

บทที่ 4

การวิเคราะห์ผลการทดลองและผลการทดลอง

4.1 ผลการทดลอง

การเตรียมผลึกของคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์ โดยใช้วิธีของบริดจ์แมนนั้น ในการเตรียมใช้เวลาหลายวัน ในการลดอุณหภูมิต้องลดอุณหภูมิอย่างต่อเนื่องจนถึงอุณหภูมิแอนเนล ทำให้มีปัญหาในการเตรียมมาก เนื่องจากในขณะเผาไหม้เกิดปัญหาไฟฟ้าในมหาวิทยาลัยดับบ่อย จึงต้องมีการเริ่มต้นใหม่

4.1.1 เมื่อเอาสารออกจากเตา จะสังเกตเห็นปลายด้านที่เย็นก่อน จะมีผิวหน้าเรียบกว่า ด้านที่เย็นทีหลัง และผลึกที่ได้จะมีลักษณะก่อนสีดำ แฉ่ง มีผิวด้านบนเรียบ ดังรูป 4.1



รูปที่ 4.1 ผลึกที่เตรียมได้

4.1.2 การถ่ายภาพแบบ Debye Scherrer

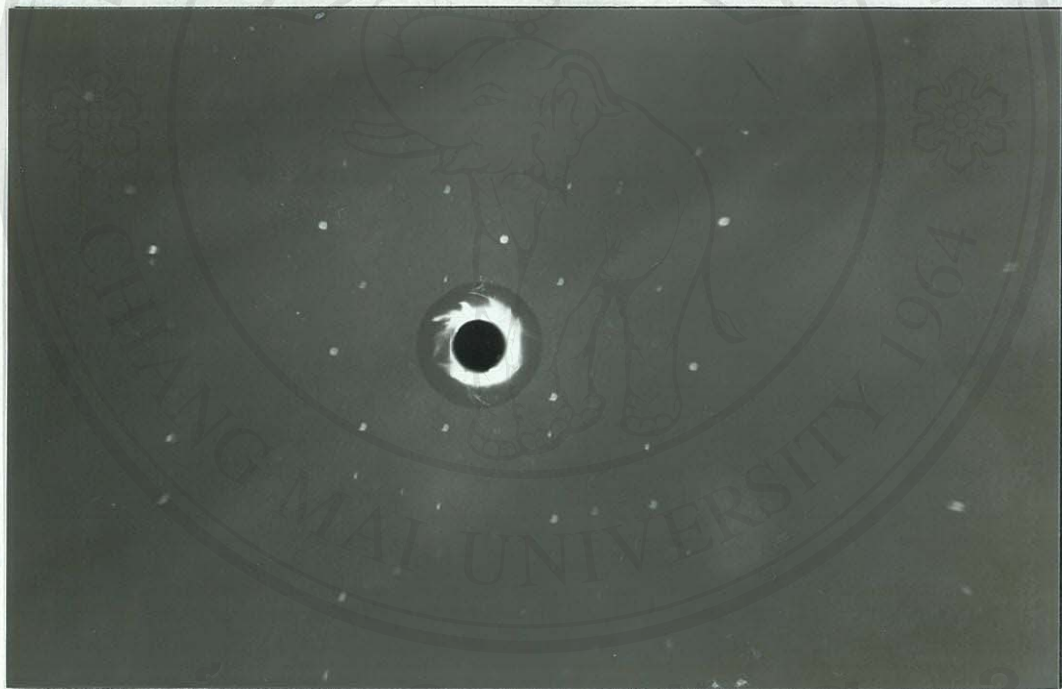
นำผลึก CuInSe_2 ที่เตรียมได้ นำมาบดเป็นผงให้ละเอียด ใส่ใน capillary ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 0.5 mm. อัดให้แน่น แล้วปิดปากหลอดด้วยกาว นำไปติดในกล้อง Debye Scherrer ให้หลอดสารตัวอย่างอยู่ตรงกลางกล้องซึ่งหมุนรอบตัวเอง ซึ่งดูได้จากกล้อง Telescope เปิดเครื่องกำเนิดรังสีให้ลำแสงถูกสารตัวอย่าง นำกล้องไปใส่ฟิล์มในห้องมืด แล้วมาถ่ายภาพด้วยรังสีเอกซ์ ที่สะท้อนจากผลึกนาน 3 ชม. ได้ฟิล์มดังรูป 4.2 แล้วใช้ไม้บรรทัดวัดฟิล์ม บันทึกค่า plane ที่เกิดขึ้นจาก diffraction แล้วนำไปคำนวณหาค่า d-spacing และ Orientation ของผลึกที่ได้



รูปที่ 4.2 ภาพถ่าย Debye-Scherrer ของ CuInSe_2 ถ่ายด้วย X-ray นาน 3 ชม.

4.1.3 การถ่ายภาพแบบ Laue back reflection

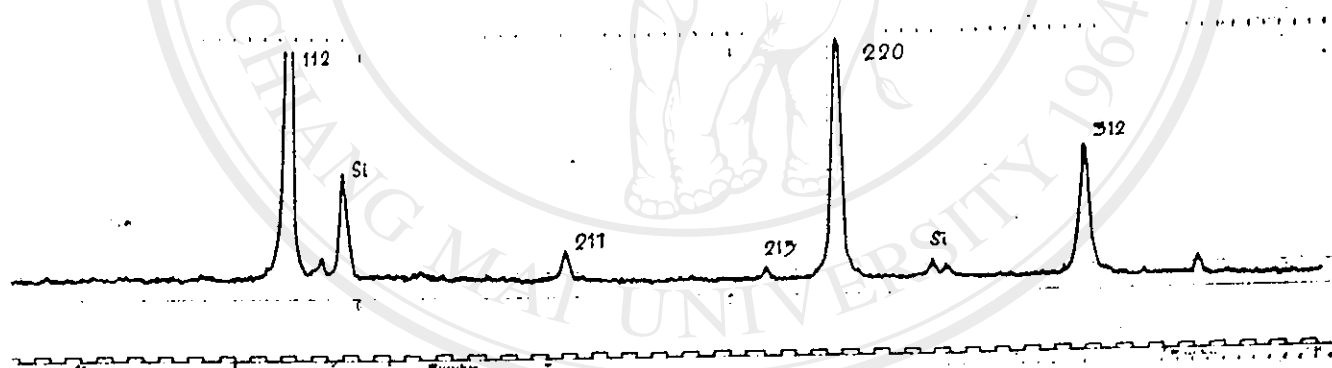
ในการถ่ายภาพแบบ Laue นำผลึกที่มีขนาดเล็กเป็นแท่งเหลี่ยมคมชัด มาตั้งใน specimen holder ของกล้อง Laue ให้ผลึกอยู่ในแนวของรังสีเอกซ์ นำกล้องใส่ฟิล์ม X-ray ขนาด 13 x 17 ซม. ในห้องมืด และนำมาติดที่ฐานกล้อง จัดระยะให้จุดกึ่งกลางฟิล์ม ห่างจากผลึก 3 ซม. ถ่าย X-ray นาน 3 ซม. นำฟิล์มไปล้างในห้องมืดด้วยน้ำยา developer และ fixer ได้ฟิล์มดังรูป 4.3 แล้วนำไปวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกต่อไป



รูปที่ 4.3 ภาพถ่าย Back reflection แบบ Laue

4.1.4 X-ray diffractometer

นำผลึกที่เตรียมได้มาบดเป็นผงแล้วอัดใส่แผ่นพลาสติก แล้วนำไปเข้าเครื่อง X-ray diffractometer จะได้แพทเทิร์นของผลึกที่มุมแบรกก์ต่าง ๆ ดังแสดงในรูป 4.4



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University

All rights reserved

รูปที่ 4.4 แสดงแพทเทิร์นของผลึกระนาบต่าง ๆ ของผลึก CuInSe₂

4.2 วิเคราะห์ผลการทดลอง

4.2.1 ผลวิเคราะห์ฟิล์ม Debye Scherrer

นำฟิล์มดังรูป 4.2 วัดระยะวงแหวนที่เกิดบนฟิล์ม นำไปคำนวณหาค่า d โดยใช้สูตร

$$2\theta = S/R \quad \text{เรเดียน}$$

เมื่อ

$$\theta = \text{Bragg's angle}$$

$$R = \text{รัศมีของกล้อง} = 114.6 \text{ มิลลิเมตร}$$

$$\theta = (S/2R) \times (180/\pi) \quad \text{องศา}$$

ดังนั้นสามารถหา interplanar ของแต่ละระนาบที่ทำให้เกิด diffraction ได้จาก Bragg's law

$$d = a / 2 \sin \theta$$

เมื่อ

$$a = 1.5405 \text{ \AA} \quad \text{ดังในตาราง 4.1}$$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University

All rights reserved

ตาราง 4.1 แสดง d-spacing จากวิธี Debye-Scherrer ของ CuInSe_2

Line	S	θ	$\sin \theta$	$d = a / 2 \sin \theta$
1	26.75	13.35	0.230	3.347
2	36.0	17.96	0.308	2.50
3	44.5	22.20	0.377	2.042
4	53.0	26.44	0.445	1.730
5	63.5	31.67	0.525	1.466
6	64.0	31.92	0.529	1.455
7	71.5	35.67	0.5831	1.320
8	81.5	40.65	0.651	1.182
9	87.5	43.65	0.690	1.115
10	98.0	48.89	0.753	1.022
11	104	51.88	0.786	0.978
12	115	57.35	0.841	0.915
13	122	60.86	0.8734	0.8816

การคำนวณค่าคงที่ของโครงผลึก

เนื่องจากผลึกเป็นแบบเททระโกนอล (tetragonal) เราจะได้ความสัมพันธ์ระหว่างค่า d-spacing กับ (hkl) ตามสมการ

$$d_{hkl}^2 = \frac{1}{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad (4.1)$$

ถ้าให้ $l = 0$ เราจะได้ว่า

$$d_{hko}^2 = \frac{1}{\frac{h^2 + k^2}{a^2}}$$

ซึ่งเขียนใหม่ได้เป็น

$$(h^2 + k^2)d_{hko}^2 = a^2 \quad (4.2)$$

เราเริ่มพิจารณาโดยการนำค่า h, k มาแทนค่า จะได้ว่า

$$1 \times d_{100}^2 = a^2, \quad h^2 + k^2 = 1^2 + 0^2$$

$$2 \times d_{110}^2 = a^2, \quad h^2 + k^2 = 1^2 + 1^2$$

$$4 \times d_{200}^2 = a^2, \quad h^2 + k^2 = 2^2 + 0$$

$$5 \times d_{210}^2 = a^2, \quad h^2 + k^2 = 2^2 + 1^2$$

จากความสัมพันธ์ลักษณะเช่นนี้ เราก็ลองเดาโดยการนำเอาค่า d จากการทดลองมาพิจารณา จะได้ว่า

$$\text{เส้นที่ 3} \quad 8 \times (2.042)^2 = 33.35$$

$$\text{เส้นที่ 6} \quad 16 \times (1.455)^2 = 33.45$$

$$\text{เส้นที่ 12} \quad 40 \times (0.914)^2 = 33.41$$

ซึ่งเราจะได้อ่า a โดยประมาณ = 5.779 Å

จากนั้นเรานำค่า a โดยประมาณนี้ไปคำนวณหาค่า c จากสมการ (4.1) โดยพิจารณาจาก d -spacing ที่ได้จากการทดลอง โดยการพิจารณาว่า c จะมีค่าอะไรบ้าง เมื่อเราเปลี่ยนค่า (hkl) ไปเรื่อยของแต่ละ d -spacing ซึ่งค่า c เป็นค่าคงที่ เราก็คงพบว่า ถ้าค่าใดซ้ำ ๆ กันคนละระนาบก็น่าจะเป็นค่า c โดยประมาณ

ผลการคำนวณหาค่า c โดยประมาณ ในตารางที่ 4.2



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ตาราง 4.2 แสดงการหาค่า c เมื่อ $a = 779 \text{ \AA}$

เส้นที่	d^2	(112)	(211)	(224)	(312)	(323)	(008)	(332)	(424)	(336)	(048)	(532)	(516)
	($\text{\AA}^2$)												
1	11.20	11.66	-	-	-	-	26.77	-	-	-	-	-	-
2	6.25	6.32	9.86	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-
3	4.169	4.71	3.33	222.89	-	-	16.33	-	-	-	-	-	-
4	2.992	3.82	2.32	12.99	10.72	-	13.83	-	-	-	-	-	-
5	2.149	3.10	1.78	8.42	4.9	10.87	11.72	-	-	-	-	-	-
6	2.117	3.11	1.76	8.28	4.81	10.40	11.63	-	-	-	-	-	-
7	1.742	2.79	1.5	6.91	3.81	6.98	10.56	10.69	-	-	-	-	-
8	1.397	2.47	1.329	5.76	3.11	5.25	9.45	4.7	11.69	14.26	16.44	-	-
9	1.243	2.317	1.235	5.30	2.81	4.66	8.91	3.88	8.80	11.64	14.02	-	-
10	1.044	2.11	1.11	4.7	2.46	3.9	8.17	3.09	6.67	9.27	11.56	-	-
11	0.956	2.01	1.05	4.45	2.31	3.70	7.82	2.80	5.98	8.42	10.62	11.95	11.60
12	0.837	1.877	0.978	4.09	3.34	2.11	7.31	2.46	10.36	7.40	9.45	4.7	9.3

ซึ่งจากการพิจารณาจากตาราง ค่าคงที่ที่น่าจะเป็น 11.66, 11.72, 11.69, 11.64, 11.56, 11.60 เมื่อเราหาค่าเฉลี่ยจะได้ว่า $c = 11.66$ โดยประมาณ

ทั้งค่า a และ c นั้น เป็นค่าประมาณ จากนั้นเรานำค่า a และ c ไปคำนวณ (hkl) ที่ให้ d -spacing ที่สอดคล้องกับ d -spacing ที่ได้จากการวัด เราก็จะสามารถทราบว่าในการทดลองนั้น มีค่า (hkl) อะไรบ้าง โดยใช้สมการ

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{1}{c^2} \quad (4.3)$$

เราจะได้ ตาราง 4.3 แสดงค่า (hkl) และ d -spacing ของ CuInSe_2

(hkl)	$d_{\text{คำนวณ}}$ ($\text{\AA}$)	$d_{\text{ทดลอง}}$ ($\text{\AA}$)	d^* ($\text{\AA}$)
(112)	3.345	3.347	3.34
(211)	2.523	2.50	2.52
(220)	2.043	2.042	2.04
(312)	1.743	1.730	1.74
(323)	1.481	1.466	1.480
(400)	1.445	1.455	1.446
(332)	1.326	1.320	1.327
(424)	1.181	1.182	1.181
(336)	1.115	1.115	1.114
(048)	1.025	1.022	1.024
(620)	0.914	0.915	0.914
(536)	0.883	0.882	0.882

d^* เป็นค่าได้จากตารางของ S.P. Grindle, A.H. Chark., S.Rezail-Serry
E. Falconer and J.Mc Neily⁽²⁾ ในภาคผนวก ข

จากตารางทำให้เราสามารถทราบค่า (hkl) ที่ถูกต้องและค่า d -spacing ที่ได้จาก การทดลอง เราจะคำนวณหาค่า a และ c ที่ถูกต้อง จากผลการทดลองได้จากสมการที่ (4.4), (4.5)

$$A = \frac{1}{4a^2} = \frac{\sum \left[\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right] \sum [1^2 \lambda^2 (h^2 + k^2)] - \sum [(h^2 + k^2) \left(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)] \sum 1^2}{\sum (h^2 + k^2) \sum [1^2 (h^2 + k^2)] - \sum (h^2 + k^2)^2 \sum 1^2} \quad (4.4)$$

$$c = \frac{1}{4c^2} = \frac{\sum \left[\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right] (h^2 + k^2) - \sum [(h^2 + k^2) \left(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)] \sum (h^2 + k^2)}{\sum 1^2 (h^2 + k^2)^2 - \sum [1^2 (h^2 + k^2)] \sum (h^2 + k^2)} \quad (4.5)$$

ในการคำนวณเราใช้คอมพิวเตอร์ช่วยในการคำนวณนี้ ซึ่งโปรแกรมนี้จะแสดงในภาค
ผนวก จากผลของการคำนวณจะได้ว่า

$$a = 5.80 \text{ \AA}$$

และ

$$c = 11.35 \text{ \AA}$$

4.2.2 X-ray diffractometer

นำเอาผลึกมาบดเป็นผงแล้วนำไปถ่าย x-ray diffractometer จะได้แพทเทิร์น
ของพีคมุมแบรกก์ค่าต่าง ๆ การวิเคราะห์แพทเทิร์นของพีคแล้ว คำนวณหาค่า d -spacing ได้จาก

สูตร

$$2d \sin \theta = \lambda$$

เมื่อ

$$\theta = \text{มุมแบรกก์}$$

$$\lambda = \text{ความยาวคลื่น x-ray} = 1.5404 \text{ \AA}$$

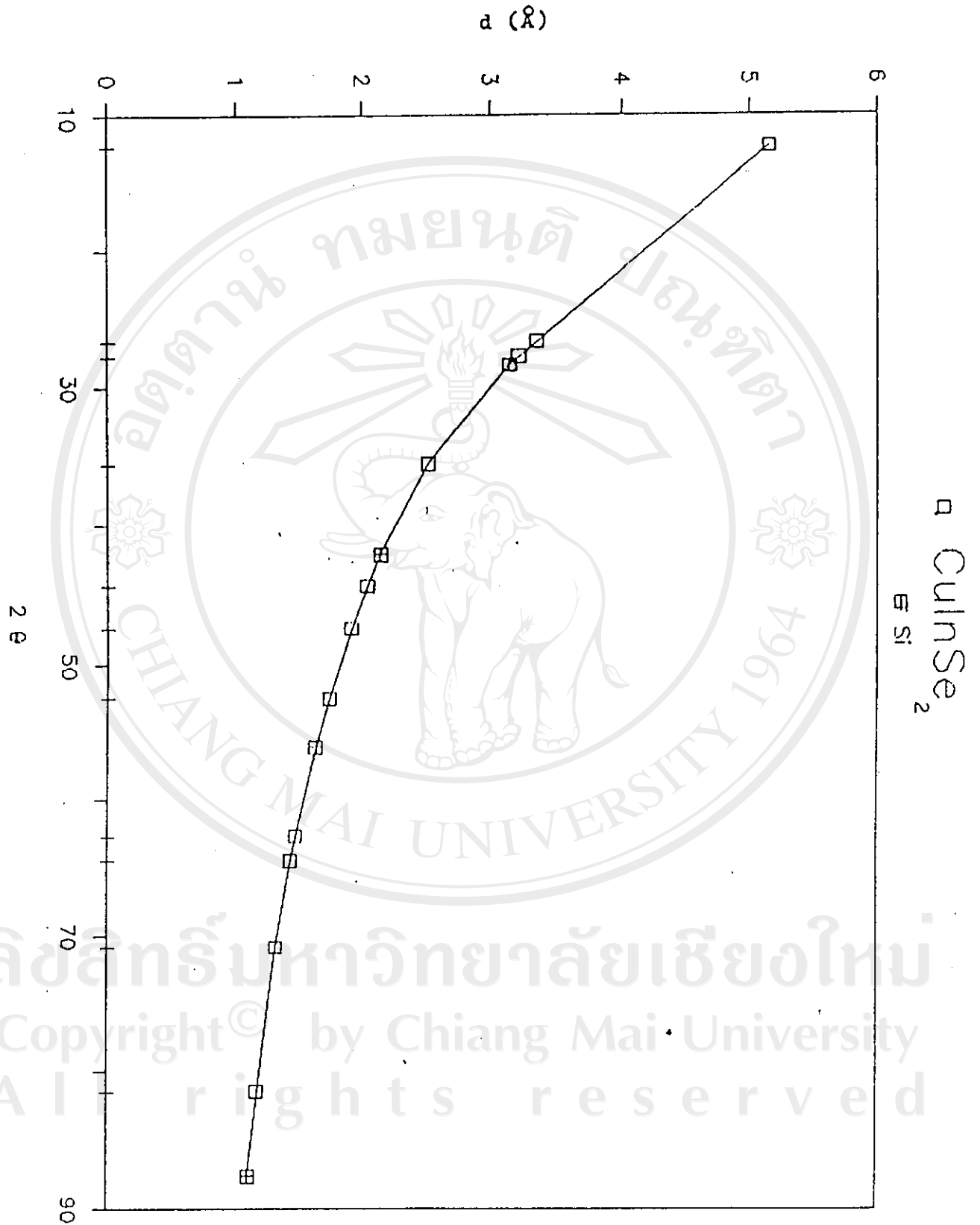
เราจะได้ค่า d -spacing ดังตาราง 4.4

ตารางที่ 4.4 แสดงค่ามุม 2θ กับ d-spacing ของ CuInSe_2

2θ	d ($\text{\AA}$)
17.2	5.153
26.7	3.337
27.8	3.208
28.4*	3.143
35.6	2.52
42.1	2.146
44.3	2.044
47.4*	1.918
52.5	1.751
56.1*	1.640
62.7	1.481
70.9	1.328
81.5	1.180
87.6*	1.114

* คือค่า internal standard ซึ่งเป็นเฟสของ Si นำค่า "d spacing" มา plot กับ 2θ ได้กราฟดังรูป 4.5

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved



รูปที่ 4.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า d-spacing กับมุม Bragg 2θ

เมื่อนำผลของการทดลองในตารางที่ 4.4 มาคำนวณหาค่า a และ c ตามวิธีการที่กล่าวมาแล้ว เราจะได้ค่า a และ c ตลอดจน (hkl) ดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.5 โดยที่ a จากคำนวณโดยประมาณ $= 5.778 \text{ \AA}$ และ $c = 11.57 \text{ \AA}$

ตารางที่ 4.5 แสดงค่า d-spacing และ (hkl) ของ CuInSe_2 ที่ได้จากการถ่ายภาพ X-ray diffractometer

(hkl)	$d_{\text{คำนวณ}}$ ($\text{\AA}$)	$d_{\text{ทดลอง}}$ ($\text{\AA}$)	d^* ($\text{\AA}$)
(101)	5.169	5.153	5.2
(112)	3.338	3.337	3.34
(103)	3.208	3.208	3.2
(211)	2.521	2.520	2.52
(105)	2.148	2.146	2.15
(220)	2.043	2.044	2.04
(312)	1.742	1.751	1.748
(323)	1.480	1.481	1.480
(400)	1.444	1.444	1.446
(332)	1.313	1.328	1.327
(424)	1.179	1.1807	1.181

เมื่อเราทราบค่า (hkl) และ d-spacing จากการทดลอง เราก็นำไปคำนวณหาค่า a และ c ตามสมการ (4.4) และ (4.5)

$$\begin{aligned} \text{จะได้ค่า } a &= 5.78 \text{ \AA} \\ c &= 11.53 \text{ \AA} \end{aligned}$$

ซึ่งจากการทดลองทั้ง 2 วิธีนั้น ให้ผลออกมาใกล้เคียงกันมาก ซึ่งเราพอจะสามารถหาเป็นค่าเฉลี่ยของ a และ c จากทั้งสองวิธีการ

จะได้ค่า

$$a = 5.79 \text{ \AA}$$

$$c = 11.44 \text{ \AA}$$

และ

$$c/a = 1.975$$

จากนั้นนำมาเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐานจาก d^* จะได้ว่า

	$d_{\text{ทดลอง}}$	d^*
a ($\text{\AA}$)	5.79	5.78
c ($\text{\AA}$)	11.44	11.49
c/a	1.975	1.987

จากผลการทดลอง เราสรุปได้ว่า ผลึกที่เตรียมนั้นเป็น CuInSe_2 จริง

4.2.3 ผลการวิเคราะห์ฟิล์ม Laue stereographic projection ของ Back Reflection Laue

นำกระดาษลอกลายมาแนบกับฟิล์มกับกับจุดศูนย์กลางของ Chart โดยดูจากแนวโค้งของจุดบนฟิล์มเทียบกับแนวโค้งของ Chart ใช้เข็มหมุดแทงทะลุจุดศูนย์กลาง เขียนจุด diffraction ที่อยู่ตามแนวโค้งของ Chart บนกระดาษลอกลาย ดังรูป 4.6 บันทึกค่ามุม ϵ , $0, \delta$ จนครบ



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright © by Chiang Mai University

All rights reserved

รูปที่ 4.6 แสดง Pattern ของ Back reflection ของ Laue

จากรูป 4.6 เมื่อเรทราบค่ามุม ϵ , θ , δ เราก็นำค่ามุมไปเขียน stereographic projection โดยใช้กระดาษลอกลายทาบบน Wulff net ให้จุดศูนย์กลางของ stereographic projection ทับบนจุดศูนย์กลางของ Wulff net นำจุดที่ทราบค่า ϵ , θ , δ มาเขียนบนกระดาษลอกลายที่ทาบบน Wulff net จนครบทุกจุด เราก็จะได้ stereographic projection ของจุดต่าง ๆ ตลอดจน Pole ของ Zone ดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.7 จากนั้นเราก็วัดมุมระหว่าง Pole โดยใช้ stereographic projection ที่ได้ทาบบน Wulff net โดยให้จุดศูนย์กลางร่วมกัน จากนั้นก็หมุน Wulff net ให้ตำแหน่ง Pole ทาบอยู่บนเส้นรุ้งเดียวกัน เราก็สามารถอ่านมุมระหว่าง Pole ได้ ทำลักษณะเช่นนี้ทุก Pole เราก็ทราบมุมระหว่าง Pole บน stereographic projection ได้ ดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.4

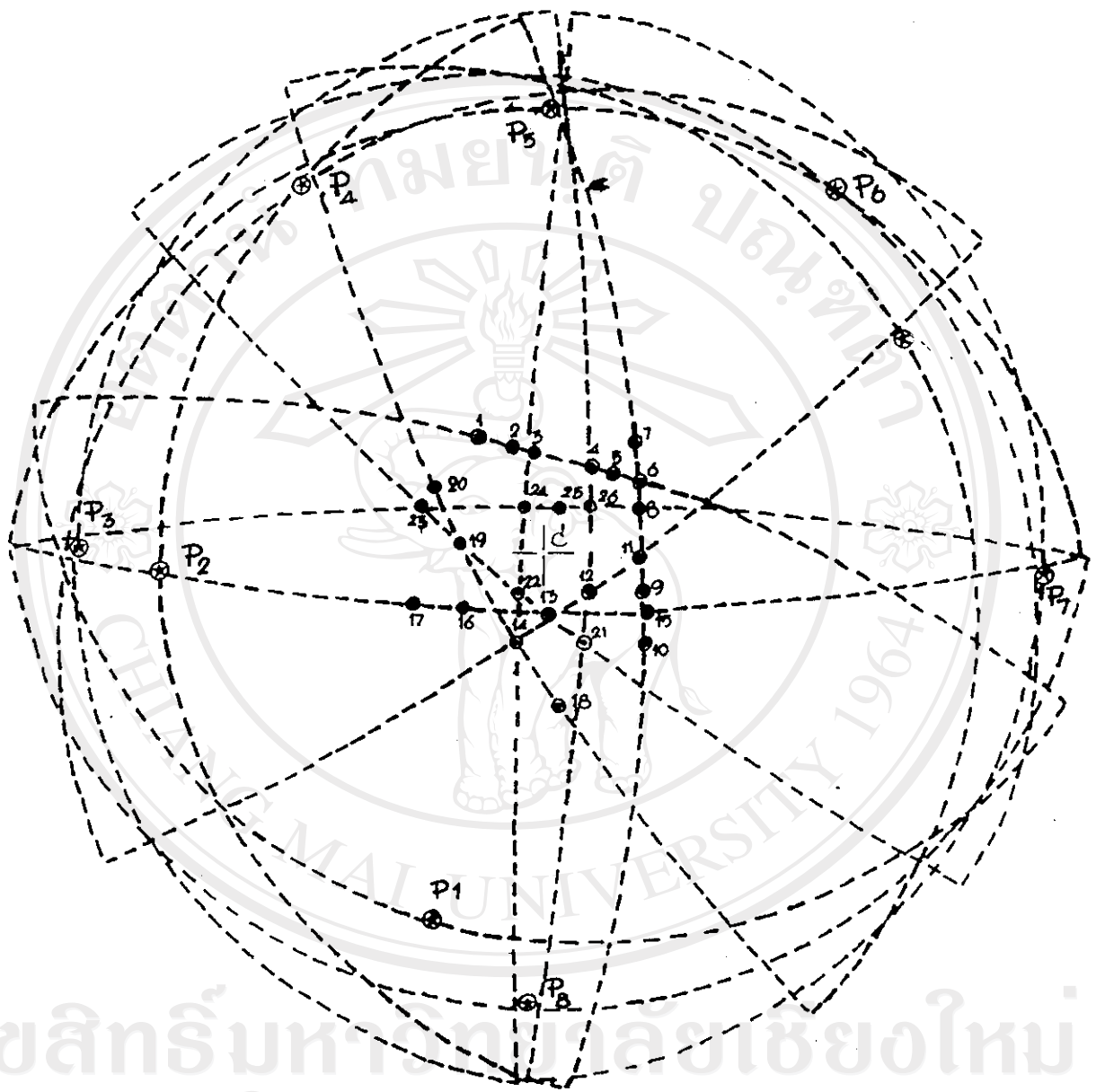
จากนั้นเราวิเคราะห์หามุมระหว่าง Pole ที่วัดได้นั้นจะเป็นมุมของระนาบใด โดยเทียบกับผลการคำนวณมุมระหว่างระนาบ ตามสมการที่ 4.6 สำหรับผลิกแบบเททระโกนอล

$$\cos \theta = \frac{\frac{h_1 h_2 + k_1 k_2}{a^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\left(\frac{h_1^2 + k_1^2}{a^2} + \frac{l_1^2}{c^2}\right) \left(\frac{h_2^2 + k_2^2}{a^2} + \frac{l_2^2}{c^2}\right)}} \quad (4.6)$$

$$a = 5.79 \text{ \AA}, \quad c = 11.44 \text{ \AA}$$

ซึ่งมุม θ เป็นมุมระหว่างระนาบ $(h_1 k_1 l_1)$ กับ $(h_2 k_2 l_2)$

ซึ่งในการคำนวณนั้นเราใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์คำนวณ สำหรับโปรแกรมนี้แสดงในภาคผนวก ซึ่งเมื่อทราบค่ามุมระหว่าง Pole และมุมระหว่างระนาบ เราก็สามารถทราบว่า Pole ใดจะแทนระนาบใดตามที่แสดงไว้ในตารางที่ 4.6



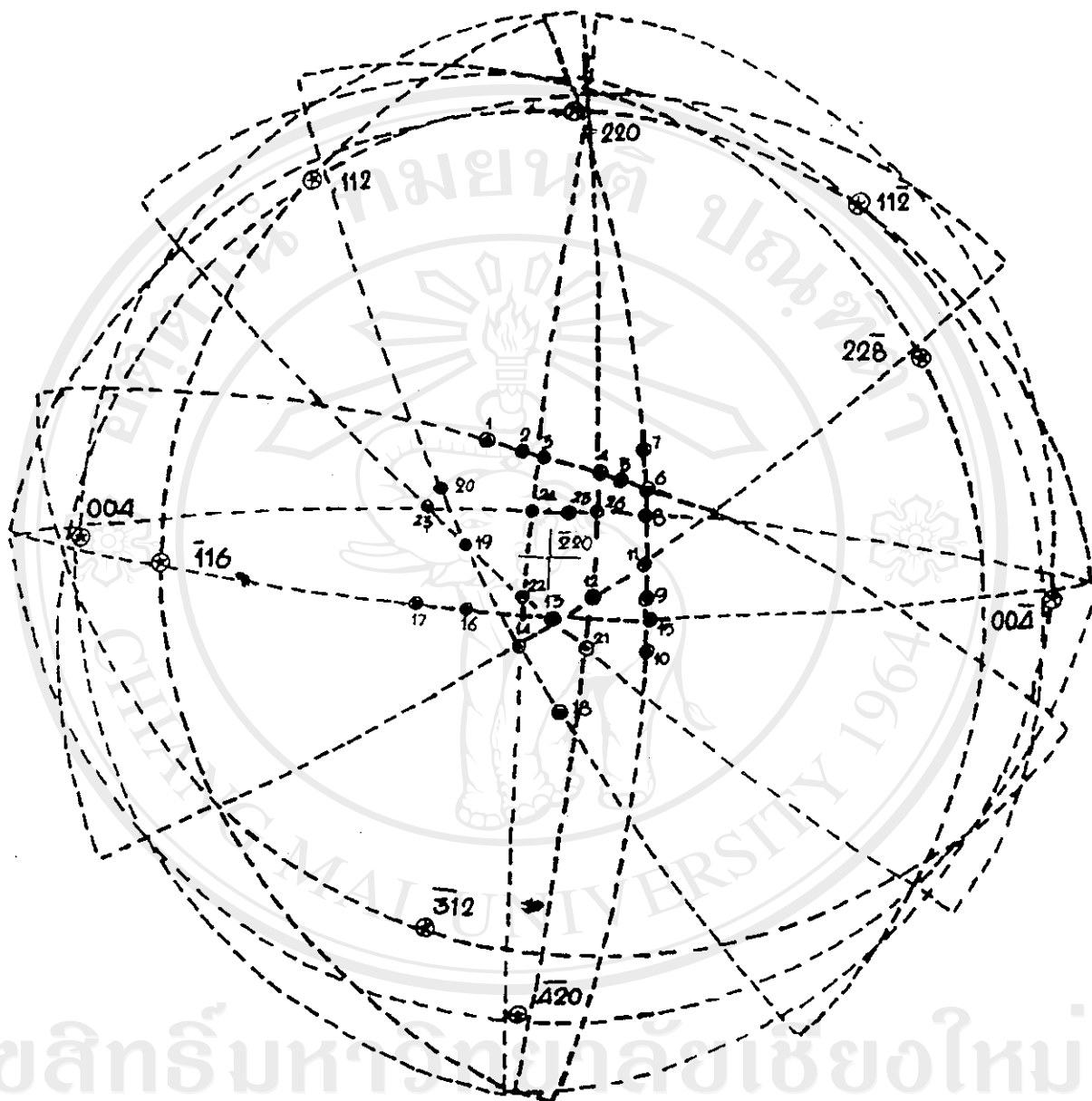
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

รูปที่ 4.7 แสดง Stereographic projection ของ Back Refraction Laue
ของผลึก CuInSe_2

ตารางที่ 4.6 แสดงความสัมพันธ์ของระนาบและมุมระหว่างระนาบ

หมายเลข Pole	หมายเลข Pole	มุมระหว่าง Pole	ระนาบ	ระนาบ	มุมระหว่างระนาบ
		(องศา)			(องศา)
P ₁	P ₃	72	(312)	(004)	72.25
P ₁	P ₄	121	(312)	(112)	121.01
P ₁	P ₅	146	(312)	(220)	148.40
P ₁	P ₇	104	(312)	(004)	107.74
P ₁	P ₈	19	(312)	(420)	19.25
P ₂	P ₄	56	(116)	(112)	58.15
P ₂	P ₅	90	(116)	(220)	90
P ₂	P ₆	121	(116)	(112)	121.84
P ₂	P ₈	83	(116)	(420)	82.46
P ₃	P ₄	54	(004)	(112)	54.40
P ₃	P ₅	90	(004)	(220)	90
P ₃	P ₆	126	(004)	(112)	125.59
P ₃	P ₈	90	(004)	(420)	90
P ₄	P ₅	36	(112)	(220)	35.60
P ₄	P ₆	71	(112)	(112)	71.19
P ₄	P ₇	125	(112)	(004)	125.59
P ₄	P ₈	140	(112)	(420)	140.47

หมายเหตุ	หมายเลข Pole	ระนาบ	หมายเลข Pole	ระนาบ
	P ₁	(312)	P ₅	(220)
	P ₂	(116)	P ₆	(112)
	P ₃	(004)	P ₇	(004)
	P ₄	(112)	P ₈	(420)



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University

All rights reserved

รูปที่ 4.8 แสดง Stereographic projection ของ Back reflection
ที่หาเรียบร้อยแล้วของ CuInSe_2

การวิเคราะห์หาแกน Zone ของผลึก

เมื่อเราทราบระนาบที่สะท้อนจากเอ็กซ์เรย์ แล้วเราเอา stereographic projection ทาบลงบน Wulff net อีกครั้ง วัดมุมระหว่างจุดศูนย์กลางของ stereographic projection กับระนาบต่าง ๆ ที่เราทราบ จากนั้นนำมาเปรียบเทียบกับผลจากการคำนวณตามสมการ 4.6 เราก็จะสามารถทราบว่า หน้าผลึกที่หันเข้าหาเอ็กซ์เรย์คือ ระนาบใด ดังแสดงผลการเปรียบเทียบไว้ในตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 แสดงแกนของ Zone

หมายเลข Pole	Center (C)	มุมระหว่าง Pole (องศา)	ระนาบ	ระนาบ	มุมระหว่าง ระนาบ
P_1	C	65	$(\bar{3}12)$	$(\bar{2}20)$	64.76
P_2	C	65	$(\bar{1}16)$	$(\bar{2}20)$	64.71
P_3	C	86	(004)	$(\bar{2}20)$	90
P_7	C	88	$(00\bar{4})$	$(\bar{2}20)$	90
P_8	C	76	$(4\bar{2}0)$	$(\bar{2}20)$	71.56

จากตาราง เราจะได้ว่าแกน Zone เป็น $[\bar{2}20]$

จากการวิเคราะห์ เราจะได้ว่าระนาบที่สะท้อนเอ็กซ์เรย์ ได้แก่ (112) , (004) , (220) , $(\bar{3}12)$, $(\bar{1}16)$, $(\bar{1}12)$, $(00\bar{4})$ และแกนโซนเป็น $[\bar{2}20]$