บทที่ 5

การศึกษาค่าคงที่ของโครงผลึกโดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

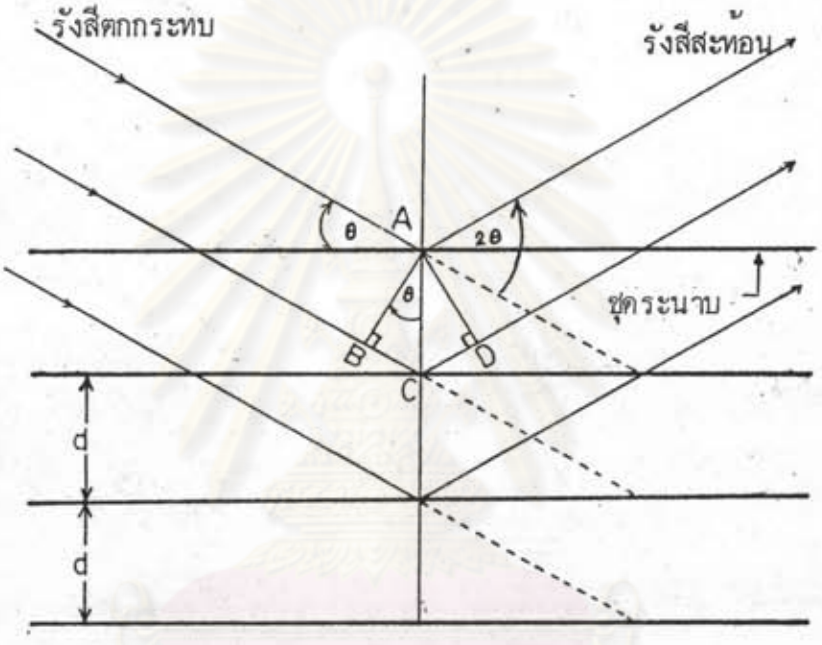
ในการศึกษาสารกึ่งตัวนำนั้นเริ่มต้นจากการเตรียมผลึกจะด้วยวิธีใดก็ตาม เมื่อได้ผลึกสารตัวอย่างขึ้นมาแล้วก่อนที่จะมีการศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์ใด ๆ ต่อไปจะต้องผ่านขั้นตอนที่สำคัญที่สุดคือการตรวจสอบหรือศึกษาโครงสร้างของสารที่เตรียมได้โดยวิธีเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffraction) ทั้งนี้เพื่อเป็นการยืนยันว่าสารตัวอย่างที่เตรียมได้มีโครงสร้างและความสมบูรณ์ของผลึกเป็นไปตามที่ต้องการหรือไม่

จากบทที่ 2 ได้กล่าวถึงลักษณะโครงสร้างแบบต่าง ๆ ของสารกึ่งตัวนำและได้เน้นโครงสร้างของสารประกอบชาลโคไพไรท์ซึ่งเป็นแบบเททระโกนอล โครงสร้างของสารประกอบชนิดนี้แตกต่างจากสารกึ่งตัวนำที่รู้จักกันทั่วไปซึ่งมักเป็นแบบคิวบิก สำหรับบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีเบื้องต้นเกี่ยวกับการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากระนาบของผลึกซึ่งจะนำไปประยุกต์ใช้ในการศึกษาค่าคงที่ของโครงผลึกของสารกึ่งตัวนำ $CuInSe_2$ ที่เตรียมขึ้น อีกทั้งยังเป็นแนวทางในการนำทฤษฎีดังกล่าวไปประยุกต์เพื่อหาค่าคงที่ของโครงผลึกของสารที่มีโครงสร้างแบบอื่นในโอกาสต่อไป

5.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เนื่องจากผลึก (36, 37, 38)

ในปี พ.ศ. 2438 Roentgen เป็นผู้ค้นพบรังสีเอ็กซ์ซึ่งจัดเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าสามารถทะลุผ่านตัวกลางต่าง ๆได้ดี ช่วงความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่เหมาะสำหรับหาค่าโครงผลึกควรมีค่าอยู่ระหว่าง 0.5 Å ถึง 3 Å เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบผลึกจะเกิดการเลี้ยวเบนเพราะอิเล็กตรอนของอะตอมในผลึกสั่นเนื่องจากสนามแม่เหล็กไฟฟ้าและให้พลังงานออกมาในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความถี่ค่าเดียวกับรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบ หรือกล่าวได้ว่าอิเล็กตรอนในอะตอมจะทำหน้าที่เสมือนเป็นต้นกำเนิดรังสีเอ็กซ์ความถี่เดียวกับรังสีเอ็กซ์ที่ผ่านเข้ามาในอะตอม ขบวนการแบบนี้จึงเป็นการกระเจิงแบบหนึ่ง

เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบอะตอมซึ่งจัดเรียงตัวกันอยู่บนระนาบของโครงผลึก อะตอมเหล่านี้จะกระเจิงรังสีเอ็กซ์ทำให้ดูเหมือนกับว่ารังสีเอ็กซ์ตกกระทบลงบนระนาบแล้วเกิดการสะท้อนโดยที่ระยะห่างระหว่างระนาบเป็น d ให้รังสีเอ็กซ์ตกกระทบระนาบที่จุด A และ C เป็นมุม θ แล้วสะท้อนออกมาจากระนาบเป็นมุม θ เท่าเดิม มุม θ นี้เรียกว่า มุมของแบรกก์ (Bragg angle) ดังรูปที่ 5.1



รูปที่ 5.1 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากระนาบในผลึกตามเงื่อนไขของแบรกก์

หน้าคลื่นของรังสีเอ็กซ์ซึ่งสะท้อนจากระนาบที่ต่างกันจะทำให้เกิดความแตกต่างของระยะทางเดินของคลื่นเท่ากับ BC + CD หรือเท่ากับ $2d\sin\theta$ ในกรณีที่เกิดการเสริมกันของคลื่นแล้ว $2d\sin\theta$ จะมีค่าเป็น n เท่าของความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ ดังสมการ

$$2d_{hk\ell}\sin\theta = n\lambda \qquad (5.1)$$

เมื่อ n = 0, 1, 2,... ตามลำดับ เงื่อนไขดังกล่าวนี้เรียกว่า กฎของแบรกก์ (The Bragg law)

5.2 ความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างของระนาบกับค่าคงที่ของโครงผลึก (39,40)

จากความรู้ทางผลึกวิทยา (Crystallography) ซึ่งพิจารณาได้ว่าผลึกประประกอบด้วยระนาบชุดต่าง ๆ (the various sets of planes) เราเขียนสัญญลักษณ์แทนระนาบแต่ละชุดดังกล่าวได้ด้วยรูปแบบดังนี้คือ (h k ℓ) ซึ่ง h, k และ ℓ เป็นเลขจำนวนเต็มมีค่าตั้งแต่ 0, 1, 2,... ซึ่งเรียกว่า ดัชนีมิลเลอร์ (miller indices) ระยะห่างระหว่างระนาบในชุดเดียวกันขึ้นอยู่กับดัชนีมิลเลอร์ (h, k, ℓ) และค่าคงที่ของโครงผลึก (a, b, c, α, β, γ) ความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างของระนาบกับค่าคงที่ของโครงผลึกของระบบผลึก (crystal systems) แบบต่าง ๆ ปรากฏอยู่ในหนังสือเกี่ยวกับการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffraction) ทั่วไป (36,44)

สำหรับผลึกที่จัดอยู่ในระบบเทตระโกนอล (tetragonal system, $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^{o}$) พบว่าความสัมพันธ์ดังกล่าวนี้คือ

$$\frac{1}{d^2_{hk\ell}} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{\ell^2}{c^2} \qquad (5.2)$$

ถ้าเรารวมสมการที่ (5.1) เมื่อ n = 1 กับสมการที่ (5.2) แล้วก็จะได้ความสัมพันธ์ที่ใช้หาค่าคงที่ของโครงผลึก (a, c) เมื่อทราบมุมแบรกก์ (θ) ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (λ) และดัชนีมิลเลอร์ (h, k, ℓ) ดังสมการ

$$\frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{\ell^2}{c^2} \qquad (5.3)$$

5.3 ความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นการเลี้ยวเบนเนื่องจากระนาบต่าง ๆ ในผลึก (36,39,40)

การศึกษาความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นการเลี้ยวเบน (the relative intensities of the diffraction lines, I) เนื่องจากระนาบต่าง ๆ ในผลึก

จะเป็นข้อมูลที่ทำให้ทราบถึงชนิดของโครงสร้างผลึกและรายละเอียดภายในหน่วยเซลล์ (unit cell) ตำแหน่งและชนิดของอะตอมต่าง ๆ ที่อยู่ในหน่วยเซลล์มีอิทธิพลต่อความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นการเลี้ยวเบน และทิศทางการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องหาความสัมพันธ์ดังกล่าว โดยเริ่มพิจารณาความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่ถูกกระเจิงด้วยอิเล็กตรอนหนึ่งตัวจนถึงอะตอมหนึ่งอะตอมและอะตอมต่าง ๆ ภายในหน่วยเซลล์ ตามลำดับ พบว่าความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นการเลี้ยวเบนเป็นไปตามความสัมพันธ์ (36)

$$I \quad \alpha \quad |F|^2 pL \qquad (5.4)$$

เมื่อแฟคเตอร์พหุคูณ (multiplicity factor, P) คือจำนวนของระนาบเลี้ยวเบนที่ต่างกันแต่เกิดการเลี้ยวเบนที่มุมแบรกก์ (θ) ค่าเดียวกัน ค่าแฟคเตอร์พหุคูณนี้ขึ้นอยู่กับสมมาตรของผลึก (crystal symmetry) และดัชนีมิลเลอร์ของระนาบสะท้อน (Miller indices of reflecting plane)

แฟคเตอร์ลอเรนต์-โพราไรเซชัน (L) มีค่าขึ้นอยู่กับมุมของแบรกก์ (θ) ดังสมการ

$$L = \frac{1 + \cos^2\theta 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta} \qquad (5.5)$$

แฟคเตอร์โครงสร้าง (F) คือคลื่นลัพธ์ของรังสีเอ็กซ์ที่ถูกกระเจิงออกมาจากอะตอมทั้งหมดของหน่วยเซลล์ของผลึก ดังนั้นแฟคเตอร์โครงสร้างจึงขึ้นอยู่กับชนิดของผลึกตลอดจนตำแหน่งของอะตอมต่าง ๆ ภายในหน่วยเซลล์ด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าแฟคเตอร์โครงสร้างยังขึ้นอยู่กับสมบัติการกระเจิงของอะตอมที่เรียกว่าแฟคเตอร์การกระเจิงของอะตอม (atomic scattering factor) อีกด้วย ดังนั้นความสัมพันธ์ของแฟคเตอร์โครงสร้างกับค่าต่าง ๆ ดังกล่าวจึงเขียนได้ดังนี้

$$F = \sum_{n}^{N} f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + \ell z_n)} \qquad (5.6)$$

ในที่นี้ f_n คือแฟคเตอร์การกระเจิงของอะตอมตัวที่ n

$(x_n, y_n$ และ $z_n)$ คือตำแหน่งของอะตอมตัวที่ n

N คือจำนวนอะตอมทั้งหมดในหน่วยเซลล์

I 10294418