บทที่ 3

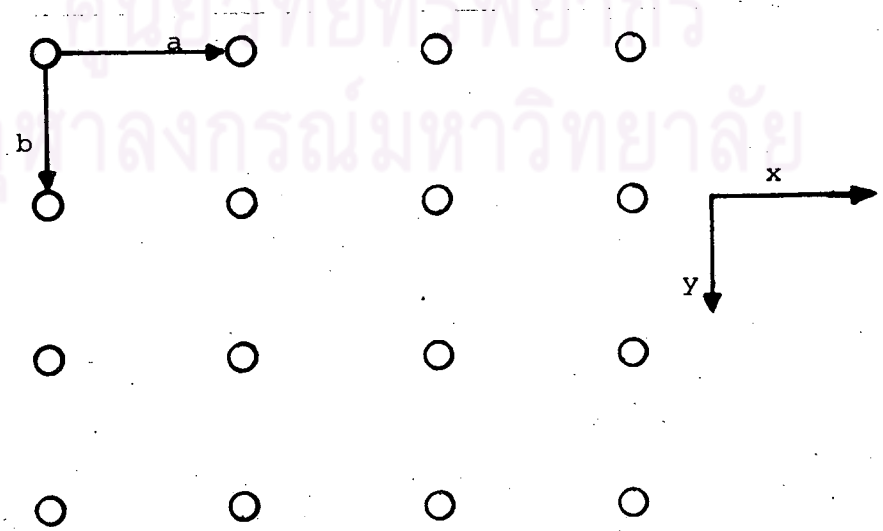
ทฤษฎีเบื้องต้นในการหาค่าคงที่ของโครงผลึก

เราได้กล่าวถึงโครงสร้างแบบต่างๆ ของสารกึ่งตัวนำมาแล้ว ต่อไปเราจะกล่าวถึงทฤษฎีเกี่ยวกับการเลี้ยวเบนของรังสีเอ๊กซ์จากระนาบของผลึก ซึ่งจะนำไปประยุกต์ใช้ในการศึกษาค่าคงที่ของโครงผลึก ในบทนี้จะได้กล่าวถึงกฎการเลี้ยวเบนของแบรกก์ ระยะระหว่างระนาบในผลึก และความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นการเลี้ยวเบนของระนาบต่างๆ ในผลึก

3.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ๊กซ์เนื่องจากผลึก

รังสีเอ๊กซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่อยู่ในช่วงรังสีเหนือม่วง และรังสีแกมมา มีความยาวคลื่น (λ) ตั้งแต่ 0.1 Å ถึง 100 Å เมื่อให้รังสีเอ๊กซ์ตกกระทบผลึก จะเกิดการเลี้ยวเบนขึ้น เนื่องจากอิเลกตรอนที่อยู่ในอะตอม อะตอมที่อยู่ในผลึกมีการเรียงตัวซ้ำๆ กันเป็นช่วงๆ ใน 3 มิติ โดยในทางผลึกวิทยาจะเขียนจุดแทนกลุ่มของอะตอมเหล่านี้ เรียกว่า เป็นจุดแลททิส (lattice - point)

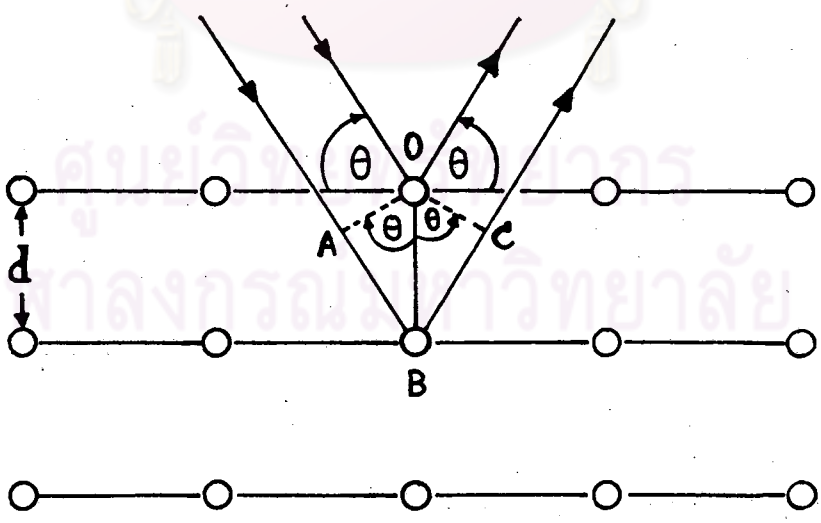
จุดแลททิส หมายถึงจุดที่ใช้แทนอะตอม หรือกลุ่มของอะตอมที่เรียงตัวซ้ำๆ กันอย่างเป็นระเบียบใน 3 มิติ และจุดแลททิสจะเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ โดยที่ระยะห่างระหว่างจุดแลททิสในแกน X, Y และ Z คือ ค่าคงที่ของหน่วยเซลล์ของผลึก ซึ่งเขียนแทนด้วย a, b และ c ตามลำดับ



รูปที่ 3.1 แสดงการเรียงตัวของจุดแลททิสใน 2 มิติ โดยระยะระหว่างจุดมีค่าเป็น a และ b ในแกน X และ Y ตามลำดับ

เมื่อให้รังสีเอ็กซ์ผ่านเข้าไปในผลึก อิเลกตรอนที่อยู่ในอะตอมของผลึกจะทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ดังกล่าวนี้ เราสามารถที่จะตรวจสอบได้และก็เป็นวิธีการที่ใช้ศึกษาข้อมูลทางโครงสร้างของผลึก ในปี ค.ศ.1913 แบรกก์ (Bragg) ได้อธิบายการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในทิศทางต่างๆ ของผลึกว่า ผลึกประกอบด้วยชุดระนาบหลายระนาบที่ขนานกัน ซึ่งเรียกว่า ระนาบของแบรกก์ อะตอมหรือจุดแลททิสของผลึกจะอยู่ในระนาบเหล่านี้ เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบชุดระนาบต่างๆ ของผลึก ชุดระนาบเหล่านี้จะทำให้รังสีเอ็กซ์เกิดการเลี้ยวเบนออกมา ซึ่งยังคงมีความถี่หรือความยาวคลื่นค่าเดียวกันกับรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบผลึก ในแง่ของทัศนศาสตร์เชิงเรขาคณิต การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์โดยชุดระนาบของผลึกนั้น มองดูได้เหมือนว่ารังสีเอ็กซ์ตกกระทบและสะท้อนออกจากชุดระนาบเหล่านั้น รังสีเอ็กซ์ที่สะท้อนมาจากระนาบต่างๆ ที่ขนานกันจะเกิดการแทรกสอดซึ่งกันและกัน เงื่อนไขที่จะทำให้เกิดการแทรกสอดซึ่งกันและกันเพื่อให้ได้ความเข้มมีค่าสูงที่สังเกตได้นั้น แบรกก์กำหนดเงื่อนไขไว้ดังนี้

1) มุมที่รังสีเอ็กซ์ตกกระทบระนาบผลึกต้องเท่ากับมุมที่สะท้อนออกจากระนาบ
2) รังสีเอ็กซ์ที่สะท้อนจากชุดระนาบต่างๆ ที่ขนานกันนี้จะต้องมีเฟส (phase) ของคลื่นรังสีตรงกัน



รูปที่ 3.2 แผนผังแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากระนาบในผลึกตามเงื่อนไขของแบรกก์

พิจารณารูปที่ 3.2 จากรูป θ คือ มุมที่รังสีเอ๊กซ์ทำกับผิวระนาบที่สะท้อน ซึ่งเรียกว่า มุมของแบรกก์ (Bragg angle) d เป็น ระยะระหว่างระนาบในชุดเดียวกัน (interplanar - spacing) ความแตกต่างของทางเดิน (path difference) ของรังสีเอ๊กซ์ที่สะท้อนมาจากระนาบสองระนาบมีค่าเท่ากับ AB + BC จากเงื่อนไขข้อที่ 2 ของแบรกก์ทำให้ได้ความสัมพันธ์คือ

$$AB + BC = n\lambda \qquad (3.1)$$

โดยที่ λ = ความยาวคลื่นของรังสีเอ๊กซ์

n = เลขจำนวนเต็มใดๆ มีค่า 1, 2, 3,.....

จากรูป ΔOAB และ ΔOBC จะได้ความสัมพันธ์

$$AB + BC = 2d \sin\theta \qquad (3.2)$$

รวมสมการ (3.1) และ (3.2) เข้าด้วยกันจะได้ความสัมพันธ์ระหว่างระยะระหว่างระนาบ (d), มุมของแบรกก์ (θ) และความยาวคลื่นของรังสีเอ๊กซ์ (λ) ดังนี้

$$2d \sin\theta = n\lambda \qquad (3.3)$$

ซึ่งเรียกว่า กฎของแบรกก์ (Bragg's law)

3.2 ระยะระหว่างระนาบของผลึก

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 3.1 ว่า เราอาจพิจารณาว่าผลึกนั้นประกอบด้วยชุดระนาบต่างๆ ที่ขนานกัน เราเขียนสัญญลักษณ์แทนระนาบชุดต่างๆ เหล่านี้ได้ด้วยรูปแบบดังนี้คือ (h k ℓ) ซึ่ง h, k และ ℓ เป็นเลขจำนวนเต็มเรียกว่า ดัชนีมิลเลอร์ (Miller indices) ตัวอย่างของระนาบต่างๆ ในผลึกได้แก่ (100), (010), (001), (110), (111) ฯลฯ เป็นต้น กรณีการเลี้ยวเบนรังสีเอ๊กซ์ ชุดระนาบเหล่านี้ก็คือ ระนาบของแบรกก์นั่นเอง เนื่องจากระบบของผลึกนั้นเป็นลักษณะ 3 มิติ ดังนั้นแต่ละระนาบ (h k ℓ) ก็จะมีระนาบอื่นที่ขนานกันเรียงอยู่ตามลำดับไป โดยระนาบต่างๆ เหล่านี้จะเรียงขนานกันอยู่ในระยะที่ห่างเท่าๆ กัน ระยะระหว่างระนาบนั้นเขียนแทนด้วย $d_{h\,k\,\ell}$ ตามดัชนีมิลเลอร์ของระนาบนั้นๆ

ข้อสังเกต ระนาบที่มีระยะระหว่างระนาบห่างกันมากๆ หรืออีกนัยหนึ่งคือ ระนาบที่มีเลขดัชนีมิลเลอร์ค่าน้อย เช่น (001) จะเป็นระนาบที่มีจำนวนอะตอมอยู่มาก ในทางตรงข้ามระนาบที่มีระยะระหว่างระนาบห่างกันน้อยๆ ก็จะมีจำนวนอะตอมอยู่น้อยด้วย ดังรูปที่ 3.3

รูปที่ 3.3 แสดงชุดระนาบต่างๆ ของแลททิสสเปส ระนาบชุด A มีระยะระหว่างระนาบน้อยกว่า และจำนวนอะตอมในระนาบน้อยกว่าระนาบชุด B ซึ่งมีระยะระหว่างระนาบมากกว่า

ความสัมพันธ์ของระยะระหว่างระนาบ ($d_{h\ k\ \ell}$) ในเทอมของค่าคงที่โครงผลึก (a, b, c, α, β, γ) จะขึ้นอยู่กับระบบของผลึกด้วย [18] ตัวอย่างเช่น

(คิวบิก) $$\frac{1}{d^2_{h\ k\ \ell}} = \frac{h^2 + k^2 + \ell^2}{a^2} \qquad (3.4)$$

(เททระโกนอล) $$\frac{1}{d^2_{h\ k\ \ell}} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{\ell^2}{c^2} \qquad (3.5)$$

เมื่อเราแทนค่า $d_{h\ k\ \ell}$ ที่ได้จากสมการ (3.4) และ (3.5) ลงในสมการ (3.3) ของแบรกก์ก็จะได้ความสัมพันธ์

(คิวบิก) $$\left(\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right)_{h\ k\ \ell} = \frac{1}{4}\left(\frac{h^2 + k^2 + \ell^2}{a^2}\right) \qquad (3.6)$$

(เททระโกนอล) $$\left(\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right)_{h\ k\ \ell} = \frac{1}{4}\left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{\ell^2}{c^2}\right) \qquad (3.7)$$

สมการข้างบนนี้จะใช้ในการคำนวณหาค่าคงที่ของโครงผลึก สำหรับข้อมูลที่ได้จากการเลี้ยวเบนรังสีเอ๊กซ์ที่ระนาบและมุมของแบรกก์ค่าต่างๆ

3.3 ความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นการเลี้ยวเบนของระนาบต่างๆ ในผลึก

ในหัวข้อ 3.1 เราทราบว่าแบรกก์มองภาพพจน์ของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ๊กซ์โดยผลึกว่า เกิดจากรังสีเอ๊กซ์ตกกระทบระนาบในผลึกที่มุมค่าหนึ่ง แล้วสะท้อนออกไปและเกิดการแทรกสอดซึ่งกันและกัน เกิดเป็นรังสีเอ๊กซ์เลี้ยวเบนในหัวข้อ 3.2 เราก็ทราบว่ามีระนาบต่างๆ ด้วยกันที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ๊กซ์ ซึ่งระนาบเหล่านั้นเราเขียนด้วยดัชนีมิลเลอร์ (h k ℓ) และก็มีชุดของระนาบได้มากมายดังได้กล่าวแล้ว สำหรับแต่ละระบบของผลึกการเลี้ยวเบนของรังสีเอ๊กซ์จากชุดระนาบ (h k ℓ) เหล่านั้น จะทำให้ได้รังสีเลี้ยวเบนที่มีค่าความเข้มต่างๆ กัน การศึกษาความเข้มสัมพันธ์ของเส้นการเลี้ยวเบน (the relative intensities of the diffraction lines) ของระนาบต่างๆ จะทำให้ทราบว่าสำหรับผลึกชนิดหนึ่งๆ นั้น รังสีเลี้ยวเบนที่มาจากระนาบต่างๆ นั้นจะมีความเข้มมากน้อยเพียงไร

ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นการเลี้ยวเบนกับระบบโครงสร้างของผลึกตลอดจนระนาบ (h k ℓ) ต่างๆ และมุมของแบรกก์ [19] มีความสัมพันธ์กันดังนี้

$$I = \left(F_{h\ k\ \ell}\right)^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2\theta \cos\theta}\right) \qquad (3.8)$$

ในที่นี้ I เป็น ความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นการเลี้ยวเบนของระนาบต่างๆ

$F_{h\ k\ \ell}$ เป็น แฟคเตอร์โครงสร้าง (structure factor) ของระนาบ (h k ℓ)

p เป็น แฟคเตอร์พหุคูณ (multiplicity factor)

θ เป็น มุมของแบรกก์

แฟคเตอร์โครงสร้าง ($F_{h\ k\ \ell}$) เป็นคลื่นสัพธ์ของรังสีเอ๊กซ์เลี้ยวเบนที่กระเจิงมาจากอะตอมทั้งหมดของหน่วยเซลล์ของผลึก ดังนั้นแฟคเตอร์โครงสร้างจึงขึ้นอยู่กับชนิดของผลึกตลอดจน

ตำแหน่งของอะตอมต่างๆ ในหน่วยเซลล์ด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าแฟคเตอร์โครงสร้างยังขึ้นอยู่กับคุณสมบัติการกระเจิงของอะตอมที่เรียกว่า แฟคเตอร์การกระเจิงของอะตอม (atomic scattering factor) อีกด้วย ดังนั้นความสัมพันธ์ของแฟคเตอร์โครงสร้างกับค่าต่างๆ ที่กล่าวมาแล้ว จึงสามารถเขียนได้ดังนี้

$$F_{h\,k\,\ell} = \sum_{j=1}^{N} f_j \, e^{2\pi i\left[hx_j + ky_j + \ell z_j\right]} \qquad (3.9)$$

โดยที่ f_j เป็น แฟคเตอร์การกระเจิงของอะตอม j

$(x_j\ y_j\ z_j)$ เป็น ตำแหน่งของอะตอม j ที่อยู่ในหน่วยเซลล์

N เป็น จำนวนอะตอมทั้งหมดในหน่วยเซลล์

แฟคเตอร์พหุคูณ (p) เป็นจำนวนของระนาบเลี้ยวเบนต่างกันแต่เกิดการเลี้ยวเบนที่มุมแบรกก์เดียวกัน ค่าของแฟคเตอร์พหุคูณขึ้นกับ สมมาตรของผลึก และดัชนีมิลเลอร์ของระนาบการสะท้อน กล่าวคือ ระนาบที่มีการสมมาตรกัน และระนาบ (h k ℓ) ต่างๆ ที่มีค่า ($h^2 + k^2 + \ell^2$) เท่ากัน จะให้การเลี้ยวเบนรังสีเอ๊กซ์ที่มุมแบรกก์เดียวกัน

ดังได้กล่าวในตอนต้นแล้วว่า ระนาบ (h k ℓ) ต่างๆ นั้น ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ๊กซ์ แต่ในความเป็นจริงแล้วความเข้มของรังสีเอ๊กซ์เลี้ยวเบนที่มาจากบางระนาบนั้นจะมีค่าเป็นศูนย์ หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งว่า สำหรับแต่ละระบบของผลึกนั้น บางระนาบไม่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ๊กซ์ จะมีเฉพาะระนาบที่จำกัดแน่นอนบางชุดเท่านั้นที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนได้ ในการพิจารณาว่าชุดระนาบ (h k ℓ) ใดบ้างที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ๊กซ์นั้น การคำนวณค่อนข้างจะยุ่งยากพอสมควร และจะยุ่งยากขึ้นไปอีกถ้าระบบของผลึกซับซ้อนยิ่งขึ้น [20] ในที่นี้จะไม่กล่าวถึงรายละเอียดของวิธีการคำนวณ แต่จะยกผลที่ได้มีการคำนวณไว้แล้วมาแสดงเท่านั้น

สำหรับระบบผลึกที่มีโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ที่มีลักษณะของหน่วยเซลล์ดังรูปที่ 2.11 นั้น ระนาบ (h k ℓ) ต่างๆ ที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ๊กซ์นั้นมีตามลำดับดังนี้คือ (112), (220), (204), (312), (116), (400), (008), (332), (316), (424), (228), (512), (336), (1,1,10), (440), (408), (532), (516), (3,1,10), (620), (604) และ (2,0,12) เป็นต้น ซึ่งเมื่อนำผงผลึกที่มีโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ไปเป็นตัวที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ๊กซ์ จะปรากฏว่าได้แพทเทิร์นของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ๊กซ์ที่เกิดจากระนาบต่างๆ เหล่านี้