บทที่ 3

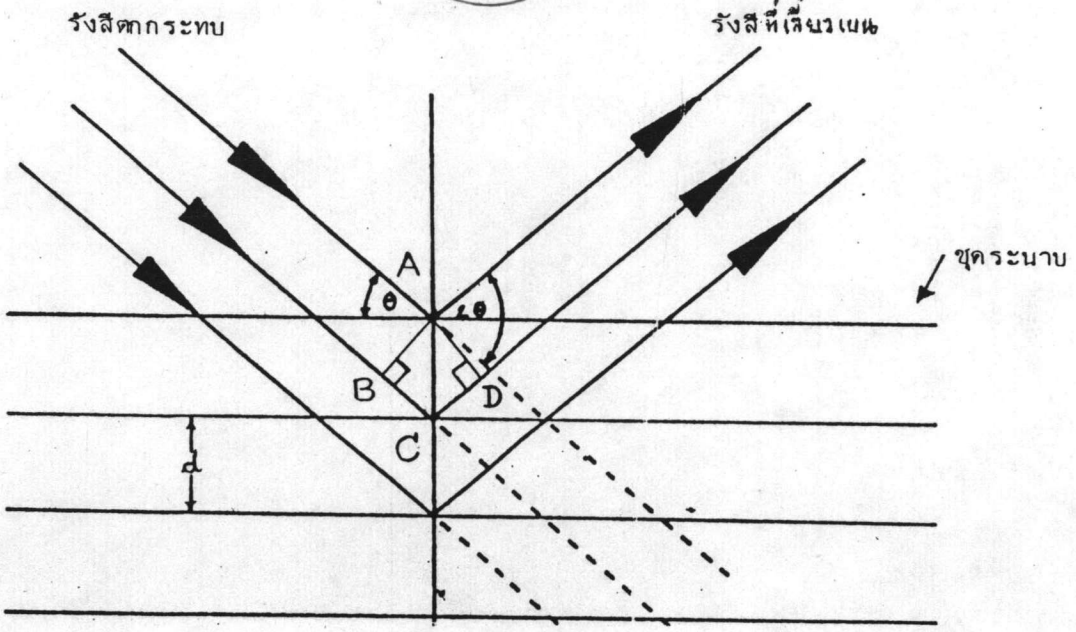
การศึกษาค่าคงที่ของโครงผลึกโดยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

หลังจากที่ได้ค้นพบกฎของแบรกก์ (Bragg's law) แล้วทำให้ทฤษฎีเกี่ยวกับการหาค่าคงที่ของโครงผลึกโดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ได้รับการพัฒนาขึ้นมาเรื่อย ๆ ทั้งด้านเทคนิคในทางปฏิบัติการและการคำนวณค่าคงที่ดังกล่าวเป็นผลทำให้ปัจจุบันค่าคงที่ของโครงผลึกของสารกึ่งตัวนำหลายชนิดที่หาได้มีความถูกต้องและได้ข้อมูลมากขึ้น ในบทนี้จะกล่าวถึงกฎของแบรกก์, ความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นการเลี้ยวเบนของระนาบต่าง ๆ ในผลึกและระยะระหว่างระนาบตลอดจนแนวทางในการนำทฤษฎีดังกล่าวไปประยุกต์เพื่อศึกษาค่าคงที่ของโครงผลึกซึ่งได้รับการวิจัยครั้งนี้

3.1 กฎของแบรกก์[15]

ในปี ค.ศ. 1895 หลังจากที่ Roentgen ได้ค้นพบรังสีเอ็กซ์ซึ่งเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นในช่วง 0.5 ถึง 2.5 $\mathring{A}$ แล้ว แบรกก์ (Bragg) ก็ได้อธิบายการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในทิศทางต่าง ๆ ของผลึกว่าผลึกประกอบด้วยชุดระนาบหลายระนาบที่ขนานกัน เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบชุดระนาบต่าง ๆ (planes) ของผลึก ชุดระนาบเหล่านี้จะทำให้รังสีเอ็กซ์เกิดการเลี้ยวเบนออกมา รังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนออกมาจากระนาบต่าง ๆ จะมีความถี่หรือความยาวคลื่นค่าเดียวกันกับรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบผลึกและจะเกิดการแทรกสอดซึ่งกันและกันเมื่อเฟสตรงกันหรือมีความแตกต่างของทางเดิน (path difference) เป็นศูนย์หรือจำนวนเต็มของความยาวคลื่น λ, 2λ, 3λ,...., $n\lambda$ พอดี ในกรณีเช่นนี้ค่าความเข้มที่สังเกตได้มีค่าสูงดังแสดงในรูปที่ 3.1

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.1 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

จากรูป θ คือมุมที่รังสีเอ็กซ์ทำกับผิวระนาบที่สะท้อน (Bragg angle) และd คือ ระยะระหว่างระนาบในชุดเดียวกัน (interplanar spacing) สำหรับการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากระนาบต่าง ๆ ของผลึกพบว่ารังสีเอ็กซ์ทั้งหมดจะมีความแตกต่างของทางเดินเท่ากับ BC + CD หรือ $2d \sin\theta$ หรือ $n\lambda$ ดังสมการ

$$2d \sin\theta = n\lambda \qquad (3.1)$$

เมื่อ n = 0, 1, 2, 3,... เป็นลำดับ (order) ของรังสีเอ็กซ์ที่ถูกเลี้ยวเบน ถ้าเราพิจารณาการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่เกิดจากระยะระหว่างระนาบที่ถัดกันพบว่ารังสีเอ็กซ์ทั้งสองลำจะมีความแตกต่างเฟสเท่ากับ λ หรือ n = 1 ดังนั้นสมการ (3.1) เปลี่ยนรูปเป็น $2d \sin\theta = \lambda$ ซึ่งถูกเรียกว่ากฎของแบรกก์ (Bragg's law) ในเวลาต่อมาสมการนี้เป็นสมการที่ใช้หาระยะระหว่างระนาบที่ถัดกัน (d) เมื่อทราบความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่ใช้ (λ) และมุมของแบรกก์ (θ) จากการถ่ายภาพรังสีเอ็กซ์

3.2 ความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นการเลี้ยวเบนของระนาบต่าง ๆ ในผลึก [15]

การศึกษาความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นการเลี้ยวเบนของระนาบต่าง ๆ ในผลึกเป็นข้อมูลที่ทำให้ทราบว่าระนาบต่าง ๆ ของผลึกชนิดหนึ่ง ๆ จะมีความเข้มมากน้อยเพียงไร ในผลึกวิทยาทราบว่าตำแหน่งและชนิดของอะตอมต่าง ๆ ในหน่วยเซลล์ (unit cell) มีอิทธิพลต่อความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นการเลี้ยวเบนและทิศทางการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องหาความสัมพันธ์ดังกล่าวโดยเริ่มต้นพิจารณาความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่ถูกกระเจิงโดยอิเลคตรอนตัวเดียว, อะตอม 1 อะตอม และอะตอมต่าง ๆ ในหน่วยเซลล์ตามลำดับพบว่าความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นการเลี้ยวเบน (the relative intensities of the diffraction lines) ของระนาบต่าง ๆ (I) มีค่าขึ้นอยู่กับกำลังสองของค่าสัมบูรณ์ของแฟคเตอร์โครงสร้าง (the square of the absolute value of structure factor, $|F|^2$), แฟคเตอร์มัลติปลิซิตี้ (multiplicity factor, p) และแฟคเตอร์ลอเรนตซ์-โพลาไรเซชัน (Lorentz-polarization factor, L) ดังสมการ

$$I = |F|^2 \, pL \qquad (3.2)$$

เมื่อแฟคเตอร์มัลติปลิซิตี้ (p) ซึ่งเป็นปริมาณที่แสดงจำนวนระนาบต่าง ๆ ที่มีระยะระหว่างระนาบเดียวกันมีค่าขึ้นอยู่กับระบบของผลึกและระนาบต่าง ๆ ในผลึก, แฟคเตอร์ลอเรนตซ์-โพลาไรเซชัน (L) มีค่าขึ้นอยู่กับมุมของแบรกก์ (θ) ดังสมการ

$L = \dfrac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2\theta \cos 2\theta}$ และแฟคเตอร์โครงสร้างซึ่งเป็นคลื่นสัพธ์ที่ถูกกระเจิงโดยอะตอมทั้งหมดของหน่วยเซลล์มีค่าขึ้นอยู่กับแฟคเตอร์การกระเจิงของอะตอม (atomic scattering factor, f_j), ตำแหน่งของอะตอม (x_j, y_j, z_j) และดัชนีมิลเลอร์ (h, k, ℓ) ดังสมการ

$$F = \sum_j f_j \, e^{2\pi i(hx_j + ky_j + \ell z_j)} \qquad (3.3)$$

$|F|$ เป็นค่าสัมบูรณ์ของแฟคเตอร์โครงสร้างซึ่งเป็นอัตราส่วนระหว่างแอมปลิจูดของคลื่นที่

ถูกกระเจิงโดยอะตอมทั้งหมดของหน่วยเซลล์กับแอมปลิจูดของคลื่นที่ถูกกระเจิงโดยอิเลคตรอนตัวเดียว แฟคเตอร์การกระเจิงของอะตอม (f_j) ใช้เพื่ออธิบายประสิทธิภาพการกระเจิงของอะตอมที่ถูกให้ในทิศทางที่ถูกกำหนด ซึ่ง นิยามอยู่ในรูปอัตราส่วนระหว่างแอมปลิจูดของคลื่นที่ถูกกระเจิงโดยอะตอม 1อะตอมกับแอมปลิจูดของคลื่นที่ถูกกระเจิงโดยอิเลคตรอนตัวเดียวและเป็นแฟคเตอร์ที่มีค่าขึ้นอยู่กับมุมของแบรกก์ (θ) และความยาวคลื่นของรังสีเอ๊กซ์ที่ใช้ (λ) ดังสมการ

$$f_j \quad \alpha \quad 1/(\frac{\sin\theta}{\lambda}) \qquad (3.4)$$

จากสมการ (3.4) พบว่าขณะที่มุมของแบรกก์มีค่าเพิ่มขึ้น แฟคเตอร์นี้จะมีค่าลดลง สรุปแล้วถ้าทราบ $|F|^2$, p และ L ก็จะสามารถคำนวณความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นการเลี้ยวเบนของรังสีเอ๊กซ์ (I) ได้

3.3 ระยะระหว่างระนาบของผลึก[15]

จากความรู้ทางผลึกวิทยาทราบว่าผลึกเป็นของแข็งซึ่งประกอบด้วยอะตอมที่ถูกจัดเรียงอย่างเป็นระเบียบเป็นคาบ ๆ ใน 3 มิติ ภายในผลึกมีตำแหน่งอะตอมอยู่มากมายซึ่งถูกแทนด้วยชุดของจุดหลาย ๆ จุดในที่ว่าง เมื่อมองภายในโครงผลึกพบว่าประกอบด้วย หน่วยเซลล์เป็นจำนวนมาก ขนาดของหน่วยเซลล์ถูกแสดงด้วยค่าคงที่ของโครงผลึก เช่น a, b, c, α, β, γ เป็นต้น เนื่องจากหน่วยเซลล์ของผลึกมีขนาดและรูปร่างต่าง ๆ กัน ดังนั้นจึงสามารถแบ่งระบบผลึกออกเป็น 7 ระบบ เช่น ระบบคิวบิก (cubic system) และระบบเททระโกนอล (tetragonal system) เป็นต้น นอกจากนั้นโครงผลึกก็มีลักษณะต่างกันทำให้สามารถแบ่งบราเวียสแลททิส (bravais lattice) ออกเป็น 14 แบบด้วยกัน เช่น เฟซเซ็นเตอร์คิวบิก(face-centered cubic และบอดี้เซ็นเตอร์คิวบิก (body-centered cubic) เป็นต้นผลึกแต่ละระบบมีการเรียงตัวของระนาบหลายแบบ ชุดระนาบต่าง ๆ ของอะตอมในผลึกจะถูกกำหนดด้วยดัชนีมิลเลอร์ซึ่งแทนด้วยตัวอักษร h, k, ℓ ค่า h, k, ℓ เป็นเลข 0, 1, 2,.. ความหมายของ h, k, ℓ นี้คือส่วนที่ระนาบ (h, k, ℓ) แบ่งด้าน a, b, c ตามลำดับ เช่น ระนาบ (112) มีค่า h, k, ℓ

เท่ากับ 1, 1, 2 ตามลำดับ และ ระนาบนี้จะตัดแกน a ที่ a, แกน b ที่ b และแกน c ที่ c/2 ชุดระนาบต่าง ๆ ในผลึกมีระยะระหว่างระนาบหลายค่าด้วยกัน สำหรับสารที่มีบราเวียสแลททิสแบบคิวบิกพบว่าระยะระหว่างระนาบมีค่าขึ้นอยู่กับดัชนีมิลเลอร์ h, k, ℓ และค่าคงที่ของโครงผลึก ($a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^{o}$) ดังสมการ

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

และสำหรับสารที่มีบราเวียสแลททิสแบบเททระโกนอล ($a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^{o}$) พบว่าความสัมพันธ์ดังกล่าวอยู่ในรูป

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{\ell^2}{c^2} \qquad (3.6)$$

สมการ (3.5) และ (3.6) เรียกว่าสมการที่แสดงระยะระหว่างระนาบ (interplanar spacing equation) และใช้หาระยะระหว่างระนาบ (d) เมื่อทราบดัชนีมิลเลอร์ (h, k, ℓ) และค่าคงที่ของโครงผลึก (a, c)

ถ้าเรารวมกฎของแบรกก์หรือสมการ (3.1) เมื่อ $n=1$ กับสมการ (3.6) แล้วก็จะได้ความสัมพันธ์ที่ใช้หาค่าคงที่ของโครงผลึก (a, c) เมื่อทราบมุมของแบรกก์ (θ), ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (λ), ดัชนีมิลเลอร์ (h, k, ℓ) ดังสมการ

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

สมการ (3.7) เป็นสมการที่ใช้คำนวณค่าคงที่ของโครงผลึกสำหรับผลึกที่มีบราเวียสแลททิสแบบเททระโกนอล

ในการวิจัยนี้เป็นการศึกษาค่าคงที่ของโครงผลึก (a, c) ของโลหะผสมกึ่งตัวนำ $AgGaTe_{2(1-z)}Se_{2z}$ การทดลองเริ่มจากการนำธาตุต่าง ๆ มาเตรียมเป็นโลหะผสมกึ่งตัวนำ

แล้วนำโลหะผสมที่เตรียมได้มาหาตำแหน่งของระนาบต่าง ๆ ก่อนแล้วจึงหาค่าคงที่ของโครงผลึกในขั้นต่อไป แต่ก่อนที่จะหาตำแหน่งของระนาบต่าง ๆ จำเป็นต้องวิเคราะห์ว่าความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นการเลี้ยวเบนของระนาบต่าง ๆ ระนาบใดบ้างที่มีค่าสูงพอที่จะปรากฏออกมาให้เห็นบนภาพถ่ายความเข้มดังกล่าวหาได้จากสมการ (3.2), $I = |F|^2 pL$ เริ่มโดยการนำตำแหน่งต่าง ๆ ของอะตอม x_j, y_j, z_j และดัชนีมิลเลอร์ h, k, ℓ แทนลงไปในสมการ (3.2) โดยไม่ต้องพิจารณา f_j ก็จะได้ $|F|^2$ ออกมา แทน $|F|^2$ โดยไม่ต้องพิจารณา p และ L อีกเช่นกันลงไปในสมการ (3.2) ก็จะได้ความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นการเลี้ยวเบนของระนาบต่าง ๆ ออกมา ปรากฏว่าจากการศึกษาโดยวิธีดังกล่าวจะได้ความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของระนาบต่าง ๆ ที่ปรากฏออกมาดังนี้คือ (112), (220), (204), (312), (116), (400), (008), (332), (316), (424), (228), (512), (336), $(11\bar{1}0)$, (440), (408), (532), (516), $(31\bar{1}0)$, (620), (604) และ $(20\bar{1}2)$ เป็นต้น ส่วนการหาตำแหน่ง (index) ของระนาบต่าง ๆ ในผลึกให้ดูในหัวข้อที่ 5.2 ต่อไป เนื่องจากโลหะผสมกึ่งตัวนำที่ได้รับการวิจัยนี้มีโครงสร้างผลึกแบบเททระโกนอลซาลโคไพไรท์ ดังนั้นจึงใช้สมการ (3.7)

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

มาหาค่าคงที่ของโครงผลึกเมื่อ h, k, ℓ เป็นดัชนีมิลเลอร์, λ เป็นความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่ใช้ และ θ เป็นมุมของแบรกก์ซึ่งสามารถอ่านได้จากภาพถ่ายรังสีเอ็กซ์ (ดู 5.2)