr } K(\vec{x}_2,\vec{x}_1;t,0)=\sum_i \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_i t\right) \tag{28}$$

หลังจากนั้น ประยุกต์ Fourier transform ทั้งสองด้านของสมการ ได้ว่า

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt\ \text{Tr } K(\vec{x}_2,\vec{x}_1;t,0)\ \exp\left(\frac{i}{\hbar}Et\right)=2\pi\hbar\sum_i \delta(E-E_i) \tag{29}$$

โดยที่ เราได้ใช้คุณสมบัติของ Dirac delta function ที่ว่า

$$\delta(E-E_i)=\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} dt\ \exp\left\{\frac{i}{\hbar}(E-E_i)t\right\} \tag{30}$$

และ
$$\delta\left(\frac{a}{b}\right)=b\,\delta(a) \tag{31}$$

เพื่อให้ได้ผลลัพท์ทางด้านขวาของสมการ (29) โดยการเปรียบเทียบสมการ (29) กับ สมการ (26) เราได้ความหนาแน่นของสภาวะที่เขียนอยู่ในรูปของ propagator ดังนี้

$$\rho(E)=\frac{1}{2\pi\hbar\Omega}\int_{-\infty}^{\infty} dt\ \text{Tr } K(\vec{x}_2,\vec{x}_1;t,0)\ \exp\left(\frac{i}{\hbar}Et\right) \tag{32}$$

ต่อไปเราจะใช้คุณสมบัติที่ใช้กันเสมอ ที่คิดว่าสารตัวอย่างเป็นเนื้อเดียวกันตลอด จึงทำให้ propagator มีคุณสมบัติที่เรียกว่า translational invariant หรือเขียนได้ว่า

$$\text{Tr } K(\vec{x}_2,\vec{x}_1;t,0)=\Omega\,K(0,0;t,0) \tag{33}$$

สมการ (32) จึงเป็น

$$\rho(E) = \frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} dt\ K(0,0;t,0)\ \exp\left(\frac{i}{\hbar}Et\right) \qquad (34)$$

เราจะใช้สมการนี้หาความหนาแน่นของสภาวะต่อไป

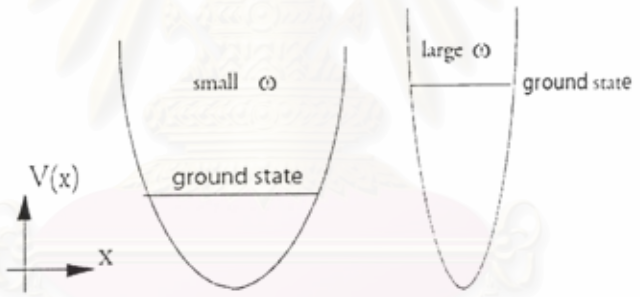
**5.4 การประมาณค่าที่ได้**

ในการใช้วิธีการของฟายน์แมนที่เกี่ยวข้องกับการอินทิเกรตจำนวนนับไม่ถ้วนครั้งตามจำนวนเส้นทางที่เป็นไปได้ทั้งหมด รูปแบบของพลังงานศักย์จึงต้องอยู่ในลักษณะที่ค่อนข้างเฉพาะ เป็นที่ทราบกันว่ารูปแบบของพลังงานศักย์ควรต้องอยู่ในลักษณะกำลังสอง ซึ่งจะทำให้การอินทิเกรตเป็นรูป Gaussian แล้วลดรูปของการอินทิเกรตจนได้ผลลัพท์ในที่สุด อย่างไรก็ตาม ยังต้องมีการประมาณเข้ามาเกี่ยวข้องด้วยเพื่อให้ได้ผลลัพท์ที่สามารถคำนวณออกมาเป็นตัวเลขได้ และเนื่องจากมีการสมมุติพารามิเตอร์ จึงต้องใช้วิธีการคำนวณ variational method เพื่อหาพารามิเตอร์ที่สมมุตินั้น

ในการจำลองของเรานั้น ได้สมมุติให้มีช่องว่างที่เป็นสุญญากาศจำนวนมากมายในสารตัวอย่าง ที่ว่างนี้ทำหน้าที่เป็นตัวกระเจิงที่มีพลังงานศักย์เป็นบวก หรือเป็นพลังงานศักย์ชนิดที่เป็นกำแพง (potential barriers) พลังงานศักย์เหล่านี้ได้ถูกมองเป็นหลุมบ่อศักย์ (potential energy wells) หากยกระดับพลังงานอ้างอิงขึ้นไป หลุมบ่อศักย์เหล่านี้มีความกว้างไม่เท่ากัน ขึ้นอยู่กับการที่มีตัวกระเจิงมาใกล้ชิดกันกี่ตัว และมีมากมีน้อยเพียงใด ความกว้างของบ่อเป็นตัวบ่งชี้ระดับพลังงานของอนุภาคในบ่อศักย์นี้ว่ามาก

หรือน้อย ตามหลักความไม่แน่นอนของไฮเซนเบอร์ก (Heisenberg's Uncertainty Principle) บ่อศักย์กว้างก็จะให้ระดับพลังงานต่ำ และ บ่อศักย์แคบก็จะให้ระดับพลังงานสูง เราได้อภิปรายสิ่งนี้ไว้แล้วส่วนหนึ่งก่อนหน้านี้ในเรื่องของ พลังงานกักเก็บ (confining energy)

พลังงานศักย์ในรูป harmonic oscillator ที่อยู่ในรูปของกำลังสอง หรือ $\frac{1}{2}m\omega^2x^2$ โดยที่ $\omega$ คือความถี่เชิงมุม ที่มีความหมายทางฟิสิกส์เป็นความกว้างแคบของบ่อศักย์ บ่อศักย์แบบ harmonic นี้ใช้กับหลุมบ่อที่เกิดขึ้นในแบบจำลองของเรา ดูรูปที่ 11 ประกอบ




รูปที่ 11 แสดงบ่อศักย์แบบ harmonic ที่มีค่า $\omega$ น้อย หลุมกว้าง จะมีระดับพลังงานต่ำสุดต่ำ เมื่อเทียบกับบ่อศักย์แบบ harmonic ที่มีค่า $\omega$ มาก หลุมแคบ จะมีระดับพลังงานต่ำสุดสูงกว่า

การคำนวณหาความหนาแน่นของสภาวะ จำเป็นต้องหา propagator Kก่อนจากสมการ (18) หากทราบค่า action S แต่การคำนวณ propagator K ก็ยังคงยุ่งยากมาก และจะต้องทำการประมาณต่อไปอีก ปริมาณ S เป็นปริมาณที่เปรียบเสมือนตัวแปรที่

เปลี่ยนแปลงไปตามเส้นทาง และทำการคำนวณได้ยากมาก ฟายน์แมน [24] และ สาย คณิต [25] ได้ใช้ trial action $S_0$ ที่เกิดจาก ศักย์ในรูปแบบที่จำลองเป็น harmonic oscillator ที่ปรับความกว้างได้ตามความคิดข้างต้นมาใช้ในลำดับแรก และบวกกับผลที่เพิ่มเข้ามาหากเป็น action S trial action $S_0$ ที่มีค่าตามสมการต่อไปนี้

$$S_0 = \int_0^t d\tau \left\{ \frac{1}{2} m\dot{\vec{x}}^2(\tau) - \frac{1}{4t} m\omega^2 \int_0^t d\sigma \ |\vec{x}(\tau) - \vec{x}(\sigma)|^2 \right\} \qquad (35)$$

Propagator ที่หาได้จาก trial action $S_0$ นี้

$$K_0(0,0;t) = \left( \frac{m}{2\pi i\hbar t} \right)^{3/2} \left( \frac{\omega t}{2\sin(\omega t/2)} \right)^3 \qquad (36)$$

เราจะแสดงการหาค่า K โดยอาศัย action $S_0$ ในหัวข้อถัดไป

**ก. การประมาณค่า propagator K**

เมื่อเราจะทำการหาค่าเฉลี่ยของปริมาณ O หนึ่งตามวิธีการของฟายน์แมนเมื่อเทียบกับ trial action $S_0$ เราต้องคำนวณตามสมการ

$$\left\langle \hat{O} \right\rangle_0 = \frac{\int D(\vec{x}(\tau)) \hat{O} \exp\{iS_0(\vec{x}(\tau))/\hbar\}}{\int D(\vec{x}(\tau)) \exp\{iS_0(\vec{x}(\tau))/\hbar\}} \qquad (37)$$

เราจะเขียน propagator K ในสมการ (8) เสียใหม่เป็น

$$K(\vec{x}_2, \vec{x}_1; t, 0) = \int D(\vec{x}(\tau)) \exp\left\{ \frac{i}{\hbar}(S - S_0) - \frac{i}{\hbar} S_0 \right\} \qquad (38)$$

ค่าเฉลี่ยของ K ( หรือ $\langle K \rangle_0$ ) จึงถูกแยกเป็นสองปริมาณ คือ ปริมาณหนึ่งเป็น $K_0$ และอีกปริมาณหนึ่งเป็น ค่าเฉลี่ยของ $\exp\{i(S - S_0)/\hbar\}$ กล่าวคือ

$$\langle K\rangle_0 = \int D(\vec{x}(\tau))\exp\left\{\frac{i}{\hbar}(S-S_0)+\frac{i}{\hbar}S_0\right\} \qquad (39)$$

ปัญหาที่เหลืออยู่ในขณะนี้ ก็คือ การหาค่าเฉลี่ยของปริมาณ exponential ในสมการ (39) ข้างบน ซึ่งยังเป็นผลลัพท์ที่ยังไม่ได้ทำการประมาณใดๆเลย เรายังคงหาค่าไม่ได้ และจะต้องทำการประมาณต่อไปโดยการกระจาย cumulant ตามวิธีการทางสถิติ คือ

$$\langle\exp(a)\rangle = \exp\left\{\langle a\rangle+\frac{1}{2!}\left(\langle a^2\rangle-\langle a\rangle^2\right)-\frac{1}{3!}\left(\langle a^3\rangle-3\langle a^2\rangle\langle a\rangle+2\langle a\rangle^3\right)+\cdots\cdots\right\} \qquad (40)$$

หากเราคิดแค่ลำดับแรกของการกระจาย จะได้

$$\langle K\rangle_0 \simeq K_1 = K_0(\vec{x}_2,\vec{x}_1;t,0)\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\langle S-S_0\rangle_0\right\} \qquad (41)$$

โดยที่ $K_0$ คือ ค่าประมาณที่คิดถึงเพียงพจน์ cumulant พจน์แรก เราจะอาศัยข้อเท็จจริงที่ว่า พลังงานจลน์ทางด้านซ้ายกับด้านขวาของสมการ (41) มีค่าเท่ากัน เราจะลืมพลังงานจลน์เสียชั่วขณะ โดยเขียนสมการข้างบนเสียใหม่โดยไม่รวมพลังงานจลน์ กล่าวคือ

$$\langle K\rangle_0 \simeq K_1 = K_0(\vec{x}_2,\vec{x}_1;t,0)\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\langle S'-S'_0\rangle_0\right\} \qquad (42)$$

โดยที่ $\langle S'\rangle_0$ คือปริมาณที่เป็นไปตามสมการต่อไปนี้

$$\langle S'\rangle_0 = -E_0 t+\frac{i}{2\hbar}n_2\int_0^t d\tau\int_0^t d\sigma\,\langle W(\vec{x}(\tau)-\vec{x}(\sigma))\rangle_0 \qquad (43)$$

ในการหาค่าเฉลี่ยของ autocorrelation function W เราจะเขียน W ในรูปของ Fourier transform $W(\vec{k})$ ดังนี้

$$W\left(\vec{x}(\tau)-\vec{x}(\sigma)\right)=\frac{1}{(2\pi)^3}\int\vec{k}\ W(\vec{k})\exp\left\{i\vec{k}\bullet(\vec{x}(\tau)-\vec{x}(\sigma))\right\} \tag{44}$$

โดย $$W(\vec{k})=v^2\left(\frac{\pi L^2}{2}\right)^3\exp\left(-\frac{1}{4}L^2k^2\right) \tag{45}$$

เมื่อแทนค่าลงในสมการ (43) จะได้ว่า

$$\langle S'\rangle_0=-E_0t+\frac{i}{2\hbar}n_2\int_0^t d\tau\int_0^t d\sigma\int\frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3}W(\vec{k})\exp(i\vec{k}\bullet\vec{A}-k^2B^2) \tag{46}$$

และ $$\vec{A}=\langle(\vec{x}(\tau)-\vec{x}(\sigma))\rangle_0 \tag{47}$$

$$B=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{3}\langle(\vec{x}(\tau)-\vec{x}(\sigma))^2\rangle_0-\langle(\vec{x}(\tau)-\vec{x}(\sigma))\rangle_0^2\right) \tag{48}$$

พจน์สุดท้ายในสมการ (46) เกิดจากการกระจาย cumulant ถึง order ที่สอง ซึ่ง อยู่ในรูป quadratic เมื่อทำการอินทิเกรตโดยใช้สูตรแบบ Gaussian คือ

$$\langle S'\rangle_0=-E_0t+\frac{i}{2\hbar}(4\pi)^{-3/2}n_2v^2\left(\frac{\pi L^2}{2}\right)^3\int_0^t d\tau\int_0^t d\sigma$$

$$\times\left(B+\frac{L^2}{4}\right)^{-3/2}\exp\left\{-\frac{A^2}{4(B+L^2/4)}\right\} \tag{49}$$

และ $$\langle S_0'\rangle_0=-\frac{\omega^2m}{4t}\int_0^t d\tau\int_0^t d\sigma\ \langle|\vec{x}(\tau)-\vec{x}(\sigma)|^2\rangle_0 \tag{50}$$

ขณะนี้เราสามารถคำนวณสมการ (41) ได้แล้ว เนื่องจากทราบปริมาณ $\vec{A}$ และ B ในสมการ (47) และ (48) ซึ่งเราทราบวิธีการคำนวณแล้ว ตามวิธีการของสายคณิต [25] ที่ได้สร้างไว้สำหรับ forced harmonic oscillator

**ข. การหาค่าของแอคชัน $S_0$**

ในการหาค่าแอคชัน $S_0$ ตามสมการ (35) นั้น จำเป็นต้องหาเส้นทางดั้งเดิม (classical path) จากการแปรของแอคชันชนิดที่มีแรงส่ง $S_0^f(\omega)$ ซึ่งรวมพิจารณาแรงส่ง $f(\tau)$ จากภายนอกเข้าไปด้วย คือ

$$S_0^f(\omega) = \int_0^t d\tau\ L\left(\dot{\vec{x}}(\tau), \vec{x}(\tau), \tau\right)$$

$$= \int_0^t d\tau \left\{\frac{m\dot{\vec{x}}^2}{2} - \frac{m}{2}\left(\frac{\omega^2}{2t}\right)\right\}\int_0^t d\sigma\left|\vec{x}(\tau)-\vec{x}(\sigma)\right|^2 + \vec{f}(\tau)\cdot\vec{x}(\tau) \qquad (52)$$

ณ จุด extremum การแปรของค่านี้จะเป็นไปตามสมการ

$$\delta S_0^f(\omega) = \int_0^t d\tau \left\{m\dot{\vec{x}}(\tau)\cdot\delta\dot{\vec{x}}(\tau) + \vec{f}(\tau)\cdot\delta\vec{x}(\tau)\right.$$

$$\left. -\frac{m\omega^2}{2t}\int_0^t d\sigma\left(\vec{x}(\tau)-\vec{x}(\sigma)\right)\cdot\delta\left(\vec{x}(\tau)-\vec{x}(\sigma)\right)\right\} \qquad (53)$$

โดยที่ $\dot{\vec{x}}(\tau) = \delta\left(\frac{d\vec{x}(\tau)}{d\tau}\right) = \frac{d\left(\delta\vec{x}(\tau)\right)}{d\tau}$ และ $\delta\vec{x}(t) = \delta\vec{x}(0) = 0$

ดังนั้น

$$\delta S_0^f(\omega) = -\int_0^t d\tau \left\{m\ddot{\vec{x}}(\tau) + \frac{m\omega^2}{t}\int_0^t d\sigma\left(\vec{x}(\tau)-\vec{x}(\sigma)\right) - f(\tau)\right\}\cdot\delta\vec{x}(\tau) = 0 \qquad (54)$$

เพราะฉะนั้น เราจะได้สมการการเคลื่อนที่แบบดั้งเดิม (classical motion) ว่า

$$\ddot{\vec{x}}_c(\tau) + \omega^2\vec{x}_c(\tau) = \frac{\omega^2}{t}\int_0^t d\sigma\ \vec{x}_c(\tau) + \frac{\vec{f}(\tau)}{m} \qquad (55)$$

ซึ่งสามารถแก้ได้โดยการหา Green function $g(\tau,\sigma)$ ก่อน โดยแก้สมการต่อไปนี้ก่อน

$$\left(\frac{d^2}{d\tau^2}+\omega^2\right)g(\tau,\sigma)=\delta(\tau-\sigma) \qquad (56)$$

ได้ว่า

$$g(\tau,\sigma)=-\frac{1}{\omega\sin\omega\tau}\left\{\sin\omega(\tau-\sigma)\sin\omega\sigma\ \Theta(\tau-\sigma)+\sin\omega(\tau-\sigma)\sin\omega\tau\ \Theta(\sigma-\tau)\right\} \qquad (57)$$

โดย $\Theta(\sigma-\tau)$ คือ heaviside step function มีค่าเป็น ศูนย์เมื่อ $\sigma-\tau<0$ และมีค่าเป็นหนึ่งเมื่อ $\sigma-\tau\geq 0$ และเราได้ใช้เงื่อนไขขอบเขตว่า $\vec{x}(0)=\vec{x}_1$ และ $\vec{x}(t)=\vec{x}_2$ จากสมการ (55) เราได้ว่า

$$\vec{x}_c(\tau)=\frac{1}{\sin\omega t}\left(\vec{x}_2\sin\omega t-\vec{x}_1\sin\omega(t-\tau)\right)$$
$$+\int_0^t\left\{\frac{\omega^2}{t}\int_0^t d\sigma'\ \vec{x}_c(\sigma')+\frac{\vec{f}(\sigma')}{m}\right\}g(\tau,\sigma)d\sigma \qquad (58)$$

และ

$$\vec{x}_c(\tau)=\frac{1}{\sin\omega t}\left(\vec{x}_2\sin\omega t+\vec{x}_1\sin\omega(t-\tau)\right)-\frac{2}{\sin\omega t}\left(\sin\frac{\omega t}{2}\sin\frac{\omega(t-\tau)}{2}\right)$$
$$\times\left\{(\vec{x}_2+\vec{x}_1)\sin\frac{\omega t}{2}-\frac{2}{m\omega}\int_0^t d\sigma\ \vec{f}(\sigma)\ \sin\frac{\omega\sigma}{2}\sin\frac{\omega(t-\tau)}{2}\right\}+\int_0^t\frac{\vec{f}(\sigma)}{m}g(\tau,\sigma)d\sigma \qquad (59)$$

จากนั้นแทนค่าลงในสมการ (52) ได้ว่า

$$S_0^f(\vec{x}_2,\vec{x}_1;t,\omega) = S_0(\vec{x}_2,\vec{x}_1;t,\omega) + \int_0^t d\tau\ \vec{f}(\tau)\bullet\vec{x}_c(\tau)$$

$$= \frac{m}{2}\left\{\int_0^t d\tau\ \dot{\vec{x}}_c^2(\tau) - \frac{\omega^2}{2t}\int_0^t d\tau\ \int_0^t d\sigma\left|\vec{x}(\tau)-\vec{x}(\sigma)\right|^2 + \int_0^t d\tau\ \vec{f}(\tau)\bullet\vec{x}_c(\tau)\right\}$$

(60)

หลังจากที่ทำการอินทิเกรตพจน์แรกแบบแยกส่วน (integrate by parts) แล้วจัดรูปให้ง่ายขึ้น จะได้

$$S_0^f(\vec{x}_2,\vec{x}_1;t,\omega) = \frac{m}{2}\left\{\dot{\vec{x}}_c(\tau)\bullet\vec{x}_c(\tau) - \dot{\vec{x}}_c(0)\bullet\vec{x}_c(0)\right\} + \frac{1}{2}\int_0^t d\tau\ \vec{f}(\tau)\bullet\vec{x}_c(\tau) \qquad (61)$$

และ

$$S_0^f(\vec{x}_2,\vec{x}_1;t,\omega) = \frac{m\omega}{4}\cot\frac{\omega t}{2}\left|\vec{x}_2-\vec{x}_1\right|^2$$

$$+\frac{m\omega}{2\sin\omega t}\left[\frac{2\vec{x}_2}{m\omega}\int_0^t d\tau\ \vec{f}(\tau)\left(\sin\omega\tau - 2\sin\frac{\omega t}{2}\sin\frac{\omega(t-\tau)}{2}\sin\frac{\omega\tau}{2}\right)\right.$$

$$+\frac{2\vec{x}_1}{m\omega}\int_0^t d\tau\ \vec{f}(\tau)\left(\sin\omega(t-\tau) - 2\sin\frac{\omega t}{2}\sin\frac{\omega(t-\tau)}{2}\sin\frac{\omega\tau}{2}\right)$$

$$-\frac{2}{m^2\omega^2}\int_0^t d\tau\ \int_0^t d\sigma\ \vec{f}(\tau)\bullet\vec{f}(\sigma)\left\{\sin\omega(t-\tau)\sin\omega\sigma\right.$$

$$\left.\left. -4\sin\frac{\omega(t-\tau)}{2}\sin\frac{\omega t}{2}\sin\frac{\omega(t-\sigma)}{2}\sin\frac{\omega\sigma}{2}\right\}\right] \qquad (62)$$

โดยอาศัยสมการ (60) เราจะสามารถหา $S_0$ ได้ โดยการ กำหนดให้ $\vec{f}(\tau)=0$ และจะได้ว่า

$$S_0(\vec{x}_2,\vec{x}_1;t,\omega) = \frac{1}{2}m\omega\cot\frac{\omega t}{2}\left|\vec{x}_2-\vec{x}_1\right|^2 \qquad (63)$$

**ค. การคำนวณ $\vec{A}, B$ และ $\left\langle \left(\vec{x}(\tau)-\vec{x}(\sigma)\right)^2 \right\rangle_0$**

โดยอาศัย $S_0^f(\vec{x}_2,\vec{x}_1;t,\omega)$ จากสมการ (62) เราจะสามารถหา functional derivative ของ $S_0^f(\vec{x}_2,\vec{x}_1;t,\omega)$ อันดับแรกและอันดับที่สองได้ ดังนี้

$$\left.\frac{\partial S_0^f}{\partial \vec{f}(\tau)}\right|_{\vec{f}(\tau)=0} = \frac{1}{\sin\frac{\omega t}{2}}\left(\vec{x}_2\cos\frac{1}{2}\omega(t-\tau)\sin\frac{1}{2}\omega\tau+\vec{x}_1\sin\frac{1}{2}\omega(t-\tau)\cos\frac{1}{2}\omega\tau\right) \tag{64}$$

และ

$$\left.\frac{\partial^2 S_0^f}{\partial \vec{f}(\tau)\partial \vec{f}(\sigma)}\right|_{\vec{f}(\tau)=0} = -\frac{6}{m\omega\sin\frac{\omega t}{2}}\left[\Theta(t-\tau)\sin\omega(t-\tau)\sin\frac{\omega\sigma}{2}\cos\frac{\omega}{2}(\tau-\sigma)\right.$$
$$\left.+\Theta(\sigma-\tau)\sin\omega(t-\sigma)\sin\frac{\omega\tau}{2}\cos\frac{\omega}{2}(\tau-\sigma)\right] \tag{65}$$

จากนั้นสามารถหาค่า $\langle\vec{x}(\tau)\rangle_0$ ได้ว่า [22]

$$\langle\vec{x}(\tau)\rangle_0 = \frac{1}{\sin\frac{\omega\tau}{2}}\left(\vec{x}_2\cos\frac{\omega}{2}(t-\tau)\sin\frac{1}{2}\omega\tau+\vec{x}_1\sin\frac{\omega}{2}(t-\tau)\cos\frac{1}{2}\omega\tau\right) \tag{66}$$

และสำหรับกรณีที่ $\tau>\sigma$ จะได้

$$\langle\vec{x}(\tau)\bullet\vec{x}(\sigma)\rangle_0 = \frac{6i\hbar}{m\omega\sin\frac{\omega\tau}{2}}\left(\sin\omega(t-\tau)\sin\frac{\omega\sigma}{2}\cos\frac{\omega}{2}(\tau-\sigma)+\langle\vec{x}(\tau)\rangle_0\bullet\langle\vec{x}(\sigma)\rangle_0\right)$$

(67)

สำหรับกรณีที่ $\tau<\sigma$ จะได้

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

$$\left\langle \vec{x}(\tau)\bullet\vec{x}(\sigma)\right\rangle_0 = \frac{6i\hbar}{m\omega\sin\frac{\omega\tau}{2}}\left(\sin\omega(t-\sigma)\sin\frac{\omega\tau}{2}\cos\frac{\omega}{2}(\tau-\sigma)+\left\langle \vec{x}(\tau)\right\rangle_0\bullet\left\langle \vec{x}(\sigma)\right\rangle_0\right)$$

(68)

เมื่อเราแทนสมการ (66) ลงในสมการ (47) ได้ว่า

$$\vec{A} = \left(\frac{\sin\frac{\omega(t-\sigma)}{2}\cos\frac{\omega}{2}(t-(\tau+\sigma))}{\sin\frac{\omega t}{2}}\right)\left(\vec{x}_2-\vec{x}_1\right) \qquad (69)$$

ในการหา B และ $\left\langle\left(\vec{x}(\tau)-\vec{x}(\sigma)\right)^2\right\rangle_0$ เราต้องแทนค่าสำหรับกรณี $\tau<\sigma$ และกรณี $\tau>\sigma$ แยกกัน จากสมการ (48) จะได้ว่า

$$B = \frac{1}{6}\left(\left\langle \vec{x}^2(\tau)\right\rangle_0 - 2\left\langle \vec{x}(\tau)\bullet\vec{x}(\sigma)\right\rangle_0 + \left\langle \vec{x}^2(\sigma)\right\rangle_0 - \left\langle \vec{x}(\tau)\right\rangle_0^2 + 2\left\langle \vec{x}(\tau)\bullet\vec{x}(\sigma)\right\rangle_0 - \left\langle \vec{x}(\sigma)\right\rangle_0^2\right)$$

(70)

และ

$$\left\langle\left(\vec{x}(\tau)-\vec{x}(\sigma)\right)^2\right\rangle_0 = \left\langle\left(\vec{x}(\tau)\right)^2\right\rangle_0 - 2\left\langle\left(\vec{x}(\tau)\bullet\vec{x}(\sigma)\right)\right\rangle_0 + \left\langle\left(\vec{x}(\sigma)\right)^2\right\rangle_0 \qquad (71)$$

โดยที่เราได้สมการ (70) โดยการกำหนดให้

$$\left\langle\left(\vec{x}(\tau)-\vec{x}(\sigma)\right)^2\right\rangle_0 = \frac{1}{3}\left\langle\left(\vec{x}(\tau)-\vec{x}(\sigma)\right)^2\right\rangle_0 \qquad (72)$$

เนื่องจากระบบของเรามีสมมาตรและไม่ขึ้นกับทิศทาง เราจึงสามารถเขียนสมการ (70) และ (71) เสียใหม่เป็น

$$B = i\hbar\left(\frac{\sin\frac{1}{2}\omega|\tau-\sigma|\sin\frac{1}{2}\omega\left(t-|\tau-\sigma|\right)}{m\omega\sin\frac{1}{2}\omega t}\right) \tag{73}$$

และ

$$\left\langle\left(\vec{x}(\tau)-\vec{x}(\sigma)\right)^2\right\rangle_0 = 6i\hbar\left(\frac{\sin\frac{1}{2}\omega|\tau-\sigma|\sin\frac{1}{2}\omega\left(t-|\tau-\sigma|\right)}{m\omega\sin\frac{1}{2}\omega t}\right)$$

$$+\left(\frac{\sin\frac{1}{2}\omega(\tau-\sigma)\cos\frac{1}{2}\omega\left(t-(\tau+\sigma)\right)}{\sin\frac{1}{2}\omega t}\right)^2\left(\vec{x}_2-\vec{x}_1\right)^2 \tag{74}$$

และ B มีคุณสมบัติว่า

$$B\left(|\tau-\sigma|\right) = B\left(t-|\tau-\sigma|\right) \tag{75}$$

**5.5 ความหนาแน่นของสภาวะอิเล็กตรอนของซิลิกอนรูพรุน**

จากหัวข้อที่ผ่านมา จะเห็นได้ว่า เราคำนวณหาความหนาแน่นของสภาวะจากสมการ (34) เราอาศัยคุณสมบัติของการมี Translational symmetry หาแต่เพียงพจน์ที่เป็น diagonal element ของ propagator เท่านั้น กล่าวคือ กำหนดให้ $\vec{x}_2 = \vec{x}_1$ จะได้ว่า

$$A\big|_{\vec{x}_2=\vec{x}_1} = 0 \tag{76}$$

และ

$$\left\langle\left(\vec{x}(\tau)-\vec{x}(\sigma)\right)^2\right\rangle_0\Big|_{\vec{x}_2=\vec{x}_1} = 6i\hbar\left(\frac{\sin\frac{\omega}{2}|\tau-\sigma|\sin\frac{\omega}{2}\left(t-|\tau-\sigma|\right)}{m\omega\sin\frac{1}{2}\omega t}\right) \tag{77}$$

เราได้ใช้ข้อแม้ในสมการ (76) กับ สมการ (49) จะได้

$$\langle S'\rangle_0\Big|_{x_2=x_1} = -E_0 t + \frac{i}{2\hbar}(4\pi)^{-3/2} n_2 v_0^2 \left(\frac{\pi L^2}{2}\right)^3 \int_0^t d\tau \int_0^t d\sigma \left(B + \frac{L^2}{4}\right)^{-3/2} \qquad (78)$$

จากการใช้คุณสมบัติของ B ในสมการ (75) การอินทิเกรตทั้งคู่สามารถลดรูปให้เหลือเพียงอินทิเกรตเดียว ดังนี้

$$\int_0^t d\tau \int_0^t d\sigma \left(B(|\tau-\sigma|) + \frac{L^2}{4}\right)^{-3/2} = t \int_0^t dy \left(B(y) + \frac{L^2}{4}\right)^{-3/2} \qquad (79)$$

และ

$$\langle S'\rangle_0\Big|_{x_2=x_1} = -E_0 t + \frac{i}{2\hbar}\xi_L \left(\frac{L^2}{4}\right)^{3/2} t \int_0^t dy \left(B(y) + \frac{L^2}{4}\right)^{-3/2} \qquad (80)$$

โดยที่ $\xi_L = n_2 v_0^2 \left(\frac{\pi L^2}{4}\right)^{3/2}$ และ $y = |\tau - \sigma|$

$\xi_L^{1/2}$ ถูกตีความหมายว่าเป็นการกระเพื่อมของพลังงานรอบๆค่าเฉลี่ยค่าหนึ่ง สำหรับค่าของ $\langle S'\rangle_0\Big|_{x_2=x_1}$ หาได้จากการแทนค่าของสมการ (77) ลงในสมการ (51) ทำให้ได้ว่า

$$\langle S'\rangle_0\Big|_{x_2=x_1} = -\frac{\omega^2 m}{4t} \int_0^t d\tau \int_0^t d\sigma \; 6i\hbar \left( \frac{\sin\frac{1}{2}\omega|\tau-\sigma| \sin\frac{1}{2}\omega\left(t-|\tau-\sigma|\right)}{m\omega \sin\frac{\omega t}{2}} \right) \qquad (81)$$

$$\langle S'\rangle_0\Big|_{x_2=x_1} = -\frac{3}{2}\frac{i\omega\hbar}{\sin\frac{\omega t}{2}} \int_0^t d\sigma \; \sin\frac{1}{2}\omega\sigma \sin\frac{1}{2}\omega(t-\sigma)$$

$$= \frac{3}{2} i\hbar \left( \frac{\omega t}{2} \cot\frac{\omega t}{2} - 1 \right) \qquad (82)$$

โดยการใช้สมการ (82), (80), (73), (42), (36) และ (32) เราได้ความหนาแน่นของสภาวะดังนี้

$$\rho(E) = \frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} dt\left(\frac{m}{2\pi i\hbar t}\right)^{3/2}\left(\frac{\omega t}{\sin(\omega t/2)}\right)^{3}$$

$$\times\exp\left[\frac{i}{\hbar}(E-E_0)t+\frac{3}{2}\left(\frac{\omega t}{2}\cot\frac{\omega t}{2}-1\right)-\frac{\xi_L}{2\hbar^2}\left(\frac{L^2}{4}\right)^{3/2} t\int_0^t dy\left(B(y)+\frac{L^2}{4}\right)^{-3/2}\right] \quad (83)$$

สมการที่ได้ข้างบนนี้ยังคงยุ่งยากมากในการคำนวณออกมาเป็นตัวเลข เราจึงต้องทำการสำรวจค่าความหนาแน่นของสภาวะทั้งทางด้านพลังงานสูงและพลังงานต่ำเพื่อประโยชน์ในการคำนวณเชิงตัวเลขต่อไป

## 6. บทสรุปและวิจารณ์ผล

สมการความหนาแน่นของสภาวะของอิเล็กตรอนในซิลิกอนรูพรุนที่ได้ในสมการ (83) นั้นเป็นสมการที่มีความซับซ้อน คือ อยู่ในรูปของการอินทิเกรตที่ปรากฏจำนวนจินตภาพอยู่ด้วย และยังมีปริมาณที่ยังต้องหาออกมาก่อน คือ variational parameter $\omega$ หลังจากนั้นจึงจะสามารถคำนวณในเชิงตัวเลขต่อไป

สมการดังกล่าวนั้นเป็นสมการที่บอกว่าอิเล็กตรอนในแถบนำมีจำนวนสภาวะต่อปริมาตรที่ระดับพลังงานหนึ่งมีค่ามากหรือน้อยอย่างไร สภาวะของอิเล็กตรอนมาจากสองส่วนคือ ระดับพลังงานเดิมของโครงผลึกซิลิกอนที่สมบูรณ์ กับ อีกส่วนหนึ่งมาจาก

ความไร้ระเบียบที่เกิดขึ้นมาอันเนื่องมาจากรูพรุนจำนวนมหาศาล ความไร้ระเบียบนี้ก่อให้เกิดสภาวะเฉพาะถิ่น หรือ localized states ในขณะที่ระดับพลังงานเดิมไม่เป็นเช่นนั้น คือ เป็น delocalized states สภาวะเฉพาะถิ่นนี้ทำให้เกิดหางของความหนาแน่นของสภาวะขึ้นมาในช่องว่างพลังงาน (bandgap) ที่เรามีกจะเรียกกันสั้นๆว่า หางแถบพลังงาน หรือ energy band tail หรือ band tail ความหนาแน่นของสภาวะเดิมทางทฤษฎีสามารถเขียนได้เป็นสมการกำลังสองของพลังงาน จึงมักถูกเรียกว่าเป็น parabolic band ดังนั้นความหนาแน่นของสภาวะในซิลิกอนรูพรุนจึงถูกคาดว่าเป็น parabolic band ที่ต่อหาง จากประสบการณ์ในการหาความหนาแน่นของสภาวะในระบบอื่น เช่น สารกึ่งตัวนำที่ถูกโดปอย่างหนัก [26] ทำให้เราทราบว่าเราสามารถคำนวณสมการดังกล่าวในเชิงตัวเลขได้ในกรณีที่พลังงานต่ำมากและพลังงานสูงมากเท่านั้น ส่วนในบริเวณพลังงานกึ่งกลางตรงกลางยังไม่สามารถคำนวณได้ ทั้งนี้เนื่องจากไม่สามารถถอดหรือเลื่อน singularity ที่เกิดขึ้นได้ การคำนวณในเชิงตัวเลขเพื่อที่จะนำสมการดังกล่าวไปใช้ประโยชน์ในการคำนวณปริมาณทางฟิสิกส์อื่นจึงยังต้องทำการวิเคราะห์ในอีกขั้นตอนหนึ่ง

โดยสรุป ทฤษฎีที่เราได้สร้างขึ้นนี้ ได้ให้ผลลัพธ์ในขณะนี้สองส่วน คือความหนาแน่นของสภาวะที่จะไปใช้กับอิเล็กตรอนและของโฮล ซึ่งในขณะนี้ยังไม่สมบูรณ์เนื่องจากจะต้องคำนวณหา variational parameter เสียก่อน เราจะทำส่วนนี้ให้สมบูรณ์ในปีที่สองของโครงการ อีกส่วนหนึ่งที่จะดำเนินการคือการคะเนขนาดการเลื่อนของ

แถบพลังงานทั้งสองจากค่าพลังงานเฉลี่ยอันเนื่องมาจากตัวกระเจิง เราจะได้เสนอแนวทางการหาการดูดกลืนแสงของซิลิกอนรูพรุนในการวิจัยในปีที่สอง และจะเสนอผลที่ได้ทั้งหมดในรายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์เมื่อสิ้นสุดโครงการ



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## 7. บรรณานุกรม


[1] S. Pentelides, Physics Today 45, 67 (September 1992).

[2] A. Uhlir, Bell Syst. Tech. J. 35, 333 (1956).

[3] D. R. Turner, J. Electrochem. Soc. 105, 402 (1958).

[4] L.T. Canham, Appl. Phys. Lett. 57, 1046 (1990).

[5] ค้นจาก ISI web of science เมื่อ เดือนมกราคม 2548

[6] R.L. Smith and S. D. Collins, J. Appl. Phys. 71, R1 (1992).

[7] M. I. J. Beale et al, J. Cryst. Growth 73, 622 (1985).

[8] F. Bassani and G. P. Paravissini, *Electronic States and Optical Transitions in Solids* (Pergamon Press, Oxford, 1975)

[9] G.C. John and V. J. Singh, Physics Reports 263, 93 (1995) (คำวิจารณ์ที่หน้า 112)

[10] A. J. Read *et al*, Phys Rev. Lett. 69, 1232 (1992).

[11] J. -B. Xia and Y. -C. Chang, Phys. Rev, B48, 5179 (1993).

[12] M. L. Cohen and T.K. Bergstresser, Phys. Rev. 141, 70 (1996).

[13] J. -B. Xia, Phys. Rev, B38, 8356 (1988).

[14] P. D. J. Calcott et al, J. Phys.: Condensed Matter 5, L91 (1993).

[15] M. Voos *et al*, Appl. Phys. Lett. 61, 1231 (1992).


สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

[16] C. Delerue, G. Allen, and M. Lanno, Phys. Rev. B48, 11024 (1993).

[17] R. Laiho, A. Pavlov, Y. Pavlova, Thin Solid Films 297, 138 (1997).

[18] D. Bellet, G. Dolino, Thin Solid Films 276, 1(1996).

[19] A. Halimaoui, in: L.T. Canham (Ed.), *Properties of Porous Silicon*, IEE INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1997, p. 12.

[20] J. von Behren, T. van Buuren, M. Zacharias, E.H. Chimowitz, P.M. Fauchet, Solid State Commun. 105, 317(1998).

[21] J. Sukpitak, V. Sa-yakanit, and W. Sritrakool, Int. J. Mod. Phys.B17, 1109 (2003).

[22] V. Samathiyakanit, J. Phys.C7 2849, (1974).

[23] R. P. Feynman and A. R. Hibbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals*, McGraw-Hills, New York (1965).

[24] R. P. Feynman Phys. Rev. 97, 660 (1965).

[23] V. Sa-yakanit, Phys. Rev. B19, 2266 (1979).

[24] R. P. Feynman Phys. Rev. 97, 660 (1965).

[25] V. Sa-yakanit, Phys. Rev. B19, 2266 (1979).

[26] V. Sa-yakanit, W. Srtrakool, H.R. Glyde, Phys. Rev. B25, 2776 (1982).

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# ภาคผนวก ก

# พลังงานศักย์ของตัวกระเจิง

ตัวกระเจิง (scatterer) ตัวหนึ่งอาจให้พลังงานศักย์แก่อิเล็กตรอนในรูปแบบใดก็ได้ อาจมีลักษณะศักย์แบบคูลอมบ์ (Coulomb) หรือแบบสกรีนด์คูลอมบ์ (screened Coulomb) หรือแบบอื่น อะตอมโดยทั่วไปจะมีศักย์แบบที่ไม่เป็นคูลอมบ์ เนื่องจากมีอิเล็กตรอนโคจรรอบนิวเคลียสจำนวนหนึ่งมากำบังศักย์แบบคูลอมบ์ อันเกิดจากนิวเคลียสที่ใจกลางอะตอม หากระยะทางระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียสมีค่ามากขึ้นศักย์จะมีค่าน้อยลงศักย์จะสลายตามระยะทาง ซึ่งจะเร็วหรือช้าขึ้นอยู่กับกลุ่มอิเล็กตรอนที่อยู่รอบๆนิวเคลียส ในงานวิจัยนี้เราสมมุติว่าศักย์ของตัวกระเจิง ณ ตำแหน่ง $\vec{x}_i$ มีการสลายตัวแบบเกาส์เซียน ซึ่งมีลักษณะที่เป็นสกรีนด์คูลอมบ์แบบหนึ่ง กล่าวคือ มีลักษณะของสมการเป็นไปตามสมการต่อไปนี้

$$v_i(\vec{x}-\vec{x}_i) = v_0 \exp\left(-\frac{|\vec{x}-\vec{x}_i|^2}{\ell^2}\right)$$

โดยที่ $\ell$ คือ ความยาวที่เป็นลักษณะเฉพาะของระบบ ปริมาณนี้จะเป็นตัวบ่งบอกถึงการสลายตัวของพลังงานศักย์ว่าเร็วหรือช้า ถ้า $\ell$ มีค่ามาก ก็จะมีการสลายตัวช้า และ $v_0$ เป็นขนาดความรุนแรงของตัวกระเจิง ในงานวิจัยนี้เราสมมุติอีกประการหนึ่งว่าศักย์จากตัวกระเจิงสองตัวที่มาอยู่ใกล้กัน ยังคงมีความรุนแรง ณ จุดกึ่งกลางเท่าเดิม เมื่อตัวกระเจิงอยู่ห่างกันเป็นระยะทาง a ดังนั้นที่ระยะห่างจากตัวกระเจิงทั้งสองเป็นระยะทาง $a/2$ จึงเป็นผลมาจากตัวกระเจิงทั้งสอง ฝ่ายละครึ่งหนึ่ง ดังนั้นเมื่อคำนวณทางคณิตศาสตร์แล้ว ค่า $\ell$ จะเป็นไปตามสมการ $\ell = \frac{a}{2\sqrt{\ln 2}}$ ในกรณีของซิลิกอนรูพรุน ซึ่งเกิดจากผลึกที่สมบูรณ์ของซิลิกอน จะเป็นระยะทางจริงที่ใกล้ที่สุดระหว่างอะตอมซิลิกอนสองตัว หรือ nearest neighbor ของผลึกซิลิกอน ค่าพลังงานศักย์รวมอันเกิดจากตัวกระเจิงต่างๆ ที่มีความหนาแน่น $n_i$ ตัวต่อหน่วยปริมาตร จึงมีค่าตามสมการ

$$\varepsilon_0 = n_i \int d\vec{x}_i v_i(\vec{x}-\vec{x}_i) = n_i v_0 \left(\frac{\pi a^2}{4\ln 2}\right)^{3/2}$$