บทที่ 3

การศึกษาค่าคงที่ของโครงผลึกโดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

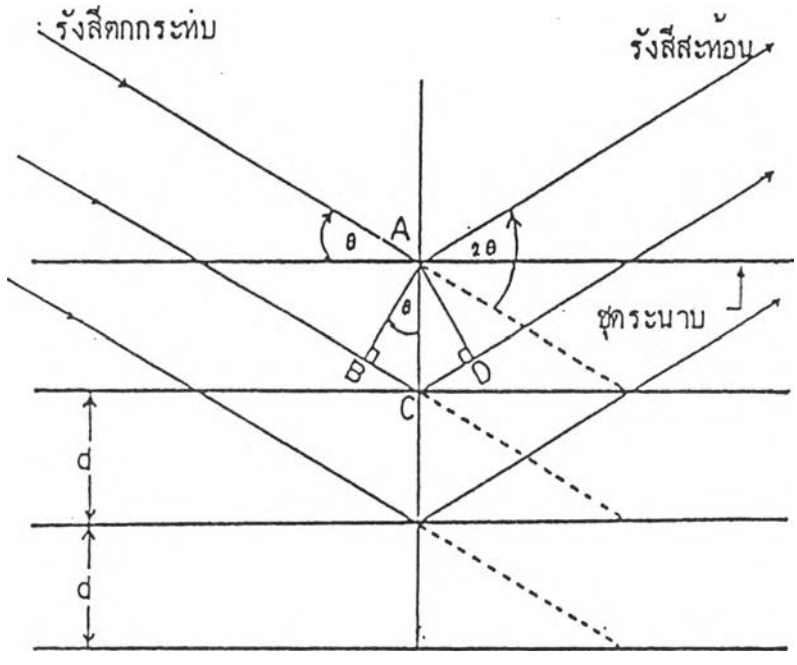
การศึกษาสมบัติของสารกึ่งตัวนำที่ได้จากการเตรียมในกระบวนการต่างๆ ล้วนแล้วแต่ต้องมีการศึกษาหรือตรวจสอบโครงสร้างของสารที่เตรียมได้โดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction) เพื่อเป็นการยืนยันว่าสารตัวอย่างที่เตรียมได้นั้นมีโครงสร้างและความสมบูรณ์ทางผลึกถูกต้องครบถ้วนเพียงใด

โดยในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีเบื้องต้นที่เกี่ยวข้องกับการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เนื่องจากระนาบของผลึก ซึ่งจะนำไปประยุกต์ใช้ในการศึกษาค่าคงที่ของโครงผลึกของฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมไดซีลีไนด์ที่เตรียมได้ และยังสามารถใช้เป็นแนวทางในการหาค่าคงที่ของโครงผลึกของสารที่มีโครงสร้างแบบอื่นๆ ต่อไป

การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เนื่องจากผลึก [12,21]

รังสีเอ็กซ์จัดเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่สามารถทะลุผ่านตัวกลางต่างๆ ได้ดี โดยช่วงความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่เหมาะสมสำหรับหาค่าคงที่โครงผลึกควรมีค่าอยู่ระหว่าง 0.5 ถึง 3 อังสตรอม เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบผลึกจะเกิดการเลี้ยวเบนเพราะอิเล็กตรอนของอะตอมในผลึกสั่นเนื่องจากสนามแม่เหล็กไฟฟ้า แล้วให้พลังงานออกมาในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความถี่เดียวกันกับรังสีเอ็กซ์ที่มาตกกระทบ โดยเปรียบเสมือนอิเล็กตรอนในอะตอมจะทำหน้าที่เป็นต้นกำเนิดรังสีเอ็กซ์ความถี่เดียวกับรังสีเอ็กซ์ที่ผ่านเข้ามาในอะตอม ขบวนการแบบนี้จึงจัดเป็นการกระเจิงแบบหนึ่ง

เมื่อรังสีเอ็กซ์มาตกกระทบอะตอมซึ่งจัดเรียงตัวอยู่บนระนาบของโครงสร้างผลึก อะตอมเหล่านี้จะทำหน้าที่กระเจิงรังสีเอ็กซ์และมีสภาพเหมือนกับว่ารังสีเอ็กซ์ที่มาตกกระทบลงบนระนาบแล้วเกิดการสะท้อน โดยที่ระยะห่างระหว่างระนาบเป็น d ดังในรูปที่ 3.1 ให้รังสีเอ็กซ์ตกกระทบลงบนระนาบที่จุด A และ C ทำมุม θ แล้วสะท้อนออกมาจากระนาบเป็นมุม θ เท่าเดิม เรียกมุม θ ว่า มุมของแบรกก์ (Bragg angle)



รูปที่ 3.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากระนาบในผลึกตามเงื่อนไขของแบรกก์

หน้าคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่สะท้อนจากระนาบต่างกัน จะทำให้เกิดความแตกต่างของระยะทางเดินของคลื่นเท่ากับ BC + CD หรือเท่ากับ $2d\sin\theta$ และในกรณีที่เกิดการเสริมกันของคลื่นแล้ว $2d\sin\theta$ จะมีค่าเป็น n เท่าของความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ มีสมการดังนี้

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \qquad (3.1)$$

เมื่อ n = 0 , 1 , 2 , 3 , ... ตามลำดับ

เงื่อนไขดังกล่าวนี้เรียกว่า กฎของแบรกก์ (The Bragg law)

ความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างของระนาบกับค่าคงที่ของโครงผลึก

ในทางผลึกวิทยา (Crystallography) สามารถพิจารณาได้ว่า ผลึกประกอบด้วยระนาบชุดต่างๆ (The various sets of planes) โดยเขียนสัญลักษณ์แทนระนาบแต่ละชุดได้ดังนี้ คือ (h k l)

ซึ่ง h k และ l เป็นเลขจำนวนเต็มมีค่าตั้งแต่ 0 , 1 , 2 , ... เรียกว่า ดัชนีมิลเลอร์ (miller indicies) ระยะห่างระหว่างระนาบในชุดเดียวกันขึ้นอยู่กับดัชนีมิลเลอร์ (h, k ,l) และค่าคงที่ของโครงผลึก (a , b , c , α , β , γ) ความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างของระนาบกับค่าคงที่ของโครงผลึกของระบบผลึกแบบต่างๆ ปรากฏอยู่ในหนังสือการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction) ทั่วไป

ในกรณีของผลึกที่มีโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ ซึ่งจัดอยู่ในระบบคิวบิค (cubic system, $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$) มีความสัมพันธ์ดังนี้คือ [12]

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \qquad (3.2)$$

จากสมการที่ (3.1) เมื่อ n = 1 แทนใส่ในสมการที่ (3.2) จะได้ความสัมพันธ์ที่ใช้หาค่าคงที่ของโครงผลึก (a) เมื่อทราบมุมแบรกก์ (θ) ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (λ) และดัชนีมิลเลอร์ (h, k ,l) ดังสมการ

$$\frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \qquad (3.3)$$

ส่วนผลึกคอปเปอร์อินเดียมไดซีลีไนด์ มีโครงสร้างแบบชาลโคไพไรท์ จัดอยู่ในระบบเททระโกนอล (tetragonal system, $a = b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma= 90^0$) มีความสัมพันธ์ดังนี้คือ

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \qquad (3.4)$$

ในทำนองเดียวกันจากสมการที่ (3.1) เมื่อ n = 1 แล้วแทนใส่ในสมการที่ (3.4) จะได้ความสัมพันธ์ที่ใช้หาค่าคงที่ของโครงผลึก (a, c) เมื่อทราบมุมแบรกก์ (θ) ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (λ) และดัชนีมิลเลอร์ (h, k ,l) ดังสมการ

$$\frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \qquad (3.5)$$

N	hkl	
	zinc blende	chalcopyrite
3	111	112
4	200	200
		004
8	220	220
		204
11	311	312
		116
12	222	224
16	400	400
		008
19	331	332
		316
20	420	420
		404
		208
24	422	424
		228
27	511	512
	333	336
		1110
32	440	440
		408
35	531	532
		516
		3110
36	600	600
		0012
40	620	620
		604
		2012
43	533	536
		3310
		101
		103
		105
		130
		202
		211
		213
		301
		323
		325
		402
		413

ตารางที่ 3.1 แสดงความสัมพันธ์ของระนาบในโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์กับโครงสร้างแบบชาลโคไพไรท์

ความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นการเลี้ยวเบนของระนาบต่างๆ ในผลึก [12,21]

การศึกษาความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นการเลี้ยวเบน (the relative intensity of the diffraction lines, I) เนื่องจากระนาบต่างๆ ในผลึกจะเป็นข้อมูลที่แสดงถึงชนิดของโครงสร้างผลึกและรายละเอียดในหน่วยเซลล์ (Unit cell) ตำแหน่งและชนิดของอะตอมต่างๆ ที่อยู่ในหน่วยเซลล์มีอิทธิพลต่อความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นการเลี้ยวเบน และทิศทางการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ดังนั้นจำเป็นต้องหาความสัมพันธ์ดังกล่าว โดยเริ่มพิจารณาความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่ถูกกระเจิงด้วยอิเล็กตรอนหนึ่งตัวจนถึงอะตอมหนึ่งตัวและไปยังอะตอมตัวต่างๆ ภายในเซลล์ ตามลำดับ พบว่าความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นการเลี้ยวเบนเป็นไปตามความสัมพันธ์นี้

$$I \alpha |F|^2 pL \tag{3.6}$$

โดย แฟคเตอร์พหุคูณ (multiplicity factor, p) คือจำนวนของระนาบที่ต่างกันแต่เกิดการเลี้ยวเบนที่มุมแบรกก์ (θ) ค่าเดียวกัน ค่าแฟคเตอร์พหุคูณนี้ขึ้นอยู่กับสมมาตรของผลึก (crystal symmetry) และดัชนีมิลเลอร์ของระนาบสะท้อน (Miller indicies of reflecting plane)

ส่วนแฟคเตอร์ลอเรนต์ - โพลาไรเซชัน (L) มีค่าขึ้นอยู่กับมุมของแบรกก์ (θ) ดังสมการ

$$L = \frac{1 + \cos^2\theta\, 2\theta}{\sin^2\theta \cos\theta} \tag{3.7}$$

แฟคเตอร์โครงสร้าง (F) คือ คลื่นลัพธ์ของรังสีเอ็กซ์ที่ถูกกระเจิงออกมาจากอะตอมทั้งหมดของหน่วยเซลล์ทั้งหมดของผลึก ดังนั้นแฟคเตอร์โครงสร้างจึงขึ้นอยู่กับชนิดของผลึกตลอดจนตำแหน่งของอะตอมต่างๆ ภายในหน่วยเซลล์ด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าแฟคเตอร์โครงสร้างยังขึ้นอยู่กับสมบัติการกระเจิงของอะตอมที่เรียกว่า แฟคเตอร์การกระเจิงของอะตอม (atomic scattering factor , f) อีกด้วย ดังนั้นความสัมพันธ์ของแฟคเตอร์โครงสร้างกับค่าต่างๆ สามารถเขียนได้ดังนี้

$$F = \sum_{n}^{N} f_n \, e^{2\pi i\left(hx_n + ky_n + hz_n\right)} \tag{3.8}$$

โดย f_n คือ แฟคเตอร์การกระเจิงของอะตอมตัวที่ n

(x_n, y_n และ z_n) คือ ตำแหน่งของอะตอมตัวที่ n

N คือ จำนวนอะตอมทั้งหมดในหน่วยเซลล์