

ผลกระทบของการแอนนีสและการเคลือบชั้นอะลูมิเนียมต่อโครงสร้างของฟิล์มบาง  
ไทเทเนียมไนไตรด์ที่ปลูกด้วยวิธีดีซีแมกนีตรอนสเปตเตอริง  
: การศึกษาด้วยวิธีการดูดกลืนรังสีเอกซ์

EFFECTS OF ANNEALING AND ALUMINUM COATING ON STRUCTURE OF  
TITANIUM NITRIDE THIN FILMS GROWN BY DC MAGNETRON  
SPUTTERING: X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY STUDY



วิทยานิพนธ์นี้สำหรับการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี  
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
พ.ศ. 2556

KMITL-2013-NT-M-001-009  
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

EFFECTS OF ANNEALING AND ALUMINUM COATING ON STRUCTURE OF  
TITANIUM NITRIDE THIN FILMS GROWN BY DC MAGNETRON  
SPUTTERING: X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY STUDY



A THESIS SUBMITTED IN FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF SCIENCE IN NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY  
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG  
2013

**KMITL-2013-NT-M-001-009**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2013

COLLEGE OF NANAOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ ผลกระทบของการแอนนیلและการเคลือบชั้นอะลูมิเนียมต่อโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่ปลูกด้วยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง : การศึกษาด้วยวิธีการดูดกลืนรังสีเอกซ์

Thesis Title Effects of Annealing and Aluminum Coating on Structure of Titanium Nitride Thin Films Grown by DC Magnetron Sputtering : X-Ray Absorption Spectroscopy Study

นักศึกษา นายอุดม จิระมงคลศิริ

รหัสประจำตัว 52670253

ปริญญา วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

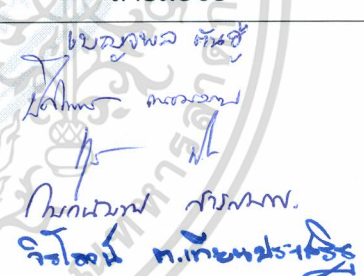
สาขาวิชา นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ดร.ปิติพร ถนอมงาม

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม -

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม -

หมายเลขวิทยานิพนธ์ KMITL-2013-NT-M-001-009

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์		ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.เบญจพล	ต้นฮู้	
ดร.ปิติพร	ถนอมงาม	
ดร.ทุติยาภรณ์	ทิววงศ์	
ดร.กนกนันท์	สารสมิ์คร	
ผศ.ดร.จิโรจน์	ต.เทียนประเสริฐ	

วัน / เดือน / ปี ที่สอบ วันอังคารที่ 2 เมษายน พ.ศ. 2556 เวลา 13.00 น. เป็นต้นไป

สถานที่สอบ ณ อาคารวิจัยนาโนเทคโนโลยีสิรินธร ชั้น 1 ห้องประชุมนาโน

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังรับรองแล้ว



(ศาสตราจารย์ ดร.จิติ หนูแก้ว)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มาใช้

ฉบับที่.....  
วันที่..... 27 ..... เดือน พฤษภาคม ..... พ.ศ. 2556

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ผลกระทบของการแอนนีสและการเคลือบชั้นอะลูมิเนียมต่อโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่ปลูกด้วยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง : การศึกษาด้วยวิธีการดุกกลืนรังสีเอกซ์
นักศึกษา	นายอุดม จิระมงคลศิริ
รหัสประจำตัว	52670253
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
พ.ศ.	2556
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ดร.ปิติพร ถนนอมงาม

### บทคัดย่อ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้นำเสนอการศึกษาผลกระทบของการแอนนีสและการเคลือบชั้นอะลูมิเนียมต่อโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ด้วยเทคนิคการดุกกลืนรังสีเอกซ์ ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ถูกปลูกด้วยวิธีสปัตเตอร์แบบกระแสตรงในบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนและอาร์กอนโดยใช้สารไทเทเนียมเป็นเป้าในการปลูกฟิล์ม โดยมีการปรับเงื่อนไขในการปลูกฟิล์มได้แก่ สัดส่วนของปริมาณก๊าซไนโตรเจนต่ออาร์กอนและอุณหภูมิที่ใช้ในขบวนการปลูกให้แตกต่างกัน โดยฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์มีโครงสร้างในการปลูกเป็น 2 รูปแบบ คือ 1. Si-SiO<sub>2</sub>-Ti-TiN และ 2. Si-Ti-TiN-Al ทำการทดลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และการทดลองการดุกกลืนรังสีเอกซ์ เพื่อยืนยันโครงสร้างของชั้นไทเทเนียมไนไตรด์ ผลการทดลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบว่าไม่สามารถอธิบายโครงสร้างของสารตัวอย่างทั้งหมดได้ สำหรับการวิเคราะห์การดุกกลืนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางทำใน 2 ช่วงพลังงาน คือ ช่วงพลังงานในบริเวณใกล้ขอบการดุกกลืนชั้น K ของอะตอมไทเทเนียม (XANES) และช่วงพลังงานในบริเวณไกลขอบการดุกกลืน (EXAFS) ในย่านใกล้ขอบการดุกกลืนรังสีเอกซ์สามารถยืนยันโครงสร้างที่เทียบกับสเปกตรัมมาตรฐาน โดยกรณีที่กระบวนการปลูกมีสัดส่วนก๊าซไนโตรเจนต่ออาร์กอนสูงพบว่าชั้นฟิล์มบางเป็นไทเทเนียมไนไตรด์ ต่างจากกรณีสัดส่วนต่ำๆ ที่ให้ชั้นฟิล์มเป็นไทเทเนียม ในย่านไกลขอบการดุกกลืนรังสีเอกซ์ผลการพิเคราะห์สเปกตรัมแบบจำลองเชิงทฤษฎีกับสเปกตรัมการทดลองได้แสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงของตัวแปรโครงสร้างที่ได้หลังจากพิต โดยการเปลี่ยนแปลงตัวแปรโครงสร้างเป็นไปตามสัดส่วนของปริมาณก๊าซไนโตรเจนต่ออาร์กอน ในกรณีที่มีการเคลือบชั้นอะลูมิเนียม พบความเป็นไปได้ที่อะลูมิเนียมบริเวณรอยต่ออาจส่งผลต่อชั้นฟิล์มบาง จึงมีการสร้างแบบจำลองเพื่อศึกษาผลกระทบในเบื้องต้น 2 แบบโดยการแทนที่อะตอมอะลูมิเนียมในตำแหน่งอะตอมไทเทเนียม และการทดสอบการยึดหดค่าคงที่โครงสร้าง จากแบบจำลองทั้ง 2 พบว่าแบบจำลองการแทนที่ของอะลูมิเนียม ให้สเปกตรัมที่สอดคล้องกับผลการทดลองการดุกกลืนรังสีเอกซ์มากกว่า

**คำสำคัญ :** ไทเทเนียมไนไตรด์, การดุกกลืนรังสีเอกซ์, วิธีสปัตเตอร์แบบกระแสตรง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต่อ[ ]อ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

<b>Thesis</b>	Effects of Annealing and Aluminum Coating on Structure of Titanium Nitride Thin Films Grown by DC Magnetron Sputtering: X-Ray Absorption Spectroscopy Study
<b>Student</b>	Mr. Udom Jiramongkolsiri
<b>Student ID.</b>	52670253
<b>Degree</b>	Master of Science
<b>Program</b>	Nanoscience and Nanotechnology
<b>Year</b>	2013
<b>Thesis Advisor</b>	Dr. Pitiporn Thanomngam

## ABSTRACT

This thesis proposes an X-ray absorption spectroscopy study on effects of annealing and aluminum coating on structure of titanium nitride (TiN) thin films. The TiN thin films were grown by dc magnetron sputtering technique in nitrogen (N<sub>2</sub>) and argon (Ar) gas atmosphere using titanium target. The growth parameters i.e. N<sub>2</sub> and Ar gas ratio and growth temperature have been adjusted. Structures of TiN thin films can be divided into 2 types which are Si-SiO<sub>2</sub>-Ti-TiN and Si-Ti-TiN-Al. X-ray diffraction (XRD) and X-ray absorption spectroscopy (XAS) have been performed for verifying the thin films structure. It is found that XRD can not clearly explain the structures for all samples. The XAS analysis has been performed in 2 energy regions which are region around the absorption edge of the titanium K shell (XANES) and the energy region above the Ti K shell absorption edge (EXAFS). XANES analysis can identify the sample structures by comparing the sample signals with the standard material signals. XANES results indicated that the thin films grown with high N<sub>2</sub> content are titanium nitride while the thin films grown with low N<sub>2</sub> content are titanium. For EXAFS analysis, the fitting results between theoretical and experimental spectra indicated that the change of lattice parameters of the samples depended on the N<sub>2</sub> and Ar gas content. For samples with aluminum (Al) layer, it is found that Al near the TiN-Al interface could slightly affect structure of the TiN layer. To study the effect of Al, 2 theoretical models have been created. The 2 models were created by substituting some Ti atoms with Al atoms and by varying the TiN/Ti lattice constant respectively. From calculation results of the 2 models, it is found that the Al substitution model gives more comparable results with the experiment.

**Keywords:** TiN, X-ray absorption spectroscopy, DC magnetron sputtering

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และด้อย่างยิ่งถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จได้ด้วยความกรุณาจากอาจารย์ที่ปรึกษา ดร.ปิติพร ถนอมงาม ที่ให้คำแนะนำในการทำงานวิจัยและให้คำชี้แนะช่วยแก้ปัญหาตลอดจนให้ความรู้และประสบการณ์ที่ดีแก่ข้าพเจ้า

ขอขอบคุณ ผศ.ดร.เบญจพล ต้นฮู้, ผศ.ดร.จิโรจน์ ต. เทียนประเสริฐ, ดร.ทศยาภรณ์ ทิววงศ์ และ ดร.กนกนันทน์ สารสมักร กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ สำหรับคำแนะนำในการทำเล่มวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงได้

ขอขอบคุณ ดร.วันทนา คล้ายสุบรรณ สำหรับ สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์สารมาตรฐานไทเทเนียมไดออกไซด์โครงสร้างรูทล์และอนาเทส

ขอขอบคุณ ผศ.ดร.จิโรจน์ ต. เทียนประเสริฐ สำหรับคำแนะนำในการวิเคราะห์ผลการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์

ขอขอบคุณ นาย อภิลักษณ์ ฝันเขียว สำหรับฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์ที่ใช้ในการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์และข้อมูลในการปลูกฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์

ขอขอบคุณ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน องค์การมหาชน ที่เอื้อเฟื้อ สถานที่ทำการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์และสำหรับสเปกตรัมมาตรฐานไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิกและไทเทเนียมโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค

ขอขอบคุณโครงการทุนการศึกษาจากศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์เป็นเวลา 2 ปี ที่ให้ทุนการศึกษาในการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณโครงการทุนสนับสนุนการทำวิทยานิพนธ์ จากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ขอบคุณสมาชิกห้องวิจัย XAFS/DFT ที่ทำให้ได้รับความรู้เพิ่มเติมจากการประชุมในทุกๆ สัปดาห์และความช่วยเหลือในเรื่องต่างๆ อาจารย์ทุกท่านที่ประสิทธิ์ประสาทวิชาแก่ข้าพเจ้า เพื่อนพี่น้องในวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยี พระจอมเกล้าลาดกระบัง ที่ได้ร่วมงานทุกท่าน

สุดท้ายต้องขอขอบคุณครอบครัวของกระผม ที่ให้กำลังใจและสนับสนุนตลอดมา

นายอุดม จิระมงคลศิริ

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VI
สารบัญรูป.....	VII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	2
1.4 สมมติฐานของงานวิจัย.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.6 องค์ประกอบของวิทยานิพนธ์.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ.....	5
2.1 สมบัติของสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.2 รังสีเอกซ์.....	10
2.2.1 ประวัติของรังสีเอกซ์.....	10
2.3 อันตรกิริยาระหว่างแสงกับวัตถุ.....	12
2.3.1 การดูดกลืนแสงโฟโตอิเล็กทริก.....	12
2.3.2 การกระเจิงแบบคอมป์ตัน.....	13
2.3.3 แพร่โปรดักชัน.....	15
2.4 ระบบผลึกและการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์.....	15
2.4.1 ระบบผลึก.....	15
2.4.2 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์.....	19
2.5 แสงซินโครตรอน.....	20
2.6 การทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์.....	21
2.6.1 การทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในแบบของการทะลุผ่าน.....	23
2.6.2 การทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในแบบฟลูออเรสเซนซ์.....	25
2.6.3 ส่วนประกอบสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์.....	26
2.6.3.1 สเปกตรัมในย่านใกล้ขอบการดูดกลืน.....	27
2.6.3.2 สเปกตรัมในย่านไกลขอบการดูดกลืน.....	28
2.6.4 การวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอกซ์.....	34

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และตัด IV อ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
2.6.4.1 การวิเคราะห์สเปกตรัมย่านใกล้ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์.....	34
2.6.4.2 การวิเคราะห์สเปกตรัมย่านไกลขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์.....	36
2.7 กระบวนการจัดการสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์.....	37
2.8 ข้อได้เปรียบและข้อจำกัดของการวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอกซ์.....	38
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	40
3.1 เจาะใจในการปลูกฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์.....	40
3.2 การทดลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์.....	41
3.3 การทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์.....	42
3.4 การวิเคราะห์ผลรวมเชิงเส้นระหว่างสเปกตรัมมาตรฐานกับสารตัวอย่าง.....	42
3.5 เจาะใจที่กำหนดในการสร้างแบบจำลองเชิงทฤษฎี.....	43
3.6 ช่วงการพิสัยสัญญาณในนระยะจริงและเลขคลื่น.....	43
3.7 การพิสัยระหว่างสเปกตรัมการทดลองกับแบบจำลองเชิงทฤษฎี.....	44
บทที่ 4 ผลการทดลองและการอภิปราย.....	46
4.1 ผลการทดลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์.....	46
4.2 ผลการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในย่านใกล้ขอบการดูดกลืน.....	49
4.2.1 การวิเคราะห์สัญญาณที่ได้จากการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์.....	49
4.2.2 ผลการวิเคราะห์ผลรวมเชิงเส้น.....	59
4.3 การพิจารณาสเปกตรัมของสารตัวอย่างในย่านใกล้ขอบการดูดกลืน.....	60
4.4 ผลการพิสัยสเปกตรัมระหว่างผลการทดลองกับแบบจำลองเชิงทฤษฎี.....	63
4.4.1 สารตัวอย่าง 1.1, 1.2, 2.1 และ 2.2 กับแบบจำลองเชิงทฤษฎีของ ไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก.....	63
4.4.2 สารตัวอย่าง 1.3 และ 2.3 กับแบบจำลองเชิงทฤษฎีของ ไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก.....	66
4.4.3 สารตัวอย่าง 1.4 และ 2.4 กับแบบจำลองเชิงทฤษฎีของ ไทเทเนียมโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค.....	67
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	69
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	69
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	71
เอกสารอ้างอิง.....	73
ประวัติผู้เขียน.....	77

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และตัดวางอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
3.1 การเรียกชื่อสารตัวอย่างตามชุดและสัดส่วนก๊าซไนโตรเจนจากมากไปน้อยสำหรับงานวิจัยนี้.....	40
3.2 รายละเอียดของค่าที่ใช้ในการสร้างแบบจำลองไทเทเนียมไนไตรด์และไทเทเนียม.....	43
3.3 คำอธิบายค่า R factor ในการพิเคราะห์สเปกตรัมการดูดกลืนและแบบจำลองเชิงทฤษฎี.....	45
4.1 ค่าขอบดูดกลืน ( $E_0$ ) ของสารมาตรฐานที่ได้จากการทดลอง ช่วงในการเลือกเส้นตัดก่อนขอบการดูดกลืน (pre-edge) และหลังขอบการดูดกลืน (post-edge).....	50
4.2 ค่าขอบดูดกลืน ( $E_0$ ) ของสารตัวอย่าง 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 2.1, 2.2, 2.3 และ 2.4 ที่ได้จากการทดลอง ช่วงในการเลือกเส้นตัดก่อนขอบการดูดกลืน (pre-edge) และหลังขอบการดูดกลืน (post-edge).....	50
4.3 ค่าขอบดูดกลืน ( $E_0$ ) ของสารตัวอย่าง 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 4.1, 4.2, 4.3 และ 4.4 ที่ได้จากการทดลองช่วงในการเลือกเส้นตัดก่อนขอบการดูดกลืน (pre-edge) และหลังขอบการดูดกลืน(post-edge).....	52
4.4 การกำหนดเงื่อนไขการปรับค่าคงที่โคจรผลึกของไทเทเนียมโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพคและไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก.....	57
4.5 ผลการทดลองผลรวมเชิงเส้นสารตัวอย่าง ชุดที่ 1 และ 2 แสดงสัดส่วนของไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN ;Fcc) และไทเทเนียม(Ti ; Hcp) ในสารตัวอย่าง โดยมีค่า R factor เป็นตัวบ่งบอกคุณภาพในการฟิต.....	60
4.6 ผลการพิเคราะห์สารมาตรฐานไทเทเนียมไนไตรด์กับแบบจำลองเชิงทฤษฎีโครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก Fcc และ สารมาตรฐานไทเทเนียมกับแบบจำลองเชิงทฤษฎีโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค Hcp ที่ระยะ 3 Å จากอะตอมดูดกลืนให้ค่า R factor 0.006 และ 0.001.....	64
4.7 ผลการพิเคราะห์สารตัวอย่าง 1.1, 1.2, 2.1 และ 2.2 กับแบบจำลองเชิงทฤษฎีโครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก Fcc ที่ระยะ 3 Å จากอะตอมดูดกลืน ให้ค่า R factor 0.007, 0.005, 0.006 และ 0.010 ตามลำดับ.....	65
4.8 ผลการพิเคราะห์สารตัวอย่าง 1.3 และ 2.3 กับแบบจำลองเชิงทฤษฎีโครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิกที่ระยะ 3 Å จากอะตอมดูดกลืน ให้ค่า R factor 0.016 และ 0.009 ตามลำดับ.....	66
4.9 ผลการพิเคราะห์สารตัวอย่าง 1.4 และ 2.4 กับแบบจำลองเชิงทฤษฎีโครงสร้าง Hcp ที่ระยะ 3 Å จากอะตอมดูดกลืน ให้ค่า R factor 0.013 และ0.012 ตามลำดับ.....	67

# สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 โครงสร้างของ a) $Ti_2N$ (Tetragonal, I41/amd), b) $Ti_3N_{2-x}$ (Rhombohedral, R-3m), c) $Ti_4N_{3-x}$ (Rhombohedral, R-3m), d) $TiN$ (Face center cubic, Fm-3m) ใน 1 หน่วยเซลล์.....	6
2.2 Brilliance ของแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ ตั้งแต่มีการค้นพบรังสีเอกซ์ ลักษณะของแหล่งกำเนิดมีลักษณะเป็นหลอดสุญญากาศในปี ค.ศ. 1895 จนมีการพัฒนาเรื่อยมาจนถึงแหล่งกำเนิดแสงซินโครตรอนในรุ่นที่ 3 ซึ่งแหล่งกำเนิดแสงซินโครตรอนในรุ่นที่จะเกิดขึ้นในอนาคตใช้แหล่งกำเนิดเป็น ฟรีอิเล็กตรอนเลเซอร์ที่จะให้ Brilliance มากขึ้นในรุ่นที่ 3.....	12
2.3 ปรากฏการณ์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ การเกิดฟลูออเรสเซนซ์ และการเกิดออเจ็คอิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงานชั้น K หรือ 1s ออบิทัล การลดระดับพลังงาน จากระดับชั้นพลังงาน L อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้น.....	13
2.4 การกระเจิงแบบคอมป์ตันที่ทำให้ความยาวคลื่นของโฟตอนหลังจากกระทบกับอนุภาคมีพลังงานลดลง.....	14
2.5 รูปการกระเจิงแบบยืดหยุ่นและไม่ยืดหยุ่นธาตุคาร์บอนและตะกั่ว.....	16
2.6 โครงสร้างแบบบราวเวสทั้ง 14 รูปแบบ.....	18
2.7 a) primitive cell และ b) unit cell ของสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์.....	18
2.8 การจัดเรียงของผลึกเดี่ยว, ผลึกโพลีและวัสดุที่เป็นอสัณฐาน.....	19
2.9 ระนาบแบบ (110), (111) และ (100).....	19
2.10 ระบบลำแสงซินโครตรอน ณ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (Synchrotron light research institute, SLRI) ประกอบไปด้วย ระบบเครื่องเร่งอนุภาคทางตรง (Linear accelerator, LINAC), ระบบนำส่งอนุภาคพลังงานต่ำ (Low energy beam transport, LBT), ระบบเครื่องเร่งอนุภาคแบบวงกลม (Booster synchrotron, SYN), ระบบนำส่งอนุภาคพลังงานสูง (High energy beam transport, HBT) และวงกักเก็บอิเล็กตรอน (Storage ring, STR).....	20
2.11 การจัดวางอุปกรณ์ในการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ประกอบด้วย โมโนโครเมเตอร์, ไอออนไนเซชันแชมเบอร์ 1, ไอออนไนเซชันแชมเบอร์ 2, ตำแหน่งของสารตัวอย่างและตัววัดฟลูออเรสเซนซ์.....	21
2.12 แผนผังในการเลือกแบบในการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์จากปริมาณจากการคำนวณสัมประสิทธิ์การดูดกลืนทั้งหมดของวัสดุในสารตัวอย่าง $\mu_T(E)$ , สัมประสิทธิ์การดูดกลืนของฐานรองของสารตัวอย่าง $\mu_s(E)$ และสัมประสิทธิ์การดูดกลืนการดูดกลืนของธาตุที่เราสนใจสารตัวอย่าง $\mu(E)$ .....	22
2.13 การพิจารณาแสง $I_x$ ที่กระทบต่อวัสดุ มีพื้นที่ A และ หนา dx.....	23
2.14 การตกกระทบของแสงและการปล่อยฟลูออเรสเซนซ์.....	25

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.15 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของนิเกิลออกไซด์ในย่านใกล้ขอบการดูดกลืน (XANES), ย่านไกลขอบการดูดกลืน (EXAFS) และ เส้นขอบการดูดกลืน White line.....	27
2.16 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมที่ขอบดูดกลืนชั้นเค ของโลหะไทเทเนียม (hcp), ไตไทเทเนียมไดออกไซด์ และ ไทเทเนียมไดออกไซด์.....	27
2.17 การเกิดการกระเจิงของโฟโตอิเล็กตรอนที่พลังงานต่างๆสิ่งผลกระทบต้อสัญญาณ การดูดกลืนรังสีเอกซ์.....	28
2.18 ความสัมพันธ์ของเลขคลื่นกับความยาวคลื่นที่มีการเปลี่ยนแปลงในช่วงไม่เกิน 10 Å.....	31
2.19 การกระเจิงแบบเดี่ยว (บน) และ การกระเจิงแบบซ้อน (ล่าง).....	31
2.20 บ่อพลังงานศักย์แบบมัพินดิน.....	32
2.21 สเปกตรัมของสารมาตรฐานไทเทเนียม, ไทเทเนียมไนไตรด์, ไทเทเนียมไดออกไซด์ กับสารตัวอย่าง 2.1-2.4 (รายละเอียดของสารตัวอย่าง 2.1-2.4 แสดงในบทที่ 3).....	35
2.22 ตัวอย่างสเปกตรัมของผลการฟิต จากการวิเคราะห์ผลรวมเชิงเส้นของดินในขอบการ ดูดกลืนของเหล็ก โดยมีสารมาตรฐานเป็นเหล็กและเหล็กออกไซด์ในโครงสร้างต่างๆ.....	35
2.23 ความแตกต่างระหว่างสเปกตรัมของสารตัวอย่าง 2.2 ก่อนและหลังทำการจัดการข้อมูล.....	37
2.24 ผลกระทบของสเปกตรัมของสารตัวอย่าง 2.2 ก่อน(อยู่ต่ำกว่า) และ หลัง(อยู่สูงกว่า) ทำการจัดการข้อมูลเมื่อทำการแปลงฟูเรียร์กลายเป็นฟังก์ชันที่การกระจายตัวตามรัศมี ในระยะจริง (Real space).....	37
3.1 โครงสร้างสารตัวอย่าง a) ในชุดที่ 1 และ ชุดที่ 2 ที่ b) ในชุดที่ 3 และ ชุดที่ 4.....	41
3.2 เครื่องตรวจวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ Bruker D8-Advance.....	41
3.3 a) การเลือกช่วงการเรียงตัวก่อนขอบการดูดกลืนและหลังขอบการดูดกลืนเพื่อให้ได้ การเรียงตัวที่เป็นมาตรฐาน b) ผลของสเปกตรัมหลังทำการเลือกช่วงการเรียงตัวก่อน ขอบการดูดกลืนและหลังขอบการดูดกลืน.....	43
3.4 แบบจำลองเชิงทฤษฎีของไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเพสเซนเตอร์คิวบิก ในรูปแบบของ คลัสเตอร์ที่อะตอมดูดกลืนไทเทเนียม (สีเข้มสุดตรงกลาง) ที่ล้อมรอบด้วยไนโตรเจน (สีอ่อน) และไทเทเนียมอะตอม (สีเข้ม).....	44
3.5 ขั้นตอนการดำเนินการฟิตสเปกตรัมจากทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์กับ แบบจำลองเชิงทฤษฎี.....	45
4.1 ผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฐานรองซิลิกอนระนาบ (001) ช่วง $30^{\circ} - 70^{\circ}$ .....	47
4.2 ผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่าง a) 1.1, 1.2, 1.3 และ 1.4 ที่มีเงื่อนไขของ สัดส่วนไนโตรเจนต่ออาร์กอนเป็น 100/0, 75/25, 50/50 และ 25/75 ในช่วง $35^{\circ} - 44^{\circ}$ ตามลำดับ b) 2.1, 2.2, 2.3 และ 2.4 ที่มีเงื่อนไขของสัดส่วนไนโตรเจนต่ออาร์กอนเป็น 100/0, 75/25, 50/50 และ 25/75 ในช่วง $35^{\circ} - 44^{\circ}$ ตามลำดับ.....	47

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.3 ผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่าง a) 3.1, 3.2, 3.3 และ 3.4 ที่มีเงื่อนไขของ สัดส่วนไนโตรเจนต่ออาร์กอนเป็น 100/0, 75/25, 50/50 และ 25/75 ในช่วง $35^\circ - 44^\circ$ ตามลำดับ b) 4.1, 4.2, 4.3 และ 4.4 ที่มีเงื่อนไขของสัดส่วนไนโตรเจนต่ออาร์กอนเป็น 100/0, 75/25, 50/50 และ 25/75 ช่วง $20^\circ - 65^\circ$ ตามลำดับ.....	48
4.4 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ a) ของสารมาตรฐานไทเทเนียมโครงสร้างเฮกซะโกนอล โคลสแพค, สารตัวอย่าง 1.4, 1.3, 1.2, 1.1 และสารมาตรฐานไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้าง เฟสเซ็นเตอร์คิวบิก เรียงลำดับจากบนลงล่าง b) ของสารมาตรฐานไทเทเนียมโครงสร้าง เฮกซะโกนอลโคลสแพค, สารตัวอย่าง 2.4, 2.3, 2.2, 2.1 และสารมาตรฐานไทเทเนียม ไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก เรียงลำดับจากบนลงล่าง.....	52
4.5 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ a) ของสารมาตรฐานไทเทเนียมโครงสร้างเฮกซะโกนอล โคลสแพค, สารตัวอย่าง 3.4, 3.3, 3.2, 3.1 และสารมาตรฐานไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้าง เฟสเซ็นเตอร์คิวบิก เรียงลำดับจากบนลงล่าง b) ของสารมาตรฐานไทเทเนียมไดออกไซด์ โครงสร้างอนาเทส, สารตัวอย่าง 4.4, 4.3, 4.2, 4.1 และสารมาตรฐานไทเทเนียมไดออกไซด์ โครงสร้างรูไทล์เรียงลำดับจากบนลงล่าง.....	53
4.6 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ a) สารมาตรฐานไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้าง เฟสเซ็นเตอร์คิวบิก, สารตัวอย่าง 2.3, 3.3, 2.2, 3.2, 2.1 และ 3.1 เรียงลำดับ จากล่างขึ้นบน b) ของสารมาตรฐานไทเทเนียมโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค, สารตัวอย่าง 3.4 และ 2.4 เรียงลำดับจากบนลงล่าง.....	53
4.7 สเปกตรัมแบบจำลองไทเทเนียมย่านใกล้ขอบการดูดกลืนที่ทำการแทนที่ตำแหน่ง ไทเทเนียมด้วยอะตอมอะลูมิเนียมที่ตำแหน่งต่างๆ และตัวอย่างแบบจำลองโครงสร้าง ไทเทเนียมที่มีอะตอมอะลูมิเนียม 2 อะตอมแทนที่ในตำแหน่งไทเทเนียม.....	55
4.8 สเปกตรัมแบบจำลองไทเทเนียมไนไตรด์ในย่านใกล้ขอบการดูดกลืนที่ทำการแทนที่ตำแหน่ง ไทเทเนียมด้วยอะตอมอะลูมิเนียมที่ตำแหน่งต่างๆ และตัวอย่างแบบจำลองโครงสร้าง ไทเทเนียมไนไตรด์ที่มีอะตอมอะลูมิเนียม 2 อะตอมแทนที่ในตำแหน่งไทเทเนียม.....	55
4.9 สเปกตรัมแบบจำลองไทเทเนียมไนไตรด์ในย่านใกล้ขอบการดูดกลืนที่ทำการแทนที่ตำแหน่ง ไทเทเนียมด้วยอะตอมอะลูมิเนียมในชั้นที่ 4 และแบบจำลองเชิงทฤษฎีไทเทเนียมไนไตรด์ที่ ทำการแทนที่ตำแหน่งไทเทเนียมด้วยอะตอมอะลูมิเนียม 6 อะตอมในชั้นที่ 4.....	56
4.10 สเปกตรัมแบบจำลองไทเทเนียมไนไตรด์ในย่านใกล้ขอบการดูดกลืนที่ทำการแทนที่ตำแหน่ง ไทเทเนียมด้วยอะตอมอะลูมิเนียมในชั้นที่ 6 และแบบจำลองเชิงทฤษฎีไทเทเนียมไนไตรด์ที่ ทำการแทนที่ตำแหน่งไทเทเนียมด้วยอะตอมอะลูมิเนียม 10 อะตอมในชั้นที่ 6.....	57
4.11 สเปกตรัมของแบบจำลองเชิงทฤษฎีที่ทำการปรับค่าคงที่โครงสร้างผลึกของไทเทเนียม a) ในแนวแกน x และ y b) ในแนวแกน z (โดยสเปกตรัม 1 - 4 และ 5 - 9 มี เงื่อนไขการปรับค่าคงที่โครงสร้างผลึกตามตารางที่ 4.4 ซึ่งนำมาเทียบกับสเปกตรัมไทเทเนียม).....	58

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.12 สเปกตรัมของแบบจำลองเชิงทฤษฎีที่ทำการปรับค่าคงที่โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไนไตรด์ a) ลดค่าคงที่โครงสร้างผลึก b) เพิ่มค่าคงที่โครงสร้างผลึก (โดยสเปกตรัม 11 – 17 และ 18 – 19 มีเงื่อนไขการปรับค่าคงที่โครงสร้างผลึกตามตารางที่ 4.4 ซึ่งนำมาเทียบกับสเปกตรัมไทเทเนียมไนไตรด์มาตรฐาน).....	58
4.13 สเปกตรัมการสั่นที่ขึ้นกับเลขคลื่นเกิดจากการแปลงสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของสารมาตรฐานไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก และสารมาตรฐานไทเทเนียมโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพคกับ a) สารตัวอย่างชุดที่ 1, b) สารตัวอย่างชุดที่ 2 และ c) สารตัวอย่างชุดที่ 3 ขณะที่สารมาตรฐานไทเทเนียมไดออกไซด์โครงสร้างอนาเทสและรูไทล์เปรียบเทียบกับ d) สารตัวอย่างชุดที่ 4 .....	63
4.14 สเปกตรัมจากการแปลงฟูเรียร์ให้อยู่ในฟังก์ชันที่ขึ้นกับระยะที่กระจายตัวออกจากอะตอมดูดกลืนของสารมาตรฐานไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก และสารมาตรฐานไทเทเนียมโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพคกับ a) สารตัวอย่างชุดที่ 1 , b) สารตัวอย่างชุดที่ 2 และ c) สารตัวอย่างชุดที่ 3 ขณะที่สารมาตรฐานไทเทเนียมไดออกไซด์โครงสร้างอนาเทสและรูไทล์เปรียบเทียบกับ d) สารตัวอย่างชุดที่ 4.....	62
4.15 ผลการฟิตสเปกตรัมมาตรฐานในขอบเขตระยะ 3 Å a) ไทเทเนียมไนไตรด์กับแบบจำลองไทเทเนียมไนไตรด์ โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก Fcc b) ไทเทเนียมกับโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค Hcp.....	64
4.16 ผลการฟิตสเปกตรัมในช่วง 1- 3 Å ระหว่างแบบจำลองไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก กับ a) สารตัวอย่าง 1.1 b) สารตัวอย่าง 1.2.....	64
4.17 ผลการฟิตสเปกตรัมในช่วง 1- 3 Å ระหว่างแบบจำลองไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก กับ a) สารตัวอย่าง 2.1 b) สารตัวอย่าง 2.2.....	65
4.18 ผลการฟิตสเปกตรัมในช่วง 1- 3 Å ระหว่างแบบจำลองไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก กับ a) สารตัวอย่าง 1.3 b) สารตัวอย่าง 2.3.....	66
4.19 ผลการฟิตสเปกตรัมในช่วง 1- 3 Å ระหว่างแบบจำลองไทเทเนียมโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพคกับ a) สารตัวอย่าง 1.4 b) สารตัวอย่าง 2.4.....	68

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ในปัจจุบันการดำเนินชีวิตของคนเรานั้นเกี่ยวข้องกับสิ่งอำนวยความสะดวกมากมาย ซึ่งเป็นผลมาจากการพัฒนาเทคโนโลยีในด้านต่างๆ ที่นับวันจะพัฒนาอย่างก้าวไกลเป็นอย่างมาก เป็นสิ่งที่ไม่ปฏิเสธไม่ได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งด้านอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งอยู่ในทุกส่วนของสิ่งอำนวยความสะดวก เช่น โทรศัพท์ อุปกรณ์สื่อสาร คอมพิวเตอร์ แม้แต่ในรถยนต์รุ่นใหม่ เช่นกัน ดังนั้นการพัฒนาอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์โดยการศึกษาสมบัติและโครงสร้างของอุปกรณ์ดังกล่าวจึงเป็นส่วนช่วยทำให้มีประสิทธิภาพที่สูงขึ้น อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่ทำมาจากสารกึ่งตัวนำที่นิยมนำมาใช้ที่ใช้งานกันอย่างแพร่หลายคือ ซิลิกอน ภายหลังจากการพัฒนาเป็นสารประกอบของสารกึ่งตัวนำหมู่ 2 - หมู่ 3 และหมู่ 5 - หมู่ 6 ก็ตาม แต่ข้อได้เปรียบด้านราคาและความง่ายในการนำไปใช้งานยังคงทำให้ซิลิกอนยังคงเป็นที่นิยม

กระบวนการสร้างสารกึ่งตัวนำจากซิลิกอนในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ซีโมส (Complementary Metal Oxide Semiconductor, CMOS) มักพบปัญหาเมื่อทำการต่อขั้วอลูมิเนียม (Aluminum electrode) ลงบนซิลิกอน เกิดการแพร่ (diffusion) ของขั้วอลูมิเนียมไปยังซิลิกอนทำให้เกิดการเสียหายจึงเป็นเหตุให้มีการสร้างชั้นป้องกันการแพร่ (diffuse barrier) โดยวัสดุที่นำมาทำหน้าที่ดังกล่าว ควรที่จะมีสภาพความแข็งสูง (high hardness) และนำไฟฟ้า (high electrical conductivity) ได้ดีซึ่งสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) มีลักษณะตรงตามความต้องการ

ในการพัฒนาอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำนั้น นอกเหนือจากการตรวจวัดสมบัติทางไฟฟ้าที่เป็นการบ่งชี้สมบัติของอุปกรณ์นั้น กระบวนการที่จำเป็นอย่างอื่นอีกหนึ่งประการ คือ การพิจารณาโครงสร้างระดับอะตอมและโมเลกุล ซึ่งเป็นจุดเริ่มต้นของสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงอีกด้วย การดูกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray absorption spectroscopy, XAS) เป็นวิธีที่สามารถตรวจวัดและวิเคราะห์หาโครงสร้างของวัสดุได้ โดยเป็นการประยุกต์ใช้แสงซินโครตรอน ที่มีความส่องสว่างสูง (high brightness) และคัดแยกพลังงานแสงด้วยโมโนโครเมเตอร์ (Monochromator) ในช่วงพลังงานที่ต้องการไปกระตุ้นธาตุในวัสดุให้เกิดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (พลังงานแสงที่ใช้กระตุ้นอยู่ในย่านรังสีเอกซ์) และปลดปล่อยโฟโตอิเล็กตรอน เมื่อค่าพลังงานโฟตอนที่กระตุ้นเข้าไปมีค่ามากกว่าขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์จะทำให้เกิดการกระเจิงของโฟโตอิเล็กตรอนของอะตอมที่ถูกกระตุ้นไปยังอะตอมที่อยู่รอบข้าง โฟโตอิเล็กตรอนจะประพัตติตนเป็นคลื่นเคลื่อนที่ออกไปใน 3 มิติ เกิดการแทรกสอดระหว่างโฟโตอิเล็กตรอนที่กระเจิงไปอะตอมรอบข้างและโฟโตอิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับออกมา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(back scattering) ทั้งแบบเสริมและหักล้าง ซึ่งจากผลการทดลองด้วยเทคนิคการดุกคลื่นรังสีเอกซ์ดังกล่าว สามารถนำเสนอเป็ตรมที่ไ้ไปวิเคราะห์โครงสร้างเชิงลึก

หากมีการเปรียบเทียบระหว่างเทคนิคการดุกคลื่นรังสีเอกซ์กับวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ( x-ray diffraction spectroscopy ) ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายจะเห็นถึงข้อได้เปรียบของเทคนิคการดุกคลื่นรังสีเอกซ์ เนื่องจากการดุกคลื่นรังสีเอกซ์สามารถตรวจวัดวัสดุที่เป็นอสัณฐาน ( amorphous ) ได้ ในขณะที่วิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ไม่สามารถตรวจวัดได้เนื่องจากวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์อาศัยสภาพความเป็นผลึกของวัสดุและหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เมื่อรังสีเอกซ์กระทบวัสดุที่มีมุมต่างๆ ความเข้มของรังสีเอกซ์สะท้อนกลับออกมาที่มีมุมต่างๆนั้นไม่เท่ากัน ในการวิเคราะห์เราสามารถนำข้อมูลที่ได้ไปเปรียบเทียบกับตัวมาตรฐาน แต่หากนำวัสดุที่มีความเป็นผลึกต่ำ (short range order) ไปตรวจวัดโดยวิธีดังกล่าวจะไม่สามารถยืนยันโครงสร้างได้หรือทำได้ยาก ต่างจากการทดลองการดุกคลื่นรังสีเอกซ์ไม่เพียงแต่การตรวจวัดวัสดุที่เป็นอสัณฐานได้ ยังให้ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ที่ทำให้ทราบถึงโครงสร้างโดยละเอียด เช่น สามารถบอกถึงระยะห่าง, ชนิดและจำนวนของอะตอมที่อยู่ล้อมรอบอะตอมดุกคลื่นได้

งานวิจัยนี้ทำการทดลองการดุกคลื่นรังสีเอกซ์ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) เพื่อที่จะอธิบายความสมบูรณ์ของโครงสร้างโดยละเอียด ที่มีเงื่อนไขในการปลูกที่แตกต่างกัน เช่น สัดส่วนของก๊าซไนโตรเจนต่ออาร์กอน, โครงสร้างของสารตัวอย่างที่มีชั้นวัสดุและอุณหภูมิในการเผา (sintering) ที่แตกต่างกันตาม ลำดับ ซึ่งลักษณะโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เป็นชั้นป้องกันการแพร่ (diffusion barrier) มีความสำคัญอย่างยิ่งในการสร้างอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำซิลิคอน

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาทฤษฎีการดุกคลื่นรังสีเอกซ์และขั้นตอนการประยุกต์ใช้งานในการวิเคราะห์โครงสร้างฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์

1.2.2 เพื่ออธิบายโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่อบในอุณหภูมิแตกต่างกันโดยการทดลองการดุกคลื่นรังสีเอกซ์ที่ขอบการดุกคลื่นไทเทเนียมชั้น K

1.2.3 เพื่ออธิบายโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่มีชั้นอลูมิเนียมโดยการทดลองการดุกคลื่นรังสีเอกซ์ ที่ขอบการดุกคลื่นไทเทเนียมชั้น K

## 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

ทำการศึกษาและวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ด้วยเทคนิคการดุกคลื่นรังสีเอกซ์ในขอบการดุกคลื่นไทเทเนียมชั้นพลังงาน K ที่มีโครงสร้างที่เป็น Si-SiO<sub>2</sub>-Ti-TiN และ Si-Ti-TiN-Al เมื่อผ่านการอบและเผาในอุณหภูมิแตกต่างกันว่ามีโครงสร้างที่ปรากฏเป็นโครงสร้างใด

## 1.4 สมมติฐานของงานวิจัย

โครงสร้างฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ประกอบด้วยชั้นของ Si-SiO<sub>2</sub>-Ti-TiN และ Si-Ti-TiN-Al ทำการทดลองในขอบการดูดกลืนของไทเทเนียม ชั้นพลังงาน K

- ปริมาณสัดส่วนก๊าซไนโตรเจนต่อก๊าซอาร์กอนอาจจะส่งผลต่อโครงสร้างไทเทเนียมไนไตรด์
- ในกรณีที่มีชั้นของอลูมิเนียมอาจทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงต่อโครงสร้างของไทเทเนียมหรือไทเทเนียมไนไตรด์
- ในกรณีมีการซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงอาจมีความเป็นไปได้ที่ออกซิเจนเข้ามาทำปฏิกิริยากับโครงสร้างฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์

## 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 มีความเข้าใจทฤษฎีของเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ การวิเคราะห์, การสร้างเงื่อนไขและสมมติฐานในการทดลอง

1.5.2 สามารถนำเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์มาใช้ในกระบวนการวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ได้

1.5.3 ได้รับความรู้จากการค้นคว้างานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์

## 1.6 องค์ประกอบของวิทยานิพนธ์

วิทยานิพนธ์เล่มนี้ประกอบไปด้วยเนื้อหาทั้งหมด 5 บท โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

บทที่ 1 กล่าวถึง บทนำ ประกอบไปด้วย ความเป็นมาและความสำคัญในงานวิจัย วัตถุประสงค์ของงานวิจัย ขอบเขตงานวิจัย สมมติฐานในงานวิจัย ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับและองค์ประกอบของวิทยานิพนธ์

ในส่วนบทที่ 2 กล่าวถึง สมบัติของสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์และการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้ รังสีเอกซ์ อันตรกิริยาระหว่างแสงกับวัสดุ ระบบผลึกและการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ แสงซินโครตรอน การทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ กระบวนการจัดการสเปกตรัมจากการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ข้อได้เปรียบและข้อจำกัดของการวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอกซ์

ในส่วนของบทที่ 3 ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย กล่าวถึงเงื่อนไขกระบวนการปลูกฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ก่อน จากนั้นจะเป็นกระบวนการทดลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ การทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ การวิเคราะห์ผลรวมเชิงเส้นระหว่างสเปกตรัมมาตรฐานกับสารตัวอย่าง เงื่อนไขที่กำหนดในการสร้างแบบจำลองเชิงทฤษฎี ช่วงการฟิตสเปกตรัมในระยยะจริงและเลขคลื่น การฟิตระหว่างสเปกตรัมการทดลองกับแบบจำลองเชิงทฤษฎี

ในส่วนของบทที่ 4 เป็นส่วนของผลการทดลองและการอภิปราย ได้แก่ ผลการทดลองจากการทดลองการเลี้ยงเบนรังสีเอกซ์และการวิเคราะห์ ผลการทดลองดูดกลิ่นรังสีเอกซ์ในย่านใกล้ขอบการดูดกลิ่นและการอภิปราย ผลการวิเคราะห์ผลรวมเชิงเส้น การวิเคราะห์สเปกตรัมในย่านไกลขอบการดูดกลิ่น ผลการฟิตสเปกตรัมแบบจำลองเชิงทฤษฎีกับสเปกตรัมสารตัวอย่างและการอภิปราย

บทที่ 5 เป็นบทสรุปและข้อเสนอแนะของงานวิจัย



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2

# ทฤษฎีและหลักการ

ในบทนี้จะกล่าวถึงสมบัติของสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์และการศึกษาวิจัยที่เกี่ยวข้อง, รังสีเอกซ์, อันตรกิริยาระหว่างแสงกับวัสดุ, ระบบผลึกและการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์, แสงซินโครตรอน, การทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์, กระบวนการจัดการสเปกตรัมจากการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์, ข้อได้เปรียบและข้อจำกัดของการวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอกซ์

### 2.1 สมบัติของสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงสมบัติทางกายภาพของสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์ วรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์ถูกนำไปใช้งานในด้านต่างๆ, งานวิจัยเกี่ยวกับฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่ถูกใช้เป็นตัวป้องกันการแพร่, งานวิจัยที่ใช้การดูดกลืนรังสีเอกซ์เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์

สมบัติทางกายภาพของวัสดุไทเทเนียมไนไตรด์ อ้างอิงจาก Pierson [1] มีรายละเอียดดังนี้

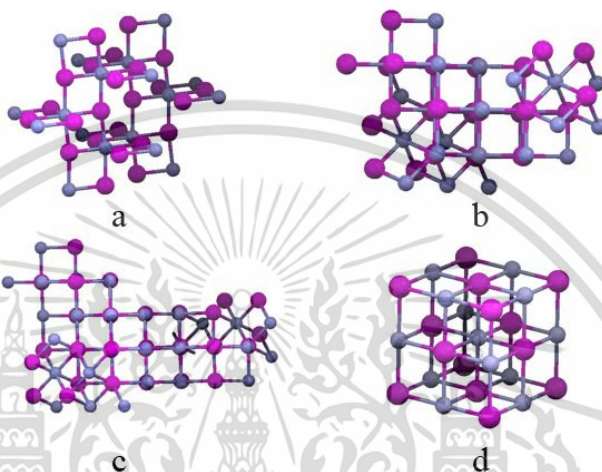
- น้ำหนักโมเลกุล 64.95 g
- อุณหภูมิเดอบาย 636 K
- สัดส่วนที่ทำให้เกิดโครงสร้าง Fcc  $TiN_{0.6}$  ถึง  $TiN_{1.1}$
- ค่าคงที่โครงผลึก 4.244 Å
- ความหนาแน่น 5.40 g/cm<sup>3</sup>
- จุดหลอมเหลว 2950 °C
- ความร้อนจำเพาะที่ 298 K มีค่า 33.74 J/mole.K
- สภาพการนำไฟฟ้าที่ 20 °C มีค่า 19.2 W/m.K
- การขยายตัวเนื่องจากอุณหภูมิที่ 20 °C มีค่า  $9.35 \times 10^{-6} / ^\circ C$
- พลังงานพันธะ 12.34 eV สภาพความต้านทานไฟฟ้า  $20 \pm 10 \mu\Omega.cm$
- ค่าคงที่ฮอลล์ที่ 20 °C  $-0.7 \pm 0.2 \cdot 10^{-4} cm^3/A.s$
- สภาพการซึมผ่านแม่เหล็ก  $38 \times 10^{-6} emu/mol$
- ความแข็ง 18-21 GPa, ค่ายังส์โมดูลัส 251 GPa
- การทนต่อการเกิดออกไซด์ จะเริ่มเกิดออกไซด์ที่อุณหภูมิประมาณ 800 °C

จากสมบัติของสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์ที่กล่าวมาข้างต้น จัดได้ว่าไทเทเนียมไนไตรด์เป็นวัสดุที่มีความแข็งแรงสูง, มีสภาพเป็นตัวนำไฟฟ้าดี (High electrical conductivity)[2], มีความทนทานต่อการกัดกร่อนจากสารเคมี จึงถูกนำไปใช้งานในการเคลือบอุปกรณ์ เช่น ใบพัดเรือ เครื่องบิน หรืออุปกรณ์ที่ต้องสัมผัสต่อสารเคมี, มีสมบัติที่เข้ากันได้กับร่างกายของสิ่งมีชีวิต (Bio compatible) [3] จึงมีการนำไปใช้งานด้านการผลิตรากฟันเทียม, การสร้างข้อต่อเทียม และ

ในการพัฒนาวัสดุที่มีความแข็ง [4-6]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในส่วนของโครงสร้างไทเทเนียมไนไตรด์ การเกิดโครงสร้างระหว่างไทเทเนียมกับไนโตรเจนเป็นแบบการแทรกของอะตอมไนโตรเจนลงในโครงสร้างไทเทเนียม เนื่องจากสัดส่วนรัศมีอะตอมไนโตรเจนต่อไทเทเนียมอยู่ที่ 0.54 สามารถเกิดการแทรกตัวของอะตอมไนโตรเจนในโครงสร้างโลหะได้[1] โดยโครงสร้างที่เกิดขึ้นระหว่างไทเทเนียมและไนโตรเจน ได้แก่  $Ti_2N$  (Tetragonal, I41/amd),  $Ti_3N_{2-x}$  (Rhombohedral, R-3m),  $Ti_4N_{3-x}$  (Rhombohedral, R-3m) และ  $TiN$  (Face center cubic, Fm-3m) เรียงจากสัดส่วนโดยโมลของไนโตรเจนจากน้อยไปมาก ดังรูป 2.1



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของ a)  $Ti_2N$  (Tetragonal, I41/amd), b)  $Ti_3N_{2-x}$  (Rhombohedral, R-3m), c)  $Ti_4N_{3-x}$  (Rhombohedral, R-3m), d)  $TiN$  (Face center cubic, Fm-3m) ใน 1 หน่วยเซลล์

สารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์ มักถูกนำมาใช้งานเป็นชั้นฟิล์มบางป้องกันการแพร่ (Diffusion barrier) เพื่อป้องกันการแพร่ของขั้ว (Electrodes) ไม่ให้ทำความเสียหายแก่ชั้นสารกึ่งตัวนำ (Si, Ge) ถือว่าเป็นส่วนประกอบที่มีความสำคัญเป็นอย่างมากจึงมีการศึกษาวิจัยและพัฒนาเพื่อให้ชั้นฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์มีประสิทธิภาพตรงจุดประสงค์ในการใช้งาน งานวิจัยที่เกี่ยวกับฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์สามารถจำแนกตามวิธีการปลูกที่นิยมได้เป็น 2 ประเภท คือ

1. Physical vapor deposition
2. Chemical vapor deposition

ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จะทำการค้นคว้า การปลูกแบบ Physical vapor deposition เฉพาะวิธีการปลูกที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้ คือ แบบ Direct current (DC) and Radio frequency (RF) Sputtering ในช่วงเวลาประมาณ 10 ปีที่ผ่านมา

ในปี 1997 งานตีพิมพ์ของ Baumann et al [7] รายงานการเปรียบเทียบความสามารถในการป้องกันการเกิดออกซิไดซ์ของ ไทเทเนียมไนไตรด์ที่ต่อกับขั้วทองแดง ในบรรยากาศและอุณหภูมิที่ต่างกัน ได้แก่ ในบรรยากาศไฮโดรเจน อุณหภูมิ 650 °C, ในสุญญากาศ ที่อุณหภูมิ 550 °C และ ในบรรยากาศไนโตรเจน อุณหภูมิ 450 °C พบว่า ในกรณีบรรยากาศเป็น ไฮโดรเจนและสุญญากาศไม่พบการเกิดออกซิไดซ์ แต่พบการเกิดออกซิไดซ์ในกรณีบรรยากาศเป็นไนโตรเจนแม้ว่าจะใช้อุณหภูมิที่ต่ำกว่าก็ตาม จึงได้ข้อสรุปว่า การเกิดออกซิไดซ์ขึ้นกับชนิดของบรรยากาศเป็นปัจจัยหลัก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในปี 2000 งานตีพิมพ์ของ Lee et al [8] ได้ทำการพัฒนา Diffusion barrier จาก TiN โดยเพิ่ม Al กลายเป็นชั้น  $Ti_xAl_yN_z$  ในโครงสร้างของฟิล์ม  $Cu/Ti_xAl_yN_z/SiO_2/Si$  และนำไปอบที่อุณหภูมิ 550-950 °C กรณีที่อุณหภูมิสูงที่สุดในการทดลองคือ 950 °C ถูกนำไปทดสอบการแพร่ด้วยวิธี Rutherford back-scattering ได้ยืนยันว่า ไม่พบการแพร่ Cu ไปยังชั้น Si เนื่องจากชั้น  $Ti_xAl_yN_z$  มีเสถียรภาพและการที่มีโครงสร้างที่สมบูรณ์เป็นปัจจัยสำคัญ ที่ป้องกัน Cu แพร่ลงมาที่ชั้น Si ได้นอกจากนี้ การเกิดโครงสร้าง  $TiO$ ,  $AlN$ ,  $Al_5Ti_2$  ยังเป็นอีกปัจจัยที่ช่วยขัดขวางเส้นทางการแพร่ของ Cu อีกด้วย

ในปี 2003 งานตีพิมพ์ของ Yoon et al [9] ทำการพัฒนา Diffusion barrier ของ TiN ในอุปกรณ์ตัวเก็บประจุ โดยเพิ่ม Ru เพื่อป้องกันการเกิดออกซิไดซ์ เพราะ TiN มักเกิดออกซิไดซ์ที่อุณหภูมิ 500 °C ซึ่งจากการทดลองนำ TiN อบที่อุณหภูมิ 550 °C พบการเกิดออกซิไดซ์บางส่วนนำไปสู่การเสื่อมถอย (degrade) ของสารตัวอย่าง และให้ค่าการเก็บประจุที่ต่ำลง ต่างจากกรณี ที่ปลูก Ru ลงใน TiN ไม่พบการเกิดออกซิไดซ์เมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นไปที่ 600 °C นอกจากนี้การเพิ่ม Ru ยังทำให้ ค่าการเก็บประจุที่มากกว่ากรณี TiN ปกติ

ในปีเดียวกันนี้ได้มีการงานวิจัยของ Chen et al [10] ทำการศึกษาถึงความเหมาะสมในขั้นตอนการสร้าง Diffusion barrier ของ TiN เมื่อมีชั้น Ti บนฐานรองรับ GaAs โดยการเปรียบเทียบโครงสร้างของฟิล์มที่มีการปลูกในแต่ละชั้นแตกต่างกันระหว่าง GaAs/Cu, GaAs/TiN/Cu และ GaAs/Ti/TiN/Cu พบว่าการปลูกที่เรียงลำดับชั้นเป็น GaAs/Ti/TiN/Cu มีเสถียรภาพมากที่สุด เนื่องจากโครงสร้างไม่เปลี่ยนแปลงแม้เพิ่มอุณหภูมิในการอบเป็น 550 °C ซึ่งต่างจากกรณีที่ไม่มีชั้นไทเทเนียม GaAs/TiN/Cu ที่โครงสร้างเปลี่ยนแปลงไปเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการอบเป็น 450 °C

จากงานวิจัยกล่าวมาข้างต้น Diffusion barrier มักถูกนำมาป้องกันฐานรองรับจากขั้ว เช่น อะลูมิเนียมและมีความพยายามในการนำทองแดงใช้งานแทนเนื่องจากมีสภาพความต้านทานต่ำกว่า

ในปี 2004 งานตีพิมพ์ของ Gao et al [11] ทำการทดสอบ diffusion barrier ของ TiN กับขั้ว Ag พบว่า โครงสร้างของฟิล์ม  $Ag/TiN/SiO_2/Si$  ที่มีเงื่อนไข TiN หนา 30 nm เมื่อให้อุณหภูมิในการอบอยู่ที่ 650 °C ไม่พบการเสื่อมถอย (degrade) ของสมบัติทางไฟฟ้า ต่างจากอีก 2 เงื่อนไข คือ TiN หนา 5 nm และ 12 nm เมื่อให้อุณหภูมิในการอบอยู่ที่ 550 °C พบการเสื่อมถอย (degrade) ของสมบัติทางไฟฟ้า จึงสรุปได้ว่าปริมาณความหนาของชั้นไทเทเนียมไนไตรด์ 30 nm เป็นเงื่อนไขการปลูกที่เหมาะสมในการนำไปใช้งาน

มีงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในปี 2005 Misra et al [12] ศึกษาผลกระทบจากการจ่ายกระแสไฟให้แก่สารกึ่งตัวนำที่มีชั้น  $Al/TiN/SiO_2$  และ  $Ag/TiN/Si$  โดยกำหนดชั้น TiN หนา 10  $\mu m$  พบว่าในกรณีที่มีขั้ว Al เมื่อจ่ายกระแสไฟที่ 3, 5, 7.5 และ 10 A และตรวจวัดสภาพพื้นผิวโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด พบการแตกของชั้น Diffusion barrier ต่างจากกรณีที่มีขั้ว Ag เมื่อจ่ายกระแสไฟเท่ากัน ไม่พบการแตกหักของชั้น ไทเทเนียมไนไตรด์ กรณีที่ศึกษาชั้น TiN หนา 2.5, 3.7, 6.25, 7.5 และ 10  $\mu m$  เพื่อทดสอบว่าสารตัวอย่างที่มีขั้ว 2 ชนิดนี้ ในแต่ละความหนาใช้เวลาที่ทำให้เกิดการแตกหัก (time-to-failure) เมื่อจ่ายความเข้มกระแส (Current density) ต่างกันเช่นใดพบว่า ขั้ว Ag ใช้เวลาที่ทำให้เกิดการแตกหักนานกว่า ขั้ว Al (เทียบที่ความหนาเท่ากัน) และเมื่อพิจารณาเป็นฟังก์ชันที่ขึ้นกับความหนาขั้วทั้ง 2 ชนิดให้แนวโน้มเดียวกัน คือ การลดลงความหนาของชั้น TiN จะทำให้เวลาที่ทำให้เกิดการแตกหักเกิดเร็วขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในปี 2007 งานวิจัยของ Jayaganthan et al [13] ทำการศึกษาลักษณะพื้นผิวและการจัดเรียงตัวของ TiN เมื่อปลูกด้วยเงื่อนไขในการจ่ายก๊าซที่แตกต่างกัน คือ Ar/N<sub>2</sub> (70/30) และ N<sub>2</sub> ที่กำหนดเวลาในการจ่ายก๊าซเป็น 60, 90, 120 และ 150 นาที หลังจากนั้นสารตัวอย่างทั้งหมดถูกนำมาอบที่อุณหภูมิ 500 °C เมื่อนำไปวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบว่า การใช้เวลาในการจ่ายก๊าซ 60 และ 90 นาที ของ Ar/N<sub>2</sub> (70/30) จะให้ ระบาย TiN (200) อย่างชัดเจน ต่างจาก N<sub>2</sub> จะให้ ระบาย TiN(111) และมี ระบาย TiN(200) ปรากฏอยู่ แต่อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มเวลาในการจ่ายก๊าซเป็น 120 และ 150 นาที กรณี Ar/N<sub>2</sub> (70/30) และ N<sub>2</sub> ให้ผลการทดลองในทิศทางเดียวกันคือ มีสัดส่วน ระบาย TiN(111) และ TiN(200) ที่ใกล้เคียงกัน เมื่อทำการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของเงื่อนไขในการปลูก 90 นาที ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบกวาด พบว่า กรณี Ar/ N<sub>2</sub> (70/30) มีลักษณะของเกรนบนพื้นผิวเป็น ทรงพีระมิด ต่างจาก กรณี N<sub>2</sub> มีลักษณะเป็นทรงเสา (Columnar-type) ซึ่งนำมาเชื่อมโยงกับผลวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จึงได้ข้อสรุปว่า ลักษณะของ ระบาย TiN(200) ที่ปรากฏในกรณี Ar/N<sub>2</sub> (70/30) และ ระบาย TiN(111) ที่ปรากฏในกรณี N<sub>2</sub> เป็นผลมาจากการจัดเรียงตัวที่แตกต่างกัน

ในปี 2010 งานวิจัยของ Wang et al [14] ทำการพัฒนา Diffusion barrier จาก TiN ไปเป็น WTiN ในโครงสร้าง Si-WTiN-Cu และเพื่อที่จะทราบสมบัติของฟิล์มว่าเปลี่ยนแปลงไปหรือไม่ เมื่อฟิล์มได้รับความร้อนจึงทำการอบที่อุณหภูมิ 600, 700, 750 และ 800 °C จากผลการทดลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และการวัดอเจ็ลอิเล็กตรอน ให้ผลที่สอดคล้องกันว่า ในกรณีอุณหภูมิ 800 °C จะทำให้ WTiN มีสภาพเป็น อสัณฐาน และมีการทำพันธะของ Cu-Si อีกด้วย การเกิดพันธะระหว่าง Cu-Si เป็นตัวบ่งชี้ว่า WTiN ไม่สามารถป้องกันการแพร่ของขั้ว Cu ได้ นอกจากนี้ สภาพความต้านทานของกรณีอบที่อุณหภูมิ 800 °C มีค่าสูงมาก ต่างจากกรณีอบที่อุณหภูมิ 700 °C มีสภาพความต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำกว่า, มีความเสถียรในโครงสร้างมากกว่า (ไม่พบการทำพันธะระหว่าง Cu-Si) จึงสรุปได้ว่า WTiN สามารถทนต่อความร้อนที่ 700 °C และมีสภาพการนำไฟฟ้าที่ดีกว่า

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่ทดลองด้วยการดูกลืนรังสีเอกซ์ ส่วนใหญ่จะเป็นการยืนยันโครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงไป

ในปี 2003 Tavares et al [15] ทำการศึกษาโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีโมลิตินิมอยู่ด้านบน ปลูกด้วยวิธีสปัตเตอร์ และทดลองการดูกลืนรังสีเอกซ์แบบ electron-yield ได้ยืนยันการมีอยู่ของอะลูมิเนียมในโครงสร้างในระยะสั้นๆของไทเทเนียม เมื่อนำสเปกตรัมย่านไกลขอบดูกลืนรังสีเอกซ์ แปลงฟูเรียร์ให้อยู่ในฟังก์ชันการกระจายตัวตามแนวรัศมี (Radial distribution function) พบว่าเกิดการลดขนาดพิคที่สอง(ไทเทเนียม) เกิดจากการแทนที่ของอะตอมอะลูมิเนียม เพราะการแทนที่ด้วยอะลูมิเนียมจะทำให้เกิด การกระเจิงของโฟโตอิเล็กตรอนของ Ti-Ti กับ Ti-Al ให้เฟสที่เลื่อนไปจากเดิม ส่งผลให้การแทรกสอดของโฟโตอิเล็กตรอนที่กระเจิงเป็นแบบหักล้าง ทำให้ขนาดของพิคดังกล่าวลดลง

ในปี 2005 Ersen et al [16] ทำการศึกษาฟิล์มบาง AlN/TiN ที่ปลูกด้วยเทคนิคการสปัตเตอร์ ที่ฐานรองเป็นซิลิกอน ที่มีสัดส่วนเป็น Ti<sub>0.4</sub>Al<sub>0.6</sub>N โดยมีเงื่อนไขในการใช้ไอออนบอมบาร์ดในขั้นตอนการปลูกที่แตกต่างกัน คือ 1. ใช้ไอออนบอมบาร์ดหลังจากปลูกฟิล์มแต่ละชั้น 2. ใช้ไอออนบอมบาร์ดในระหว่างการปลูกฟิล์ม 3. ใช้ไอออนบอมบาร์ดตลอดกระบวนการปลูกฟิล์มทุกชั้น 4. ไม่ได้ใช้ไอออนบอมบาร์ด พบว่า เมื่อทำการวัด สภาพความแข็ง ฟิล์มที่ปลูกด้วยวิธีที่ 3 ใช้ไอออนบอมบาร์ดตลอดกระบวนการปลูกฟิล์มทุกชั้น ให้สภาพความแข็งมากที่สุด ดังนั้นเพื่อให้ทราบโครงสร้างที่อย่างเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ละเอียดของฟิล์มบางทั้งหมดโดยเฉพาะอย่างยิ่งในวิธีที่ 3 จึงมีการวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ ในขอบการดูดกลืนชั้น K ของ Ti และ Al โดยผลการฟิตของสารตัวอย่างวิธีที่ 3 ในขอบการดูดกลืนชั้น K ของ Ti และ Al สอดคล้องกันว่า มีลักษณะที่เป็นแตกต่างจากแบบจำลองน้อยกว่า การปลูกแบบที่ 4 ที่ไม่ได้ใช้ไอออนบอมบาร์ด จึงสามารถยืนยันได้ว่าการใช้ไอออนบอมบาร์ดตลอดการปลูกให้โครงสร้างของฟิล์มที่ดี นอกจากนี้ยังมีการวัด dept profile โดย Glow discharge optical emission spectroscopy ที่แสดงให้เห็นว่า วิธีที่ 3 มีปริมาณของออกซิเจนที่น้อยกว่า วิธีที่ 4 ช่วยแสดงให้เห็นข้อดีของการใช้ไอออนบอมบาร์ดในกระบวนการปลูกได้

งานวิจัยในปี 2007 โดย Tuilier et al [17] ทำการวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มบาง  $Ti_{x-1}Al_xN$  ที่มีสัดส่วน  $x = 0, 0.5, 0.68$  และ  $0.86$  เมื่อทดลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ในกรณี  $0.5$  พบ พีค  $TiN(111)$  และ  $(200)$  กรณี  $0.86$  พบพีค  $Al(002)$  ทั้งสองกรณี บ่งชี้โครงสร้างอย่างชัดเจน ในกรณี  $0.68$  มีจุดที่น่าสนใจคือ พีค  $Al(002)$  แต่เลื่อนไปยังมุมที่ต่ำลง และยังพบพีค  $TiN(111)$  ขนาดเล็ก แสดงถึงความเป็นอสังฐานของ  $TiN$  จุดที่น่าสนใจคือ กรณี  $0.68$  การพิสูจน์ว่าเกิดโครงสร้างผสมระหว่าง  $TiN/AlN$  จะใช้การทดลองที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของ Ti โดยการทดลองจะนำสารตัวอย่างทั้งหมดมาเปรียบเทียบเพื่อให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงจากปริมาณ Al ที่เพิ่มขึ้น  $x = 0, 0.5, 0.68$  และ  $0.86$  ยอดพีคในบริเวณก่อนขอบการดูดกลืน(Pre-edge) สูงขึ้นตามปริมาณ Al ที่เพิ่มขึ้น ในส่วนของการวิเคราะห์ EXAFS ได้มีการสร้างแบบจำลองที่เหมาะสมกับแต่เงื่อนไข คือ 1.  $TiN$  โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก 2. Ti ปริมาณน้อยใน  $AlN$  โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก 3. Ti ปริมาณน้อยใน  $AlN$  โครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค และ 4. Ti แทนที่ Al ใน  $AlN$  ในโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค ในเงื่อนไข  $x = 0$  และ  $0.5$  ใช้แบบจำลองที่ 1 ในขณะที่เงื่อนไข  $x = 0.86$  ใช้แบบจำลองที่ 3 ให้ผลการฟิตอยู่ในระดับที่ยอมรับได้ และเมื่อเปรียบเทียบกับ การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ให้ผลที่แตกต่างกันเล็กน้อย ในกรณีของ  $x = 0.68$  จะใช้แบบจำลองทั้ง 4 รวมกันในการฟิต มีโครงสร้าง 2 ชนิด คือ โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก ใช้สัดส่วน  $(1-x).70\%Ti-Ti+x.30\%Ti-Al$  และ โครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค ใช้สัดส่วน  $(1-x).30\%Ti-Ti+x.70\%Ti-Al$  การสลับสัดส่วนในทั้ง 2 โครงสร้างทำขึ้นเพื่อให้เกิดการสอดคล้องตามสัดส่วนที่เป็นจริงมากที่สุด ในโครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก เมื่อแทนค่า  $0.68$  ลงในสัดส่วน  $(1-x).70\%.(Ti-Ti$  จากแบบจำลองที่ 1)  $+x.30\%.(Ti-Al$  จากแบบจำลองที่ 2) คู่พันธะ  $Ti-Ti$  ในแบบจำลองที่ 1 มีค่าประมาณ  $20\%$  +  $Ti-Al$  ในแบบจำลองที่ 2 ประมาณ  $20\%$  คือ มีอะตอม Ti 6 อะตอม กับ Al 6 อะตอม ที่ระยะ  $2.96 \text{ \AA}$  ขณะที่ โครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค เมื่อแทน  $0.68$  ลงในสัดส่วน  $(1-x).30\%.(Ti-Ti$  จากแบบจำลองที่ 4)  $+x.70\%.(Ti-Al$  จากแบบจำลองที่ 3) จะให้ค่าของคู่พันธะ  $Ti-Ti$  ในแบบจำลองที่ 4 ประมาณ  $10\%$  +  $Ti-Al$  ในแบบจำลองที่ 3 ประมาณ  $50\%$  คือ มีอะตอม Ti 2 อะตอม กับ Al 10 อะตอม ที่ระยะ  $3.19 \text{ \AA}$  ให้ผลการฟิตที่ดีที่สุด

จะเห็นว่าเมื่อนำแบบจำลองที่หลากหลายร่วมฟิต ให้ผลการฟิตที่ดี แต่การนำแบบจำลองแบบต่างๆเข้าร่วมฟิตต้องคำนึงถึงความเป็นไปได้ที่จะเกิดขึ้นและข้อมูลจากการทดลองเพิ่มเติมจึงเป็นประโยชน์ต่อการวิเคราะห์โครงสร้างที่ซับซ้อนได้ ในกรณีของงานวิจัยฉบับนี้ ได้นำผล การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ยืนยันการมีอยู่ของ  $AlN$  จึงมีการสร้างแบบจำลองเชิงทฤษฎีเพิ่มเติมที่เกี่ยวข้องกับ  $AlN$  ที่มี Ti เข้าแทนที่และเจืออยู่ในปริมาณต่ำ ซึ่งสอดคล้องกับสภาพความเป็นจริง

ในปี 2008 Tuilier et al [18] ทำการวิเคราะห์โครงสร้างไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ ( $Ti_{x-1}Al_xN$ ) เมื่อทดสอบการแรงกด ด้วยการใช้โลหะทรงปริมาตรกดลงไปที ฟิล์มบางไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ ที่มีสัดส่วน Al ต่างๆ พบว่าการแตกร้าแบบ radial crack สัมพันธ์กับปริมาณเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สัดส่วน Al ในฟิล์มที่มีมากขึ้น เพื่อที่จะทราบถึงโครงสร้างของฟิล์มทั้งหมด จึงมีการทดลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ จากผลการทดลองแยกโครงสร้างของฟิล์มได้เป็น

1. กลุ่มที่มีโครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก ได้แก่  $x = 0, 0.38$  และ  $0.5$
2. กลุ่มที่มีโครงสร้าง เฮกซะโกนอลโคลสแพค ได้แก่  $x = 0.60, 0.68, 0.86$  และ  $1$

ในกรณี  $0.60$  และ  $0.68$  จะต่างจาก  $0.86$  และ  $1$  ตรงที่พีค  $Al(002)$  ของ  $0.60$  และ  $0.68$  จะมีความกว้างเพิ่มขึ้นส่งผลให้การคำนวณค่าคงที่โครงสร้างออกมามีค่าสูงกว่า กรณี  $0.86$  และ  $1$  ผู้เขียนให้ข้อเสนอแนะว่าเกิดจากการที่มีสัดส่วนที่ผสมกันอยู่ระหว่าง Ti และ Al ดังนั้นเพื่อให้ข้อมูลของโครงสร้างมีความน่าเชื่อถือมากขึ้นจึงมีการยืนยันโครงสร้างด้วยการวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ ในขอบการดูดกลืนชั้น K ของ Ti และ Al พบว่าสเปกตรัมย่านใกล้ขอบการดูดกลืนมีการเปลี่ยนแปลงไปเมื่อเทียบกับสารมาตรฐาน  $AlN$  และ  $TiN$  แสดงให้เห็นถึงอิทธิพลของของ Ti ที่มีต่อโครงสร้าง  $AlN$  เมื่อปริมาณ  $x = 0.38$  และ  $0.5$  เช่นเดียวกันกับกรณี Al ที่มีผลกระทบบต่อโครงสร้าง  $TiN$  เมื่อมีปริมาณ  $x = 0.60, 0.68$  และ  $0.86$  เมื่อทำการฟิตแบบจำลองที่เหมาะสมกับสเปกตรัมจากการทดลองแต่ละตัว ได้ค่าระยะห่างระหว่างพันธะ นำมาเปรียบเทียบกับผลการคำนวณค่าคงที่โครงสร้างจากการทดลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ในกรณี  $x = 0.50$  มีโครงสร้างเป็นเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก โดยผลการทดลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ สอดคล้องกันเป็นอย่างดี, กรณี  $x = 0.60$  โครงสร้างเป็น โครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค สอดคล้องกับผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ผลการฟิตให้ค่าพันธะที่ Al-N ขยายมากขึ้นไปใกล้เคียงกับ ระยะของพันธะ Ti-N และ ในกรณี  $x = 0.86$  ด้วยปริมาณ Al มีสัดส่วนมากทำให้ผลการทดลองทั้งการดูดกลืนรังสีเอกซ์และการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ออกมาค่อนข้างชัดเจน และสอดคล้องกันว่า มีโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค

ในงานวิจัยของ Tuilier et al [18] จะกล่าวถึงความไม่สมบูรณ์ของงานวิจัย คือ ผลการทดลอง TEM ที่ต้องทดลองเพิ่มเติมเพื่อสังเกต ภาพตัดขวางของฟิล์มแต่ละเงื่อนไข ว่ามีการแตกหักหลังจากการทดลองการกัด หรือไม่ โดยการทดลอง TEM นั้นตีพิมพ์ในงานวิจัยของ Girleanu [19] พบว่าฟิล์มบางไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ ( $Ti_{x-1}Al_xN$ ) กรณี  $x = 0.5$  มีการแตกเล็กน้อย ขณะที่กรณี  $0.68, 0.86$  และ  $1$  มีการแตกเพิ่มมากขึ้น ตามสัดส่วน Al ที่เพิ่มมากขึ้น

ข้อสรุปในการค้นคว้านงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์ พบว่าโดยมากโครงสร้างของไทเทเนียมไนไตรด์เป็นแบบเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก Fcc (fm-3m) มีค่าคงที่โครงสร้างเป็น  $a = 4.244 \text{ \AA}$  การเข้ามาอยู่ของธาตุหรือสารประกอบใดๆ จะเกิดการเปลี่ยนแปลงในบริเวณใกล้ขอบการดูดกลืน (XANES) ไปจากเดิม รวมถึงสเปกตรัมในช่วงไกลขอบการดูดกลืน (EXAFS) เมื่อทำการแปลงฟูเรียร์ ทำให้เห็นการเปลี่ยนแปลง ในอะตอมข้างเคียงที่ใกล้ที่สุด (Nearest neighbor atom) และ อะตอมที่อยู่ในระดับถัดไป (Next nearest neighbor atom)

## 2.2 รังสีเอกซ์

### 2.2.1 ประวัติของรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์ถูกค้นพบเมื่อราวพฤศจิกายน ค.ศ.1895 โดย Wilhelm Conrad Röntgen ที่ทำการทดลองเกี่ยวกับการเปล่งแสงด้วยการทำให้เกิดการคายประจุไฟฟ้าโดยใช้ขั้วทางไฟฟ้า (electrode) ในหลอดสุญญากาศ ค้นพบว่าหลอดสุญญากาศไม่มีการเปล่งแสงที่ตามองเห็นได้ทั้งที่ห้องทดลองถูกทำให้มืด โดยที่การทดลองนี้ควรที่จะพบการเรืองแสงสีเขียวเหลืองที่ฉากรับ มีการแก้ไขการทดลองโดยเพิ่มการแหล่งจ่ายแก่ขดลวดและขั้วตัวแผ่นรับแสงออกไปประมาณ 2-3 เมตร จากหลอดเอกซารีนเป็นเอกซารทงวอนไวสำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นานนักก็หันไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ช้าก็หมดไป ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สุญญากาศซึ่งจะพบการเกิดริ้วออกมาที่แผ่นฉากรับแสง และได้มีการเอากระดาษ, ไม้, แผ่นโลหะและมือของนาย Röntgen พบว่ากรณีของไม้และกระดาษเกิดการทะลุผ่านไม่มีภาพใดๆ กรณีของโลหะเกิดเงาที่บริเวณแผ่นรับ กรณีนำมือเขาไปวางในตำแหน่งระหว่าง หลอดสุญญากาศกับแผ่นรับ ปรากฏภาพกระดูกมือที่แผ่นรับซึ่งต่อมา นาย Röntgen ได้มีการใช้ฟิล์มถ่ายภาพเป็นแผ่นรับ ในเวลาต่อมาได้มีการอธิบายถึงสิ่งที่เกิดขึ้นได้อย่างชัดเจนและสอดคล้องกับความเป็นจริงที่ว่า การดูดกลืนรังสีเอกซ์ขึ้นกับเลขอะตอมของธาตุ

การใช้งานรังสีเอกซ์ ที่เกี่ยวข้องกับโครงสร้างอะตอม โดยปรากฏการณ์การเลี้ยวเบน (Diffraction phenomena) กับโครงสร้างอะตอม นั้นค้นพบในปี ค.ศ. 1912 โดย Laue และคณะ ได้พบรูปแบบการเลี้ยวเบนของผลึก  $\text{CuSO}_4$  ในปีถัดมา W. H. Bragg และ W. L. Bragg ได้ทดสอบการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์กับผลึกต่างๆ และเป็นผู้วางรากฐานของงานในด้านฟิสิกส์ศาสตร์ ถือว่าในช่วงเวลาดังกล่าวเป็นช่วงที่สามารถอธิบายการทดลองด้วยทฤษฎีได้เป็นอย่างดี แต่ข้อจำกัดที่เกิดขึ้นในช่วงเวลานั้นคือการพัฒนาแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ที่ไม่มีการพัฒนาเพิ่มเติมตั้งแต่ปี ค.ศ. 1912 ซึ่งข้อจำกัดของการพัฒนา Rotating anode คือ การถ่ายเทความร้อนของตัวหลอดสุญญากาศด้วยการผ่านน้ำเข้าออก ทำให้การสร้างระบบเป็นสุญญากาศระดับสูง (high vacuum) นั้นทำได้ยาก โดยการพัฒนาอุปกรณ์ดังกล่าวประสบความสำเร็จและสามารถนำไปใช้ในเชิงอุตสาหกรรมในปี ค.ศ. 1960 โดยพัฒนาแหล่งกำเนิดก๊าวข้ามข้อจำกัดเดิม คือ สามารถเพิ่มความเข้มของแสงในแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์

โดยหลักการเกิดรังสีเอกซ์ เกิดจากอิเล็กตรอนวงใน (K shell) ได้รับพลังงานกระตุ้น เกิดการเคลื่อนที่ไปยังที่ว่าง ทำให้สถานะอิเล็กตรอนวงในว่างลง อิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงานสูงกว่า (L shell) เปลี่ยนสถานะไปยัง ระดับพลังงานต่ำกว่าที่ว่างลง (K shell) และปลดปล่อยพลังงานมีค่าเท่ากับผลต่างระหว่างชั้นพลังงานทั้งสอง กรณี จาก L shell ไปยัง K shell จะเรียก รังสีเอกซ์นี้ว่า K-alpha

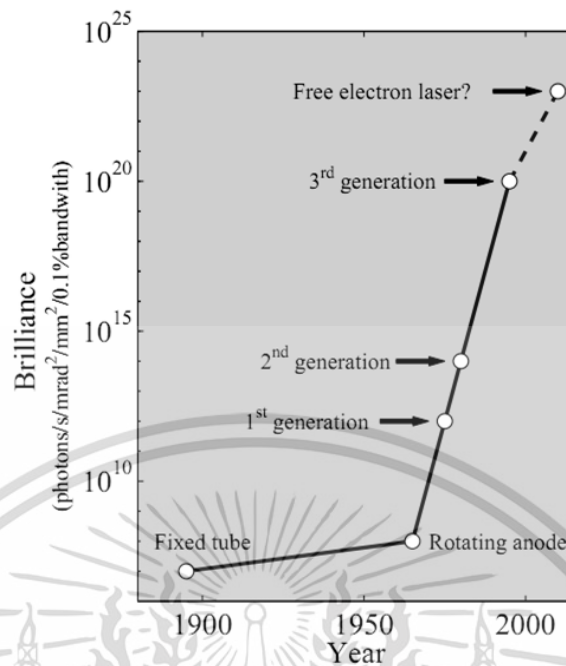
ในส่วนของหลอดสุญญากาศที่ใช้งานโดยทั่วไป จะมีค่าพลังงานรังสีเอกซ์เป็นค่าเฉพาะตัว ตามชนิดของขั้วแคโทดในหลอดสุญญากาศชนิดนั้นๆ เช่น K-alpha ของ Cu ให้ความยาวคลื่น 0.15418 nm มีพลังงานเป็นค่าคงที่ 8042.55 eV นั้นแตกต่างจากแหล่งกำเนิดแสงอีกชนิดหนึ่งที่เรียกว่า แหล่งกำเนิดแสงซินโครตรอน ที่สามารถปรับพลังงานได้ (Tunable energy) และมีความส่องสว่างสูง (high brilliance) ความแตกต่างของ ความส่องสว่างระหว่างแหล่งกำเนิดทั้งสองชนิด ดังรูป 2.2 และมี 4 ปัจจัยที่ผลต่อความส่องสว่าง (Brilliance) ตามสมการ

$$\text{Brilliance} = \frac{\text{Photons/ second}}{(\text{mrad})^2 (\text{mm}^2 \text{source area})(0.1\% \text{ bandwidth})} \quad (2.1)$$

Photons/second คือ จำนวนโฟตอนที่ถูกปล่อยออกมาในทุกวินาที  
 $\text{mrad}^2$  ลักษณะของแสงที่ออกมาขนานกับแกน (collimation beam) ว่ามีลู่อเข้า (divergence) หรือขยายออกลักษณะของแสงที่ออกมาอยู่ที่ในระดับมิลลิเมตร  
 $\text{mm}^2 \text{ source area}$  คือ ขนาดของพื้นที่ของแสงที่สามารถโฟกัสได้ควรมีค่าต่ำเพราะจะบ่งบอกถึงความสามารถโฟกัสจุดที่มีขนาดเล็กได้ โดยทั่วไปจะอยู่ในระดับ ตารางมิลลิเมตร ( $\text{mm}^2$ )

0.1% bandwidth คือ ค่าความสัมพันธ์ 0.1% ของแถบพลังงานของโมโนโครเมเตอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.2 Brilliance ของแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ ตั้งแต่มีการค้นพบรังสีเอกซ์ ลักษณะของแหล่งกำเนิดมีลักษณะเป็นหลอดสุญญากาศในปี ค.ศ. 1895 จนมีการพัฒนาเรื่อยมาจนถึงแหล่งกำเนิดแสงซินโครตรอนในรุ่นที่ 3 ซึ่งแหล่งกำเนิดแสงซินโครตรอนในรุ่นที่จะเกิดขึ้นในอนาคต ใช้แหล่งกำเนิดเป็นฟรีอิเล็กตรอนเลเซอร์ที่จะให้ Brilliance มากขึ้นในรุ่นที่ 3 [20]

## 2.3 อันตรกิริยาระหว่างแสงกับวัตถุ

การทำอันตรกิริยาระหว่างแสงกับอะตอมในวัสดุทุกชนิดซึ่งจะมีอันตรกิริยาพื้นฐานอยู่ 3 ปรัชการณณ์ คือ การดูดกลืนแสงโฟโตอิเล็กทริก (Photoelectric absorption), การกระเจิงแบบคอมป์ตัน (Compton scattering) และการเกิดแฟร์ไพรดักชัน (Pair production) เรียงตามพลังงานของรังสีทำกับวัตถุจากน้อยไปมากตามลำดับ

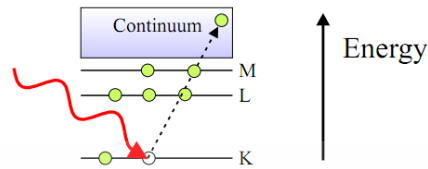
### 2.3.1 การดูดกลืนแสงโฟโตอิเล็กทริก (Photoelectric absorption)

การดูดกลืนรังสีเอกซ์เกิดขึ้น เมื่อโฟตอนทำอันตรกิริยากับอิเล็กตรอน ทำให้เกิดการดูดกลืนโฟตอนหากพลังงานที่ทำอันตรกิริยาสูงมากพอ จะทำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนจากสถานะที่มีพลังงานต่ำ(มีพลังงานศักย์ในการยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนสูง) ไปยังสถานะที่มีพลังงานสูง(พลังงานศักย์ในการยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนต่ำ) เช่น สถานะพลังงานในชั้นวาเลนซ์, สถานะพลังงาน Rydberg และ สถานะพลังงานต่อเนื่อง (Continuum states) เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนขึ้น จะมีอิเล็กตรอนที่มีระดับพลังงานสูงกว่า ลดระดับสถานะพลังงานและปลดปล่อยพลังงานออกมา เพื่อที่จะเคลื่อนที่ลงมาอยู่ที่สถานะพลังงานที่ว่างลง โดยการปลดปล่อยพลังงานออกมา เรียกว่า การเปล่งฟลูออเรสเซนซ์ (Fluorescence radiation) กระบวนการต่อเนื่องที่เกิดขึ้นหลังจากเกิดฟลูออเรสเซนซ์ คือ ออเจ็คอิเล็กตรอน เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนในชั้นพลังงานใดๆ (โดยมากมักจะอยู่ในชั้นพลังงาน

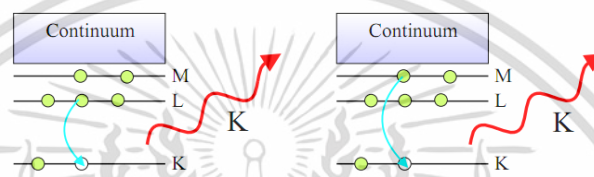
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ที่สูง) ได้รับพลังงานจากการเปล่งฟลูออเรสเซนซ์ แล้วทำให้ของอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปยังที่ว่างในชั้นวาเลนซ์ อิเล็กตรอนตัวดังกล่าวนี้เรียกว่า ออเจอิลีكتروน ดังแสดงในรูป 2.3

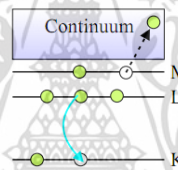
### Photoelectric absorption



### Fluorescent X-ray emission



### Auger electron emission



รูปที่ 2.3 ปราบกฏการณ์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ การเกิดฟลูออเรสเซนซ์ และการเกิดออเจอิลีكتروน ในระดับชั้นพลังงานชั้น K หรือ 1s ออบิทัล การลดระดับพลังงาน จากระดับชั้นพลังงาน L อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้น[21]

### 2.3.2 การกระเจิงแบบคอมป์ตัน (Compton Scattering)

การกระเจิงของรังสีเอกซ์ที่ทำอันตรกิริยากับอะตอมเกิดขึ้น 2 รูปแบบที่เกิดขึ้น คือ การกระเจิงรังสีเอกซ์แบบยืดหยุ่นและการกระเจิงรังสีเอกซ์แบบไม่ยืดหยุ่น ซึ่งมีรายละเอียดที่แตกต่างกันของการกระเจิงของทั้ง 2 รูปแบบ ดังนี้

การกระเจิงรังสีเอกซ์แบบยืดหยุ่น (Elastic scattering, Rayleigh scattering) ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ทำอันตรกิริยากับอะตอมก่อนกระเจิงเท่ากับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์หลังกระเจิง การกระเจิงของรังสีเอกซ์แบบนี้ไม่ทำให้อิเล็กตรอนเปลี่ยนสถานะพลังงาน สนามไฟฟ้าของรังสีเอกซ์จะทำให้อิเล็กตรอนในอะตอมสั่นเท่านั้นและปลดปล่อยรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นที่ขนาดเท่ากับ ความยาวคลื่นที่กระทำกับอะตอม การกระเจิงรังสีเอกซ์ที่ออกมานั้นเรียกว่า x-ray scattered wave จากสมบัติที่เป็นคลื่นของรังสีทำให้เกิดการแทรกสอดได้ การแทรกสอดดังกล่าวทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction) ในผลึก

การกระเจิงของรังสีเอกซ์แบบไม่ยืดหยุ่น (Inelastic scattering, Compton scattering) ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ก่อนชนกับหลังชนไม่เท่ากัน เป็นดังรูป 2.4 ใช้หลักการพิจารณา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โมเมนตัมของรังสีเอกซ์ก่อนและหลังชนอนุภาคในอะตอม ซึ่งสัมพันธ์กับมุมที่เปลี่ยนไปตามสมการของคอมป์ตัน

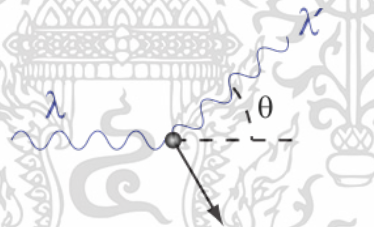
$$\begin{aligned}\Delta\lambda &= \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0c}(1 - \cos\theta) \\ &= \lambda_c(1 - \cos\theta)\end{aligned}\quad (2.2)$$

โดยที่

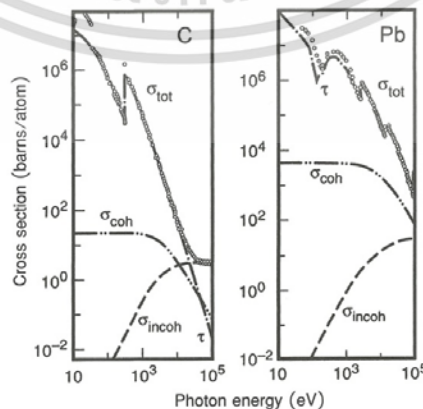
$\lambda'$  คือ ความยาวคลื่นของโฟตอนหลังชน,  $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของโฟตอนก่อนชน,  $\theta$  คือ มุมที่ความยาวคลื่นหลังชนกระเจิง,  $\lambda_c$  คือ ความยาวคลื่นของคอมป์ตัน เป็นค่าคงที่  $2.426 \times 10^{-12}$  m

พลังงานของรังสีเอกซ์จะสูญเสียแก่อิเล็กตรอนในผลึก ทำให้ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์หลังชนมีความยาวคลื่นมากขึ้น (พลังงานลดลง) ดังรูป 2.5 โดยส่วนใหญ่การกระเจิงที่เกิดขึ้นกับอะตอมจะเป็นแบบยืดหยุ่นที่ระดับพลังงานต่ำ เมื่อมีการเพิ่มพลังงานโฟตอนมากขึ้นทำให้เกิดการกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่นเพิ่มมากขึ้น ดังรูป 2.5

จากที่กล่าวมาข้างต้น ปรากฏการณ์การดูดโฟโตอิเล็กทริก (Photoelectric absorption) และการกระเจิงของโฟตอน (Photon scattering) ทำให้เกิดสเปกตรัมในการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ได้ ในหัวข้อย่อยที่จะกล่าวถัดไป คือ แพร่โปรดักชัน (Pair production) เป็นอันตรกิริยาที่โฟตอนทำกับสสารเช่นเดียวกัน แต่เนื่องจากการเกิด แพร่โปรดักชัน เกิดขึ้นเมื่อพลังงานของโฟตอนค่อนข้างสูง จึงไม่พบปรากฏการณ์นี้ในการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์



รูปที่ 2.4 การกระเจิงแบบคอมป์ตันที่ทำให้ความยาวคลื่นของโฟตอนหลังจากกระทบกับอนุภาคมีพลังงานลดลง[22]



รูปที่ 2.5 รูปการกระเจิงแบบยืดหยุ่นและไม่ยืดหยุ่นธาตุคาร์บอนและตะกั่ว[23]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



คำนิยามของวัสดุผลึก คือ วัสดุที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมอย่างเป็นระบบและมีทิศทาง การเรียงตัวที่แน่นอน มีรูปแบบในการขยายออกเป็นอนันต์ใน 3 มิติ ส่วนประกอบของโครงสร้างผลึก ประกอบไปด้วย 2 ส่วนคือ

$$\text{Crystal structure} = \text{Lattice} + \text{Basis} \quad (2.6)$$

เมื่อ Lattice คือ รูปแบบโครงสร้างของวัสดุและ Basis คือ ตำแหน่งที่อะตอมวางเรียงตัวอยู่บน โครงผลึก

เพื่อการสร้างมาตรฐานต่อการพิจารณาโครงสร้างผลึก จึงมีการกำหนดขนาดของโครงสร้าง เรียกว่า เซลล์หน่วย (Unit cell) เป็นตัวบ่งบอกถึงการเรียงตัวของสารนั้นๆ ซึ่งจะมีค่าคงที่โครงสร้างเฉพาะ โดยรูปแบบของเซลล์ยูนิตที่ต่างกัน มีได้ตามจำนวน Space group ทั้ง 230 รูปแบบ เซลล์หน่วย 1 หน่วย ประกอบด้วย primitive cell ที่มีเวกเตอร์ชี้ตำแหน่งทำให้ขยายออกเป็นเซลล์ยูนิตได้ ดังรูป 2.7

เมื่อพิจารณาถึงความเป็นจริงของโครงสร้างผลึกในสารประกอบจะพบว่า การที่จะเกิดโครงสร้างผลึกที่ สมบูรณ์ร้อยเปอร์เซ็นต์เป็นไปได้ยาก เพราะมักเกิดข้อบกพร่องหรือตำหนิ (defect) ภายในโครงสร้างผลึก เสมอ โดยข้อบกพร่องนี้ทำให้เราสามารถ แบ่งชนิดของผลึกได้เป็น 2 ชนิด คือ

1. ผลึกที่สมบูรณ์ หมายถึง ของแข็งที่มีจุดบกพร่องจำนวนน้อย อะตอมส่วนใหญ่มีการเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ และมีรูปแบบที่แน่นอนเหมือนกันทั้งหมด โดยนิยมเรียกกันว่า “ผลึกเดี่ยว” (Single crystalline) ดังรูป 2.8

2. ผลึกที่ไม่สมบูรณ์ หมายถึง ของแข็งที่มีจุดบกพร่องจำนวนมาก มีความเป็นระเบียบน้อยแต่มี ความเป็นผลึกเป็นกลุ่มๆ “เกรน” (Grain) และแนวรอยต่อขอบเกรน (Grain Boundary) ปรากฏอยู่ เรียกผลึกที่มีลักษณะ เช่นนี้ว่า “ผลึกโพลี” (Poly-crystalline) ดังรูป 2.8

#### การระบุตำแหน่ง ทิศทางและระนาบ

ในการจัดเรียงตัวของอะตอมในโครงสร้างผลึก มีสิ่งที่จำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องกำหนดเพื่อให้ความเข้าใจ ที่ตรงกัน คือ ตำแหน่ง, ทิศทางและระนาบ ของการเรียงตัวของอะตอม เนื่องจากในผลึกของสารแต่ละชนิดมีระนาบมากกว่า 1 ชนิด จึงต้องมีการระบุระนาบของที่เกิดขึ้นของสารตามกฎของแบรกก (Bragg's law)

1. การระบุตำแหน่ง ในรูปแบบปกติจะบอกเป็นพิกัดในสามมิติ คือเรียงตามแกน x, y, z โดยมี เครื่องหมาย “( )” และ “,” เป็นการบ่งบอกว่า เป็นตำแหน่งและตัวคั่น ตามลำดับ เช่น อะตอมที่ ตำแหน่ง (1, 0.5, 0.75) หมายถึง อะตอมอยู่ในโครงสร้างที่พิกัด  $x=1, y=0.5, z=0.75$

2. การระบุทิศทาง มีลักษณะแตกต่างกับการระบุตำแหน่งโดยที่เครื่องหมาย “[ ]” และไม่มี เครื่องหมาย “,” คั่น นอกจากนี้ยังมีบอกทิศทางที่เป็นลบทำได้โดยการใส่เครื่องหมาย “-” ไว้ด้านบน ตัวเลขนั้นๆ เช่น ต้องการบอกทิศทาง  $[1\bar{1}\bar{1}]$  หมายความว่า ทิศทางในแกน z มีค่าลบ (ตรงข้าม)

ทิศทางที่กำหนดภายในผลึกสามารถเกิดลักษณะการกำหนดทิศทางที่คล้ายกันหรือสมมูลกันซึ่ง จะมีสัญลักษณ์ที่ใช้ คือ “ $\langle \rangle$ ” ไม่มี “,” คั่น ระหว่างแกนทั้งสาม ตัวอย่างเช่น กลุ่มของทิศทาง  $\langle 111 \rangle$  จะประกอบไปด้วยทิศทางที่สมมูลกันเป็น  $[1\bar{1}\bar{1}], [1\bar{1}1], [\bar{1}11], [\bar{1}\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}1], [\bar{1}1\bar{1}]$  และ  $[\bar{1}\bar{1}1]$  เป็นต้น

3. การระบุระนาบ จะใช้สัญลักษณ์ “(hkl)” เพื่อให้มีความแตกต่างจากการระบุตำแหน่งโดยไม่มีเครื่องหมาย “,” ตัวเลขภายในวงเล็บถูกเรียกว่าดัชนีมิลเลอร์ (Miller indices) โดยส่วนกลับของดัชนีมิลเลอร์ จะเป็นจุดตัดในโครงสร้าง กลุ่มระนาบที่สมมูลคล้ายกับทิศทาง คือ มีระนาบเหมือนทำการหมุนในแกนต่างๆแล้วให้ระนาบตรงกัน ใช้สัญลักษณ์เป็น “{ }” เช่น {100} ประกอบด้วย (100), (010), (001), ( $\bar{1}00$ ), (0 $\bar{1}0$ ) และ (00 $\bar{1}$ ) ในส่วนของตัวอย่างการวาดระนาบจากดัชนีมิลเลอร์ เช่น (110) ระนาบที่เกิดขึ้นจะมีขั้นตอนในการวาดระนาบคือ

1) วาดจุดตัดในโครงผลึก จากส่วนกลับของดัชนีมิลเลอร์ จาก (110) จะได้ 1/1, 1/1, 1/0 หรือ 1/1, 1/1,  $\infty$  ( $\infty$  มีความหมายว่าในแกนนั้นๆขยายได้ไม่จำกัดแต่ในหน่วยเซลล์ที่เราพิจารณาคือสุดขอบของเซลล์)

2) ลากจุดจากจุดตัดเข้าหากันจะได้ระนาบ ในกรณีที่ดัชนีมิลเลอร์เป็นเลขศูนย์ ให้ลากจุดเฉพาะที่มีตัวเลขก่อน จากนั้นดัชนีมิลเลอร์ที่เป็นศูนย์ให้ลากตามแกนสุดตามแกน ตัวอย่างระนาบแบบต่างกัน ดังรูป 2.9

นอกจากนี้ยังมีการระบุระนาบที่แตกต่างระบบปกติ ในโครงสร้างเอกซะโกนอลจะเป็น (hkil) โดย i คือ ดัชนีที่มาจากความสัมพันธ์กับดัชนี 2 ตัวแรก (h และ k) ดังนี้

$$i = -(h + k) \quad (2.7)$$

เช่น ระนาบปกติเป็น (120) จะเป็น (12 $\bar{3}$ 0) ในระบบเอกซะโกนอล

จากที่ได้กล่าวมาข้างต้นในโครงผลึกมีการจัดเรียงอะตอมซ้ำเป็นคาบหรือเลื่อนตำแหน่งเพราะมีความสมมาตรตำแหน่งเดิม นอกจากความสมมาตรจากเลื่อนตำแหน่งยังมีความสมมาตรจากแกนหมุน (Rotation axis), การสะท้อนระนาบ (Reflection plane) และการกลับด้าน (Center of inversion) และ space group สามารถเขียนเป็นสมการที่อธิบายได้เป็น

$$\text{Space group} = \text{translation group} + \text{point group} \quad (2.8)$$

translation group คือ การเลื่อนตำแหน่งของกลุ่มของอะตอม

point group คือ ชุดของอะตอมที่สมมาตร

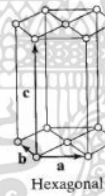
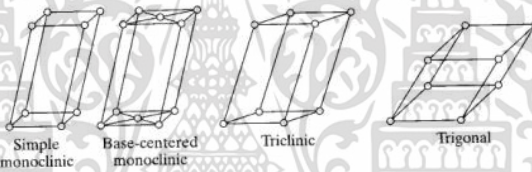
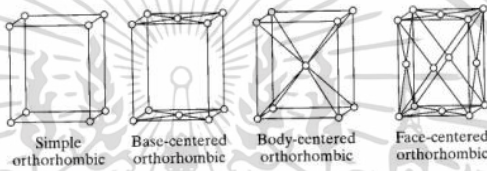
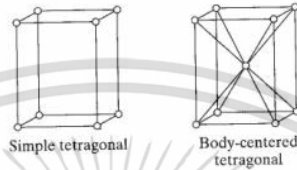
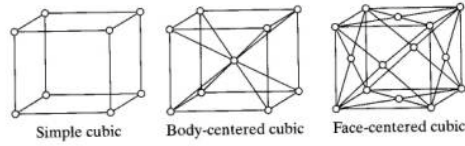
การสร้างโครงผลึกจากการใช้สมบัติของสมมาตรของเลื่อนตำแหน่งสามารถให้นิยามแก่เวกเตอร์การเลื่อนตำแหน่งได้ดังนี้

$$T(n_i) \equiv T(n_1, n_2, \dots) = n_1 a_1 + n_2 a_2 + \dots \quad (2.9)$$

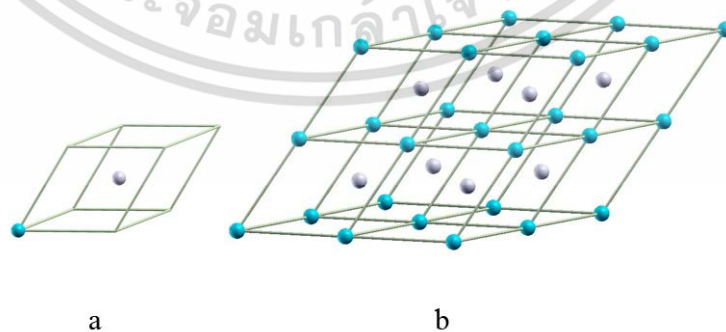
เมื่อ  $a_i$  คือ แกนของผลึก,  $i = 1, 2, 3, \dots, d$  โดย  $d$  หมายถึงจำนวนมิติของโครงผลึก และ  $n = n_1, n_2, \dots, n_d$  ซึ่งมีค่าเป็นจำนวนเต็มของแต่ละมิติ ยกตัวอย่างของ  $T(n)$  ในสองมิติที่มีการแบ่งออกเป็น 2 เวกเตอร์ทำมุม  $60^\circ$  หรือ  $90^\circ$  ยาวเป็น  $a$  หน่วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Square	Rectangular	Triangular
$a_1 = (1,0)$	$(1,0)$	$(1,0)$
$a_2 = (0,1)$	$(0, \frac{b}{a})$	$(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2})$

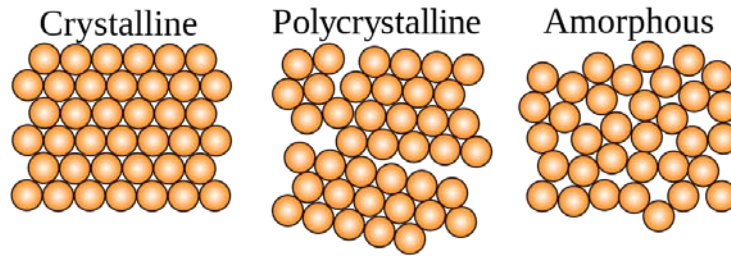


รูปที่ 2.6 แสดงโครงสร้างแบบบราวเวสทั้ง 14 รูปแบบ[24]

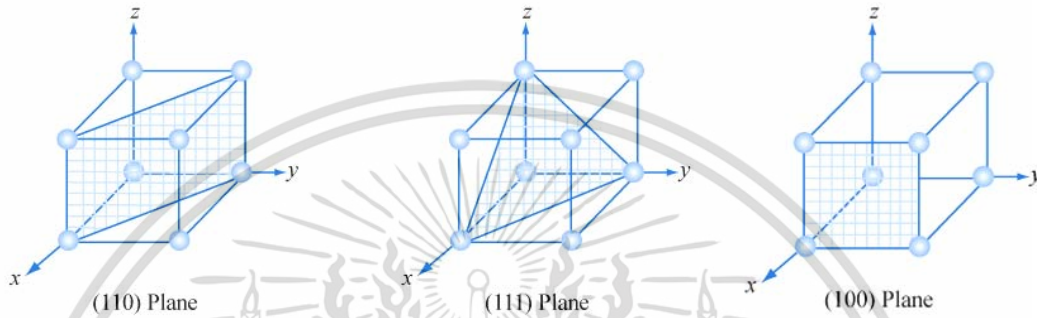


รูปที่ 2.7 a) primitive cell และ b) unit cell ของสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.8 การจัดเรียงของผลึกเดี่ยว, ผลึกโพลีและวัสดุที่เป็นอสัณฐาน [25]



รูปที่ 2.9 ระนาบแบบ (110), (111) และ (100) [26]

โครงสร้างผลึก 3 มิติมีเวกเตอร์ Primitive ที่มีระยะในหน่วย  $a$

simple cubic	simple hex.	Fcc	Bcc
$a_1 = (1,0,0)$	$(1,0,0)$	$(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
$a_2 = (0,1,0)$	$(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$	$(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
$a_3 = (0,0,1)$	$(0,0, \frac{c}{a})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$

### 2.4.2 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างรังสีเอกซ์และผลึก มีกฎของแบรกก์ที่ใช้ในการอธิบาย โดยความสัมพันธ์ระหว่าง  $\lambda$  ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์,  $\theta$  มุมในการสะท้อนรังสีเอกซ์,  $d$  ระยะห่างระหว่างแถวของอะตอม ดังสมการ

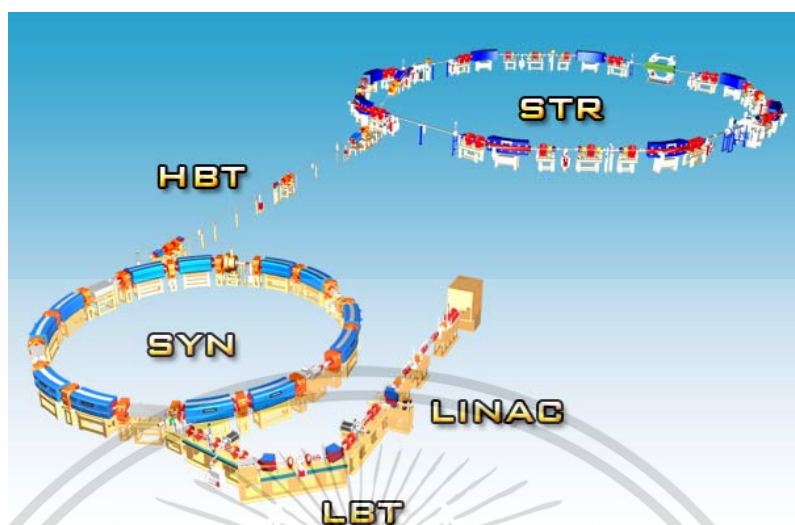
$$n\lambda = 2d \sin \theta \tag{2.10}$$

เมื่อ  $n$  คือ เลขจำนวนเต็มใดๆและสมการแบกกสามารถเชื่อมโยงกับค่าคงที่โครงสร้างผลึก( $a$ ) เมื่อพิจารณา  $d$  ระยะห่างระหว่างแถวของอะตอม ตามความสัมพันธ์ระหว่าง  $d$  กับ  $a$  ในแต่ละโครงสร้างความสัมพันธ์ระหว่าง  $d$  กับ  $a$  จะไม่เหมือนกัน เช่น โครงสร้างคิวบิกจะมีความสัมพันธ์เป็น  $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$  หรือในกรณีโครงสร้างหกเหลี่ยม (Hexagonal) จะมีความสัมพันธ์ระหว่าง  $d$  กับ  $a$

และ  $c$  เป็น  $\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$  เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.5 แสงซินโครตรอน

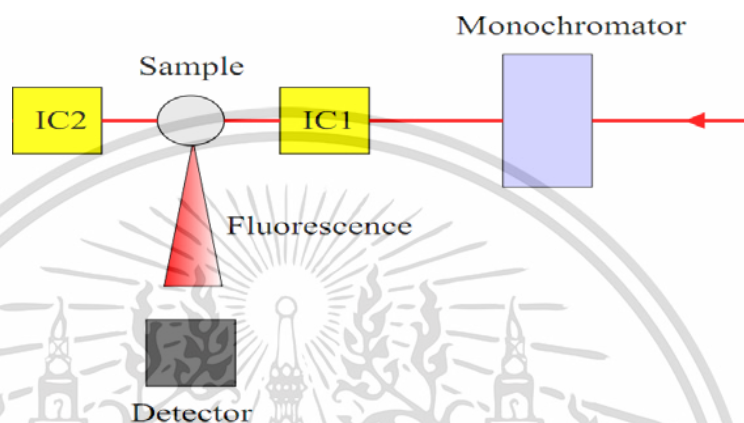


**รูปที่ 2.10** ระบบลำแสงซินโครตรอน ณ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (Synchrotron light research institute, SLRI) ประกอบไปด้วย ระบบเครื่องเร่งอนุภาคทางตรง (Linear accelerator, LINAC),ระบบนำส่งอนุภาคพลังงานต่ำ (Low energy beam transport, LBT), ระบบเครื่องเร่งอนุภาคแบบวงกลม (Booster synchrotron, SYN) , ระบบนำส่งอนุภาคพลังงานสูง (High energy beam transport, HBT) และ วงกักเก็บอิเล็กตรอน (Storage ring, STR)[27]

แหล่งกำเนิดแสงซินโครตรอนมีความจำเป็นอย่างมากในการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ เนื่องจากมีความส่องสว่าง (Brilliance) สูงและมีช่วงพลังงานกว้าง จากช่วงพลังงานกว้างทำให้สามารถคัดเลือกช่วงพลังงานได้โดยใช้โมโนโครเมเตอร์ เพื่อทำให้เกิดรังสีเอกซ์ที่มีความเข้มสูงและให้รังสีเอกซ์ในช่วงพลังงานที่ต้องการได้ นำไปกระตุ้นให้เกิดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของธาตุที่ต้องการพิจารณา โครงสร้าง โดยส่วนที่ทำให้เกิดแสงซินโครตรอน มีส่วนประกอบตามรูป 2.10 และมีอุปกรณ์ที่ทำให้เกิดแสงซินโครตรอน ดังนี้ Linear accelerator มี ปืนอิเล็กตรอนทำหน้าที่เร่งอนุภาคจากหลอดรังสีแคโทด จากนั้นจะอนุภาคจะเคลื่อนที่มายัง ระบบเครื่องเร่งอนุภาคแบบวงกลม (Booster synchrotron, SYN) เมื่ออนุภาคเคลื่อนที่มายังบริเวณนี้ อนุภาคจะถูกเร่งให้มีความเข้มของโฟตอน (พลังงาน) ที่สูงขึ้น และจะถูกบังคับให้เคลื่อนที่ไปยัง วงกักเก็บอิเล็กตรอน (Storage ring, STR) เพื่อที่จะเร่งอนุภาคให้มีพลังงานที่สูงมากขึ้นกว่าระดับวงกักเก็บอิเล็กตรอน ก่อนจะนำไปใช้ในการทดลอง ที่มีการคัดเลือกช่วงพลังงานโดยโมโนโครเมเตอร์ จากที่กล่าวมาอนุภาคจะถูกเร่งในทุกลำที่อนุภาคเคลื่อนที่ผ่าน การเร่งอนุภาคทำได้โดยการให้ความถี่เพื่อให้อนุภาคเกิดการสั่น (เมื่ออนุภาคเกิดการสั่นทำให้เกิดสนามแม่เหล็กไฟฟ้า ตามกฎของแมกซ์เวลล์) โดยการสร้างสนามแม่เหล็กไฟฟ้าจากแม่เหล็กสลับขั้ว บังคับการเคลื่อนที่ของอนุภาค โดยแม่เหล็กสลับขั้ว มีชื่อเรียกว่า Insertion device แบ่งเป็น 2 ประเภทคือ แบบวิกเคเลอร์ (Wiggler) และแบบอันดูลเลเตอร์ (Undulator) ความแตกต่างระหว่างวิกเคเลอร์และอันดูลเลเตอร์ คือ วิกเคเลอร์จะทำให้มุมในการเลี้ยวเบนของโฟตอนที่ใหญ่กว่าอันดูลเลเตอร์ ขณะที่อันดูลเลเตอร์ จะใช้ทำให้มุมในการเลี้ยวเบนของโฟตอนที่น้อยกว่าแต่ใช้หลักการแทรกสอดแบบเสริมเพื่อให้พลังงานของโฟตอนที่ออกมาเพิ่มขึ้น หากสามารถทำอันดูลเลเตอร์ให้ใช้งานเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ได้จะมีพลังงานโฟตอนที่สูงกว่าวิคเคลอร์ แต่เนื่องจากการจัดตำแหน่งของอุปกรณ์ซับซ้อนและเกิดความร้อนง่าย จึงเป็นอุปสรรคในการนำมาใช้งานอย่างมาก ส่วนของอุปกรณ์แม่เหล็กที่สำคัญอีกชิ้นหนึ่ง คือ แม่เหล็กในบริเวณส่วนโค้ง (Bend magnet) ถูกนำมาบังคับให้อนุภาคที่เคลื่อนที่เกิดการความเร่งเข้าสู่ศูนย์กลางและปลดปล่อยโฟตอนออกมา ส่งต่อไปยังห้องทดลองต่างๆได้

## 2.6 การทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์



รูปที่ 2.11 การจัดวางอุปกรณ์ในการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ประกอบด้วย โมโนโครเมเตอร์, ไอออนไนเซชันแชมเบอร์ตัวที่ 1, ไอออนไนเซชันแชมเบอร์ตัวที่ 2, ตำแหน่งของสารตัวอย่าง และตัววัดฟลูออเรสเซนซ์ [20]

จากปรากฏการณ์ดูดกลืนโฟโตอิเล็กทริก ที่ได้กล่าวในหัวข้อ 2.3.1 ได้กล่าวถึงปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นหลังจากการดูดกลืนโฟโตอิเล็กทริก คือ การเปล่งฟลูออเรสเซนซ์และการปลดปล่อยอิเล็กตรอนตัวอื่นในอะตอม จากปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นต่อเนื่องกัน จึงสามารถนำการวัดการเปล่งฟลูออเรสเซนซ์ มาใช้ในการวัดสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ได้เช่นเดียวกับการวัดความเข้มของรังสีเอกซ์ที่ถูกดูดกลืนไปได้

จากที่กล่าวมาข้างต้นในการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์มี 2 แบบการทดลองที่เป็นที่นิยมในการวิเคราะห์โครงสร้าง คือ การทดลองแบบการทะลุผ่าน (Transmission mode) และการทดลองแบบฟลูออเรสเซนซ์ (Fluorescent mode) โดยการจัดเรียงอุปกรณ์เป็นตามรูป 2.11 ในกรณีแบบทะลุผ่านจะไม่มีตัววัดฟลูออเรสเซนซ์และตำแหน่งการจัดวางสารตัวอย่างจะวางตั้งฉากกับทางเดินแสง ขณะที่แบบการทดลองฟลูออเรสเซนซ์ จะไม่มีไอออนไนเซชันแชมเบอร์ตัวที่ 2 และสารตัวอย่างจะวางทำมุม  $45^\circ$  เพื่อให้การเปล่งฟลูออเรสเซนซ์เข้าตัววัดฟลูออเรสเซนซ์ นอกจากนี้ทั้ง 2 แบบที่กล่าวมาข้างต้นยังมีการทดลองแบบ grazing incidence fluorescent และแบบ electron yield อีกด้วย

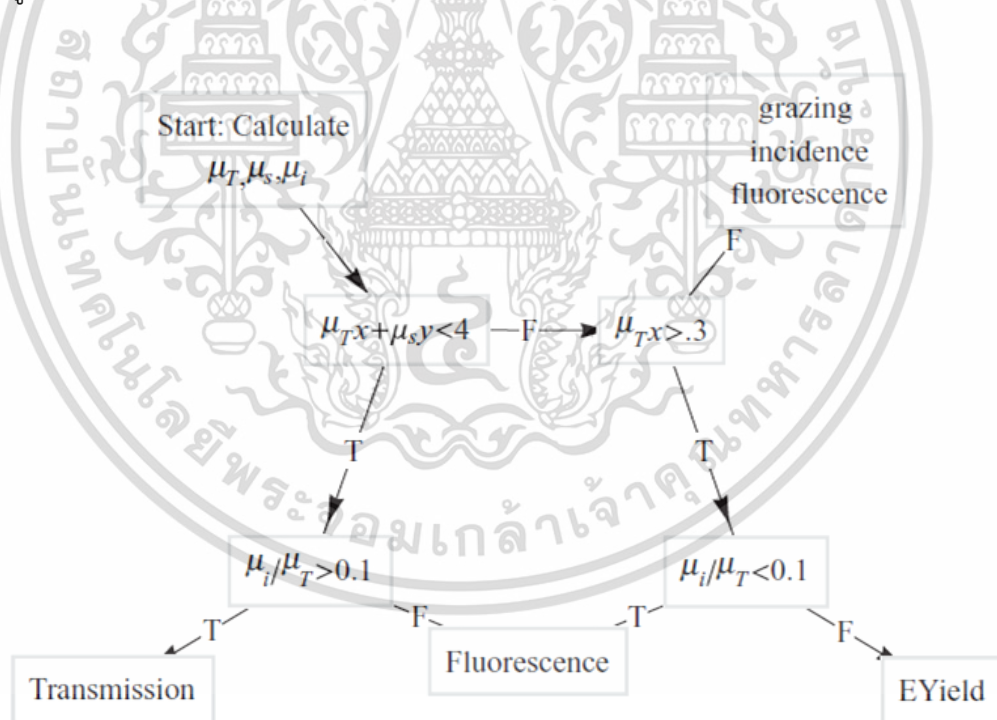
ในการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์จำเป็นต้องพิจารณาสารตัวอย่างว่า ธาตุที่เราเลือกวัดมีการดูดกลืนรังสีเอกซ์มีปริมาณมากหรือน้อยเพียงใดจากสารตัวอย่างทั้งหมด, ต้องการวัดภายใต้อุณหภูมิสูงหรือต่ำเท่าใดและความดันที่ใช้ในการทดลองต้องเพิ่มหรือไม่ ทั้งหมดเป็นองค์ประกอบที่ผู้ทดลองต้องเตรียมข้อมูลและคิดวางแผนก่อนที่จะทำการทดลอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวแปรที่มีความสำคัญและใช้ในการพิจารณาเลือกแบบการทดลองรังสีเอกซ์ คือ ระยะการดูดกลืน (Absorption length) ที่ขึ้นกับพลังงานโดยตรง และความหนาของชั้นสารตัวอย่าง การตัดสินใจเลือกแบบการทดลองนั้นมีความสำคัญมาก หากเลือกแบบในการทดลองผิดพลาด ข้อมูลที่ได้ อาจนำไปใช้งานได้ยาก ซึ่งมีข้อสรุปในการเลือกแบบการทดลองเป็นไปตามเงื่อนไขดังรูป 2.12 ซึ่งมีตัวแปรที่เกี่ยวข้อง คือ

1. ความหนาของสารตัวอย่างทั้งหมด  $x$ , ความหนาของฐานรอง  $y$
2. ระยะการดูดกลืน (Absorption length) ของสารตัวอย่าง โดยแบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ  $\mu_i(E)$  สัมประสิทธิ์การดูดกลืนของธาตุที่เราสนใจในสารตัวอย่าง,  $\mu_T(E)$  สัมประสิทธิ์การดูดกลืนทั้งหมดของวัสดุในสารตัวอย่าง,  $\mu_s(E)$  สัมประสิทธิ์การดูดกลืนของตัวฐานรองของสารตัวอย่างในกรณีที่สารตัวอย่างเป็นฟิล์ม

เพื่อให้เห็นภาพ ยกตัวอย่างการวัดขอบการดูดกลืนของทองแดง (Cu) ในฟิล์ม BCCO ที่มีธาตุ Ba, Ca, Cu และ O บนฐานรองรับ SrTiO<sub>3</sub> สัมประสิทธิ์การดูดกลืนต่างๆจะเป็นดังนี้  $\mu_i(E)$  เป็นสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของ Cu ใน BCCO,  $\mu_T(E)$  เป็นสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของ BCCO,  $\mu_s(E)$  เป็นสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของ SrTiO<sub>3</sub> เป็นต้น หากเรารู้สัมประสิทธิ์การดูดกลืนของธาตุแต่ละชนิดและความหนาของฟิล์มในชั้นต่างๆก็สามารถนำมาคำนวณเพื่อเลือกแบบในการทดลองได้อย่างถูกต้อง



รูปที่ 2.12 แผนผังในการเลือกแบบในการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์จากปริมาณจากการคำนวณสัมประสิทธิ์การดูดกลืนทั้งหมดของวัสดุในสารตัวอย่าง  $\mu_T(E)$ , สัมประสิทธิ์การดูดกลืนของตัวฐานรองของสารตัวอย่าง  $\mu_s(E)$  และสัมประสิทธิ์การดูดกลืนการดูดกลืนของธาตุที่เราสนใจในสารตัวอย่าง  $\mu_i(E)$  [28]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.6.1 การทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในแบบของการทะลุผ่าน

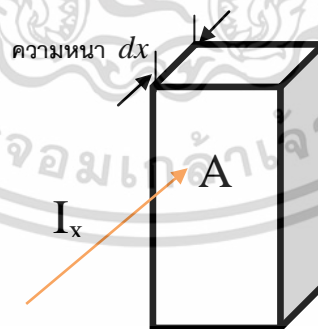
การทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ แบบการทะลุผ่านเป็นแบบการทดลองที่ทำได้ง่ายที่สุดหากเทียบกับแบบการทดลองที่เหลือ ส่วนที่สำคัญที่สุดของการทดลองแบบการทะลุผ่าน คือ การทำให้สารตัวอย่างดูดกลืนรังสีเอกซ์ได้มากที่สุด โดยทั่วไปการทดลองแบบการทะลุผ่านรังสีเอกซ์ มักจะเกิดปัญหาการลดทอนรังสีจากการกระเจิงภายในสภาพแวดล้อมในการทดลองได้ เช่น อากาศและสิ่งแวดล้อมของวัสดุ รวมถึงการกระเจิงจากการเปล่งฟลูออเรสเซนซ์ที่เกิดจากตัวสารตัวอย่างเอง ทำให้ความเข้มรังสีเอกซ์ลดลง เมื่อการลดทอนความเข้มรังสีเอกซ์มากจะส่งผลกระทบต่อสเปกตรัมการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ผิดเพี้ยนได้ อีกปัจจัยที่ต้องคำนึงถึงคือ ผลกระทบที่จากความหนา (Thickness effects) ความหนาของสารตัวอย่างรวมกับสารทั้งหมดในสารตัวอย่างแล้ว ควรที่จะน้อยกว่า  $\approx 4$  เท่าของระยะการดูดกลืนหรือไม่หนาเกิน  $5-300 \mu\text{m}$  โดยประมาณ และปริมาณอะตอมที่สนใจต้องมากกว่า 5% ของสารตัวอย่าง

รูปการทดลองแบบการทะลุผ่านเป็นการวัดรังสีเอกซ์ที่ถูกดูดกลืนไปอย่างตรงไปตรงมาที่สุด ในการทดลองรังสีเอกซ์ก่อนและหลังการดูดกลืนของสารตัวอย่าง เป็นไปตามสมการเบียร์-แลมเบิร์ต [29]

$$I = I_0 e^{-\mu(E)x} \quad (2.11)$$

เมื่อ  $I$  ความเข้มของรังสีเอกซ์หลังการดูดกลืน,  $I_0$  ความเข้มของรังสีเอกซ์ก่อนการดูดกลืน,  $\mu(E)$  สัมประสิทธิ์การดูดกลืนของสารแต่ละชนิด และ  $x$  คือ ความหนาของตัวสารตัวอย่าง หรือจัดรูปใหม่ได้เป็น  $\ln(I/I_0) = \mu(E)x$

สมการเบียร์-แลมเบิร์ต มาจากการพิจารณาความสัมพันธ์ของแสง  $I_x$  ที่กระทบต่อวัสดุในพื้นที่  $A$  ที่มีความหนา  $dx$  และความเข้มของโมเลกุล ต่อหน่วยลูกบาศก์เมตร  $C$  ดังรูป 2.13



รูปที่ 2.13 การพิจารณาแสง  $I_x$  ที่กระทบต่อวัสดุ มีพื้นที่  $A$  และ หน้า  $dx$

จำนวนของโมเลกุลที่เกิดการเกิดอันตรกิริยาได้เป็นความสัมพันธ์  $I_x = CA dx$  แต่ถ้าคิดในพื้นที่ที่เกิดอันตรกิริยาจะได้เป็น  $I_x = \sigma CA dx$

เมื่อพิจารณาความเป็นไปได้ที่แสงถูกดูดกลืนหรือกระเจิงออกจากลำแสงที่ความหนา  $dx$  จะได้เป็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$-\frac{dI_x}{I_x} = \frac{\sigma CA}{A} dx \quad (2.12)$$

โดยที่  $dI_x$  เปลี่ยนแปลงตาม  $dx$   
เมื่อทำการอินทิเกรตทั้งสองข้างสมการจะได้

$$\int_{I_0}^I \frac{dI_x}{I_x} = -\int_0^x \sigma C dx$$

$$\ln(I) - \ln(I_0) = \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\sigma C dx$$

$$I = I_0 e^{-\sigma C dx} \quad (2.13)$$

เมื่อ ให้  $\mu = \sigma C$  จะทำให้สมการ  $I = I_0 e^{-\sigma C dx}$  ตรงกับ  $I = I_0 e^{-\mu(E)x}$  ซึ่งจะมีชื่อเรียกว่า สัมประสิทธิ์ลดทอนเชิงเส้น (Linear attenuation coefficient) จะมีค่าเท่ากับสัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงเส้น (Linear absorption coefficient) ได้ก็ต่อเมื่อไม่นำการกระเจิงของแสงมาพิจารณา

รายละเอียดของการพิจารณาสมการของเปียร์แลมเบิร์ต ที่ได้สัมประสิทธิ์การลดทอนเชิงเส้น นั้นเริ่มจากการพิจารณา cross section ของปริมาณพลังงานแสงที่กระทบวัสดุ โดยความแรงของการทำอันตรกิริยา เช่น การดูดกลืน และการกระเจิง สามารถบอกได้เป็นปริมาณ "cross section"  $\sigma$  มีหน่วยเป็น พื้นที่และเป็นฟังก์ชันของพลังงาน ส่วนปริมาณที่สัมพันธ์กัน  $d\sigma/d\Omega$  เป็นปริมาณ cross section ต่อ solid angle ( $\Omega$ ) ที่เกิดจากอนุภาคกระเจิงออกมา ออกมา

การเกิดกระบวนการ cross section สามารถระบุได้ในรูปแบบของลำอนุภาคที่ทำอันตรกิริยากับวัตถุ ปริมาณในการทำอันตรกิริยาของทั้งการดูดกลืนและการกระเจิง ต่อหน่วยเวลา เมื่อ  $R$  คือ ผลคูณของ  $i_0$  (ความเข้มของลำที่ตกกระทบวัตถุ) กับ  $\sigma_{tot}$  total cross section ของอนุภาคของวัตถุ ซึ่งจะอยู่ในรูป  $R = i_0 \sigma_{tot}$  ถ้าปริมาตรความหนาแน่นของวัตถุ (target particles) คือ  $\rho$ , ความน่าจะเป็นของอนุภาคที่ทำอันตรกิริยาที่อยู่ในชั้นบางคือ  $dx$  ได้เป็น

$$\rho \sigma dx = \mu dx \quad (2.14)$$

การพิจารณาในกรณีของ การดูดกลืนรังสีเอกซ์ เส้นแรงของลำโฟตอน (โฟตอนต่อวินาที) กระทบตั้งฉากกับวัตถุที่มีหนา  $x$  เมื่อพิจารณาตัวอย่างที่ประกอบที่มีความใหญ่  $n$  หลายชั้น จะแปลงความสัมพันธ์จาก

$$\delta x = x/n \quad (2.15)$$

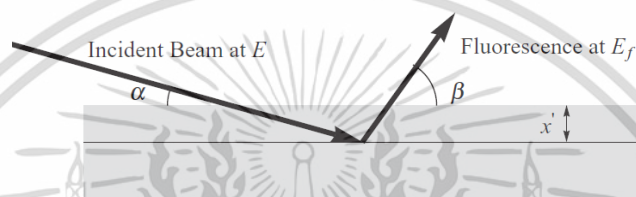
โดยที่ความน่าจะเป็นที่จะเกิดการดูดกลืนใน 1 ชั้น คือ  $\mu \delta x$  ดังนั้นความน่าจะเป็นที่จะเกิดการทะลุผ่านใน 1 ชั้น คือ  $1 - \mu \delta x$  และเมื่อมีหลายชั้น จะได้เป็น  $(1 - \mu \delta x)^n$  จาก  $\delta x = x/n$  จะได้  $(1 - \mu x/n)^n$  สามารถเขียนได้ ในรูปของเอ็กซ์โปเนนเชียล  $\exp(-\mu x)$  อีกทางหนึ่งที่เป็นจริงคือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้เผยแพร่ขึ้นด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความเข้ม  $dI$  ที่ลดลงเมื่อวัสดุมีความหนามากขึ้น  $x + dx$  ซึ่งเป็นสัดส่วนกับเข้มแสง  $I$  เมื่อความหนา  $x$  ที่คุณอยู่กับ ความน่าจะเป็นที่เกิดการดูดกลืน จะได้  $dI = -I\mu dx$  เมื่อนำสมการรวมกัน เราพบว่า  $I/I_0 = \exp(-\mu x)$  ซึ่งตรงนี้จะเป็สมการที่พบในกฎของเบียร์ (Beer's law) ตามที่กล่าวมาข้างต้น

### 2.6.2 การทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์แบบฟลูออเรสเซนซ์

เพื่อให้เข้าใจในการตรวจวัดฟลูออเรสเซนซ์ ควรที่จะต้องพิจารณาสิ่งที่เกิดขึ้นเมื่อลำรังสีเอกซ์กระทบต่อสารตัวอย่างที่มีความเป็นเนื้อสารมีความเป็นระเบียบ โดยสมมติแสงกระทบตัวอย่างที่มีมุม  $\alpha$  ตามรูป 2.14



รูปที่ 2.14 การตกกระทบของแสงและการปล่อยฟลูออเรสเซนซ์ [28]

เมื่อพิจารณาความน่าจะเป็นที่เกิดขึ้นหลังจากรังสีเอกซ์กระทบวัสดุและให้การเปล่งฟลูออเรสเซนซ์ ดังนี้

- ความน่าจะเป็นของรังสีเอกซ์จะเคลื่อนที่ไปที่ลึกจากผิว  $x'$  โดยที่ไม่มีการดูดซับพลังงานจะได้ เป็น  $\exp(-\mu_T(E)x' \csc(\alpha))$  เมื่อ  $\mu_T(E)$  คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนของสารตัวอย่าง
- ความน่าจะเป็นของรังสีเอกซ์ที่ถูกดูดกลืนด้วยสารที่เราสนใจที่ตำแหน่งระหว่าง  $x' + dx'$  เป็น  $\mu_i(E) \csc(\alpha) dx'$  เมื่อ  $\mu_i(E)$  คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนของสารที่เราสนใจ
- ความน่าจะเป็นที่จะมีการปล่อยฟลูออเรสเซนซ์ออกมาเป็นลักษณะของมุมตัน (Solid angle)  $d\Omega$  ในค่าต่างๆ คือ ปริมาณฟลูออเรสเซนซ์ (Fluorescence yield)  $\epsilon$  คูณกับ  $d\Omega/4\pi$
- ความน่าจะเป็นที่ฟลูออเรสเซนซ์ทะลุผ่านสารตัวอย่างที่มีมุม  $\beta$  คือ  $\exp(-\mu_T(E_f)x' \csc(\beta))$  ซึ่งปริมาณฟลูออเรสเซนซ์ (Fluorescence yield) จะขึ้นกับเลขอะตอมและพลังงานของขอบการดูดกลืน

เมื่อรวมความน่าจะเป็นที่กล่าวมาทั้งหมดและทำการอินทิเกรตขอบเขตของตั้งแต่  $x' = 0$  จนถึง  $x' = x$  (ซึ่งเป็นความหนาของสารตัวอย่าง) จะได้ 
$$\left( \frac{\epsilon \mu_i(E) \csc(\alpha) d\Omega}{4\pi} \right)$$

$\int_0^x \exp(-f(E)x') dx'$  กับ  $f(E) = f(E, E_f, \alpha, \beta) = \mu_T(E) \csc(\alpha) + \mu_T(E_f) \csc(\beta)$  และ

อินทิเกรตได้ 
$$\left( \frac{\epsilon \mu_i(E) \csc(\alpha) d\Omega}{4\pi} \right) \left( \frac{1 - \exp(-f(E)x)}{f(E)} \right)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการอินทิเกรตสมการตลอดช่วงของแสงที่ออกมาเป็นมุมตัน พบว่าการวัดสเปกตรัมต้องการ  $\mu_i(E)$  ที่คูณกับฟังก์ชันที่ขึ้นกับพลังงาน  $g(E)$

$$g(E) = \varepsilon / 4\pi \int_{\Omega} \csc(\alpha) \left( \frac{1 - \exp(-f(E)x')}{f(E)} \right) d\Omega \quad (2.16)$$

สำหรับกรณีที่สารตัวมีความหนาแน่นมาก  $f(E)x \gg 1$  สามารถละส่วนของฟังก์ชันเอ็กซ์โพเนนเชียลซึ่งจะได้เป็น

$$g(E) = \varepsilon / 4\pi \int_{\Omega} \left( \frac{\csc(\alpha)}{f(E)} \right) d\Omega \quad (2.17)$$

จากที่พิจารณาทั้งหมดจะเห็นว่าในแบบฟลูออเรสเซนซ์เรอวัตทั้ง  $\mu_i(E)g(E)$  ไม่ได้วัด  $\mu_i(E)$  เท่านั้น ถ้าฟังก์ชัน  $g(E)$  เปลี่ยนแปลงไปตามค่าพลังงานนั้นจะต้องมีการแก้ไขให้ถูกต้อง ซึ่งในกรณีสารที่เราสนใจมีความเจือจาง  $\mu_i(E) \ll \mu_T(E)$  มาก การที่จะวัด  $\mu_i(E)$  แล้วได้ผลออกจากสารตัวอย่างที่มีความหนาแน่นทำได้ยาก

สำหรับกรณีที่สารตัวอย่างมีความบางที่มีสารที่สนใจน้อยทำให้  $f(E)x \ll 1$  จะได้สมการเป็น

$$g(E) = x\varepsilon / 4\pi \int_{\Omega} \csc(\alpha) d\Omega \quad (2.18)$$

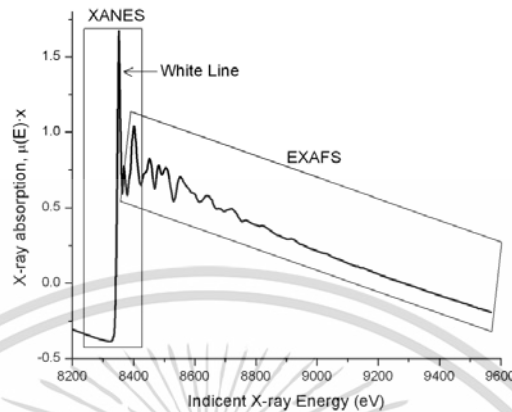
ซึ่ง  $g(E)$  จะเป็นฟังก์ชันที่ไม่ขึ้นกับพลังงานแต่ขึ้นกับความหนา จากจุดนี้บอกเราว่าถ้าหากสารตัวอย่างมีความบางมากเพียงพอ เราจะสามารถวัดฟังก์ชันที่เราต้องการคือ  $\mu_i(E)$

อย่างไรก็ตามในกรณีที่สารตัวอย่างมีหนาแน่นแต่สารที่เราสนใจนั้นไม่ได้อยู่ในระดับเจือจาง จะเกิดปัญหาที่ซับซ้อน จากที่เรากำหนดไว้ว่า  $g(E)$  จะขึ้นกับค่าของฟังก์ชัน  $\mu_T(E)$  ที่ซึ่ง  $\mu_T(E)$  จะมี  $\mu_i(E)$  อยู่ภายใน ถ้าสารตัวอย่างเป็นสารบริสุทธิ์ จะได้  $\mu_T(E) = \mu_i(E)$  ดังนั้นเมื่อวัดสเปกตรัม  $\mu_i(E)g(E)$  จะได้ว่า  $\mu_i(E)$  ไม่เป็นเชิงเส้น โดยทั่วไปจะเกิดการดูดกลืนในโครงสร้างที่ลดลง เมื่อ  $\mu_i(E)$  เพิ่มขึ้น ทำให้  $\mu_T(E)$  ลดลง ในทางฟิสิกส์เมื่อ  $\mu_i(E)$  เพิ่ม ความลึกที่รังสีเอกซ์จะลงไป นั้นลดลง ดังนั้น จำนวนของอะตอมที่จะให้ฟลูออเรสเซนซ์ออกมาจึงลดลง เรียกว่า การดูดกลืนตัวเอง(Self-absorption) ในกรณีนี้จะไม่มีการสะท้อนของสัมประสิทธิ์การดูดกลืนออกมา ในการแก้ไขปัญหามาโดยการลดอัตราส่วน  $\mu_i(E)$  ใน ฟังก์ชัน  $f(E)$  โดยการเลือกมุม  $\beta$  ให้มีขนาดเล็กเท่าที่จะทำได้ ขณะที่ยังคงที่มุม  $\alpha$  ให้ได้  $\pi/2$

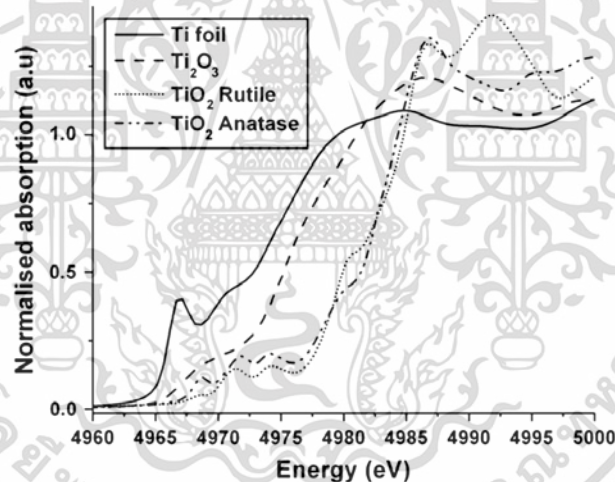
### 2.6.3 ส่วนประกอบสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์

สเปกตรัมจากการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของอะตอมที่เราสนใจสามารถแบ่งออกเป็น 2 ช่วง ได้แก่ ช่วงใกล้ขอบการดูดกลืน -30 eV ถึง 50 eV จากขอบการดูดกลืน มีชื่อว่า “X-rays absorption near-edge structure, XANES” ส่วนอีกช่วงพลังงานที่อยู่ถัดมา (ไกลขอบการดูดกลืน) มีชื่อว่า “Extended x-rays absorption fine structure, EXAFS” โดยความยาวของช่วงสเปกตรัมเอกซารีนีเป็นเอกซารที่สว่นไวสำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในช่วงไกลขอบการดูดกลืน นั้นตามหลักการนั้นจะอยู่เลยไปถึง 1000 eV จากขอบการดูดกลืน ในความเป็นจริงอาจจะไม่จำเป็นต้องถึง 1000 eV แต่ต้องพิจารณาว่า สเปกตรัมที่ได้จากการทดลองไม่มีการสั้นอีกต่อไป ซึ่งสเปกตรัมในการดูดกลืนรังสีเอกซ์จะเป็นดังรูป 2.15



รูปที่ 2.15 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของนิกเกิลออกไซด์ในย่านใกล้ขอบการดูดกลืน (XANES), ย่านไกลขอบการดูดกลืน (EXAFS) และ เส้นขอบการดูดกลืน White line [29]



รูปที่ 2.16 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมที่ขอบดูดกลืนชั้นเค ของโลหะไทเทเนียม (hcp), ไทเทเนียมไตรออกไซด์ และ ไทเทเนียมไดออกไซด์ [30]

### 2.6.3.1 สเปกตรัมในย่านใกล้ขอบการดูดกลืน

สเปกตรัมในย่านใกล้ขอบการดูดกลืน มีสมบัติที่เป็นประโยชน์หลายประการ เช่น ในการเปรียบเทียบลักษณะเฉพาะของสเปกตรัมจากการทดลอง (Fingerprint) และการแยกแยะองค์ประกอบทางเคมีของสารตัวอย่าง (Principle component analysis) สเปกตรัมจากการทดลองยังสามารถยืนยันเลขออกซิเดชันของสารที่เราสนใจ ซึ่งทำได้โดยการเทียบสารตัวอย่างกับสารมาตรฐาน โดยจะพิจารณาขอบการดูดกลืนที่พลังงานต่างกัน[19] ดังรูปที่ 2.16 แสดง สเปกตรัมย่านใกล้ขอบการดูดกลืนของสารประกอบไทเทเนียมออกไซด์ในโครงสร้างแตกต่างกัน และมีเลขออกซิเดชันของไทเทเนียมที่แตกต่าง นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบขอบการดูดกลืนของธาตุที่เราสนใจที่มีสูตรทางเคมีเหมือนกันแต่มีโครงสร้างที่ต่างกัน สเปกตรัมในย่านใกล้ขอบการดูดกลืนให้ความ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการเรียนการสอนเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้เผยแพร่ขึ้นต้นการพิมพ์ ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แตกต่างอีกด้วย ยกตัวอย่างจาก ไทเทเนียมไดออกไซด์ทั้งโครงสร้างอนาเทสและรูไทลจากรูป 2.16 จะเห็นความแตกต่างอย่างชัดเจนของสเปกตรัมที่มีเลขออกซิเดชันเท่ากันแต่โครงสร้างต่างกัน

ลักษณะของสเปกตรัมในย่านใกล้ขอบการดูดกลืนมี 2 ช่วงพลังงาน ที่สำคัญและมีชื่อเรียก คือ

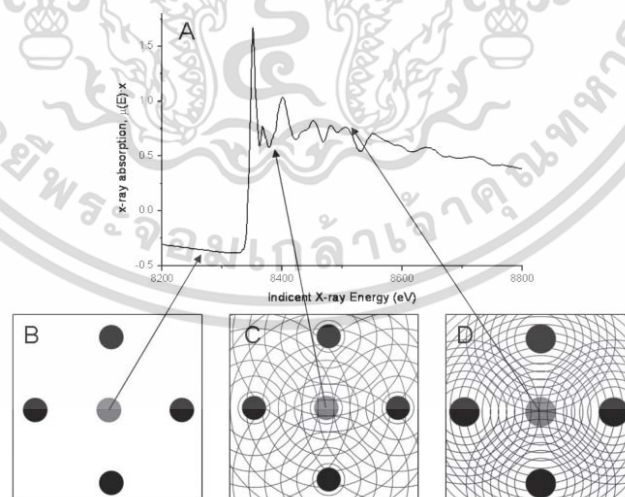
1. ขอบการดูดกลืน (Absorption edge,  $E_0$ ) สามารถบอกเลขออกซิเดชันของธาตุชนิดเดียวกันแต่อยู่ในสภาพแวดล้อมที่ต่างกันตามที่ได้กล่าวมาข้างต้น

2. บริเวณก่อนขอบการดูดกลืน (Pre-edge) [21] จะมีการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนในอะตอมดูดกลืน ไปยังสถานะที่ว่างตามแต่ลักษณะของโครงผลึกชนิดนั้นๆ โดยมีกฎเฟอร์มีอธิบายการเปลี่ยนสถานะอิเล็กตรอนไปยังสถานะต่างๆ

ข้อดีของสเปกตรัมช่วงก่อนขอบการดูดกลืน คือ สามารถบอกความสมบูรณ์ของโครงผลึกที่พิจารณาได้ เพราะการที่อิเล็กตรอนจะมีสถานะที่สามารถทรานซิสชันเพิ่มขึ้นหรือหายไปได้นั้น เป็นผลมาจากการที่ อะตอมในชั้นนอกมีการเปลี่ยนแปลง เพราะฉะนั้นหากสเปกตรัมในย่านก่อนขอบการดูดกลืนมีการเปลี่ยนแปลงไปจากสเปกตรัมของสารมาตรฐานที่สังเกตได้อย่างชัดเจน สามารถตั้งสมมติฐานเบื้องต้นว่ามีการเปลี่ยนแปลงโครงผลึกในอะตอมในชั้นนอกได้

### 2.6.3.2 สเปกตรัมในย่านใกล้ขอบการดูดกลืน

สเปกตรัมย่านใกล้ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ เป็นฟังก์ชันการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่เปลี่ยนกับพลังงานของรังสีเอกซ์ จะมีลักษณะการสั่นที่อยู่เหนือขอบการดูดกลืน การสั่นของสเปกตรัมเกิดจากที่โฟโตอิเล็กตรอนจากอะตอมดูดกลืน (Absorber atom) กระจ่างไปที่อะตอมรอบข้างเคียง (Neighbor atom) ด้วยการประพาดตัวเป็นคลื่นในสามมิติ เมื่อกระจ่างไปยังอะตอมข้างเคียงจะเกิดการสะท้อนโฟโตอิเล็กตรอนออกมา ด้วยสมบัติของคลื่นทำให้โฟโตอิเล็กตรอนสามารถเกิดการแทรกสอดแบบเสริมและหักล้างกันได้ตามรูป 2.17



รูปที่ 2.17 การเกิดการกระเจิงของโฟโตอิเล็กตรอนที่พลังงานต่างๆ ส่งผลกระทบต่อสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ [29]

โครงสร้าง EXAFS เขียนอยู่ในรูปของสมการการสั่นได้มาจากนิยาม

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad (2.19)$$

โดยที่

$\mu(E)$  คือ การดูดกลืนรังสีเอกซ์ของธาตุในสารตัวอย่างที่เราสนใจ

$\mu_0(E)$  คือ การดูดกลืนพื้นฐานของอะตอมอิสระ (Atomic background absorption)

ในส่วนของ  $\mu_0(E)$  มาจากการดูดกลืนรังสี อะตอมอยู่อย่างอิสระ (ในสถานะก๊าซ) ขอบการดูดกลืนจึงมีลักษณะเป็นสเทปและในย่านไกลขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ อะตอมอิสระไม่มีการสั่นเนื่องจากอะตอมไม่มีอะตอมข้างเคียง จึงถูกนำมาใช้ในการหักลบสเปกตรัมเหลือเฉพาะการสั่นได้

ในฟังก์ชันการสั่นที่ขึ้นกับค่าพลังงานในการดูดกลืน เราสามารถแปลงให้อยู่ในฟังก์ชันการสั่นที่ขึ้นกับเลขคลื่นได้ตามสมการ

$$k = \sqrt{\frac{2m_e(E - E_0)}{\hbar}} \quad (2.20)$$

นอกจากนี้สมการการสั่นในโครงสร้าง EXAFS ยังถูกเขียนเป็นให้อยู่ในรูปของฟังก์ชันผลรวมของการสั่นที่ขึ้นกับเลขคลื่นได้จากการแปลงพลังงานเป็นเลขคลื่นดังสมการ

$$\chi(k) = \sum_i \chi_i(k) \quad (2.21)$$

เมื่อ  $i$  คือ เส้นทางการกระเจิงของโฟโตอิเล็กตรอนซึ่งแต่ละเส้นทางการกระเจิงสามารถเขียนได้เป็น

$$\chi_i(k) = \frac{(N_i S_o^2) F_{eff_i}(k)}{k R_i^2} \sin[2k R_i + \varphi_i(k)] e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{\frac{-2R_i}{\lambda(k)}} \quad (2.22)$$

กับ

$$R_i = R_{0i} + \Delta R_i \quad (2.23)$$

และ

$$k^2 = \frac{2m_e(E - E_0 + \Delta E_0)}{\hbar} \quad (2.24)$$

โดยสมการ EXAFS จะถูกนำไปคำนวณด้วยโปรแกรมทางคอมพิวเตอร์ที่ทำให้เกิดความสะดวกรวดเร็วมากขึ้น พจน์  $F_{eff_i}(k)$ ,  $\varphi_i(k)$  และ  $\lambda(k)$  คือ แอมพลิจูดการกระเจิงยังผลของโฟโตอิเล็กตรอน (Effective scattering amplitude), การเลื่อนเฟสของโฟโตอิเล็กตรอน (Phase shift) และ ระยะที่โฟโตอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ (Photo electron mean free path) ตามลำดับ พจน์ของตัวแปรต่างๆที่มีความสำคัญและทำให้เราเข้าใจสมการ EXAFS มากขึ้นมีดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารลิขสิทธิ์ของสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.) มีอนุญาตให้ท่านไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$(N_i S_0^2)$  คือ พจน์ที่ใช้ในการดัดแปลงแอมพลิจูดของสเปกตรัม EXAFS ที่ไม่ได้ขึ้นกับเลขคลื่น  $(k)$  ตัว  $i$  ที่ห้อยอยู่เป็นตัวบ่งชี้ว่าเป็นค่าที่ต่างกันในแต่ละเส้นทางเดินของโฟโตอิเล็กตรอน ในกรณีที่เป็นการกระเจิงเดี่ยว (single scattering)  $N_i$  จะหมายถึงจำนวนของอะตอมในเซลล์เดียวกัน สำหรับกรณีการกระเจิงซ้อน (multiple scattering)  $N_i$  หมายถึงจำนวนเส้นทางเดินเฉพาะของโฟโตอิเล็กตรอนที่กระเจิงไปอะตอมรอบข้าง,  $S_0^2$  ปัจจัยของการลดลงของแอมพลิจูดจากอิเล็กตรอน (passive electron reduction factor) ค่าโดยปกติในช่วง 0.7-1.0

$F_{eff_i}(k)$  แอมพลิจูดของการกระเจิงยังผล (Effective scattering amplitude) สำหรับ กรณีการกระเจิงเดี่ยว คือ ปัจจัยในการกระเจิงของอะตอมที่ใช้ในการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ กรณีการกระเจิงแบบซ้อน จะถูกเขียนอยู่ในรูปของการกระเจิงแบบเดี่ยว ในพจน์  $F_{eff_i}(k)$  สามารถนำมาอธิบายถึงความแยกสเปกตรัมของธาตุที่แตกต่างกันใน EXAFS ในธาตุที่มีจำนวนอิเล็กตรอนมากการสั่นของฟังก์ชัน จะเกิดที่  $k$  สูง ธาตุที่มีจำนวนอิเล็กตรอนน้อยจะมีการสั่นที่ระยะ  $k$  ต่ำ เพราะว่า  $F_{eff_i}(k)$  ขึ้นกับจำนวนอิเล็กตรอน ดังนั้นหากธาตุที่มีจำนวนอิเล็กตรอน และ/หรือ เลขอะตอมใกล้เคียงกันการที่จะแยกความแตกต่างทำได้ยาก

$1/R_i^2$  ระยะ  $R_i$  ในชั้นนั้นที่เพิ่มขึ้นทำให้ค่าการสั่นสมการ EXAFS มีค่าลดลง

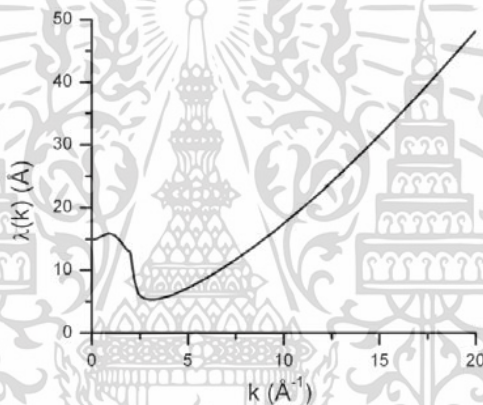
$\sin[2kR_i + \varphi_i(k)]$  คือ พจน์ที่อธิบายการสั่นของสเปกตรัม EXAFS โดยมีเฟสของฟังก์ชันไซน์ ขยายออกเป็น  $2kR_i + \varphi_i(k)$  เส้นทางเดินของโฟโตอิเล็กตรอนจะถูกอธิบายด้วย  $2R_i$  พจน์นี้คือระยะที่โฟโตอิเล็กตรอนกระเจิงไปยังอะตอมข้างเคียงและกลับมาที่อะตอมจุดกลืน ซึ่งถูกคูณด้วยเลขคลื่น  $(k)$  ของตัวเองเพื่อที่จะกำหนดเฟส ส่วน  $\varphi_i(k)$  คือ การเลื่อนเฟสของโฟโตอิเล็กตรอนที่เกิดจากการที่โฟโตอิเล็กตรอนไปทำอันตรกิริยากับทั้งนิวเคลียสของทั้งอะตอมจุดกลืนและอะตอมที่อยู่รอบ (Coordinating atom) เนื่องจากนิวเคลียสมีประจุบวก เมื่อโฟโตอิเล็กตรอนมีประจุเป็นลบถูกหน่วง ทำให้โฟโตอิเล็กตรอนเสียพลังงาน ส่งผลให้ความยาวคลื่นยาวขึ้น ฟังก์ชันรูปคลื่นไซน์นี้สามารถนำมาทำการแปลงฟูเรียร์ซึ่งเป็นประโยชน์อย่างมากเพราะผลการแปลงฟูเรียร์ทำให้เราสามารถพิจารณาเป็นสเปกตรัม EXAFS เป็นฟังก์ชันที่เปลี่ยนตามระยะจากอะตอมจุดกลืนไปอะตอมข้างเคียงได้

$e^{-2\sigma_i^2 k^2}$  ที่มาของพจน์นี้มาจากการที่อะตอมทุกตัวในเซลล์นั้นไม่ได้ถูกกำหนดตำแหน่งที่แน่นอนตามระยะ  $R_i$  จากอะตอมจุดกลืน ตัว  $\sigma_i^2$  จึงถูกนำมาใช้อธิบายการเกิดความไม่เป็นระเบียบของระยะห่างระหว่างอะตอมจุดกลืนกับอะตอมทุกตัวในเซลล์นั้นๆที่เกิดขึ้น โดยที่  $\sigma_i^2$  คือ ค่ากลางยกกำลังสองของระยะที่เลื่อนออกจากระหว่างอะตอมจุดกลืนและอะตอมข้างเคียงในเซลล์นั้นๆ (Mean-square displacement) ความไม่เป็นระเบียบที่เกิดขึ้นมาจากไดนามิกส์ (ความร้อน) และ สแตตติค (การผิดรูปไปจากโครงสร้างผลึกมาตรฐาน) การเกิดการกระจายตัวของอะตอมในเซลล์นั้นมาก ( $\sigma_i^2$  สูง) จะทำให้แอมพลิจูดของสเปกตรัม EXAFS ลดลง เพราะระยะที่โฟโตอิเล็กตรอนที่กระเจิงออกและสะท้อนกลับมาให้ค่าไม่เท่ากัน ยกตัวอย่างในการกำหนด ความไม่เป็นระเบียบแบบสแตตติค ถ้าเรามีอะตอมที่อยู่ในเซลล์เดียวกันแต่มีระยะต่างกัน เช่น อะตอมตัวแรกมีระยะห่างจากอะตอมจุดกลืน 2.10 Å ตัวที่สองห่าง 2.00 Å ในการสร้างแบบจำลองควรจะกำหนดค่าระยะห่างระหว่างอะตอมไว้ที่ 2.05 Å ที่ค่ากลางของความไม่เป็นระเบียบเป็น 0.05 Å ดังนั้น  $\sigma_i^2$  แบบสแตตติคจะมีค่า 0.0025 Å<sup>2</sup> นอกจากนี้ผลการฟิตให้ค่าตัวแปร  $\sigma_i^2$  มีค่าสูงแสดงถึงความไม่เป็นระเบียบสูงอีกด้วย

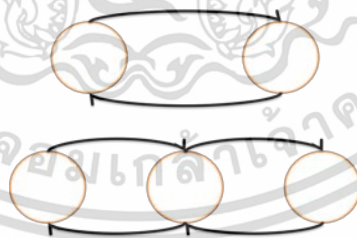
$e^{\frac{-2R_i}{\lambda(k)}}$  พจน์เอ็กโปเนนเชียลนี้จะขึ้นกับ  $\lambda(k)$  (ระยะที่โฟโตอิเล็กตรอนเคลื่อนที่หลังจากได้รับพลังงานที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะ) จากรูป 2.18  $\lambda(k)$  ลดลงจาก 15 Å ที่ตำแหน่งขนาดเลขคลื่น 1 Å<sup>-1</sup> ไปจนถึงค่าต่ำสุด 5 Å ที่ 2.5 Å<sup>-1</sup> และเพิ่มขึ้นไปจนถึง 30 Å ที่ 15 Å<sup>-1</sup> และเพิ่มขึ้นไปเรื่อยๆ จากรูปเราจึงได้ข้อสรุปว่าเลขคลื่น  $k$  ทำให้  $\lambda(k)$  มีการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนภายในระยะประมาณ 10 Å หมายความว่าหากโฟโตอิเล็กตรอนจากอะตอมดูดกลืนสามารถเคลื่อนที่ไปยังอะตอมข้างเคียงภายในระยะที่กำหนด ด้วยเหตุนี้ทำให้การวิเคราะห์ EXAFS สามารถตรวจวัดอะตอมข้างเคียงอะตอมดูดกลืนที่อยู่ในโครงสร้างในระยะสั้นๆได้

$\Delta R_i$  คือ ตัวแปรที่อยู่ใน  $R_i = R_0 + \Delta R_i$  เป็นตัวบ่งชี้ถึงการเปลี่ยนแปลงของระยะห่างระหว่างอะตอมดูดกลืนและอะตอมข้างเคียงหลังทำการฟิตสเปกตรัมจากการทดลองและแบบจำลองแล้ว

$\Delta E_i$  พจน์นี้สัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอน ค่าของ  $\Delta E_i$  จะถูกนำไปใช้ในการจัดวางให้พลังงานจากแบบจำลองกับการวัดตรงกัน ค่า  $\Delta E_i$  สามารถกำหนดให้ต่างกันได้ในแต่ละเซลล์ของอะตอม แต่โดยทั่วไปไม่นิยมทำมักจะใช้เป็นค่าคงที่ค่าเดียวในแบบจำลอง



รูปที่ 2.18 ความสัมพันธ์ของเลขคลื่นกับความยาวคลื่นที่มีการเปลี่ยนแปลงในช่วงไม่เกิน 10 Å [28]

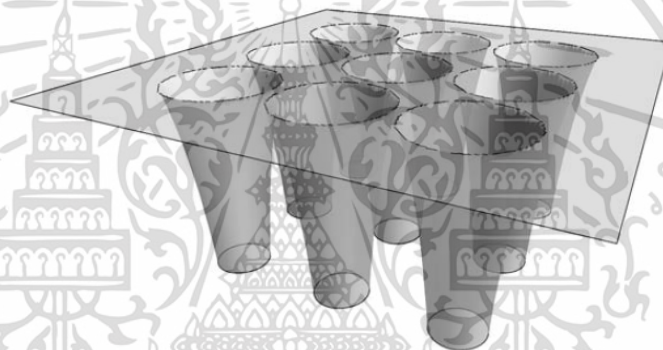


รูปที่ 2.19 การกระเจิงแบบเดี่ยว (บน) และ การกระเจิงแบบซ้อน (ล่าง)

การกระเจิงซ้อน (Multiple scattering) จากที่ได้กล่าวถึงการกระเจิงซ้อนในการอธิบายตัวแปรในพจน์ต่างๆของสมการ EXAFS การกระเจิงของโฟโตอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นได้ในการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์มีได้ทั้งการกระเจิงแบบเดี่ยวและซ้อน การกระเจิงแบบเดี่ยว คือ การที่โฟโตอิเล็กตรอนที่ได้รับรังสีเอกซ์ทำการเปลี่ยนสถานะ เคลื่อนที่ออกจากอะตอมดูดกลืนแบบคลื่นในสามมิติไปยังอะตอมข้างเคียง และทำให้เกิดโฟโตอิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับออกมา การกระเจิงที่โฟโตอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปและกลับมาหนึ่งรอบที่อะตอมดูดกลืนเราเรียกว่า การกระเจิงแบบเดี่ยว (Single scattering) ส่วนการกระเจิงแบบซ้อน (Multiple scattering) จะเกิดจากโฟโตอิเล็กตรอนเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากอะตอมดูดกลืนกระเจิงไปที่อะตอมอื่นๆก่อนที่จะกลับมาที่อะตอมดูดกลืนหรือเคลื่อนที่ไปกลับที่อะตอมดูดกลืนมากกว่าหนึ่งรอบนี้ถือว่าเป็นการกระเจิงแบบซ้อนเช่นกัน โดยตัวอย่างการกระเจิงแบบเดี่ยวและแบบซ้อนดังรูป 2.19

การพิจารณาการกระเจิงไม่ว่าจะเป็นแบบเดี่ยวหรือซ้อนจะใช้กฎของเฟอร์มี[28] (Fermi's golden rules) ในการคำนวณโฟโตอิเล็กตรอนที่กระเจิงออกและสะท้อนกลับมา โดยพลังงานศักย์ที่ใช้เป็นแบบมัทฟิวดิน ซึ่งมีลักษณะของโครงสร้างในการประมาณมัทฟิวดินเป็นแบบสมมาตรทรงกลม (Spherical symmetric) ตามระยะรัศมีที่กำหนด และพลังงานศักย์แบบสมมาตรทรงกลมของอะตอมแต่ละตัวมีการซ้อนกัน ซึ่งตำแหน่งดังกล่าวถูกกำหนดให้เป็นค่าคงที่ การประมาณแบบมัทฟิวดินใช้งานได้ดีสำหรับโครงสร้างแบบโคลสแพค (Close pack) ในวัสดุที่มียึดเหนี่ยวกันมาก โดยรูปของพลังงานศักย์แบบมัทฟิวดินเป็นดังรูป 2.20 โดยทั่วไประยะรัศมีของมัทฟิวดิน มักกำหนดให้มีค่าเป็นจำนวนเท่าประจุของอิเล็กตรอนในอะตอม ในทางปฏิบัติระยะรัศมีของมัทฟิวดินจะขยายออกทำให้เกิดการทับซ้อนเล็กน้อย



รูปที่ 2.20 บ่อพลังงานศักย์แบบมัทฟิวดิน [28]

ในย่าน EXAFS ด้วยพลังงานจลน์ที่มากเพียงพอทำให้พลังงานศักย์ในบริเวณทับซ้อนไม่ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงมากนักและยังใช้งานในย่านนี้ได้ดี ในย่านใกล้เคียงของการดูดกลืนการประมาณค่าแบบมัทฟิวดินไม่เพียงพอต่อการวิเคราะห์เชิงปริมาณ วิธีการประมาณแบบอื่นที่ใช้ในการประมาณพลังงานศักย์ในย่านใกล้เคียงของการดูดกลืน คือ การคำนวณแบบไฟไนต์ดิฟเฟอเรนซ์

การกระเจิงแบบซ้อนนั้นที่ส่งผลต่อการดูดกลืนรังสีเอกซ์สามารถเขียนรูปกฎของเฟอร์มีได้เป็น

$$\mu(E) \propto \sum_f \langle i | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | f \rangle \delta(E - E_f) \langle f | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle \quad (2.25)$$

ผลรวมตลอดจนสถานะพลังงานสุดท้ายและการอนุรักษ์พลังงานของเดลต้าฟังก์ชัน สามารถเขียนในพจน์ของ การดำเนินการทางคณิตศาสตร์ของกรีน (Green operator)  $G = (H - E + i\eta)^{-1}$

เมื่อ  $H$  คือ ฮามิลโตเนียนของระบบ และเมื่อ  $\eta$  มีค่าบวกน้อยๆทำให้พจน์ที่คูณอยู่มีค่าประมาณเป็นศูนย์ และให้  $(-1/\pi) \text{Im} G = \sum_f |f\rangle \delta(E - E_f) \langle f|$  จากจุดนี้จะได้สถานะความ

หนาแน่น (Density of state)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับการใช้การศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$n(E) = (-1/\pi) \text{Im Tr}(G) \quad (2.26)$$

โดยที่ Tr คือ เส้นทางการเคลื่อนที่ของโฟโตอิเล็กตรอน เมื่อใส่สมการลงไปใน Matrix element เราจะได้

$$\mu(E) \propto (-1/\pi) \text{Im} \langle i | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r}' G \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle \quad (2.27)$$

ในการแสดงตำแหน่งของ G สามารถแสดงในพจน์ของฟังก์ชันคลื่น  $\psi_n$  ของพลังงาน  $E_n$ ,

$$G(\vec{r}, \vec{r}'; E) = \sum_n \frac{\psi_n(\vec{r}') \psi_n^*(\vec{r})}{E - E_n + i\eta} \quad (2.28)$$

เมื่อฟังก์ชันคลื่นเป็นผลเฉลยของสมการ

$$h' \psi_n = \left( \frac{p^2}{2m} + V'_{coul} + \sum(E) \right) \psi_n = E \psi_n \quad (2.29)$$

โดยที่  $h'$  คือ ตัว Operator ที่เป็นเงื่อนไขที่ไม่ทำให้เกิดตัวแปรที่เป็นส่วนกลับจากตัวแปรเดิม ใน final state ของ Hamiltonian ที่พิจารณา เป็นตัวที่บอกว่า ค่า eigenvalues มีความซับซ้อน พจน์  $\sum(E)$  คือ complex self-energy ซึ่งรวมการประมาณพลังงานศักย์แบบมัลทิพลินิตี ลงในพจน์ดังกล่าวและพจน์  $V'_{coul}$  ที่เกี่ยวข้องกับศักย์คูลอมบ์ได้รวมค่าที่ทำให้เกิดการสกรีนอิเล็กตรอน

ทฤษฎีการกระเจิงแบบซ้อนแยกพลังงานศักย์ของอะตอมที่กระจายตัวอยู่ในตำแหน่งที่ต่างกัน ตามระยะ  $\vec{R}$  ได้เป็น

$$V'_{coul} + \sum(E) = \sum_{\vec{R}} v_{\vec{R}}(\vec{r} - \vec{R}) \quad (2.30)$$

และการกระเจิงกับฟังก์ชันของกรีน (G) เป็นสัดส่วนตามสมการ

$$G = G_0 + G_0 t G_0 + G_0 t G_0 t G_0 + \dots \quad (2.31)$$

เมื่อ

G หรือ  $G(\vec{r}, \vec{r}'; E)$  คือ ฟังก์ชันในการอธิบายความเป็นไปได้ที่อนุภาคเคลื่อนที่จากตำแหน่ง  $\vec{r}$  ไปตำแหน่ง  $\vec{r}'$  ที่ระดับพลังงาน E

$G_0$  คือ อนุภาคอิสระของฟังก์ชันของกรีน (ในผู้เขียนบางท่านอธิบายว่าเป็นฟังก์ชันอ้างอิงของกรีนฟังก์ชัน[31])

t คือ ตัวแปรที่ใช้อธิบายรูปแบบการเกิดการกระเจิงของโฟโตอิเล็กตรอนกับอะตอมรอบข้าง เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากที่กล่าวมาทั้งหมดเป็นทฤษฎีที่ใช้อธิบาย การเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอน เมื่อวัสดุ ดูดกลืนรังสีเอกซ์ อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นด้วยรังสีเอกซ์ คือ โฟโตอิเล็กตรอนที่กระเจิงไปยังตำแหน่งที่ว่างตามโครงสร้างของสารตัวอย่างนั้นๆ ในย่านใกล้ขอบการดูดกลืนและกระเจิงไปยังอะตอมรอบข้าง ในย่านไกลขอบการดูดกลืน ในส่วนของหลักการวิเคราะห์สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์จากการทดลองจะอยู่ในหัวข้อถัดไป

#### 2.6.4 การวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอกซ์

สเปกตรัมจากการดูดกลืนรังสีเอกซ์แบ่งออกเป็น 2 ช่วง คือ ในย่านใกล้ขอบการดูดกลืน (XANES) และ ย่านไกลขอบการดูดกลืน (EXAFS) โดยข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ในทั้งสองย่านจะให้ข้อมูลที่แตกต่างกันตามที่ได้กล่าวมาในบทที่ 2 ขั้นตอนการพิจารณาสเปกตรัม มีซอฟต์แวร์ที่ใช้ในการวิเคราะห์และจัดการสเปกตรัม คือ IFEFFIT [32] ภายในบรรจุซอฟต์แวร์หลายชุด แต่ซอฟต์แวร์ที่จำเป็นต่อการวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ ได้แก่ Athena และ Artemis โดยทั้งสองซอฟต์แวร์ใช้ในการจัดการข้อมูลในย่านที่ต่างกัน

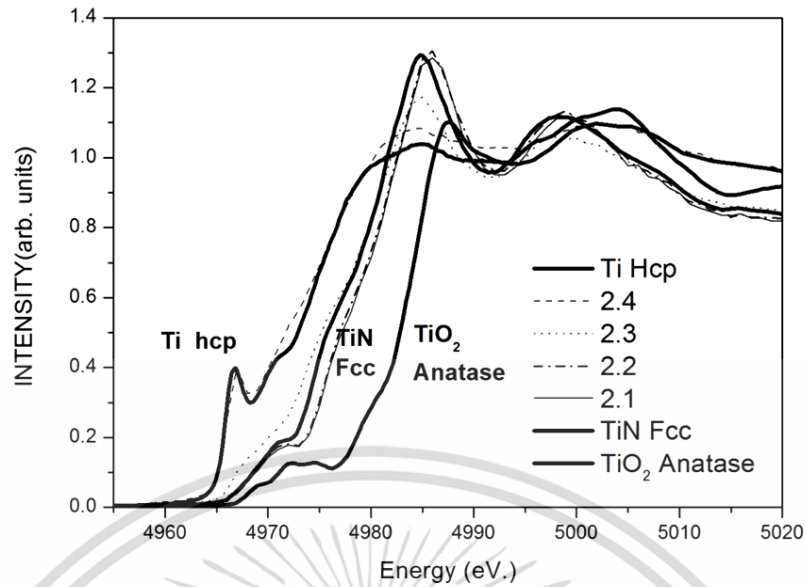
Athena ใช้สำหรับ การเปรียบเทียบสเปกตรัมในย่านใกล้ขอบการดูดกลืน (XANES) และ ย่านไกลขอบการดูดกลืน (EXAFS) ในการแปลงสเปกตรัมให้เป็นฟังก์ชันการสั่นที่ขึ้นกับ เลขคลื่น(k) และ ระยะห่างระหว่างอะตอม(R), การทำวิเคราะห์ผลรวมแบบเชิงเส้น (Linear combination analysis), การจัดการข้อมูล เพื่อตัดเอาเฉพาะส่วนที่เป็นการสั่นในช่วงหลังขอบการดูดกลืนเพื่อนำไปทำการฟิตกับสเปกตรัมจากการคำนวณ เป็นต้น

Artemis เป็นซอฟต์แวร์ที่ใช้สำหรับ การฟิตระหว่างสเปกตรัมจากการทดลองกับสเปกตรัมจากแบบจำลองทางทฤษฎี ภายในตัวซอฟต์แวร์สามารถเชื่อมต่อกับซอฟต์แวร์ “Atom” เพื่อสร้างซอร์สโค้ดคำนวณโครงสร้างจากการที่กำหนดค่าคงที่โครงสร้างผลึก, ตำแหน่งของอะตอมรวมทั้ง space group ของแบบจำลอง และ ซอฟต์แวร์ “FEFF 6” ที่เชื่อมต่อกับ Artemis สามารถทำการสร้างเส้นทางเดินของโฟโตอิเล็กตรอนที่กระเจิงในรูปแบบต่างๆ และสามารถนำเส้นทางเดินของโฟโตอิเล็กตรอน ฟิตกับสเปกตรัมของการทดลอง ตามขอบเขตที่พิจารณาได้

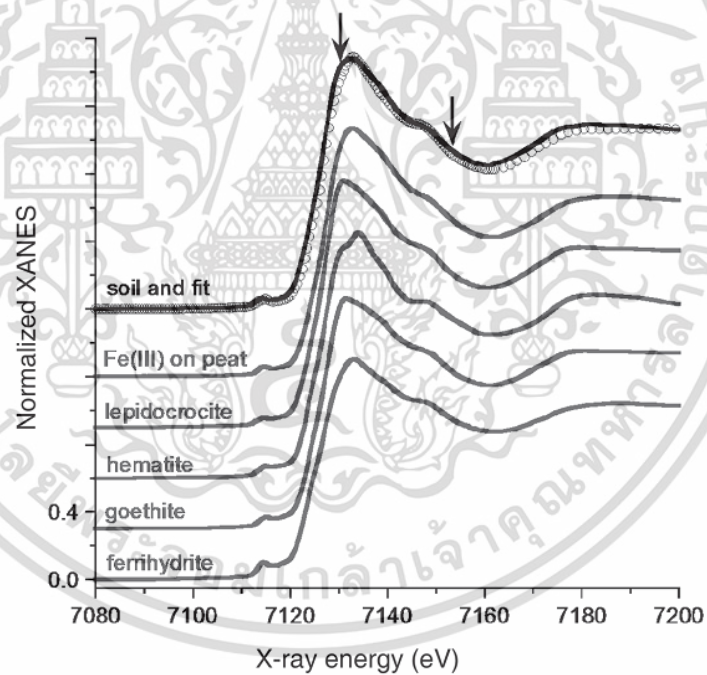
##### 2.6.4.1 การวิเคราะห์สเปกตรัมย่านใกล้ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์

การวิเคราะห์ในย่านใกล้ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ในย่านนี้ คือ ผลรวมเชิงเส้น โดยนำสเปกตรัมจากสารมาตรฐานที่นำมาใช้ในการเปรียบเทียบกับสารตัวอย่าง เพื่อหาสัดส่วนของโครงสร้างที่เกิดขึ้นในสารตัวอย่าง นอกจากนี้ยังสามารถเปรียบเทียบเลขออกซิเดชัน โดยสารมาตรฐานไทเทเนียมจะมีเลขออกซิเดชันเป็น 0, สารมาตรฐานไทเทเนียมไนไตรด์มีเลขออกซิเดชันเป็น +3 และสารมาตรฐานไทเทเนียมไดออกไซด์มีเลขออกซิเดชันเป็น +4 ดังรูป 2.21

ตัวอย่างการวิเคราะห์ผลรวมเชิงเส้นที่แสดงให้เห็นแง่มุมที่เป็นข้อจำกัด ในงานวิจัยของ Kelly [29] ที่ยกตัวอย่างให้เห็นถึงการวิเคราะห์ผลรวมเชิงเส้น เพื่อหาสัดส่วนของธาตุเหล็กออกไซด์ที่อยู่ในดิน โดยมีโครงสร้างของเหล็กออกไซด์ในรูปแบบโครงสร้างต่างๆ ดังรูป 2.22 จะพบว่าโครงสร้างของ Lepidocrocite กับ goethite มีความคล้ายกันมากไม่สามารถระบุโครงสร้างได้ การที่จะอธิบายโครงสร้างของสารตัวอย่างควรมีการวิเคราะห์อื่นๆเพิ่มเติม เช่น ผลการทดลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ เป็นต้น



รูปที่ 2.21 สเปกตรัมของสารมาตรฐานไทเทเนียม, ไทเทเนียมไนไตรด์, ไทเทเนียมไดออกไซด์กับสารตัวอย่าง 2.1-2.4 (รายละเอียดของสารตัวอย่าง 2.1-2.4 แสดงในบทที่ 3)



รูปที่ 2.22 ตัวอย่างสเปกตรัมของผลการฟิต จากการวิเคราะห์ผลรวมเชิงเส้นของดินในขอบการดูดกลืนของเหล็ก โดยมีสารมาตรฐานเป็นเหล็กและเหล็กออกไซด์ในโครงสร้างต่างๆ[29]

ตัวแปรที่เป็นตัวตัดสินว่าสเปกตรัมในการเทียบระหว่างสารตัวอย่างและสารมาตรฐานทั้งหมดมีความเข้ากันได้มากน้อยเพียงใด เรียกว่า R factor อธิบายโดยสมการความสัมพันธ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\text{R factor} = \frac{\sum_i (data_i - fit_i)^2}{\sum_i (data_i)^2} \quad (2.32)$$

เมื่อ

data คือ ข้อมูลของสารตัวอย่างที่ตำแหน่งสเปกตรัมจุดใดๆ

fit<sub>i</sub> คือ สเปกตรัมที่จะทำการฟิตเข้ากับสเปกตรัมตัวอย่าง (อาจเป็นสเปกตรัมของสารมาตรฐาน ที่ทำการฟิตในย่านใกล้เคียง หรือเป็นสเปกตรัมจากแบบจำลองที่สร้างขึ้นที่จะทำการฟิตในย่านใกล้เคียง)

R-factor ที่ทำให้การฟิตสเปกตรัมเป็นที่ยอมรับได้อยู่ที่น้อยกว่า 0.05 สามารถยอมรับการฟิตแบบกว้างๆได้ แต่หากว่าการฟิตให้ค่าตั้งแต่อย่างน้อยกว่า 0.02 ถือว่าการเข้ากันได้กับการฟิตดีเพียงพอ

สเปกตรัมจากการทดลองในย่านใกล้เคียงการดูดกลืนสามารถนำมาเปรียบเทียบกันได้ ต้องมีการจัดการข้อมูลให้สเปกตรัมอยู่ในมาตรฐานเดียวกัน ในการวิเคราะห์ในช่วงใกล้เคียง จำเป็นต้องมีการจัดการข้อมูลที่ดี เพราะผลกระทบจากการเลือกจุดตัดในช่วงก่อนขอบ, หลังขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์, เส้นพื้นหลัง และการแก้ไขสเปกตรัมให้มีคุณภาพดีขึ้น มีผลต่อการฟิตสเปกตรัมและตัวแปรที่จะได้จากการฟิต

#### 2.6.4.2 การวิเคราะห์สเปกตรัมย่านใกล้เคียงการดูดกลืนรังสีเอกซ์

ในการวิเคราะห์สเปกตรัมย่านใกล้เคียงการดูดกลืนรังสีเอกซ์ อาศัยการแปลงฟูเรียร์ (Fourier transform) ซึ่งเป็นการแปลงฟังก์ชันการสั่นที่ขึ้นกับเลขคลื่น  $k$  ไปเป็นฟังก์ชันการกระจายตัวตามแนวรัศมีจากศูนย์กลาง (Radial distribution function) ที่ขึ้นกับระยะห่างจากอะตอมข้างเคียง โดยวิธีนี้ช่วยให้เราแยกสเปกตรัมการสั่นออกเป็นชั้น โดยแต่ละชั้นเป็นการกระเจิงจากอะตอมกลางไปอะตอมรอบข้างที่มีชนิดเดียวกันที่อยู่ห่างจากอะตอมกลางที่ระยะเท่ากัน ซึ่งจะช่วยให้เราเข้าใจสภาพแวดล้อมของอะตอมและสามารถวิเคราะห์เชิงคุณภาพได้ สเปกตรัม  $\chi(k)$  ที่ได้จากการทดลองจะผ่านการแปลงฟูเรียร์จะได้สมการใหม่เป็น

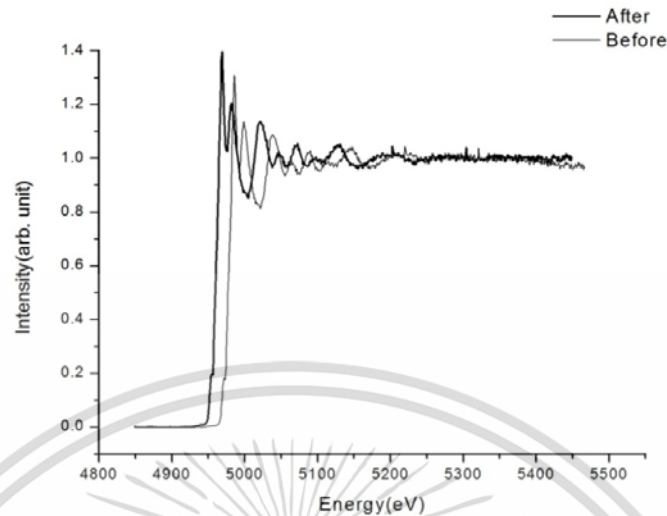
$$\tilde{\chi}(R) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int \chi(k) k^n e^{2ikR} dk \quad (2.33)$$

นิยมใช้  $k^n$  โดยที่  $n$  คือ เลขจำนวนเต็ม (0, 1, 2, 3, ...) เป็นตัวคูณสำหรับขยายสเปกตรัมในช่วงปลาย (Weight factor)

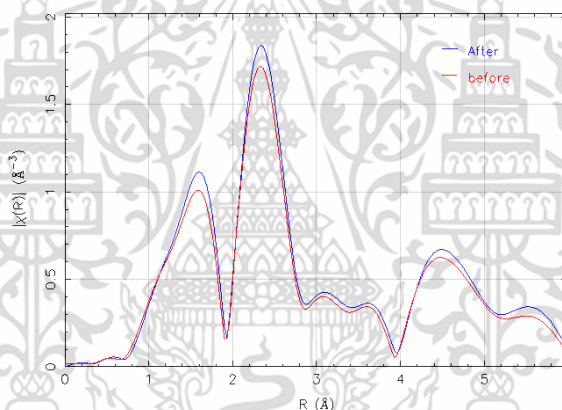
เมื่อนำ  $\tilde{\chi}(R)$  มาวาดเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\tilde{\chi}(R)$  และ  $R$  จะได้กราฟเป็นลักษณะยอดแหลม (peak) หรือเรียกเป็นฟังก์ชันการกระจายตัวแนวรัศมีจากศูนย์กลาง (Radial distribution function) ที่ขึ้นกับระยะห่างจากอะตอมข้างเคียง ตามที่กล่าวมาข้างต้น และสามารถโยงความสัมพันธ์เข้ากับสมการ (2.22) ช่วยให้พิจารณาอิทธิพลของตัวแปร จำนวนอะตอมรอบข้าง ( $N$ ), ระยะห่างระหว่างอะตอม ( $R$ ), ชนิดของอะตอมรอบข้าง ( $Z$ ) และ ค่าคงที่ของ ดีบาย-โวลเลอร์ ( $\sigma$ ) ที่มีต่อสเปกตรัมได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.7 กระบวนการจัดการสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์



รูปที่ 2.23 ความแตกต่างระหว่างสเปกตรัมของสารตัวอย่าง 2.2 ก่อนและหลังทำการจัดการข้อมูล



รูปที่ 2.24 ผลกระทบของสเปกตรัมของสารตัวอย่าง 2.2 ก่อน (อยู่ต่ำกว่า) และ หลัง (อยู่สูงกว่า) การทำการจัดการข้อมูลเมื่อทำการแปลงฟูเรียร์กลายเป็นฟังก์ชันที่การกระจายตัวตามรัศมีในระยยะจริง (Real space)

กระบวนการจัดการข้อมูลที่ได้จากการทดลองเพื่อที่จะได้สเปกตรัมการสั้น ก่อนจะนำไปการพิทมีลำดับขั้นตอนอยู่ ขั้นตอน หรืออาจมากกว่านี้หากสเปกตรัมที่ได้มีคุณภาพต่ำ โดยมีลำดับดังนี้ คือ

1. การปรับเทียบพลังงานที่ขอบการดูดกลืน
2. การเลือกค่า ตัวแปรในการตัดสเปกตรัมส่วนใกล้ขอบการดูดกลืน, ส่วนสเปกตรัมพื้นหลัง และการเลือกสเปกตรัมการสั้น

ตัวอย่างสเปกตรัมก่อนและหลังผ่านการจัดการปรับเทียบพลังงานของขอบการดูดกลืน (Calibrated energy), การเลือกตัดสเปกตรัมส่วนก่อนขอบการดูดกลืน (Pre-edge), ส่วนสเปกตรัมพื้นหลัง (R background) และการเลือกสเปกตรัมส่วนหลังขอบการดูดกลืน (Post-edge) ของสารตัวอย่างที่ 2.2 ดังรูป 2.23 จะพบว่าขนาดของสเปกตรัมหลังจากทำให้อยู่ในมาตรฐานเดียวกันและการทำการจัดการข้อมูลและมีการสั้นของสเปกตรัมในช่วงหลังขอบการดูดกลืนเรียงตัวอยู่ในแกนการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดุดกลืนรังสี (แกนตั้ง) ในแนวระดับมีค่าเป็น 1 ทำให้มีสเปกตรัมมีค่าแอมพลิจูดสูงชันกว่าเดิม ซึ่งส่งผลกระทบต่อสเปกตรัมที่ทำการแปลงฟูเรียร์ในระยยะจริง (Real space) เป็นดังรูป 2.24

## 2.8 ข้อได้เปรียบและข้อจำกัดของการวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอกซ์

การทดลองและการวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอกซ์มีทั้งข้อได้เปรียบและข้อจำกัด ดังนั้นเพื่อให้เห็นถึงศักยภาพและข้อจำกัดของการวิเคราะห์และการทดลองดังกล่าว ในหัวข้อย่อยจึงได้สรุปข้อได้เปรียบและข้อจำกัดในการทดลองและการวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอกซ์เป็นดังนี้

### ข้อได้เปรียบ

1. สามารถเลือกชนิดธาตุที่ต้องการตรวจวัดได้ ทำให้เกิดประโยชน์ คือ สามารถพิจารณาถึงอะตอมแวดล้อมที่อยู่ล้อมรอบชนิดอะตอมที่เราเลือกได้ ทำให้เหนือกว่าการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เพราะผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จะให้ผลออกมาเป็นระนาบทั้งหมดของสารตัวอย่าง อีกประการหนึ่งการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จะมีข้อด้อย เพราะวิธีในการทดลองที่ต้องเพิ่มมุมตกกระทบหากการเพิ่มมุมไม่ละเอียดมากพอ ทำให้เกิดการข้ามแถวของกลุ่มอะตอมได้ (missing row) [20] ส่งผลต่อข้อมูลจากการทดลองที่ได้ไม่ครบถ้วน
2. ไม่มีข้อจำกัดในเรื่องของสถานะของสารตัวอย่าง สามารถทำการทดลองได้ทั้ง ของแข็ง, ของเหลวและก๊าซ รวมทั้งสามารถตรวจวัดวัสดุที่เป็น ออสัญฐาน(Amorphous) ได้ ซึ่งเป็นข้อได้เปรียบที่การดูดกลืนรังสีเหนือกว่าการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ [33]
3. เป็นการตรวจสอบแบบไม่ทำลาย (Non destructive testing) ทำให้สารตัวอย่างเมื่อทดลองแล้วสามารถนำมาทดลองในการทดลองอื่นๆต่อได้ [33]
4. ในการทดลองใช้สารในปริมาณน้อย [34]
5. สามารถเปรียบเทียบพลังงานของขอบการดูดกลืนของสเปกตรัมของสารตัวอย่างกับสารมาตรฐานเพื่อเปรียบเทียบเลขออกซิเดชันจากพลังงานของขอบการดูดกลืนที่เลื่อนไปได้ [28]
6. ลักษณะของสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์เป็นเอกลักษณ์เฉพาะ (Fingerprint) หากสเปกตรัมที่ได้จากการทดลองมีลักษณะที่ตรงกับกับสารมาตรฐาน สามารถยืนยันโครงสร้างของสารตัวอย่างได้

### ข้อจำกัด

1. ไม่สามารถบอกความแตกต่างของธาตุที่อยู่รอบอะตอมดูดกลืนที่มีเลขอะตอมใกล้เคียงกัน เช่น ระหว่าง คาร์บอน, ไนโตรเจน, ออกซิเจน หรือ ซัลเฟอร์กับคลอรีน เป็นต้น เนื่องจากโฟโตอิเล็กตรอนที่กระเจิงออกและสะท้อนกลับออกมาจากอะตอมรอบข้าง เมื่อเลขอะตอมใกล้เคียงกันทำให้ขนาดในการกระเจิงที่ออกมามีขนาดใกล้เคียงกัน [33]
2. การวิเคราะห์ผลในย่าน EXAFS ค่อนข้างซับซ้อน เช่น การวิเคราะห์จำนวนอะตอมข้างเคียงอะตอมดูดกลืน เนื่องจากพจน์ของจำนวนอะตอมข้างเคียงสัมพันธ์กับตัวแปร Debye Waller ซึ่งหากต้องการวิเคราะห์จำเป็นต้องลดปัญหากับความสัมพันธ์ของ Debye Waller โดยการฟิตสเปกตรัมที่ได้จากสารมาตรฐานกับแบบจำลอง และนำผลที่ได้เป็นค่าคงที่เป็นค่าเริ่มต้นในการฟิตการทดลองกับแบบจำลองในสารตัวอย่าง จะทำให้ข้อมูลที่ได้น่าเชื่อถือและมีเหตุผลมากขึ้น [33]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. การทดลองการดูคลื่นรังสีเอกซ์จำเป็นต้องใช้แหล่งกำเนิดแสงซินโครตรอนในการทดลอง ซึ่งมีต้นทุนที่สูง เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มีต้นทุนต่ำกว่า
4. การทดลองใช้เวลานาน ต้องมีการเตรียมตัวและวางแผนในการทดลองที่ดี เพื่อให้การทดลองที่ออกมามีประสิทธิภาพสูงสุด



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[[40]]

[[41, 3]]

[1] H.O. Pierson, Handbook of Refractory Carbides and Nitrides, William Andrew Publishing, Westwood, NJ, 1996, p. vii.

[1] Groover M.P., Fundamentals of modern manufacturing Materials, Processes, and Systems, Wiley & Sons, Inc, 2007.

[2] Braic M., Balaceanu M., Synthesis and characterization of TiN, TiAlN and TiN/TiAlN biocompatible coatings, Surface and Coatings Technology 200 (2005) 1014-1017.

[3] Munteanu D., Vaz F., The influence of nitrogen content on the properties of TiN<sub>x</sub> thin films, j optoelectron adv m 8 (2006) 720-725.

[4] Rauch J.Y., Rousselot C., Structure and composition of Ti<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N thin films sputter deposited using a composite metallic target, Surface and Coatings Technology 157 (2002) 138-143.

[5] Kutschej K., Mayrhofer P.H., Structure, mechanical and tribological properties of sputtered Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N coatings with 0.5 ≤ x ≤ 0.75, Surface and Coatings Technology 200 (2005) 2358-2365.

[6] Baumann J., Werner T., TiN diffusion barriers for copper metallization, MICROELECTRON ENG 37/38 (1997) 221-228.

[8] Lee Y.K., Latt K.M., Study of diffusion barrier properties of ternary alloy (Ti<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>N<sub>z</sub>) in Cu/Ti<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>N<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si thin film structure, Materials Science in Semiconductor Processing 3 (2000) 191-194.

[9] Yoon D.S., Roh J.S., Diffusion barrier performance of novel RuTiN material for high-density volatile memory capacitor, Acta Materialia 51 (2003) 2531-2538.

[10] Chen H.C., Tseng B.H., Titanium nitride diffusion barrier for copper metallization on gallium arsenide, Thin solid films 445 (2003) 112-117.

[11] Gao L., Gstreiner J., Thermal stability of titanium nitride diffusion barrier films for advanced silver interconnects, Microelectronic Engineering 76 (2004) 76-81.

[12] Misra E., Marengo C., Failure mechanisms of silver and aluminum on titanium nitride under high current stress, Thin solid films 474 (2005) 235-244.

[13] Jayaganthan R., Chawla V., Structural characterizations of magnetron sputtered nanocrystalline TiN films, MATER CHARACT 59 (2007) 1015-1020.

[14] Shuhua L., Qingxiang W., Diffusion barrier performance of amorphous W<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>N films in Cu metallization, Vacuum 84 1270-1274.

[15] Tavares C.J., Rebouta L., Atomic environment and interfacial structural order of TiAlN/Mo multilayers, Surface and Coatings Technology 187 (2004) 393-398.

[16] Ersen O., Tuilier M.H., Relation between interfacial structure and mechanical properties in AlN/TiN bilayers investigated by EXAFS, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 234 (2005) 308-320.

[17] Tuilier M.H., Pac M.J., Structural investigation of thin films of Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N ternary nitrides using Ti K-edge X-ray absorption fine structure, Surface and Coatings Technology 201 (2007) 4536-4541.

[18] Tuilier M.H., Pac M.J., Electronic and atomic structures of Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N thin films related to their damage behavior, Journal of Applied Physics 103 (2008).

[19] Girleanu M., Pac M.J., The role of structural properties on damage behaviour of titanium and aluminium nitride coatings: An EXAFS and TEM study, Surface and Coatings Technology 204 (2010) 2042-2045.

[21] <<http://www.cmp.ucl.ac.uk/~demc/emxp/chapter1/absorp1.pdf>>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [22] <<http://en.wikipedia.org/wiki/File:Compton-scattering.svg>>.
- [23] Thompson A., X-ray Data Booklet, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California Berkeley, 2001.  
<[http://www.physics.ucla.edu/demoweb/demomanual/matter\\_and\\_thermodynamics/matter/fourteen\\_bravais\\_lattices.html](http://www.physics.ucla.edu/demoweb/demomanual/matter_and_thermodynamics/matter/fourteen_bravais_lattices.html)>.
- [25] <[http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/0/05/Crystalline\\_polycrystalline\\_amorphous2.svg/1000px-Crystalline\\_polycrystalline\\_amorphous2.svg.png](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/0/05/Crystalline_polycrystalline_amorphous2.svg/1000px-Crystalline_polycrystalline_amorphous2.svg.png)>.
- [26] <<http://www.flickr.com/photos/mitopencourseware/3360948998/sizes/o/in/photostream/>>.
- [28] <[http://www.slri.or.th/th/index.php?option=com\\_content&view=article&id=27&Itemid=77](http://www.slri.or.th/th/index.php?option=com_content&view=article&id=27&Itemid=77)>.
- [31] Jens Als-Nielsen, Des McMorrow, Elements of modern X-ray physics, John Wiley & Sons Ltd, 2001.
- [30] Bunker G., INTRODUCTION TO XAFS : A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy, Cambridge university press, New York, 2010.
- [32] Kelly S.D., Hesterberg D., , Analysis of Soils and Minerals Using X-ray Absorption Spectroscopy, Soil Science Society of America, 2008.
- [33] Chadwick A.V., Savin S.L.P.,, The applications of X-ray absorption spectroscopy in the study of nanocrystalline materials and electrochemical systems, Comptes Rendus Chimie 11 (2008) 948-963.
- [35] Martin R., Electronic structure Basic Theory and Practical methods, CAMBRIDGE, 2004.
- [36] Ravel B., Newville M., ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, Journal of Synchrotron Radiation 12 (2005) 537-541.
- [38] Yano J., Yachandra V., X-ray absorption spectroscopy, Photosynthesis Research 102 (2009) 241-254.
- [39] V. L. Aksenov, A. Yu. Kuzmin,, **EXAFS Spectroscopy at Synchrotron-Radiation Beams**, *Physics of Particles and Nuclei*, 32 (2001) 1-33.
- [40] <[http://www.bruker-axs.com/d8\\_advance.html](http://www.bruker-axs.com/d8_advance.html)>, 21/12/2554.
- [41] Valvoda V., Structure of thin films of titanium nitride, Journal of Alloys and Compounds 219 (1995) 83-87.
- 20
- 27
- 29
- 34
- 37
- ≤≥

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### บทที่ 3

## วิธีดำเนินงานวิจัย

ในบทที่ 3 เป็นขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย โดยก่อนจะเข้าสู่การทดลองและวิธีดำเนินงานวิจัยจะกล่าวถึงเงื่อนไขกระบวนการปลูกฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ก่อน จากนั้นจะเป็นกระบวนการทดลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์, การทดลองการดูกลืนรังสีเอกซ์, การวิเคราะห์ผลรวมเชิงเส้นระหว่างสเปกตรัมมาตรฐานกับสารตัวอย่าง, เงื่อนไขที่กำหนดในการสร้างแบบจำลองเชิงทฤษฎี, ช่วงการพิทสเปกตรัมในระยยะจริงและเลขคลื่น, การพิทระหว่างสเปกตรัมการทดลองกับแบบจำลองเชิงทฤษฎี

### 3.1 เงื่อนไขในการปลูกฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์

ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ที่นำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูกลืนรังสีเอกซ์ นำมาจากงานวิจัยของ นายอภิรักษ์ ฝั้นเขียว นักศึกษาระดับปริญญาโท วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง ทำการทดลองหาสัดส่วนของก๊าซไนโตรเจนต่อก๊าซอาร์กอนที่เหมาะสม ด้วยวิธีการปลูกแบบสปัตเตอร์กระแสตรง ที่ทำให้ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์มีสภาพความต้านทานต่ำ โดยเงื่อนไขในการปลูกแบ่งสารตัวอย่างออกเป็น 4 ชุด 16 สารตัวอย่าง มีชื่อเรียกดังตาราง 3.1 ซึ่งมีรายละเอียดที่แตกต่างกันดังนี้

ตารางที่ 3.1 การเรียกชื่อสารตัวอย่างตามชุดและสัดส่วนก๊าซไนโตรเจนจากมากไปน้อยสำหรับงานวิจัยนี้

ชุดที่	ก๊าซไนโตรเจน/ ก๊าซอาร์กอน	ชื่อสาร ตัวอย่าง	ชุดที่	ก๊าซไนโตรเจน/ ก๊าซอาร์กอน	ชื่อสาร ตัวอย่าง
1	100/0	1.1	2	100/0	2.1
	75/25	1.2		75/25	2.2
	50/50	1.3		50/50	2.3
	25/75	1.4		25/75	2.4
3	100/0	3.1	4	100/0	4.1
	75/25	3.2		75/25	4.2
	50/50	3.3		50/50	4.3
	25/75	3.4		25/75	4.4

ชุดที่ 1 มีสารตัวอย่างทั้งหมด 4 ชิ้น มีขั้นตอนในการปลูกดังนี้ ทำการปลูกซิลิกอนไดออกไซด์หนา 800 นาโนเมตร บนฐานรองซิลิกอนด้วยวิธี Thermal oxidation จากนั้นปลูกชั้นไทเทเนียมหนา 30 นาโนเมตร บนชั้นซิลิกอนไดออกไซด์ และปลูกชั้นไทเทเนียมไนไตรด์ โดยวิธีการสปัตเตอร์กระแสตรงบนชั้นไทเทเนียม ซึ่งในการปลูกชั้นไทเทเนียมไนไตรด์มีการจ่ายก๊าซไนโตรเจนต่อก๊าซอาร์กอน ( $N_2/Ar$ ) เข้าสู่กระบวนการปลูกตามสัดส่วน 100/0, 75/25, 50/50 และ 25/75 ตามลำดับ โดยกำหนดเวลาในการปล่อยก๊าซ 300 วินาที โดยโครงสร้างของชั้นฟิล์มบางที่ได้จะเป็นดังรูป 3.1 a)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชุดที่ 2 สารตัวอย่างทั้ง 4 ชั้น มีกระบวนการปลูกชั้นฟิล์มบางเช่นเดียวกับสารตัวอย่างชุดที่ 1 โดยมีภายหลังการปลูกชั้นฟิล์มมีการนำไปแอนนัลที่อุณหภูมิ  $420^{\circ}\text{C}$

ชุดที่ 3 มีสารตัวอย่างทั้งหมด 4 ชั้น มีขั้นตอนในการปลูกดังนี้ ทำการปลูกชั้นไทเทเนียมหนา 30 นาโนเมตร บนฐานรองซิลิกอนและปลูกชั้นไทเทเนียมไนไตรด์ หนา 80 นาโนเมตร บนชั้นไทเทเนียม ซึ่งในการปลูกไทเทเนียมไนไตรด์มีสัดส่วนการปล่อยก๊าซไนโตรเจนต่อก๊าซอาร์กอนในกระบวนการปลูก เป็น 100/0, 75/25, 50/50 และ 25/75 ตามลำดับ จากนั้นจึงทำการปลูกชั้นอะลูมิเนียมหนา 200 นาโนเมตร และทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ  $420^{\circ}\text{C}$  โครงสร้างจะเป็นดังรูป 3.1 b)

ชุดที่ 4 สารตัวอย่างทั้งหมด 4 ชั้น มีกระบวนการปลูกชั้นฟิล์มบางเช่นเดียวกับชุดที่ 3 โดยหลังจากการปลูกชั้นไทเทเนียมไนไตรด์ (ก่อนปลูกชั้น Al) มีการนำสารตัวอย่างทั้ง 4 ชั้น ไปซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $675^{\circ}\text{C}$  และ  $800^{\circ}\text{C}$  จากนั้นจึงทำการปลูกชั้นอะลูมิเนียมหนา 200 นาโนเมตรและทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ  $420^{\circ}\text{C}$



รูปที่ 3.1 โครงสร้างสารตัวอย่าง a) ในชุดที่ 1 และ ชุดที่ 2 b) ในชุดที่ 3 และ ชุดที่ 4

### 3.2 การทดลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์



รูปที่ 3.2 เครื่องตรวจวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ Bruker D8-Advance [35]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารตัวอย่างทั้งหมด จะถูกนำไปตรวจวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ เพื่อตรวจสอบโครงสร้างผลึกของฟิล์ม โดยทำการทดลองด้วยเครื่อง Bruker D8- Advance ใช้แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์เป็น Cu K-alpha ในการทดลองทำการวัดที่มุม  $2(\theta)$  ในช่วง  $20^\circ - 70^\circ$  สเตปของการเพิ่มมุมเป็น  $0.029^\circ /s$  ซึ่งการทดลองนี้จะทำการวัดสัญญาณการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฐานรองซิลิกอนเพื่อใช้สอบเทียบกับสัญญาณที่วัดได้จากสารตัวอย่าง และผลการวัดที่ได้ถูกนำมาเปรียบเทียบกับ ฐานข้อมูลจากงานวิจัย [3] เพื่อพิจารณาขนาดของโครงสร้างของสารตัวอย่าง

### 3.3 การทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์

การทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ถูกนำมาใช้วิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวอย่างเพื่ออธิบายโครงสร้างในระยะสั้นๆของของอะตอมไทเทเนียม โดยทำการทดลอง ณ สถานีทดลองที่ 8 สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน(องค์การมหาชน) การทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ทดลองที่ขอบการดูดกลืนของธาตุไทเทเนียมที่ ชั้นพลังงานเค (K-shell) พลังงาน 4966 eV การทดลองเป็นแบบฟลูออเรสเซนซ์ เนื่องจากสารตัวอย่างเป็นฟิล์มบางทำให้อัตราการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมในปริมาณน้อยจึงไม่เหมาะสมที่จะทดลองในแบบการทะลุผ่าน โมโนโครเมเตอร์(Monochromator) ที่ใช้ในการทดลองเป็นชนิดเจอร์แมนเนียมขนาด 220 (Ge 220) สามารถส่งผ่านแสงความยาวคลื่นเดี่ยวได้ในช่วงพลังงาน 3440-13000 eV ซึ่งครอบคลุมขอบการดูดกลืนชั้นเคของไทเทเนียม, ตัวตรวจวัดรังสีเอกซ์ เป็นแบบ 13-element Ge array, การทดลองทำในช่วงพลังงาน 4866 ถึง 5466 eV โดยมีสเตปในการวัดที่เหมาะสมไม่ใช้ค่าที่กว้างจนทำให้สเปกตรัมขาดส่วนประกอบที่เป็นเอกลักษณ์ในโครงสร้างนั้นไปและไม่ใช้ช่วงสเตปที่แคบจนทำให้เสียเวลาในการทดลองโดยไม่จำเป็น สเตปที่ใช้ คือ  $1 \text{ eV} / 1 \text{ s}$

### 3.4 การวิเคราะห์ผลรวมเชิงเส้นระหว่างสเปกตรัมมาตรฐานกับสารตัวอย่าง

ในการวิเคราะห์ผลรวมเชิงเส้น สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของสารมาตรฐานเป็นสิ่งจำเป็นอย่างยิ่ง โดยสเปกตรัมมาตรฐานที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ได้รับการอนุเคราะห์มาจาก สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน องค์การมหาชน ได้แก่ สเปกตรัมของโลหะไทเทเนียมโครงสร้าง เฮกซะโกนอลโคลสแพค , ไทเทเนียมไนไตรด์ โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก, ไทเทเนียมไดออกไซด์ โครงสร้าง อนาเทส และ ไทเทเนียมไดออกไซด์ โครงสร้าง รูไทล์ โดยทำการวัดในโหมดทะลุผ่านที่ขอบดูดกลืนชั้นเคของอะตอมไทเทเนียม รายละเอียดของการวัดเป็นดังนี้

ไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิกและ โลหะไทเทเนียม โครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค ทำการวัด ในช่วงพลังงาน 4766 – 13000 eV ค่าสเตปการเพิ่มของพลังงานในการวัดจะแบ่งออกเป็น 4 ค่า ตามช่วงพลังงานได้แก่ ช่วงพลังงาน 4766-4956 eV ใช้สเตปในการวัด เป็น  $10 \text{ eV} / \text{s}$ , ช่วงพลังงาน 4956-4996 eV ใช้สเตปในการวัด เป็น  $0.3 \text{ eV} / \text{s}$ , ช่วงพลังงาน 4996-5026 eV ใช้สเตปในการวัด เป็น  $0.05 \text{ \AA}^{-1} / \text{s}$ , ช่วงพลังงาน 5026 eV ถึง  $13 \text{ \AA}^{-1}$  ใช้สเตปในการวัด เป็น  $0.05 \text{ \AA}^{-1} / 0.25 \text{ \AA}^{-1}$

สำหรับไทเทเนียมไดออกไซด์ โครงสร้าง Anatase และ ไทเทเนียมไดออกไซด์ โครงสร้าง Rutile ทำการวัดในช่วงพลังงาน 4866-5466 eV ในสเตปการเพิ่มของพลังงานในการวัดเป็น  $1 \text{ eV} / \text{s}$  การวิเคราะห์ผลรวมเชิงเส้นจะกำหนดขอบเขตของการวิเคราะห์อยู่ในช่วงพลังงาน 4916 eV ถึง 5016 eV ซึ่งตรงกับบริเวณขอบการดูดกลืนชั้นพลังงานเคของอะตอมไทเทเนียม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

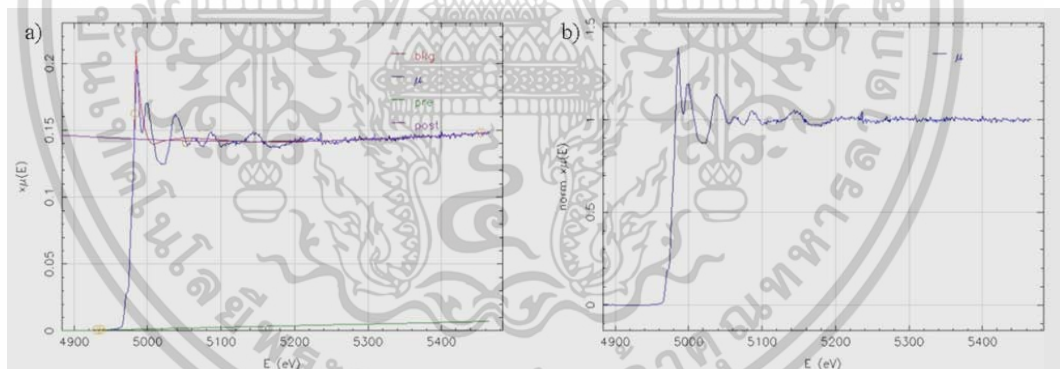
### 3.5 เงื่อนไขที่กำหนดในการสร้างแบบจำลองเชิงทฤษฎี

ในการวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ในย่านไกลขอบการดูดกลืน ทำได้โดยการนำสเปกตรัมแบบจำลองเชิงทฤษฎีที่ติดกับสเปกตรัมจากการทดลอง ซึ่งผลจากการฟิตจะได้พารามิเตอร์ของโครงสร้างผลึก ดังนั้นแบบจำลองเชิงทฤษฎีจึงมีความสำคัญมากต่อการวิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวอย่าง โดยรายละเอียดของแบบจำลองเชิงทฤษฎีในงานวิจัยนี้มี 2 แบบจำลอง คือ แบบจำลองไทเทเนียมไนไตรด์และแบบจำลองไทเทเนียม โดยมีการกำหนดระยะเลคตินเป็น  $10 \text{ \AA}^{-1}$ , ระยะห่างจากอะตอมดูดกลืน(Cluster radius) เป็น  $6 \text{ \AA}$ , ใช้รูปแบบของ Exchange-correlation แบบ Dirac-Hara + Hedin-Lundqvist (DHHL) โดยแบบจำลองทั้ง 2 มีสเปกตรัมและตัวแปรของโครงสร้างดังตารางที่ 3.2 กรณีแบบจำลองไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้าง เฟสเซ็นเตอร์คิวบิก มีจำนวนอะตอมรวม 81 อะตอม แบ่งเป็น ไทเทเนียม 43 อะตอมและไนโตรเจน 38 อะตอม ในกรณีแบบจำลองไทเทเนียม มีโครงสร้าง เฮกซะโกนอลโคลสแพค มีจำนวนอะตอมไทเทเนียม 57 อะตอม

ตารางที่ 3.2 รายละเอียดของค่าที่ใช้ในการสร้างแบบจำลองไทเทเนียมไนไตรด์และไทเทเนียม

Compound	Space group	Lattice parameter	
TiN	Fm-3m	$a = 4.2440 \text{ \AA}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ti	P63/mmc	$a=b= 2.9500 \text{ \AA}, c= 4.6846 \text{ \AA}$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

### 3.6 ช่วงการวิเคราะห์สเปกตรัมในระยะจริงและเลคติน



รูปที่ 3.3 a) การเลือกช่วงการเรียงตัวก่อนขอบการดูดกลืนและหลังขอบการดูดกลืนเพื่อให้ได้การเรียงตัวที่เป็นมาตรฐาน b) ผลของสเปกตรัมหลังทำการเลือกช่วงการเรียงตัวก่อนขอบการดูดกลืนและหลังขอบการดูดกลืน

ขั้นตอนในการวิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวอย่างจากสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ เริ่มจากกระบวนการจัดการสเปกตรัมที่กล่าวไว้ในดังหัวข้อ 2.7 สเปกตรัมจะถูกเลือกตำแหน่งตัดสเปกตรัมบริเวณก่อนขอบการดูดกลืน เพื่อไม่ให้สเปกตรัมในช่วงก่อนบริเวณดังกล่าวส่งผลกระทบต่อสเปกตรัมเมื่อแปลงฟูเรียร์ออกมาแล้ว เราเรียกระยะในการตัดสเปกตรัมนี้ว่า r background ส่วนถัดมาเป็นการจัดเรียงเส้นตัดสเปกตรัมในช่วงก่อนขอบการดูดกลืน (pre-edge) และหลังขอบการดูดกลืน (post-edge) ให้เหมาะสมโดยเมื่อทำการปรับให้อยู่มาตรฐานเดียวกัน (Normalized) ดังรูป 3.3 สเปกตรัมจะมีการสั้นแฉ่งตัวอยู่ที่ค่า 1 (edge jump 1) หลังจากได้ค่าที่เหมาะสม จากนั้นสเปกตรัมเอกซารนี้เป็นเอกซารที่สว่นไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ถูกนำไปแปลงเป็นฟังก์ชันการสั่นที่ขึ้นกับเลขคลื่น ตามสมการ(2.26) , และฟังก์ชันการสั่นนี้ถูกนำไปแปลงฟูเรียร์กลายเป็นฟังก์ชันการกระจายตัวตามรัศมีที่ขึ้นกับระยะจริง

### 3.7 การพิตรระหว่างสเปกตรัมการทดลองกับแบบจำลองเชิงทฤษฎี

จากหัวข้อ 3.5 ที่ได้กล่าวถึงเงื่อนไขการสร้างแบบจำลองเชิงทฤษฎีที่ใช้ในการพิตรเพื่อหาค่าพารามิเตอร์ของโครงผลึก ในงานวิจัยนี้เครื่องมือที่ใช้การสร้างแบบจำลองเชิงทฤษฎีคือ ซอร์ฟแวร์ Atom ที่ใช้ในการแปลงข้อมูลโครงผลึกไปเป็นกลุ่มอะตอมที่ขยายตัวออกจากศูนย์กลางตามระยะคลัสเตอร์ดังรูปที่ 3.4 โดยข้อมูลที่ใช้ในสร้างแบบจำลองสามารถสืบค้นได้จาก [36] เมื่อทำการขยายตำแหน่งการจัดเรียงอะตอมในแบบจำลองและกำหนดรายละเอียดตามที่กำหนดไว้ในหัวข้อ 3.5 ครบถ้วนแล้ว จึงสามารถนำไปคำนวณการกระเจิงแบบซ้อน (Multiple scattering) ซึ่งจะได้เส้นทางการกระเจิง (scattering path) โดย ซอร์ฟแวร์ feff ในรุ่นที่มีการปรับปรุงที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นรุ่น feff 9.01

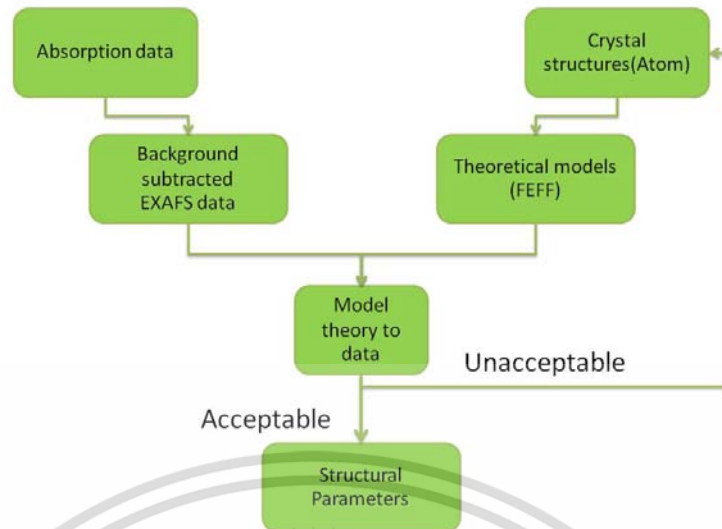
หลังจากได้สเปกตรัมจากแบบจำลองเชิงทฤษฎีจะมีการนำสเปกตรัมที่ผ่านกระบวนการจัดการสเปกตรัมมาเปรียบเทียบ ตามขั้นตอนในรูป 3.5 ซึ่งจะใช้ซอร์ฟแวร์ Artemis ในการพิตรหาความเข้ากันได้ระหว่างสเปกตรัมจากการทดลองและแบบจำลองเชิงทฤษฎี เรียกตัวแปรนี้ว่า R factor ค่า R factor ที่สามารถยอมรับได้เป็นดังตาราง 3.3 ในส่วนของการกำหนดตัวแปรในการพิตรของสารตัวอย่างในงานวิจัยนี้ คือ k-range 2.00-9.25 Å<sup>-1</sup>, R-range 1.00-3.00 Å, รูปแบบหน้าต่างในการตัดช่วงวิเคราะห์สเปกตรัมเป็น แบบ Hanning, การพิตรทำที่ k-weights เป็น 3 และทำการพิตรในระยะจริง



**รูปที่ 3.4** แบบจำลองเชิงทฤษฎีของไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้าง เฟสเซ็นเตอร์คิวบิก ในรูปแบบของคลัสเตอร์ที่อะตอมไทเทเนียม (สีเข้มสุด) ที่ล้อมรอบด้วยอะตอมไนโตรเจน (สีอ่อน) และไทเทเนียมอะตอม (สีเข้ม)

ในส่วนของตัวแปรที่มีความสำคัญที่ได้จากผลการพิตร คือ  $amp = (N_i S_0^2)$  ซึ่งสัมพันธ์กับจำนวนอะตอมโคออร์ดิเนตในชั้นนั้นๆ ( $N_i$ ) เป็นตัวบ่งชี้ถึงความสมบูรณ์ของโครงผลึกได้เป็นอย่างดี,  $\Delta r$  จะเป็นตัวอธิบายการขยายออกและหดสั้นลงของระยะห่างระหว่างอะตอมดูกลืนกับอะตอมในชั้นนั้นๆ ตามสมการ(2.23) และ  $ss$  เป็นตัวแปรที่เรียกว่า mean square displacement สามารถบ่งชี้ถึงความเป็นระเบียบของตำแหน่งอะตอมในชั้นนั้นๆ ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.5 ขั้นตอนการดำเนินการฟิตสเปกตรัมจากทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์กับแบบจำลองเชิงทฤษฎี

ตารางที่ 3.3 คำอธิบายค่า R factor ในการฟิตระหว่างสเปกตรัมการดูดกลืนและแบบจำลองเชิงทฤษฎี

R factor	คำอธิบาย
<0.02	แบบจำลองเข้ากันได้ดีกับการทดลอง
0.02-0.05	แบบจำลองอธิบายโครงสร้างของสเปกตรัมจากการทดลอง แบบกว้างๆ
0.05-0.10	แบบจำลองมีข้อบกพร่องอย่างมากในหรือสเปกตรัมการทดลองมีคุณภาพต่ำ
>0.10	แบบจำลองไม่ถูกต้อง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและการอภิปราย

ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการทดลองจากการทดลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และการวิเคราะห์, ผลการทดลองดูกลืนรังสีเอกซ์ในย่านใกล้ขอบการดูดกลืนและการอภิปราย, ผลการวิเคราะห์ผลรวมเชิงเส้น, การวิเคราะห์สเปกตรัมในย่านใกล้ขอบการดูดกลืน, ผลการฟิตสเปกตรัมแบบจำลองเชิงทฤษฎีกับสเปกตรัมสารตัวอย่างและการอภิปราย

#### 4.1 ผลการทดลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

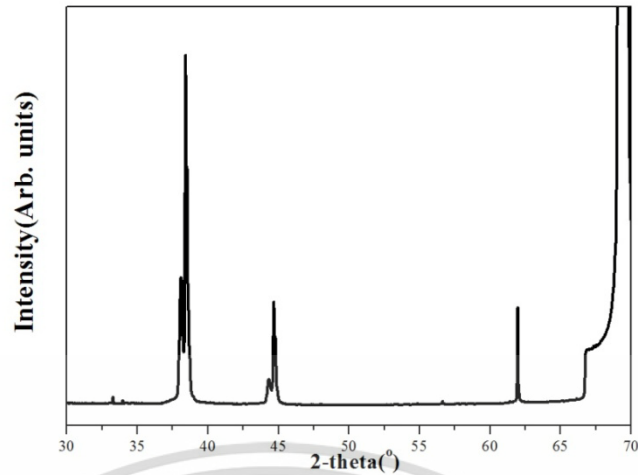
ก่อนจะทำการวิเคราะห์ผลการทดลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ขอกล่าวถึงการค้นคว้าในงานวิจัยที่รายงานผลการทดลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์และไทเทเนียม [3], ผลการคำนวณระนาบของไทเทเนียมไนไตรด์ [37] และผลการคำนวณระนาบของไทเทเนียม [38] ข้อมูลที่ได้มีความสอดคล้องกัน ที่ระบุการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม ( $2\theta$ ) ในตำแหน่ง  $36.68^\circ$ ,  $38.42^\circ$  และ  $40.20^\circ$  เป็นของระนาบ TiN(111), Ti(002) และ Ti(101) ตามลำดับ

ผลการทดลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของชุดที่ 1-4 พบยอดสูงสุดของสเปกตรัมที่ตำแหน่งมุม  $69.4^\circ$ ,  $69.9^\circ$ ,  $38.1^\circ$ ,  $38.4^\circ$  และช่วง  $44^\circ - 45^\circ$  ซึ่งตรงกับผลการทดลองเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวฐานรองซิลิกอนในรูป 4.1 หากไม่พิจารณาสเปกตรัมที่มาจากผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฐานรองซิลิกอนประกอบกับการพิจารณาสารประกอบเป็นชุดจะได้ผลดังนี้

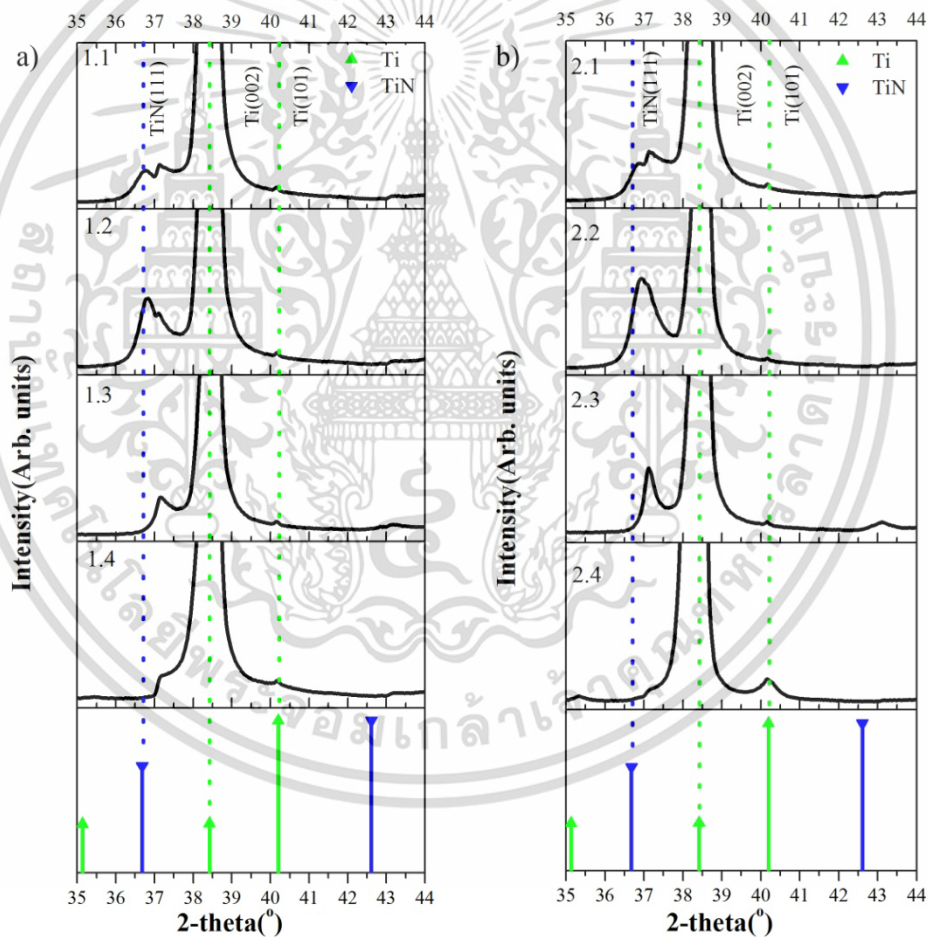
ชุดที่ 1 ตามรูป 4.2(a) สารตัวอย่าง 1.1 และ 1.2 พบยอดกราฟในบริเวณตำแหน่ง  $36.68^\circ$  ตรงกับระนาบ TiN(111) ส่วนสารตัวอย่าง 1.3 พบยอดกราฟที่มุม ( $2\theta$ ) ในตำแหน่ง  $37.1^\circ$  ใกล้เคียงกับระนาบ TiN(111) ในขณะที่สารตัวอย่าง 1.4 ไม่พบยอดกราฟที่ตรงกับระนาบ TiN(111) โดยสารตัวอย่าง 1.1-1.4 มียอดกราฟที่ตำแหน่ง  $38.4^\circ$  ตรงกับ ระนาบ Ti(002) ซึ่งทับซ้อนกับตำแหน่งยอดกราฟของตัวฐานรองซิลิกอน นอกจากนี้ยังพบยอดขนาดเล็กของกราฟที่ตำแหน่ง  $40.2^\circ$  ซึ่งตรงกับระนาบ Ti(101)

ชุดที่ 2 ตามรูป 4.2(b) สารตัวอย่าง 2.1 และ 2.2 พบยอดกราฟขึ้นที่ตำแหน่ง  $36.83^\circ$  และ  $36.88^\circ$  ตามลำดับ ใกล้เคียงกับระนาบของ TiN(111) ที่ตำแหน่ง  $36.68^\circ$  ส่วนสารตัวอย่าง 2.3 พบยอดกราฟในตำแหน่ง  $37.12^\circ$  ซึ่งใกล้เคียงกับระนาบของ TiN(111) เช่นเดียวกัน ในขณะที่สารตัวอย่าง 2.4 ไม่พบยอดกราฟขึ้นที่ตำแหน่งระนาบ TiN(111) หรือใกล้เคียง แต่พบยอดกราฟขึ้นในตำแหน่งมุม  $40.20^\circ$  ซึ่งตรงกับระนาบ Ti(101) นอกจากนี้สารตัวอย่าง 2.1-2.4 ยังมียอดกราฟที่ตรงกับระนาบ Ti(002) ซึ่งทับซ้อนกับตำแหน่งยอดกราฟของตัวฐานรองซิลิกอนที่  $38.4^\circ$

ชุดที่ 3 ตามรูป 4.3(a) สารตัวอย่าง 3.1 และ 3.2 ไม่พบยอดกราฟขึ้นใกล้เคียงกับบริเวณระนาบ TiN(111), สารตัวอย่าง 3.3 พบยอดกราฟขึ้น ที่ตำแหน่ง  $37.16^\circ$  ในบริเวณที่ใกล้เคียงกับระนาบ TiN(111), สารตัวอย่าง 3.4 ไม่พบยอดกราฟที่ตรงกับระนาบ TiN(111) และ Ti(101) แต่สารตัวอย่าง 2.1-2.4 ยังคงมียอดกราฟที่ตำแหน่ง  $38.4^\circ$  ที่ทับซ้อนกับตำแหน่งการขึ้นของระนาบตัวฐานรองซิลิกอนกับระนาบ Ti(002)

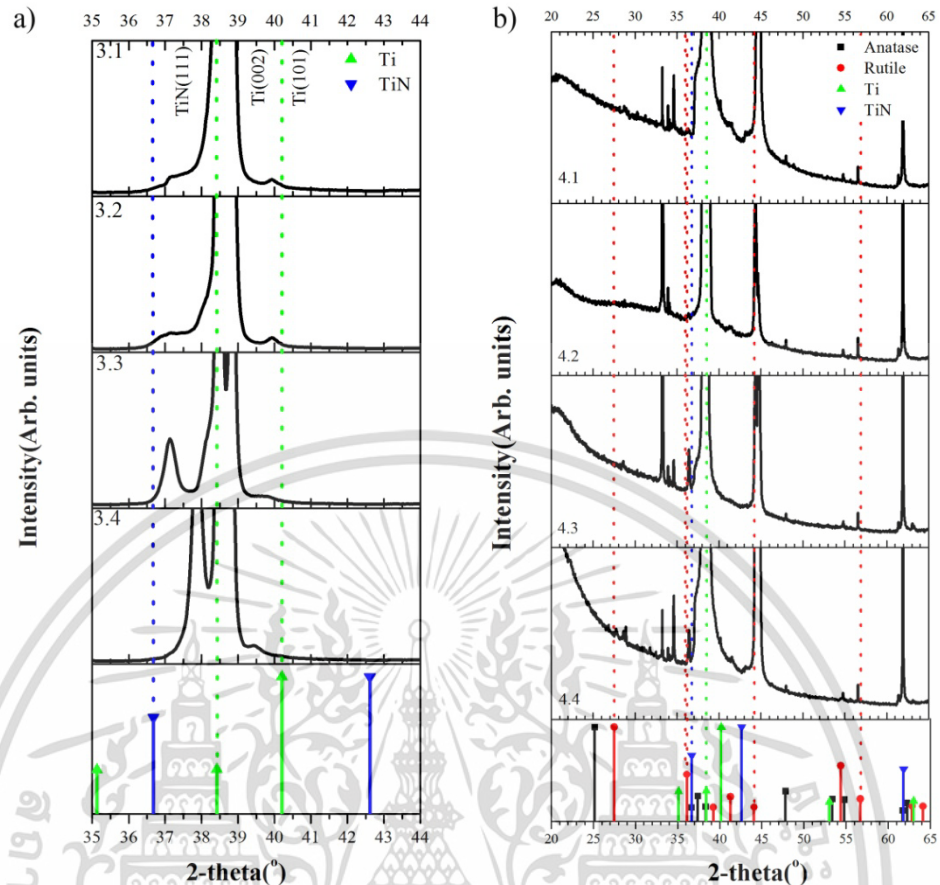


รูปที่ 4.1 ผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฐานรองซิลิกอนระนาบ (001) ช่วง  $30^{\circ} - 70^{\circ}$



รูปที่ 4.2 ผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่าง a) 1.1, 1.2, 1.3 และ 1.4 ที่มีเงื่อนไขของสัดส่วนไนโตรเจนต่ออาร์กอนเป็น 100/0, 75/25, 50/50 และ 25/75 ในช่วง  $35^{\circ} - 44^{\circ}$  ตามลำดับ b) 2.1, 2.2, 2.3 และ 2.4 ที่มีเงื่อนไขของสัดส่วนไนโตรเจนต่ออาร์กอนเป็น 100/0, 75/25, 50/50 และ 25/75 ในช่วง  $35^{\circ} - 44^{\circ}$  ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.3 ผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่าง a) 3.1, 3.2, 3.3 และ 3.4 ที่มีเงื่อนไขของสัดส่วนไนโตรเจนต่ออาร์กอนเป็น 100/0, 75/25, 50/50 และ 25/75 ช่วง  $35^{\circ}$  -  $44^{\circ}$  ตามลำดับ b) 4.1, 4.2, 4.3 และ 4.4 ที่มีเงื่อนไขของสัดส่วนไนโตรเจนต่ออาร์กอนเป็น 100/0, 75/25, 50/50 และ 25/75 ช่วง  $20^{\circ}$  -  $65^{\circ}$  ตามลำดับ

ชุดที่ 4 สารตัวอย่างชุดนี้ผ่านการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 675 และ  $800^{\circ}\text{C}$  แตกต่างจากสารตัวอย่างชุดที่ 1-3 จากงานวิจัยของ Pierson [1] ได้ยืนยันการเกิดออกไซด์ในสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์เมื่อได้รับอุณหภูมิประมาณ  $800^{\circ}\text{C}$  และจากการค้นคว้างานวิจัยพบรายงานการเกิดไทเทเนียมไดออกไซด์โครงสร้างผสมระหว่างอนาเทสและรูไทล์ที่อุณหภูมิ  $800^{\circ}\text{C}$  [39] จึงเป็นเหตุให้มีการนำระนาบของ  $\text{TiO}_2$  โครงสร้างอนาเทสและรูไทล์ [40,41] มาเปรียบเทียบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กับสารตัวอย่างชุดที่ 4

จากรูป 4.3(b) ในการวิเคราะห์ผลสารตัวอย่างชุดที่ 4 เมื่อนำสาร Ti และ TiN มาร่วมพิจารณา กับ  $\text{TiO}_2$  โครงสร้าง อนาเทสและรูไทล์ ที่ช่วงมุม  $2\theta$  ระหว่าง  $35 - 44^{\circ}$  พบว่ามีระนาบการเลี้ยวเบนต่างๆ ดังนี้

- ระนาบ (100), (002), (101) ของ Ti ที่ตำแหน่งมุม  $35.13^{\circ}$ ,  $38.42^{\circ}$ ,  $40.20^{\circ}$  ตามลำดับ
- ระนาบ (111) และ (200) ของ TiN ที่ตำแหน่งมุม  $36.68^{\circ}$  และ  $42.61^{\circ}$  ตามลำดับ
- ระนาบ (004) และ (112) ของ  $\text{TiO}_2$  โครงสร้างอนาเทส ที่ตำแหน่งมุม  $37.42^{\circ}$  และ  $38.35^{\circ}$  ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- ระนาบ (101), (200), (111) และ (210) ของ  $\text{TiO}_2$  โครงสร้างรูไทล์ ที่ตำแหน่งมุม  $36.12^\circ$ ,  $39.24^\circ$ ,  $41.29^\circ$  และ  $44.10^\circ$  ตามลำดับ

สารตัวอย่าง 4.1 และ 4.2 ไม่พบยอดกราฟขึ้นใกล้เคียงกับตำแหน่งระนาบ  $\text{TiN}(111)$  ในขณะที่สารตัวอย่าง 4.3 และ 4.4 พบยอดกราฟขึ้นที่  $36.42^\circ$  ใกล้เคียงกับตำแหน่งระนาบ  $\text{TiN}(111)$ , Rutile  $\text{TiO}_2(111)$  และ Anatase  $\text{TiO}_2(004)$  จึงอาจเป็นไปได้ที่จะเกิดโครงสร้างใดโครงสร้างหนึ่งใน 3 โครงสร้างนี้ จุดที่หน้าสนใจอีกจุดหนึ่ง คือ ตำแหน่งที่  $56.58^\circ$  ของสารตัวอย่าง 4.1-4.4 ใกล้กับระนาบ Rutile  $\text{TiO}_2(220)$  ที่ตำแหน่ง  $56.70^\circ$  และไม่ตรงกับระนาบของฐานรองซิลิกอน จึงมีความเป็นไปได้ที่จะเกิด  $\text{TiO}_2$  โครงสร้างรูไทล์ ในฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์

จากผลการทดลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้รายงานไว้ข้างต้น สามารถสรุปได้เบื้องต้นว่า ชั้นฟิล์มบางของสารตัวอย่าง 1.1, 1.2, 2.1 และ 2.2 เป็นไทเทเนียมไนไตรด์ ดังจะเห็นได้จากการเกิดยอดกราฟของระนาบ  $\text{TiN}(111)$  ในผลการกระเจิงรังสีเอกซ์

กรณีสารตัวอย่าง 1.3, 2.3 และ 3.3 จากผลการกระเจิงรังสีเอกซ์ยังไม่สามารถสรุปได้อย่างชัดเจนว่า ชั้นฟิล์มบางมีองค์ประกอบของไทเทเนียมไนไตรด์แต่ยังมีความเป็นไปได้เนื่องจากพบยอดกราฟอยู่ใกล้กับตำแหน่งอ้างอิงของระนาบ  $\text{TiN}(111)$  ซึ่งยอดกราฟนี้อาจเป็นไปได้ว่าเป็นการเลื่อนตำแหน่งของยอดกราฟ  $\text{TiN}(111)$

กรณีสารตัวอย่าง 2.4 พบว่าชั้นฟิล์มบางเป็นสารไทเทเนียม ยืนยันจากยอดกราฟที่ตรงกับระนาบ  $\text{Ti}(101)$  อย่างชัดเจน ต่างจาก 1.4 และ 3.4 ที่ไม่สามารถสรุปได้แน่ชัดจากผลการทดลองที่ปรากฏ

กรณีสารตัวอย่างชุดที่ 4 ไม่สามารถยืนยันโครงสร้างของชั้นฟิล์มได้อย่างชัดเจน เนื่องจากการวิเคราะห์ที่ต้องนำระนาบของ อนาเทสและรูไทล์มาเปรียบเทียบกับไทเทเนียมไนไตรด์และไทเทเนียม ทำให้เกิดความซับซ้อนในส่วนของยอดกราฟที่มีการซ้อนทับกัน ดังนั้นการที่จะระบุโครงสร้างของสารตัวอย่างนี้จึงทำได้ยาก

จากข้อสรุปที่กล่าวมาข้างต้น ผลการทดลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ยังไม่สามารถยืนยันโครงสร้างของสารตัวอย่าง 3.1, 3.2, 1.3, 2.3, 3.3, 1.4, 3.4, 4.1, 4.2, 4.3 และ 4.4 ได้อย่างแน่ชัด ดังนั้นในหัวข้อถัดไปจึงเป็นการรายงานผลทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ขอบพลังงานชั้นเคของไทเทเนียม ซึ่งจะสามารถช่วยยืนยันโครงสร้างที่เกิดขึ้นภายในชั้นฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ได้

## 4.2 ผลการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ย่านใกล้ขอบการดูดกลืน

### 4.2.1 การวิเคราะห์สัญญาณที่ได้จากการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์

การเปรียบเทียบสเปกตรัมของสารตัวอย่างกับสารมาตรฐานในย่านใกล้ขอบการดูดกลืน เป็นวิธีที่ใช้ในการยืนยันโครงสร้างของสารตัวอย่าง โดยสเปกตรัมมาตรฐานที่นำมาใช้เปรียบเทียบกับสารตัวอย่างในงานวิจัยนี้ ได้แก่ สเปกตรัมสารมาตรฐานไทเทเนียม, ไทเทเนียมไนไตรด์และสารมาตรฐานไทเทเนียมไดออกไซด์โครงสร้างอนาเทสและรูไทล์ ก่อนจะทำการศึกษาวิเคราะห์สเปกตรัมในย่านใกล้ขอบการดูดกลืน จำเป็นต้องทำการเลือกจุดที่ใช้จัดเรียงสเปกตรัมช่วงก่อนขอบการดูดกลืน (Pre-edge) และ หลังขอบการดูดกลืน (Post-edge) ก่อน เพื่อให้การเรียงตัวของสัญญาณการสั่นในช่วงหลังขอบการดูดกลืน  $\mu(E)$  มีการปรับให้มีขนาดอยู่ในมาตรฐานเดียวกันและสามารถเปรียบเทียบกันได้

สเปกตรัมสารมาตรฐานที่นำมาเทียบมีค่าขอบการดูดกลืน ( $E_0$ ) และรายละเอียดในการกำหนดจุดเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้เผยแพร่ขึ้นต้นการพิมพ์ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กำหนดเส้นตัดสัญญาณในช่วงก่อนขอบการดูดกลืน (pre-edge) และหลังขอบการดูดกลืน (post-edge) ดังตารางที่ 4.1 ดังนี้

**ตารางที่ 4.1** ค่าขอบดูดกลืน ( $E_0$ ) ของสารมาตรฐานที่ได้จากการทดลอง ช่วงในการเลือกเส้นตัดก่อนขอบการดูดกลืน (pre-edge) และหลังขอบการดูดกลืน (post-edge)

Standard	$E_0$ (eV)	Pre-edge (eV)		Post-edge (eV)	
TiN (Fcc)	4983.00	-90.00	-50.00	18.00	458.43
Ti (Hcp)	4966.00	-90.00	-50.00	42.37	493.03
TiO <sub>2</sub> (Anatase)	4986.04	-95.00	-41.44	71.48	345.00
TiO <sub>2</sub> (Rutile)	4986.06	-95.00	-71.00	19.00	345.00

**ตารางที่ 4.2** ค่าขอบดูดกลืน ( $E_0$ ) ของสารตัวอย่าง 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 2.1, 2.2, 2.3 และ 2.4 ที่ได้จากการทดลอง ช่วงในการเลือกเส้นตัดก่อนขอบการดูดกลืน (pre-edge) และหลังขอบการดูดกลืน (post-edge)

Sample	$E_0$ (eV)	Pre-edge (eV)		Post-edge (eV)	
1.1	4983.00	-90.00	-50.00	18.00	477.00
1.2	4983.00	-90.00	-50.00	18.00	477.00
1.3	4981.99	-90.00	-50.00	18.00	477.00
1.4	4966.00	-90.00	-50.00	42.37	493.03
2.1	4983.02	-90.00	-50.00	18.00	477.00
2.2	4983.02	-90.00	-50.00	18.00	477.00
2.3	4981.99	-90.00	-50.00	18.00	477.00
2.4	4966.00	-90.00	-50.00	42.37	493.03

ในชุดที่ 1 และ 2 มีรายละเอียดการขึ้นของขอบการดูดกลืน ( $E_0$ ) และรายละเอียดในการกำหนดจุดกำหนดเส้นตัดสัญญาณในช่วงก่อนขอบการดูดกลืน (pre-edge) และหลังขอบการดูดกลืน (post-edge) ดังตารางที่ 4.2

ผลการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่าง 1.1-1.4 เป็นดังรูป 4.4(a) เมื่อเทียบกับสเปกตรัมสารมาตรฐาน พบว่า สเปกตรัมสารตัวอย่าง 1.1 และ 1.2 ตรงกับสเปกตรัมสารมาตรฐานไทเทเนียมไนไตรด์ โดยมียอดสเปกตรัมที่ตรงกัน ได้แก่จุด b, c และ d ที่ตำแหน่งพลังงาน 4971 eV, 4984 eV และ 4999 eV ตามลำดับ

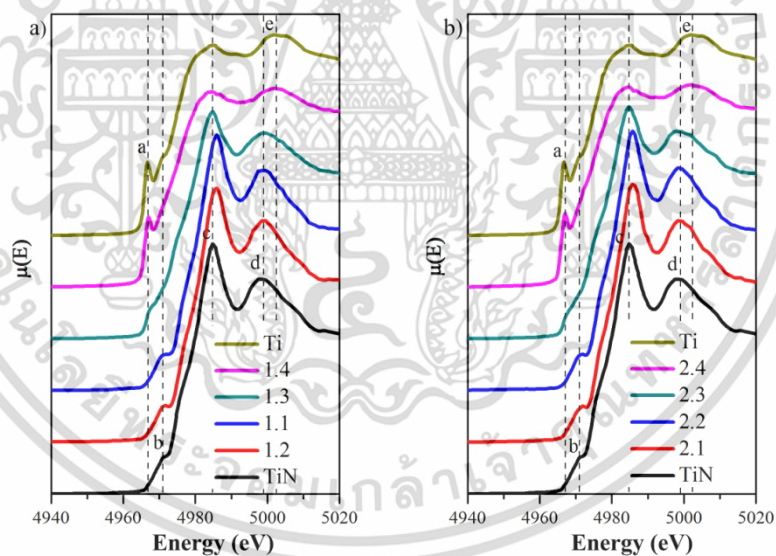
ในขณะที่สารตัวอย่าง 1.3 มีลักษณะที่คล้ายกับสารมาตรฐานไทเทเนียมไนไตรด์ มียอดสเปกตรัมตรงกันที่จุด c และ d ที่ตำแหน่งพลังงาน 4984 eV และ 4999 eV ตามลำดับ ขณะที่ยอดสเปกตรัมที่จุด b ตำแหน่งพลังงาน 4971 eV มีลักษณะยอดที่ลดลงต่างจากสเปกตรัมของไทเทเนียมไนไตรด์ นอกจากนี้ค่าขอบการดูดกลืนยังมีการเลื่อนไปที่พลังงานต่ำ คือ 4981.99 eV ตามตารางที่ 4.2 ต่างจากสเปกตรัมมาตรฐานไทเทเนียมไนไตรด์ที่มีขอบการดูดกลืนของอยู่ที่ 4983 eV ตามตารางที่ 4.1

ในส่วนของสเปกตรัมของสารตัวอย่าง 1.4 ตรงกับสเปกตรัมสารมาตรฐานไทเทเนียม มีจุดยอดสเปกตรัมที่ตรงกันอยู่ 3 จุด ได้แก่จุด a, c และ e ที่ตำแหน่งพลังงาน 4967 eV, 4984 eV และ 5002 eV ตามลำดับ

จากการสังเกตสเปกตรัม สารตัวอย่างในชุดที่ 1-2 พบว่าสารตัวอย่างชุดที่ 1 และ 2 คล้ายคลึงกัน ในเงื่อนไขการปลูกที่สัดส่วนก๊าซไนโตรเจนต่ออาร์กอนเดียวกัน คือ 100/0 (สารตัวอย่าง 1.1, 2.1), 75/25 (สารตัวอย่าง 1.2, 2.2), 50/50 (สารตัวอย่าง 1.3, 2.3) และ 25/75 (สารตัวอย่าง 1.4, 2.4) จากผลการวิเคราะห์สเปกตรัมที่บริเวณขอบการดูดกลืนสามารถยืนยันได้ว่า

กรณีสารตัวอย่างมีอัตราส่วน 100/0 และ 75/25 เป็นไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก (Fcc, NaCl)

กรณีสารตัวอย่างมีอัตราส่วน 50/50 มีโครงสร้างไทเทเนียมไนไตรด์เฟสเซ็นเตอร์คิวบิก (Fcc, NaCl) แต่มีจุดที่น่าสังเกตจากบริเวณก่อนขอบการดูดกลืนพบว่าการเลื่อนที่ตำแหน่งพลังงานอยู่ที่ 4981.99 eV ต่างจากกรณี สัดส่วน 100/0 และ 75/25 มีขอบการดูดกลืนอยู่ที่ 4983 eV อีกทั้งการเปลี่ยนของค่าขอบการดูดกลืนแสดงถึง การเปลี่ยนของเลขออกซิเดชัน โดยสารมาตรฐานไทเทเนียมไนไตรด์มีเลขออกซิเดชันเป็น +3 และสารมาตรฐานไทเทเนียมมีเลขออกซิเดชันเป็น 0 การลดลงของค่าขอบการดูดกลืนสารตัวอย่างมีสัดส่วน 50/50 เป็นไปได้ว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างไทเทเนียมไนไตรด์ที่เกิดจากการมีโครงสร้างไทเทเนียมผสมอยู่



รูปที่ 4.4 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ a) ของสารมาตรฐานไทเทเนียมโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค, สารตัวอย่าง 1.4, 1.3, 1.2, 1.1 และสารมาตรฐานไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก เรียงลำดับจากบนลงล่าง b) ของสารมาตรฐานไทเทเนียมโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค, สารตัวอย่าง 2.4, 2.3, 2.2, 2.1 และสารมาตรฐานไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก เรียงลำดับจากบนลงล่าง

ในกรณีสารตัวอย่างสัดส่วนก๊าซไนโตรเจนต่ออาร์กอน 25/75 เป็นไทเทเนียมโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค (Hcp)

ในชุดที่ 3 และ 4 มีรายละเอียดของขอบการดูดกลืน ( $E_0$ ) และรายละเอียดในการกำหนดจุดตัดสัญญาณในช่วงก่อนขอบการดูดกลืน (Pre-edge) และหลังขอบการดูดกลืน (Post-edge) ดังตารางที่ 4.3

ผลการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่าง 3.1-3.4 เป็นดังรูป 4.5(a) เมื่อเทียบกับสเปกตรัมสารมาตรฐาน พบว่า สเปกตรัมสารตัวอย่าง 3.1 และ 3.2 มียอดสเปกตรัมตรงกับสเปกตรัมมาตรฐานไทเทเนียมไนไตรด์ 3 จุด ได้แก่ b, c และ d ที่ตำแหน่งพลังงาน 4971 eV, 4984 eV และ 4999 eV ตามลำดับ เช่นเดียวกับสารตัวอย่าง 1.1, 1.2, 2.1 และ 2.2 แต่มีจุดที่ต่างออกไป อยู่ที่บริเวณจุด a ตำแหน่งพลังงาน 4967 eV มีลักษณะยอดสเปกตรัมที่เพิ่มขึ้นมา

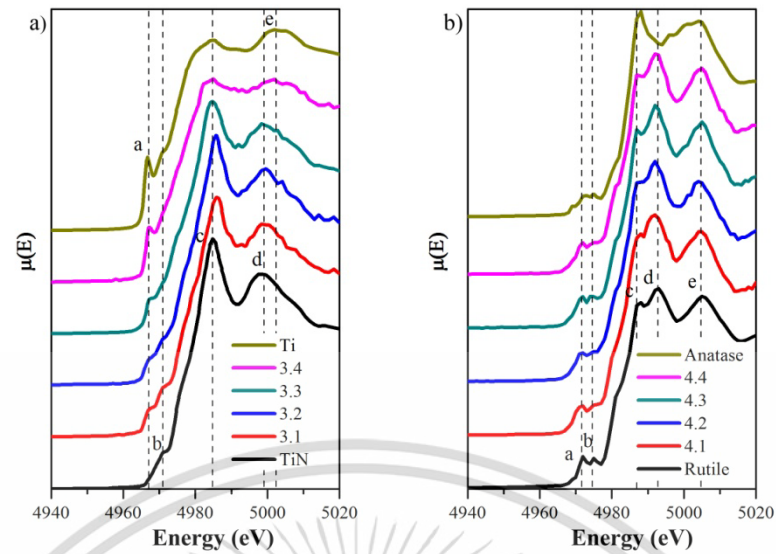
ในขณะที่สเปกตรัมของสารตัวอย่าง 3.3 มีการเรียงตัวของสเปกตรัมที่ตรงกับสเปกตรัมสารมาตรฐานไทเทเนียมไนไตรด์ 2 จุด ได้แก่ c และ d ที่ตำแหน่งพลังงาน 4984 eV และ 4999 eV ตามลำดับ ยอดสเปกตรัมที่จุด a ของสารตัวอย่าง 3.3 มีลักษณะเป็นขั้น คล้ายกันกับสเปกตรัม 3.4

สารตัวอย่าง 3.4 มียอดสเปกตรัมที่ตรงกับสารมาตรฐานไทเทเนียม 3 จุด ได้แก่ a, c และ e ที่ตำแหน่งพลังงาน 4967 eV, 4984 eV และ 4999 eV ตามลำดับ เช่นเดียวกันกับสารตัวอย่าง 1.4 และ 2.4 แต่จะสังเกตเห็นว่า ยอดสเปกตรัมสารตัวอย่าง 3.4 ที่จุด a มีขนาดที่ต่ำลงอย่างชัดเจนเมื่อเทียบกับสเปกตรัมมาตรฐานไทเทเนียม

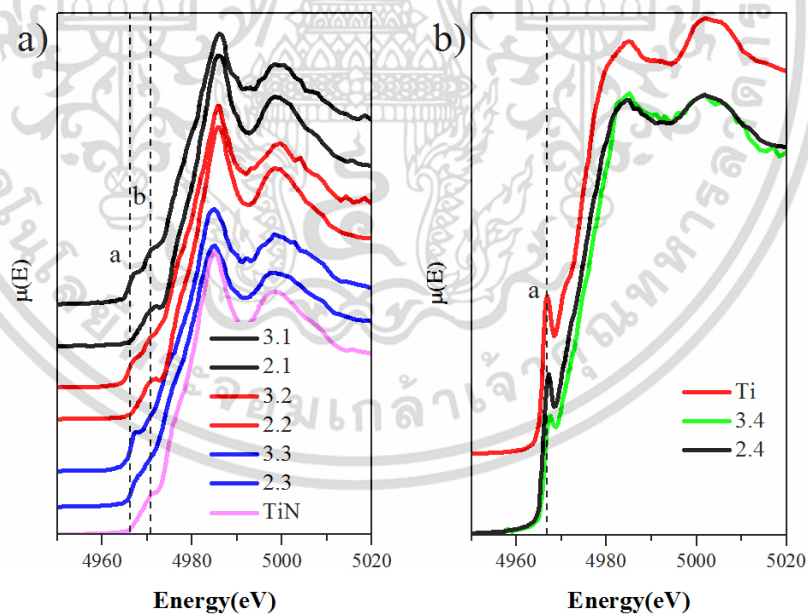
ผลการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่าง 4.1-4.4 เป็นดังรูป 4.5(b) เมื่อเทียบกับสเปกตรัมสารมาตรฐาน พบว่า สเปกตรัมสารตัวอย่าง 4.1-4.4 มีตำแหน่งของยอดสเปกตรัมตรงกับสารมาตรฐานไทเทเนียมไดออกไซด์โครงสร้างรูไทล์ ทั้ง 5 จุด ได้แก่ จุด a, b, c, d และ e ที่ตำแหน่งพลังงาน 4971.68 eV, 4974.62 eV, 4786.96 eV, 4992.76 eV และ 5004.76 eV ตามลำดับ สามารถยืนยันสารตัวอย่าง 4.1-4.4 เป็นสารประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์โครงสร้างรูไทล์

**ตารางที่ 4.3** ค่าขอบการดูดกลืน ( $E_0$ ) ของสารตัวอย่าง 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 4.1, 4.2, 4.3 และ 4.4 ที่ได้จากการทดลอง ช่วงในการเลือกเส้นตัดก่อนขอบการดูดกลืน (pre-edge) และหลังขอบการดูดกลืน (post-edge)

Sample	$E_0$ (eV)	Pre-edge (eV)		Post-edge (eV)	
3.1	4981.99	-90.00	-50.00	20.00	477.00
3.2	4984.98	-90.00	-50.00	20.00	477.00
3.3	4983.01	-90.00	-50.00	20.00	477.00
3.4	4967.00	-90.00	-50.00	42.37	493.00
4.1	4986.00	-115.52	-62.25	18.21	463.82
4.2	4984.98	-115.52	-62.25	18.21	463.82
4.3	4986.00	-115.52	-62.25	18.21	463.82
4.4	4986.00	-115.52	-62.25	18.21	463.82



รูปที่ 4.5 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ a) ของสารมาตรฐานไทเทเนียมโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค, สารตัวอย่าง 3.4, 3.3, 3.2, 3.1 และสารมาตรฐานไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก เรียงลำดับจากบนลงล่าง b) ของสารมาตรฐานไทเทเนียมไดออกไซด์โครงสร้างอนาเทส, สารตัวอย่าง 4.4, 4.3, 4.2, 4.1 และสารมาตรฐานไทเทเนียมไดออกไซด์โครงสร้างรูไทล์ เรียงลำดับจากบนลงล่าง



รูปที่ 4.6 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ a) สารมาตรฐานไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก, สารตัวอย่าง 2.3, 3.3, 2.2, 3.2, 2.1 และ 3.1 เรียงลำดับจากล่างขึ้นบน b) ของสารมาตรฐานไทเทเนียมโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค, สารตัวอย่าง 3.4 และ 2.4 เรียงลำดับจากบนลงล่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการสังเกตสเปกตรัมสารตัวอย่างในชุดที่ 3 มีจุดที่น่าสนใจ คือ ยอดสเปกตรัมที่เพิ่มขึ้นมาในช่วงก่อนขอบการดูดกลืน หากจะเปรียบเทียบกับสารตัวอย่างที่มีขั้นตอนการปลูกฟิล์มคล้ายกับสารตัวอย่างชุดที่ 3 มากที่สุด คือ สารตัวอย่างชุดที่ 2

สารตัวอย่างชุดที่ 2 และ 3 ถูกนำมาเปรียบเทียบสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในย่านใกล้ขอบการดูดกลืนเพื่อให้เห็นความแตกต่างที่เกิดขึ้น ดังรูปที่ 4.6 a) ที่มีโครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก สารตัวอย่างทั้งหมด ( 3.1, 3.2, 3.3, 2.1, 2.2 และ 2.3) และ สารมาตรฐานไทเทเนียมไนไตรด์ มีจุดที่แตกต่างกันคือจุด a ที่ตำแหน่งพลังงาน 4967 eV เมื่อเทียบกับกระบวนการปลูกชุดสารตัวอย่างที่ 2 กับ 3 แม้ว่าชุดที่ 2 จะมีความหนาของชั้น TiN ที่มากกว่า แต่สเปกตรัมยังคงเป็นลักษณะเดียวกับสารมาตรฐานไทเทเนียมไนไตรด์ เพราะฉะนั้นในกรณีนี้จึงสรุปได้ว่าความหนาไม่ส่งผลต่อสเปกตรัมของสารตัวอย่าง กรณีโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค เช่นเดียวกับกรณีของโครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก ในรูปที่ 4.6 b) จุด a ที่ตำแหน่งพลังงาน 4967 eV สเปกตรัมสารตัวอย่าง 3.4 มียอดสเปกตรัมที่ลดลงเมื่อเทียบกับสารตัวอย่าง 2.4 (สารตัวอย่าง 2.4 ตรงกับสารมาตรฐานไทเทเนียม) เมื่อเทียบกับกระบวนการปลูกชุดสารตัวอย่างที่ 2 กับ 3 แม้ว่าชุดที่ 2 จะมีความหนาของชั้น Ti ที่มากกว่า แต่สเปกตรัมยังคงเป็นลักษณะเดียวกับสารมาตรฐานไทเทเนียม เพราะฉะนั้นจึงสามารถสรุปได้ในลักษณะเดียวกับ TiN ว่าความหนาไม่ส่งผลต่อสเปกตรัมของสารตัวอย่าง

ความแตกต่างอีกจุดหนึ่งจากกระบวนการปลูกของสารตัวอย่างชุดที่ 2 และ 3 ตามรูปที่ 3.1 คือ กระบวนการปลูกที่มีชั้นของอะลูมิเนียม 200 nm บนชั้นฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ของสารตัวอย่างชุดที่ 3 เพื่อให้ทราบถึงอิทธิพลของอะลูมิเนียมที่อาจจะมีต่อสเปกตรัมของสารตัวอย่าง จึงทำการค้นคว้างานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่ใช้เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในการตรวจสอบโครงสร้าง พบรายงานที่น่าสนใจของ Tuilier [17] ทำการศึกษาการเกิดโครงสร้างผสมไทเทเนียมไนไตรด์กับอะลูมิเนียมไนไตรด์ด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ผลการทดลองในย่านใกล้ขอบการดูดกลืนของไทเทเนียม แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงในบริเวณดังกล่าว ที่มีการเพิ่มขึ้นยอดสเปกตรัมในบริเวณก่อนขอบการดูดกลืนเมื่อมีปริมาณอะลูมิเนียมเพิ่มขึ้น แม้ว่าสเปกตรัมที่ปรากฏจะต่างจากสเปกตรัมจากสารตัวอย่าง 3.3 แต่มีความเป็นไปได้ที่ อะตอมอะลูมิเนียมอาจส่งผลกระทบต่อโครงสร้างไทเทเนียมไนไตรด์

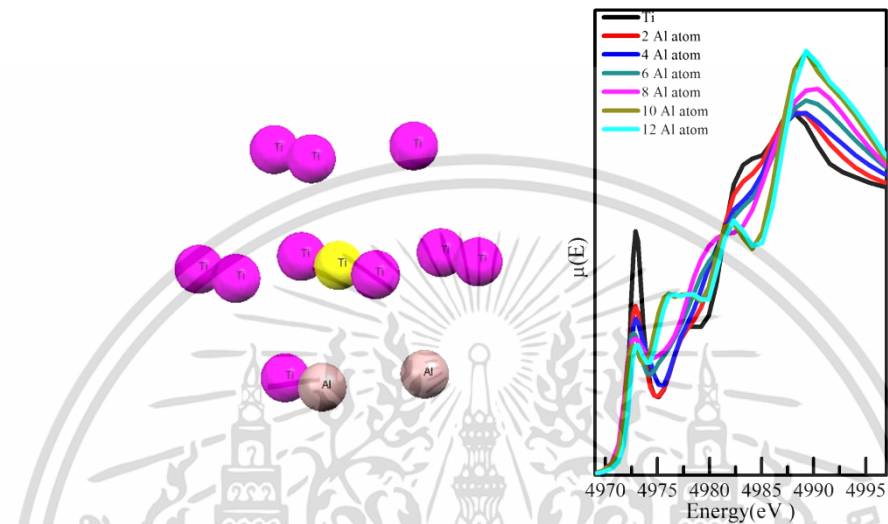
มีความเป็นไปได้ว่าลักษณะการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมดังกล่าวอาจเกิดมาจาก 2 สาเหตุคือ 1. อิทธิพลของอะลูมิเนียมที่แพร่เข้าไปอยู่ร่วมกับไทเทเนียมไนไตรด์ และ 2. การหดยืดของโครงผลึกจากความเข้ากันไม่ได้ของโครงผลึก (Lattice mismatch) ระหว่าง ไทเทเนียมไนไตรด์ กับ อะลูมิเนียม จึงมีการสร้างแบบจำลองเชิงทฤษฎีเพื่อสังเกตการเปลี่ยนแปลงในบริเวณก่อนขอบการดูดกลืนและอธิบายสิ่งที่น่าจะเป็นไปได้มากที่สุด

การศึกษาเบื้องต้นในกรณีที่อิทธิพลจากการแพร่ของอะลูมิเนียมอาจมีผลต่อชั้นฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ทำโดยการสร้างแบบจำลองเชิงทฤษฎีที่นำอะตอมอะลูมิเนียมเข้าแทนที่ อะตอมไทเทเนียม ในโครงสร้างไทเทเนียมไนไตรด์และไทเทเนียม ซึ่งมีรายละเอียด ดังนี้

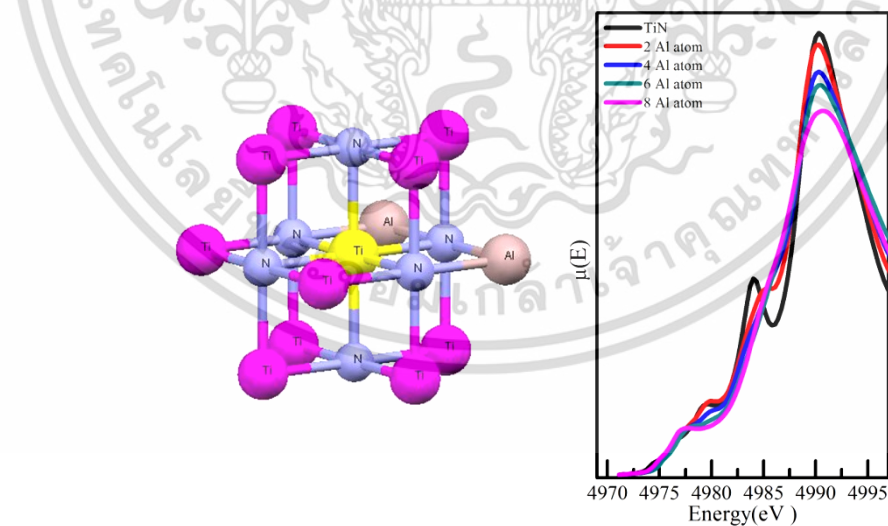
กรณีแบบจำลองไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้าง เฟสเซ็นเตอร์คิวบิก มีการกำหนดเงื่อนไขระยะห่างจากอะตอมดูดกลืนเป็น 6 Å โดยมีจำนวนอะตอมรวม 81 อะตอม แบ่งเป็น ไทเทเนียม 43 อะตอมและจำนวนอะตอมไนโตรเจน 38 อะตอม แทนที่ตำแหน่งอะลูมิเนียมในชั้นที่ 2 (โครงสร้างไทเทเนียมไนไตรด์ชั้นที่ 1 เป็นของไนโตรเจน)

กรณีแบบจำลองไทเทเนียมโครงสร้างเป็น เฮกซะโกนอลโคลสแพค มีการกำหนดเงื่อนไขที่มีระยะห่างจากอะตอมดุดกลืนเป็น 6 Å โดยมีจำนวนอะตอมไทเทเนียม 57 อะตอม แทนที่ตำแหน่งอะลูมิเนียมที่ชั้นที่ 1

โดยแบบจำลองทั้งสองกรณีใช้กำหนดรูปแบบ Exchange-correlation เป็นแบบ Hedin-Lundqvist (HL)



รูปที่ 4.7 สเปกตรัมแบบจำลองไทเทเนียมย่านใกล้ขอบการดูดกลืนที่ทำการแทนที่ตำแหน่งไทเทเนียมด้วยอะตอมอะลูมิเนียมที่ตำแหน่งต่างๆ และตัวอย่างแบบจำลองโครงสร้างไทเทเนียมที่มีอะตอมอะลูมิเนียม 2 อะตอมแทนที่ในตำแหน่งไทเทเนียม



รูปที่ 4.8 สเปกตรัมแบบจำลองไทเทเนียมไนไตรด์ในย่านใกล้ขอบการดูดกลืนที่ทำการแทนที่ตำแหน่งไทเทเนียมด้วยอะตอมอะลูมิเนียมที่ตำแหน่งต่างๆ และตัวอย่างแบบจำลองโครงสร้างไทเทเนียมไนไตรด์ที่มีอะตอมอะลูมิเนียม 2 อะตอมแทนที่ในตำแหน่งไทเทเนียม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

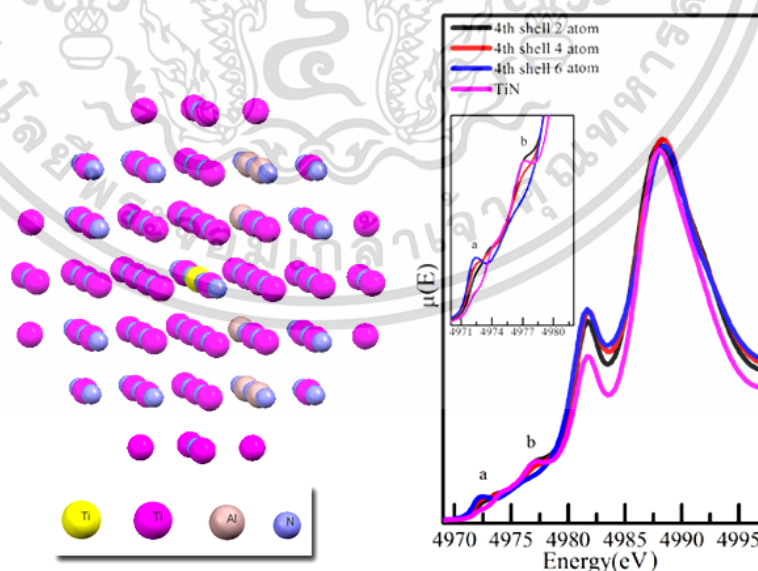
ผลการสร้างแบบจำลองและสเปกตรัมที่มีอะตอมอะลูมิเนียมเข้าแทนที่ในโครงสร้างไทเทเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์ ดังรูป 4.7 และ 4.8 ตามลำดับ

จากรูปที่ 4.7 พบการลดลงของสเปกตรัมแบบจำลองไทเทเนียมที่เพิ่มจำนวนอะลูมิเนียม ที่ตำแหน่งพลังงาน 4772 eV (กำหนดเป็นจุด a) สอดคล้องกับผลการทดลองของสารตัวอย่าง 3.4 สเปกตรัมของแบบจำลองที่มีจำนวนอะลูมิเนียม 2 และ 4 อะตอมมีความใกล้เคียงกับแบบจำลองไทเทเนียมและมีการลดลงที่บริเวณใกล้ขอบการดูดกลืน ต่างจากกับกรณีอะลูมิเนียมอะตอมมีจำนวน 6, 8 และ 12 ที่ลักษณะของขอบการดูดกลืนเปลี่ยนแปลงไป ขณะที่ รูป 4.8 แสดงแบบจำลองของไทเทเนียมไนไตรด์พบการลดทอนของสเปกตรัมบริเวณขอบการดูดกลืนอย่างชัดเจนแต่ไม่พบการเปลี่ยนแปลงในบริเวณก่อนขอบการดูดกลืนที่สอดคล้องกับสเปกตรัมที่ได้จากการทดลอง

ในกรณีแบบจำลองไทเทเนียมไนไตรด์ผลจากการคำนวณสเปกตรัมที่ได้ไม่สามารถนำมาอธิบายลักษณะสเปกตรัมที่เกิดกับสารตัวอย่าง 3.1 - 3.3 ได้เพราะบริเวณก่อนขอบการดูดกลืนไม่พบยอดสเปกตรัมปรากฏออกมาต่างจากสเปกตรัมแบบจำลองไทเทเนียม เพื่อให้เกิดความครอบคลุมในทุกตำแหน่งที่อะลูมิเนียมสามารถเข้าแทนที่ตำแหน่งของไทเทเนียมได้ จึงมีการแทนที่อะตอมอะลูมิเนียมที่ตำแหน่งของไทเทเนียมในชั้นที่อยู่ไกลออกไป

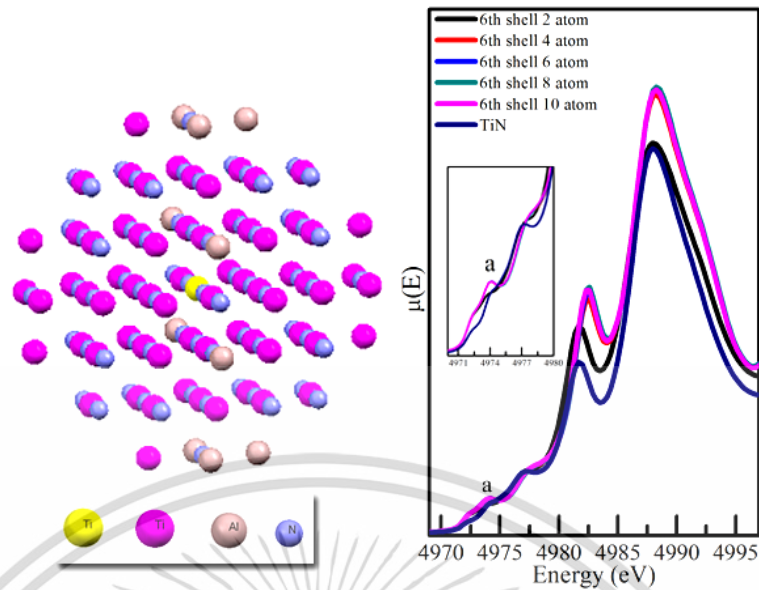
จากรูปที่ 4.9 แสดงสเปกตรัมแบบจำลองไทเทเนียมไนไตรด์ เมื่ออะลูมิเนียมเข้าแทนที่ตำแหน่งของไทเทเนียมในชั้นที่ 4 เห็นการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมตามจำนวนอะตอมอะลูมิเนียมเพิ่มขึ้น สเปกตรัมบริเวณ 4976 eV (จุด b) ลดลงเมื่อจำนวนอะลูมิเนียมอะตอมเพิ่มมากขึ้นและที่บริเวณ 4972 eV (จุด a) ยอดสเปกตรัมเพิ่มขึ้นตามจำนวนอะลูมิเนียมอะตอมที่มากขึ้น

ในขณะที่รูปที่ 4.10 การเพิ่มจำนวนอะตอมอะลูมิเนียมในตำแหน่งของไทเทเนียมในชั้นที่ 6 ส่งผลให้เกิดยอดสเปกตรัมเพิ่มขึ้นที่ตำแหน่งพลังงาน 4974 eV (จุด a) ซึ่งไม่พบยอดสเปกตรัมลักษณะนี้ในแบบจำลองไทเทเนียมไนไตรด์และยังสอดคล้องกับสารตัวอย่าง 3.1 และ 3.2 อีกด้วย



**รูปที่ 4.9** สเปกตรัมแบบจำลองไทเทเนียมไนไตรด์ในย่านใกล้ขอบการดูดกลืนที่ทำการแทนที่ตำแหน่งไทเทเนียมด้วยอะตอมอะลูมิเนียมในชั้นที่ 4 และแบบจำลองเชิงทฤษฎีของไทเทเนียมไนไตรด์ที่ทำการแทนที่ตำแหน่งไทเทเนียมด้วยอะตอมอะลูมิเนียม 6 อะตอมในชั้นที่ 4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



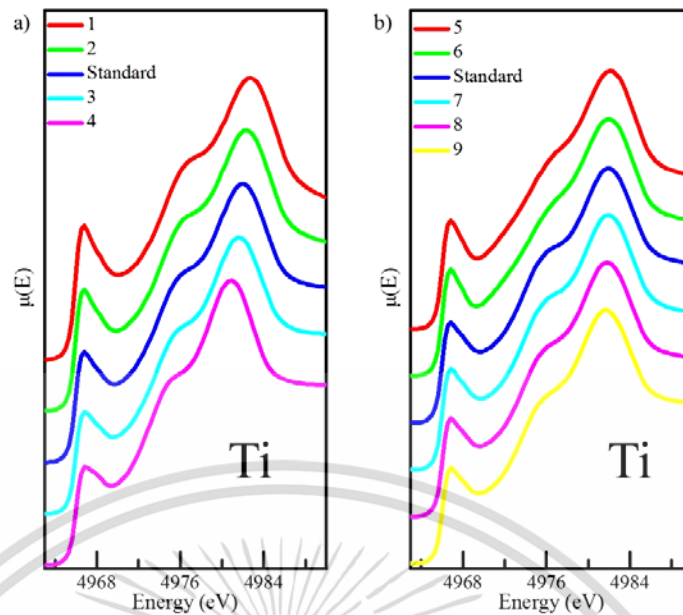
รูปที่ 4.10 สเปกตรัมแบบจำลองไทเทเนียมไนไตรด์ในย่านใกล้ขอบการดูดกลืนที่ทำการแทนที่ตำแหน่งไทเทเนียมด้วยอะตอมอะลูมิเนียมในชั้นที่ 6 และแบบจำลองเชิงทฤษฎีไทเทเนียมไนไตรด์ที่ทำการแทนที่ตำแหน่งไทเทเนียมด้วยอะตอมอะลูมิเนียม 10 อะตอมในชั้นที่ 6

ตารางที่ 4.4 การกำหนดเงื่อนไขการปรับค่าคงที่โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมโครงสร้างเฮกซะโกนอล โคสแพคและไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเพนเตกอนัลควิบิก

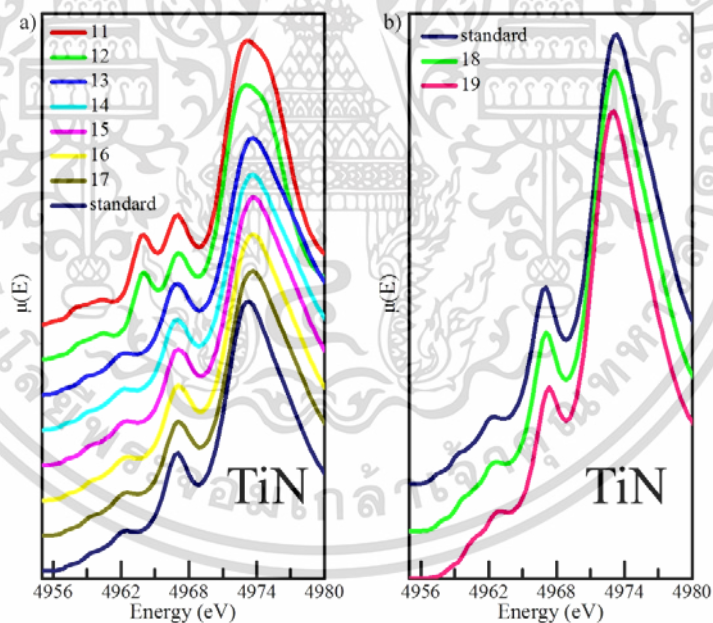
Label	Ti		Label	TiN
	a = b (Å)	c (Å)		a = b = c (Å)
Standard	2.95		Standard	4.24
1	2.85	4.68	11	4.10
2	2.90		12	4.15
3	3.00		13	4.16
4	3.10		14	4.17
5			15	4.18
6		4.65	16	4.19
7	2.95	6.70	17	4.20
8		4.75	18	4.30
9		4.80	19	4.40

กรณีการทดสอบเบื้องต้นเกี่ยวกับการหดยืดของโครงสร้างจากความเข้ากันไม่ได้ (Lattice mismatch) ระหว่าง ไทเทเนียมไตรด์และไทเทเนียมไนไตรด์ กับ อะลูมิเนียม ใช้แบบจำลองเชิงทฤษฎีมาตรฐานไทเทเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์ที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น แต่เปลี่ยนเงื่อนไขจากการแทนที่อะตอม เป็นการยืดออกและหดเข้าของค่าคงที่โครงสร้างผลึกดังตารางที่ 4.4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.11 สเปกตรัมของแบบจำลองเชิงทฤษฎีที่ทำการปรับค่าคงที่โครงสร้างผลึกของไทเทเนียม a) ในแนวแกน x และ y b) ในแนวแกน z (โดยสเปกตรัม 1 – 4 และ 5 – 9 มีเงื่อนไขการปรับค่าคงที่โครงสร้างผลึกตามตารางที่ 4.4 ซึ่งนำมาเทียบกับสเปกตรัมไทเทเนียม)



รูปที่ 4.12 สเปกตรัมของแบบจำลองเชิงทฤษฎีที่ทำการปรับค่าคงที่โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไนไตรด์ a) ลดค่าคงที่โครงสร้างผลึก b) เพิ่มค่าคงที่โครงสร้างผลึก (โดยสเปกตรัม 11 – 17 และ 18 – 19 มีเงื่อนไขการปรับค่าคงที่โครงสร้างผลึกตามตารางที่ 4.4 ซึ่งนำมาเทียบกับสเปกตรัมไทเทเนียมไนไตรด์มาตรฐาน)

ในกรณีการทดสอบไทเทเนียมโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค มีการปรับค่าคงที่โครงสร้างผลึกในระนาบ xy (ตัวแปร a และ b ในตารางที่ 4.4) และ แกน z (ตัวแปร c ในตารางที่ 4.4) ที่แตกต่างกัน จึงมีการทดสอบในทั้งสองแบบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แบบที่ 1 รูปที่ 4.11 a) กำหนดค่าคงที่โครงผลึกในแกน z (ค่า c) เป็นค่าคงที่ ปรับ ตัวแปร a และ b เริ่มจาก 2.95 Å ไปครั้งละ 0.05 Å จนถึง 3.10 Å เป็นสเปกตรัมจากแบบจำลองเชิงทฤษฎีเป็น 1 – 4 (ตามตารางที่ 4.4)

แบบที่ 2 รูปที่ 4.11 b) กำหนดค่าคงที่โครงผลึกในระนาบ xy (ค่า a และ b) เป็นค่าคงที่ ปรับ ตัวแปร c เริ่มจาก 4.60 Å ไปครั้งละ 0.05 Å จนถึง 4.80 Å เป็นสเปกตรัมจากแบบจำลองเชิงทฤษฎีเป็น 5 – 9 (ตามตารางที่ 4.4)

ในการทดสอบโดยใช้แบบจำลองไทเทเนียมโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพคที่การปรับลดค่าคงที่โครงผลึก เนื่องจากโครงสร้างมีค่าคงที่โครงผลึกในระนาบ xy และ แกน z ที่แตกต่างกันจึงมีการทดสอบในทั้งสองแบบ ดังรูปที่ 4.11 จากการวิเคราะห์ไม่พบการเปลี่ยนแปลงที่เด่นชัดจากสเปกตรัมแบบจำลองเชิงทฤษฎีในบริเวณก่อนขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ไม่ว่าจะเป็นจากการลดหรือเพิ่มค่าคงที่โครงผลึกในระนาบ xy หรือ แกน z เมื่อเทียบกับสเปกตรัมแบบจำลองไทเทเนียมมาตรฐาน ดังนั้นผลจากการสร้างแบบจำลองที่ได้จึงไม่สอดคล้องกับสเปกตรัมจากการทดลอง

ในการทดสอบโดยใช้แบบจำลองไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิกที่มีการปรับค่าคงที่โครงผลึก เป็นค่าเดียวกันในทั้ง 3 แกน (ต่างจากกรณีไทเทเนียมที่มีค่าคงที่โครงผลึกในระนาบ xy และ แกน z ที่แตกต่างกัน) ดังรูปที่ 4.12 จากการวิเคราะห์พบการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมในเฉพาะกรณีที่ลดค่าคงที่โครงผลึกมาอยู่ที่ค่า 4.10 และ 4.15 Å ดังรูปที่ 4.12(a) มีการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวมีสเปกตรัมต่างจากสเปกตรัมแบบจำลองไทเทเนียมไนไตรด์มาตรฐานค่อนข้างมากที่ตำแหน่งพลังงาน 4963.9 eV จึงไม่สอดคล้องกับสเปกตรัมจากการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่มีการเปลี่ยนแปลงในบริเวณก่อนขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์เพียงเล็กน้อย ในขณะที่มีการลดและเพิ่มค่าคงที่โครงผลึกอื่นๆ นั้น ไม่พบการเปลี่ยนแปลงในบริเวณก่อนขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่เด่นชัดเมื่อเทียบกับสเปกตรัมแบบจำลองไทเทเนียมไนไตรด์มาตรฐาน ดังนั้นผลจากการสร้างแบบจำลองที่ได้จึงไม่สอดคล้องกับสเปกตรัมจากการทดลอง

#### 4.2.2 ผลการวิเคราะห์ผลรวมเชิงเส้น

การวิเคราะห์ผลรวมเชิงเส้นของสารตัวอย่างชุดที่ 1 และ 2 เพื่อหาสัดส่วนของสเปกตรัมไทเทเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์ที่มีอยู่ในสเปกตรัมของสารตัวอย่าง โดยการวิเคราะห์กำหนดขอบเขต คือ -50 ถึง 50 eV จากขอบการดูดกลืนไทเทเนียม 4966 eV และทำให้สเปกตรัมให้เป็นบรรทัดฐาน (Normalised spectrum) ผลการวิเคราะห์ผลรวมเชิงเส้นเป็นดังตารางที่ 4.5 โดยมีพารามิเตอร์ที่กำกับผลการฟิตคือ R factor

พารามิเตอร์ในการยืนยันผลการฟิต คือ R factor ที่มีค่าต่ำกว่า 0.02 ซึ่งแสดงถึงการเข้ากันได้เป็นอย่างดีในการฟิตระหว่างสเปกตรัมของสารตัวอย่างและสารมาตรฐานและสามารถยอมรับผลได้จากสารชุดที่ 1 และ 2 สารตัวอย่าง 1.1, 1.2, 2.1 และ 2.2 ปรากฏผลการวิเคราะห์ผลรวมเชิงเส้นในตารางที่ 4.4 ตรงกับสเปกตรัมของไทเทเนียมไนไตรด์ โครงสร้างเป็นเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก ขณะที่ สารตัวอย่าง 1.4 และ 2.4 สัดส่วนของสเปกตรัมไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิกต่อสเปกตรัมไทเทเนียมโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค อยู่ที่ ร้อยละ 9.7/90.3 และ 9.5/90.5 ตามลำดับ ในส่วนของสารตัวอย่าง 1.3 และ 2.3 สัดส่วนของสเปกตรัมไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก ต่อสเปกตรัมไทเทเนียมโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค อยู่ที่ร้อยละ

63.5/36.5 และ 72.4/27.3 ตามลำดับ โดยสัดส่วนจากการวิเคราะห์ผลรวมเชิงเส้นจะถูกนำไปใช้ในการฟิตสัญญาณในช่วงไกลขอบการดูดกลืน

**ตารางที่ 4.5** ผลการทดลองผลรวมเชิงเส้นสารตัวอย่าง ชุดที่ 1 และ 2 แสดงสัดส่วนของไทเทเนียม ไนไตรต์ (TiN ; Fcc) และไทเทเนียม (Ti ; Hcp) ในสารตัวอย่าง โดยมีค่า R factor เป็นตัวบ่งบอกคุณภาพในการฟิต

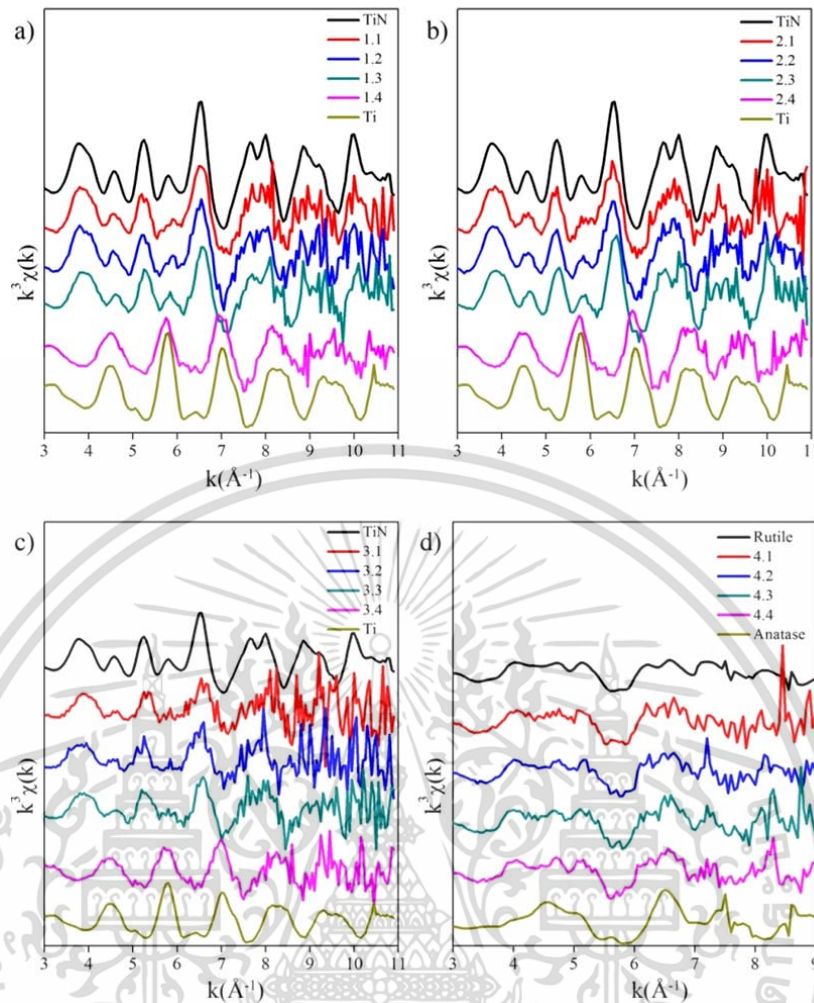
sample	TiN	Ti	R factor
1.1	100.00	0.00	0.000559
1.2	100.00	0.00	0.000506
1.3	63.50	36.50	0.000131
1.4	9.70	90.30	0.000280
2.1	100.00	0.00	0.000643
2.2	100.00	0.00	0.000656
2.3	72.40	27.30	0.000168
2.4	9.50	90.50	0.000456

#### 4.3 การพิจารณาสเปกตรัมของสารตัวอย่างในย่านไกลขอบการดูดกลืน

สเปกตรัม EXAFS สามารถพิจารณาใน 2 ตัวแปรต้น คือ เลขคลื่น (Wave number,  $k$ ) และระยะห่างจากอะตอมดูดกลืน ( $R$ ) ซึ่งในกรณีการแปลงตัวแปรต้นทั้งสองมีความสัมพันธ์กัน คือ เมื่อมีการแยกสเปกตรัมฟังก์ชันการดูดกลืนที่ขึ้นกับพลังงาน ( $\mu(E)$ ) ออกจากสเปกตรัมรวมโดยผ่านกระบวนการจัดปรับข้อมูล (Data processing) แล้ว  $\mu(E)$  จะถูกนำไปแปลงให้อยู่ในรูปของฟังก์ชันการสั่น  $\chi(E)$  ที่ขึ้นกับพลังงานและเปลี่ยนรูปเป็นฟังก์ชันที่ขึ้นกับเลขคลื่น  $\chi(k)$  โดยหลังจากแปลงเป็นฟังก์ชันการสั่นสามารถนำไปแยกองค์ประกอบของสเปกตรัมที่มีหลายความถี่ย่อยออกมาโดยเทคนิคการแปลงฟูเรียร์ (Fourier transform) กลายเป็นฟังก์ชันการกระจายตัวตามแนวรัศมีจากอะตอมดูดกลืน (Radial distribution function) ซึ่งมีค่าขึ้นกับระยะห่างจากอะตอมดูดกลืน

ฟังก์ชันการสั่น  $\chi(k)$  ของสารตัวอย่างในชุดที่ 1, 2, 3, สารมาตรฐานไทเทเนียมไนไตรต์ และไทเทเนียม แสดงดังรูป 4.11 a), b) และ c) เมื่อวิเคราะห์สเปกตรัมของสารตัวอย่าง 1.1, 1.2, 1.3, 2.1, 2.2, 2.3, 3.1, 3.2 และ 3.3 พบว่ามีสเปกตรัมสอดคล้องกับสเปกตรัมสารมาตรฐานไทเทเนียมไนไตรต์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก ส่วนสารตัวอย่าง 1.4, 2.4 และ 3.4 สอดคล้องกับสเปกตรัมสารมาตรฐานไทเทเนียมโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค

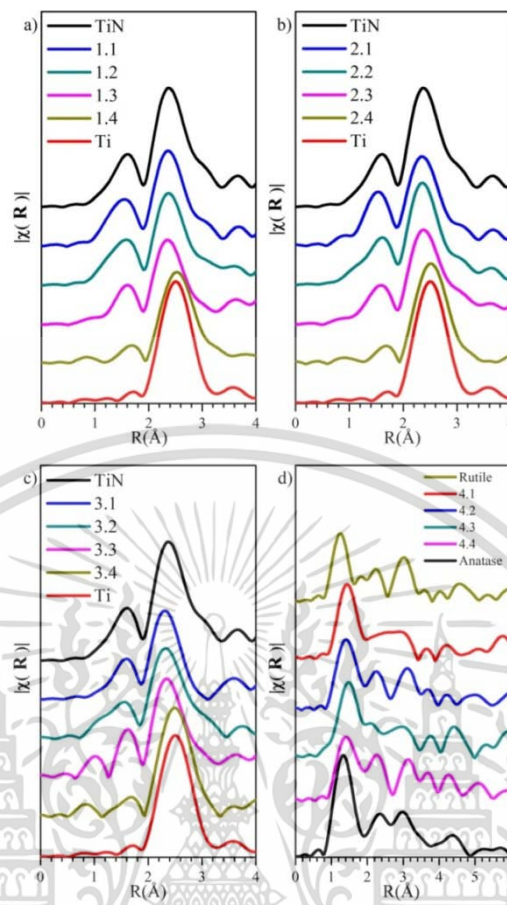
ฟังก์ชันการสั่นของสารตัวอย่างชุดที่ 4, สารมาตรฐานไทเทเนียมไดออกไซด์โครงสร้างรูไทล์ และอนาเทส แสดงดังรูปที่ 4.13 d) สารตัวอย่างในชุดที่ 4 สเปกตรัม 4.1, 4.2, 4.3 และ 4.4 สอดคล้องกับสเปกตรัมสารมาตรฐานไทเทเนียมไดออกไซด์โครงสร้างรูไทล์



รูปที่ 4.13 สเปกตรัมการสั่นที่ขึ้นกับเลขคลื่นเกิดจากการแปลงสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของสารมาตรฐานไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก และสารมาตรฐานไทเทเนียมโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพคกับ a) สารตัวอย่างชุดที่ 1, b) สารตัวอย่างชุดที่ 2 และ c) สารตัวอย่างชุดที่ 3 ขณะที่สารมาตรฐานไทเทเนียมไดออกไซด์โครงสร้างอนาเทสและรูไทล์เปรียบเทียบกับ d) สารตัวอย่างชุดที่ 4

เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.14 a), b) และ c) แสดงฟังก์ชันการกระจายตัวตามรัศมีของสารตัวอย่างชุดที่ 1, 2 และ 3 สเปกตรัมสารมาตรฐานไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก และสารมาตรฐานไทเทเนียมโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค ที่ระยะ 0 - 4 Å สารตัวอย่าง 1.1, 1.2, 1.3, 2.1, 2.2, 2.3, 3.1, 3.2 และ 3.3 มีลักษณะเดียวกับสารมาตรฐานไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก ตำแหน่งยอดแรก ที่ระยะ 1.612 Å ของสเปกตรัม คือ ตัวแทนของอะตอมไนโตรเจน (โดยทั่วไปจะมีการเรียกตำแหน่งของอะตอมที่ใกล้ที่สุดจากอะตอมดูดกลืนว่า Nearest neighbor atom หรือจะเรียกเป็น 1<sup>st</sup> shell) และตำแหน่งยอดที่สอง ที่ระยะ 2.363 Å ของสเปกตรัม (2<sup>nd</sup> shell) คือ ตัวแทนอะตอมไทเทเนียม ในขณะที่สารตัวอย่าง 1.4, 2.4 และ 3.4 ตรงกับสารมาตรฐานไทเทเนียมโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค โดยยอดเดียวของสเปกตรัมที่ระยะ 2.502 Å เป็นผลมาจากการทับซ้อนของความถี่ในการสั่นที่มาจากโฟโตอิเล็กตรอนจากอะตอมดูดกลืนไปยังอะตอมไทเทเนียม ในแนวระนาบ xy ที่ระยะ 2.89 Å และ แกนตั้ง z ที่ระยะ 2.95 Å

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้เผยแพร่ไปยังเว็บไซต์อื่นเป็นการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**รูปที่ 4.14** สเปกตรัมจากการแปลงฟูเรียร์ให้อยู่ในฟังก์ชันที่ขึ้นกับระยะที่กระจายตัวออกจากอะตอมศูนย์กลางของสารมาตรฐานไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก และสารมาตรฐานไทเทเนียมโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพคกับ a) สารตัวอย่างชุดที่ 1, b) สารตัวอย่างชุดที่ 2 และ c) สารตัวอย่างชุดที่ 3 ขณะที่สารมาตรฐานไทเทเนียมไดออกไซด์โครงสร้างอนาเทสและรูไทล์เปรียบเทียบกับ d) สารตัวอย่างชุดที่ 4

เมื่อความถี่ในการสั่นทั้ง 2 แบบ มีเฟสที่ตรงกันเกิดการแทรกสอดแบบเสริม ทำให้สเปกตรัมที่ได้หลังจากการแปลงฟูเรียร์มีลักษณะเป็นยอดสเปกตรัมเดียว

จากการสังเกตสเปกตรัม EXAFS ในรูปของฟังก์ชันการกระจายตัวตามแนวรัศมีของสารตัวอย่างชุดที่ 3 มีความคล้ายกับสารตัวอย่างชุดที่ 1 และ 2 แสดงให้เห็นว่าสเปกตรัม EXAFS ในฟังก์ชันการกระจายตัวตามแนวรัศมี ไม่ได้แสดงให้เห็นถึงความแตกต่างในเชิงโครงสร้างระหว่างฟิล์มบางที่ไม่มีชั้นอะลูมิเนียม (ชุดที่ 1 และ 2) กับฟิล์มบางที่มีชั้นอะลูมิเนียม (ชุดที่ 3) จึงไม่มีความจำเป็นต้องพิตเพื่อหาตัวแปรของโครงสร้างจากการพิตในสารตัวอย่างชุดที่ 3 อีก

สารตัวอย่างชุดที่ 4 จากรูปที่ 4.12 d) สเปกตรัมสารมาตรฐานรูไทล์, อนาเทส และสารตัวอย่าง 4.1-4.4 มีความคล้ายคลึงกันเป็นอย่างมาก ในช่วง 1-3.5 Å เหตุที่ทำให้สเปกตรัมมีความคล้ายกันนั้นเกิดจากโครงสร้างรูไทล์และอนาเทส ที่ระยะดังกล่าวมีการจัดเรียงตัวและจำนวนอะตอมที่ใกล้เคียงกัน โดยมีงานวิจัยของ Smith [42] ที่อธิบายการเกิดโครงสร้างผสมของโครงสร้างรูไทล์และอนาเทส โดยใช้การสร้างแบบจำลองทางทฤษฎีพิตเทียบกับสารตัวอย่าง เพื่อหาสัดส่วนของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงสร้างทั้งสอง ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับผลการหาค่าเฉลี่ยจากการทดลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ประเด็นการเกิดโครงสร้างผสมในสารตัวอย่าง 4.1-4.4 ไม่เกิดขึ้นเพราะประการแรก ผลจากการ ดูดกลืนรังสีเอกซ์ย่านใกล้เคียงกับความชัดเจนว่า สเปกตรัมสารตัวอย่างชุดที่ 4 ตรงกับสารมาตรฐาน โครงสร้างรูไทล์ ประการที่สองเมื่อพิจารณาจากรูป 4.12 d) ช่วงหลังจาก 3.5 Å เป็นต้นไป จะ สังเกตเห็นยอดสเปกตรัมขนาดเล็กซึ่งสารตัวอย่าง 4.1-4.4 ยังคงสอดคล้องกับสารมาตรฐานโครงสร้าง รูไทล์ที่ระยะ 3.8 Å และ 5.2 Å ขณะที่สเปกตรัมของอนาเทสจะมียอดเดี่ยวที่ระยะ 4.4 Å

#### 4.4 ผลการฟิตสเปกตรัมระหว่างผลการทดลองกับแบบจำลองเชิงทฤษฎี

จากผลการวิเคราะห์ผลรวมเชิงเส้น สามารถจัดกลุ่มโครงสร้างของสารตัวอย่างได้ออกเป็น 3 ประเภท คือ

1. โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก Fcc ได้แก่ สารตัวอย่าง 1.1, 1.2, 2.1, และ 2.2
2. โครงสร้างผสมระหว่างโครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก Fcc กับ เฮกซะโกนอลโคลสแพค Hcp ที่มีสัดส่วนโครงสร้าง Fcc มากกว่า คือ สารตัวอย่าง 1.3 และ 2.3
3. โครงสร้างผสมระหว่างโครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก Fcc กับ เฮกซะโกนอลโคลสแพค Hcp ที่มีสัดส่วนโครงสร้าง Hcp มากกว่า คือ สารตัวอย่าง 1.4 และ 2.4

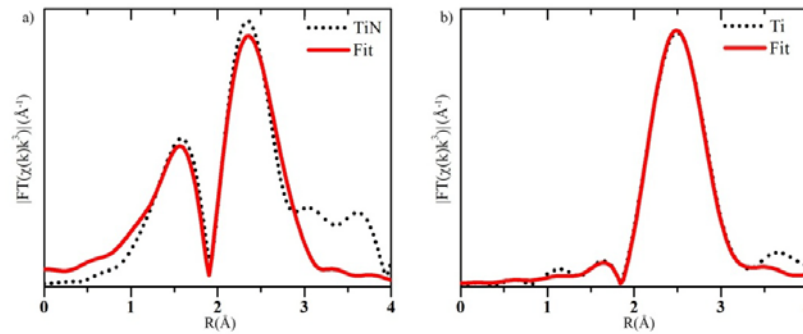
เพื่อที่จะให้การรายงานผลการทดลองกระชับจะทำการรายงานแบ่งตามประเภทโครงสร้างทั้ง 3 เป็นดังนี้

##### 4.4.1 สารตัวอย่าง 1.1, 1.2, 2.1 และ 2.2 กับแบบจำลองเชิงทฤษฎีของไทเทเนียม

###### ไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก

จากตารางที่ 4.6 และรูปที่ 4.15 แสดงผลการฟิตสเปกตรัมสารมาตรฐานไทเทเนียมไนไตรด์กับ แบบจำลองไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก Fcc โดยมีพารามิเตอร์ที่ใช้ตัดสิน คือ R-factor ได้ค่าเป็น 0.006 (ต่ำกว่า 0.02) แสดงความเข้ากันได้เป็นอย่างดี เช่นเดียวกับสเปกตรัม ไทเทเนียมที่ถูกฟิตกับโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค Hcp มีพารามิเตอร์ที่ใช้ตัดสินคือ R-factor 0.001 (ต่ำกว่า 0.02) พารามิเตอร์ที่ได้จากการฟิตสเปกตรัมทั้งหมด (Amplitude,  $\sigma^2$ ,  $\Delta E_0$ ,  $\Delta R$ ) อยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ Amplitude ในช่วง 0.7-1.2,  $\sigma^2$  ไม่ติดลบและค่าความไม่แน่นอน (uncertainty) อื่นๆ ไม่มากกว่าค่าตั้งต้น โดยผลการฟิตของสารมาตรฐาน สามารถนำเป็นค่าตั้งต้นในการวิเคราะห์จำนวนเลขโคออร์ดิเนตได้

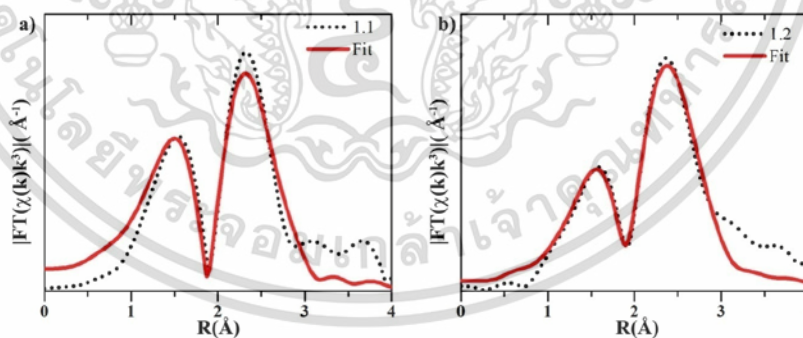
ในการวิเคราะห์สเปกตรัมในย่านใกล้เคียงการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ในกรณีทั่วไปนิยมวิเคราะห์ ระยะห่างระหว่างอะตอม แต่การวิเคราะห์เพียงระยะห่างระหว่างอะตอมไม่สามารถอธิบายโครงสร้าง ได้อย่างสมบูรณ์มากนัก ดังนั้นเพื่อให้การวิเคราะห์สามารถบอกถึงความสมบูรณ์ของฟิล์มบาง ไทเทเนียมไนไตรด์ได้ ในงานวิจัยนี้จึงทำการวิเคราะห์จำนวนเลขโคออร์ดิเนต (Coordination number)



รูปที่ 4.15 ผลการฟิตสเปกตรัมมาตรฐานในขอบเขตระยะ 3 Å a) ไทเทเนียมไนไตรด์กับแบบจำลองไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก Fcc b) ไทเทเนียมกับโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค Hcp

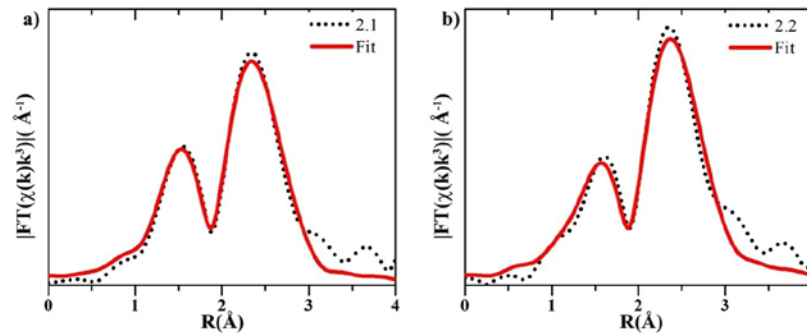
ตารางที่ 4.6 ผลการฟิตระหว่างสารมาตรฐานไทเทเนียมไนไตรด์กับแบบจำลองเชิงทฤษฎีโครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก Fcc และ สารมาตรฐานไทเทเนียมกับแบบจำลองเชิงทฤษฎีโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค Hcp ที่ระยะ 3 Å จากอะตอมดูกลืนให้ค่า R factor 0.006 และ 0.001

	Pair	Coordination number	Amplitude	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	$\Delta E_0$	$R_{\text{eff}}$ (Å)	$\Delta R$ (Å)	R (Å)
TiN	Ti-N	6	0.753	0.004	-22.789	2.122	-0.026	2.096
	Ti-Ti	12	0.753	0.006	-22.789	3.001	-0.035	2.966
Ti	Ti-Ti	6	0.845	0.009	-4.196	2.896	-0.032	2.864
	Ti-Ti	6	0.845	0.009	-4.196	2.950	-0.032	2.918



รูปที่ 4.16 ผลการฟิตสเปกตรัมในช่วง 1-3 Å ระหว่างแบบจำลองไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก กับ a) สารตัวอย่าง 1.1 b) สารตัวอย่าง 1.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.17 ผลการฟิตสเปกตรัมในช่วง 1-3 Å ระหว่างแบบจำลองไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก กับ a) สารตัวอย่าง 2.1 b) สารตัวอย่าง 2.2

ตารางที่ 4.7 ผลการฟิตระหว่างสารตัวอย่าง 1.1, 1.2, 2.1 และ 2.2 กับแบบจำลองเชิงทฤษฎีโครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก Fcc ที่ระยะ 3 Å จากอะตอมดูดกลืน ให้ค่า R factor 0.007, 0.005, 0.006 และ 0.010 ตามลำดับ

Sample	Pair	Coordination number	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	$\Delta E_0$	$R_{\text{eff}}$ (Å)	$\Delta R$ (Å)	R (Å)
1.1	Ti-N	7.701	0.007	-23.805	2.122	-0.053	2.069
	Ti-Ti	10.666	0.007	-23.805	3.001	-0.046	2.955
1.2	Ti-N	8.344	0.008	-22.724	2.122	-0.038	2.084
	Ti-Ti	10.793	0.007	-22.724	3.001	-0.035	2.966
2.1	Ti-N	6.732	0.004	-24.010	2.122	-0.047	2.074
	Ti-Ti	13.323	0.010	-24.010	3.001	-0.034	2.966
2.2	Ti-N	7.540	0.007	-24.082	2.122	-0.035	2.087
	Ti-Ti	10.279	0.006	-24.082	3.001	-0.039	2.962

ในการฟิตสเปกตรัมสารตัวอย่างที่เป็นไทเทเนียมไนไตรด์ เฟสเซ็นเตอร์คิวบิก (Fcc) จะใช้ค่าตัวแปรที่ได้จากการฟิตสารมาตรฐานไทเทเนียมไนไตรด์เป็นค่าตั้งต้นทั้งหมดตามตารางที่ 4.6 โดยกำหนด Amplitude เป็นค่าคงที่ 0.753, พารามิเตอร์ Degeneracy (เลขโคออร์ดิเนต),  $\Delta E_0$ ,  $\Delta R$  และ  $\sigma^2$  ของแต่ละเส้นทางการกระเจิงจะถูกฟิตเข้ากับสเปกตรัมการทดลองและออกมาได้เป็นค่าใหม่

ผลการฟิตสเปกตรัมของสารตัวอย่าง 1.1, 1.2, 2.1 และ 2.2 แสดงดังรูป 4.16 และ 4.17 มีความเข้ากันได้ดีระหว่างสเปกตรัมสารตัวอย่างกับแบบจำลองเชิงทฤษฎีโครงสร้างไทเทเนียมไนไตรด์เฟสเซ็นเตอร์คิวบิก (Fcc) มีค่า R-factor จากการฟิตเป็น 0.007, 0.005, 0.006 และ 0.010 ตามลำดับ

จากตารางที่ 4.7 แนวโน้มของระยะห่างระหว่างอะตอมในชั้นแรก Ti-N และชั้นถัดไป Ti-Ti มีค่าลดลง จำนวนอะตอมในชั้นแรก Ti-N เพิ่มขึ้นจากค่าตั้งต้น 6 ขณะที่จำนวนอะตอมในชั้นถัดไป Ti-Ti ลดลง จากค่าตั้งต้น 12 ยกเว้นกรณีของสารตัวอย่าง 2.1 ที่เพิ่มขึ้นเป็น 13.323 สอดคล้องกับ  $\sigma^2$  ที่มีความแปรปรวน คือ 0.004 และ 0.010 ในชั้นแรกและชั้นถัดไป ต่างออกไปจากสารตัวอย่าง 2.2 ที่มีค่า  $\sigma^2$  ในชั้นแรกและชั้นถัดไปเป็น 0.007 และ 0.006 ตามลำดับ และเมื่อเทียบกับกรณีสารตัวอย่าง 1.1 มีกระบวนการปลูกเงื่อนไขอัตราส่วนก๊าซไนโตรเจนและอาร์กอนเท่ากัน แต่ต่างกันที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

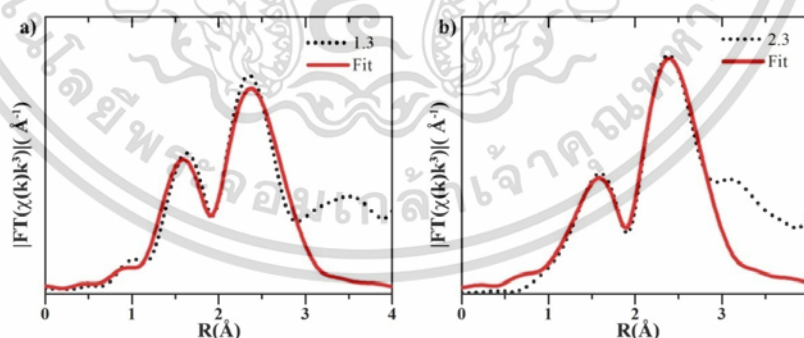
อุณหภูมิในการอบ ค่า  $\sigma^2$  ในขั้นแรกและขั้นถัดไปมีค่าเป็น 0.007 และ 0.007 ตามลำดับ การที่ค่า  $\sigma^2$  มีค่าสูง หมายถึง ตำแหน่งของอะตอมในขั้นนั้นๆ มีค่าความไม่แน่นอนมาก

#### 4.4.2 สารตัวอย่าง 1.3 และ 2.3 กับแบบจำลองเชิงทฤษฎีของไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก

จากผลการวิเคราะห์ผลรวมเชิงเส้นของสารตัวอย่าง 1.3 และ 2.3 ที่แสดงในตารางที่ 4.5 ได้แสดงการผสมกันอยู่ระหว่าง สเปกตรัมจากไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิกและไทเทเนียมโครงสร้าง เฮกซะโกนอลโคลสแพค โดยปริมาณสเปกตรัมของไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิกมีมากกว่าไทเทเนียมโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค เพื่อที่จะได้ผลการวิเคราะห์จากโครงสร้างหลักที่มีสัดส่วนที่มากกว่าในฟิล์ม ด้วยเหตุนี้จึงทำการปรับแบบจำลองไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิกโดยทำการหักลดสเปกตรัม เป็นวิธีเดียวกับงานวิจัยของ Palsin et al. [43] สัดส่วนของไทเทเนียมโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค ที่นำมาลบออกจากสารตัวอย่าง 1.3 และ 2.3 มี ร้อยละ 36.5 และ 27.3 ตามลำดับ

ตารางที่ 4.8 ผลการฟิตระหว่างสารตัวอย่าง 1.3 และ 2.3 กับแบบจำลองเชิงทฤษฎีโครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก ที่ระยะ 3 Å จากอะตอมศูนย์กลาง ให้ค่า R factor 0.016 และ 0.009 ตามลำดับ

Sample	Pair	Coordination number	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	$\Delta E_0$	$R_{\text{eff}}$ (Å)	$\Delta R$ (Å)	R (Å)
1.3	Ti-N	4.635	0.000	-21.665	2.122	-0.035	2.087
	Ti-Ti	8.047	0.006	-21.665	3.001	-0.022	2.979
2.3	Ti-N	5.811	0.004	-21.842	2.122	-0.044	2.078
	Ti-Ti	8.715	0.005	-21.842	3.001	-0.028	2.973



รูปที่ 4.18 ผลการฟิตสเปกตรัมในช่วง 1-3 Å ระหว่างแบบจำลองไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก กับ a) สารตัวอย่าง 1.3 b) สารตัวอย่าง 2.3

ผลการฟิตของสารตัวอย่าง 1.3 และ 2.3 เป็นดังรูปที่ 4.18 สเปกตรัมระหว่างสารตัวอย่างกับแบบจำลองเชิงทฤษฎีโครงสร้างไทเทเนียมไนไตรด์เข้ากันได้ดี เฟสเซ็นเตอร์คิวบิก มีค่า R-factor จากการฟิตเป็น 0.016 และ 0.009 ตามลำดับ จากตารางที่ 4.8 แนวโน้มของระยะห่างระหว่างอะตอมในขั้นแรก Ti-N และขั้นถัดไป Ti-Ti มีค่าลดลง จำนวนอะตอมในขั้นแรก Ti-N ลดลงจากค่าตั้งต้น 6 อะตอม ขณะที่จำนวนอะตอมในขั้นถัดไป Ti-Ti ลดลง จากค่าตั้งต้น 12 สังเกตเห็นว่าการลดลงเป็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการเรียนการสอนเท่านั้น ไม่สามารถเผยแพร่หรือใช้โดยไม่ได้รับอนุญาต  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อย่างมาก บ่งชี้ถึงบกพร่องของโครงสร้างที่มีมากขึ้น เมื่อกระบวนการปลูกที่ใช้อัตราส่วนก๊าซไนโตรเจนต่ออาร์กอนลดลง

#### 4.4.3 สารตัวอย่าง 1.4 และ 2.4 กับแบบจำลองเชิงทฤษฎีของไทเทเนียมโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค

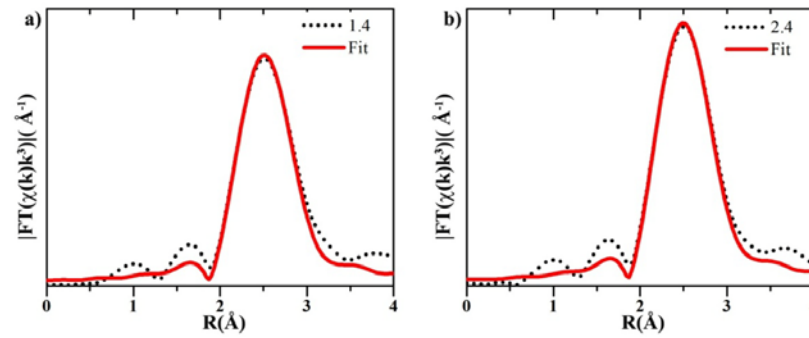
สารตัวอย่าง 1.4 และ 2.4 จากผลการวิเคราะห์ผลรวมเชิงเส้น พบว่า สเปกตรัมจากไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิกและ ไทเทเนียมโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค ผสมกันอยู่ ด้วยปริมาณสเปกตรัมของไทเทเนียมโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพคมีมากกว่า ไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก ด้วยเหตุนี้จึงทำการปรับแบบจำลองไทเทเนียมโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค โดยวิธีการหักลดสเปกตรัม โดยนำจำนวนร้อยละที่ได้จากผลรวมเชิงเส้นมาใช้ ในสารตัวอย่าง 1.4 และ 2.4 ซึ่งมีไทเทเนียมโครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก ร้อยละ 9.7 และ 9.5 ตามลำดับ

ผลการฟิตของสารตัวอย่าง 1.4 และ 2.4 เป็นดังรูปที่ 4.19 เข้ากันได้ดีสเปกตรัมระหว่างสเปกตรัมสารตัวอย่างกับแบบจำลองเชิงทฤษฎีโครงสร้างไทเทเนียม โครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค มีค่า R-factor จากการฟิตเป็น 0.013 และ 0.012 ตามลำดับ การฟิตของสารตัวอย่าง 1.4 และ 2.4 จะใช้พารามิเตอร์ที่ได้จากการฟิตสารมาตรฐานไทเทเนียมโครงสร้าง เฮกซะโกนอลโคลสแพค กำหนดพารามิเตอร์ amplitude 0.845 ดังตารางที่ 4.6 ผลการฟิตของสารตัวอย่าง 1.4 และ 2.4 แสดงตามตารางที่ 4.9 แนวโน้มของระยะห่างระหว่างอะตอมในชั้นแรก Ti-Ti และชั้นถัดไป Ti-Ti มีค่าลดลง จำนวนอะตอมในชั้นแรกและชั้นที่สอง Ti-Ti ลดลงจากค่าตั้งต้น 6 อะตอม บ่งชี้ถึงความสมบูรณ์ของโครงสร้างจากอะตอมที่หายไป แนวโน้มระยะห่างระหว่างอะตอมลดลง,  $\sigma^2$  มีค่าที่ต่ำลง แสดงถึงการขยับของอะตอมทั้งสองชั้นมีไม่มากนัก

ตารางที่ 4.9 ผลการฟิตระหว่างสารตัวอย่าง 1.4 และ 2.4 กับแบบจำลองเชิงทฤษฎีโครงสร้าง Hcp ที่ระยะ 3 Å จากอะตอมศูนย์กลาง ให้ค่า R factor 0.013 และ 0.012 ตามลำดับ

Sample	Pair	Coordination number	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	$\Delta E_0$	$R_{\text{eff}}$ (Å)	$\Delta R$ (Å)	R (Å)
1.4	Ti-Ti	3.789	0.007	-3.723	2.896	-0.021	2.875
	Ti-Ti	3.789	0.007	-3.723	2.950	-0.021	2.929
2.4	Ti-Ti	4.097	0.006	-4.423	2.896	-0.026	2.869
	Ti-Ti	4.097	0.006	-4.423	2.950	-0.026	2.923

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.19 ผลการฟิตสเปกตรัมในช่วง 1-3 Å ระหว่างแบบจำลองไทเทเนียมโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพคกับ a) สารตัวอย่าง 1.4 b) สารตัวอย่าง 2.4



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

# สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

### 5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาโครงสร้างของชั้นฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) ที่อยู่เป็นองค์ประกอบของอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำที่มีลำดับของชั้นฟิล์มเป็น Si-SiO<sub>2</sub>-Ti-TiN และ Si-Ti-TiN-Al ด้วยวิธีการศึกษาการดูดกลืนรังสีเอกซ์ทั้งในย่านใกล้ขอบ (XANES) และไกลขอบ (EXAFS) จากสมมติฐานที่ตั้งไว้ หากกระบวนการปลูกมีประสิทธิภาพ สเปกตรัมที่ควรจะปรากฏในการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ขอบการดูดกลืนชั้นพลังงานเคของไทเทเนียม ควรจะสอดคล้องกับสเปกตรัมของ Ti(Hcp) และ TiN(Fcc) ซึ่งผลการวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ มีข้อสรุปของเงื่อนไขในกระบวนการปลูกฟิล์มที่แตกต่างกัน ดังนี้

กรณีของสารตัวอย่าง 1.1 และ 1.2 ที่มีลำดับของชั้นฟิล์มเป็น Si-SiO<sub>2</sub>-Ti-TiN โดยมีสัดส่วนก๊าซไนโตรเจนต่อก๊าซอาร์กอน เป็น 100/0 และ 75/25 โครงสร้างของชั้น TiN เป็นไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก ยืนยันตามผลการวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ในย่านใกล้ขอบการดูดกลืนที่สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในสารตัวอย่างทั้งสอง ผลการพิตกับแบบจำลองทางทฤษฎี ให้เลขโคออร์ดิเนตในชั้นของไนโตรเจนและไทเทเนียมของสารตัวอย่าง 1.1 เป็น 7.701, 10.666 และ สารตัวอย่างที่ 1.2 เป็น 8.344 และ 10.793 เลขโคออร์ดิเนตในชั้นไนโตรเจนของสารตัวอย่างที่ 1.1 และ 1.2 มีค่าสูงกว่า ค่าจากแบบจำลอง คือ 6 ค่าที่สูงขึ้นของทั้งสองสารตัวอย่าง เกิดจากผลรวมของโฟโตอิเล็กตรอนที่กระเจิงไปยังอะตอมไนโตรเจนและกลับมาที่อะตอมดูดกลืน (ไทเทเนียม) มีมากขนาดของสัญญาณที่สูงตามจำนวนอะตอมที่เพิ่มขึ้น จึงเป็นไปได้ที่จะเกิดการแทรกตนเอง (Self-interstitial) ของอะตอมไนโตรเจน ในลักษณะที่คล้ายกันการลดลงของเลขโคออร์ดิเนตในชั้นของไทเทเนียมที่ลดลงจากค่าแบบจำลองคือ 12 เกิดจากผลรวมของโฟโตอิเล็กตรอนที่กระเจิงไปยังอะตอมไทเทเนียมและกลับมาที่อะตอมดูดกลืนไทเทเนียมมีน้อยขนาดของสัญญาณที่ลดลงตามจำนวนอะตอมที่ลดลง จึงเป็นไปได้ที่จะเกิดการหลุดหายไปของอะตอม (Vacancy) ไทเทเนียมในชั้นไทเทเนียม

กรณีของสารตัวอย่าง 1.3 ที่มีลำดับในของชั้นฟิล์มเป็น Si-SiO<sub>2</sub>-Ti-TiN โดยมีสัดส่วนก๊าซไนโตรเจนต่อก๊าซอาร์กอน เป็น 50/50 ชั้น TiN มีส่วนประกอบของไทเทเนียมไนไตรด์ โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิกเป็นโครงสร้างหลัก (ประมาณร้อยละ 60) และไทเทเนียมโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพคผสมอยู่ (ประมาณร้อยละ 40) ที่ได้จากการวิเคราะห์ผลรวมเชิงเส้น สอดคล้องกับการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มีการเลื่อนของยอดกราฟไป 2-theta สูงขึ้นเมื่อเทียบกับตำแหน่งของระนาบ TiN(111) การเลื่อนไปที่มุมสูงขึ้นมีนัยว่าเกิดจากการมีโครงสร้างโลหะร่วมอยู่ด้วย นอกจากนี้ผลการพิตกับแบบจำลองทางทฤษฎีโครงสร้างไทเทเนียมไนไตรด์ที่ให้ค่าเลขโคออร์ดิเนตในชั้นของไนโตรเจนและไทเทเนียมของสารตัวอย่าง 1.3 เป็น 4.635, 8.047 ต่ำกว่าค่าของแบบจำลอง คือ 6 และ 12 น่าจะเกิดจากเกิดจากผลรวมของโฟโตอิเล็กตรอนที่กระเจิงไปยังอะตอมรอบข้าง (ไนโตรเจนและไทเทเนียม) และกลับมาที่อะตอมดูดกลืนไทเทเนียมมีน้อยขนาดของสัญญาณที่ลดลงตามจำนวนอะตอมที่ลดลง จึงมีความเป็นไปได้ที่จะเกิดการหลุดหายไปของอะตอม (Vacancy) ในชั้นอะตอมไนโตรเจนและไทเทเนียม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กรณีของสารตัวอย่าง 1.4 ที่มีลำดับของชั้นฟิล์มเป็น Si-SiO<sub>2</sub>-Ti-TiN โดยมีสัดส่วนก๊าซไนโตรเจนต่อก๊าซอาร์กอน เป็น 25/75 ชั้น TiN มีส่วนประกอบของไทเทเนียมโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค โครงสร้างหลัก (ร้อยละ 90) และมีไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิกผสมอยู่ ผลการพิตกับแบบจำลองทางทฤษฎี เลขโคออร์ดิเนตในชั้นของไทเทเนียมที่อยู่ติดกัน (ในการพิตใช้พารามิเตอร์ตัวเดียวกันเพราะตำแหน่งอยู่ใกล้กันมาก) ของสารตัวอย่าง 1.4 เป็น 3.789 ต่ำกว่าค่าของแบบจำลอง คือ 6 การลดลงของเลขโคออร์ดิเนตน่าจะเกิดในลักษณะเดียวกับสารตัวอย่าง 1.3 คือ ผลรวมของโพโตอิเล็กตรอนที่กระเจิงไปยังอะตอมรอบข้างไทเทเนียมและกลับมาที่อะตอมดูดกลืน (ไทเทเนียม) มีน้อย ผลจากการพิตที่ให้ค่าเลขโคออร์ดิเนตลดลง เป็นตัวบ่งชี้การหลุดหายไป (Vacancy) ของอะตอมไทเทเนียมในชั้นของไทเทเนียมทั้งสอง

กรณีสารตัวอย่างชุดที่ 2 ที่มีลำดับในของชั้นฟิล์มเป็น Si-SiO<sub>2</sub>-Ti-TiN อบที่อุณหภูมิ 420 °C สารตัวอย่างที่มีสัดส่วนก๊าซไนโตรเจนต่อก๊าซอาร์กอนตรงกับสารตัวอย่างชุดที่ 1 ให้ผลการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในช่วงใกล้ขอบการดูดกลืนในลักษณะเดียวกัน ผลการพิตแบบจำลองมีแนวโน้มเป็นไปทางเดียวกัน ยกเว้น กรณีของสารตัวอย่าง 2.1 สัดส่วนก๊าซไนโตรเจน/อาร์กอน 100/0 ที่ต่างออกไป ผลการพิตสเปกตรัมให้ค่าเลขโคออร์ดิเนตในชั้นอะตอมไทเทเนียมเพิ่มขึ้นจากค่าแบบจำลองจาก 12 เป็น 13.323 จึงเป็นไปได้ที่จะเกิดการแทรกตนเอง (Self-interstitial) ของไทเทเนียมในชั้นอะตอมไทเทเนียม

กรณีสารตัวอย่าง 3.1-3.3 ลำดับของชั้นฟิล์มเป็น Si-Ti-TiN-Al ทำการอบที่อุณหภูมิ 420 °C สารตัวอย่างที่มีสัดส่วนก๊าซไนโตรเจนต่อก๊าซอาร์กอน เป็น 100/0, 75/25 และ 50/50 ชั้น TiN เป็นไทเทเนียมไนไตรด์ โครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก ยืนยันจากผลการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ย่านใกล้ขอบ และอาจมีความเป็นไปได้ที่ชั้นฟิล์มบางอะลูมิเนียมส่งผลกระทบต่อบางประการในเชิงโครงสร้างไปยังชั้นฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ เนื่องจากผลการทดลองย่านใกล้การดูดกลืนรังสีเอกซ์ ในสารตัวอย่าง 3.1 และ 3.2 เกิดยอดสเปกตรัมบริเวณก่อนขอบการดูดกลืน เมื่อเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของสารตัวอย่างชุดที่ 2.1 และ 2.2 ที่ไม่พบจุดดังกล่าว เพราะฉะนั้นยอดสเปกตรัมในบริเวณดังกล่าว น่าจะเกิดจากผลของสิ่งที่สารตัวอย่างชุดที่ 3 มี แต่ในชุดที่ 2 ไม่มี นั่นคือ ชั้นอะลูมิเนียมหนา 200 nm ด้วยเหตุนี้จึงทำการศึกษาผลกระทบอันเกิดจากชั้นอะลูมิเนียมใน 2 กรณี คือ

1. อาจเกิดการแพร่ของอะตอมอะลูมิเนียมเข้าสู่ชั้นไทเทเนียมไนไตรด์ เกิดการแทนที่ของอะตอมอะลูมิเนียมในตำแหน่งของอะตอมไทเทเนียม

2. อาจการเกิดความเข้ากันไม่ได้ของโครงผลึกไทเทเนียมไนไตรด์กับอะลูมิเนียมในบริเวณรอยต่อของชั้นฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์และชั้นฟิล์มอะลูมิเนียม (Lattice mismatch) ซึ่งทำให้เกิดการหดเข้าหรือยืดออกของค่าคงที่โครงผลึก

ในการทดลองเบื้องต้นในกรณีที่ 1 ได้นำอะตอมอะลูมิเนียมแทนที่ตำแหน่งอะตอมไทเทเนียมในแบบจำลองไทเทเนียมไนไตรด์ ที่ระยะห่างออกไปจากอะตอมดูดกลืน (ชั้นที่ 4 และ 6) ผลการทดลองให้ยอดสเปกตรัมที่เพิ่มขึ้นมาในลักษณะเดียวกันกับการทดลอง จึงอาจจะเป็นไปได้ที่สารตัวอย่าง 3.1 และ 3.2 จะเกิดการแพร่ของอะลูมิเนียม

ในขณะที่การทดลองเบื้องต้นกรณีที่ 2 ไม่พบการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมแบบจำลองเชิงทฤษฎีของไทเทเนียมไนไตรด์ ที่สอดคล้องกับสเปกตรัมจากการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (สารตัวอย่าง 3.1 และ 3.2) เมื่อทำการปรับค่าคงที่โครงผลึกให้มากขึ้นและลดต่ำลง ในกรณีนี้ความ

เข้ากันไม่ได้ของไทเทเนียมไนไตรด์กับชั้นอะลูมิเนียมจึงไม่น่าจะเป็นเหตุที่ทำให้สเปกตรัมจากการทดลองเปลี่ยนแปลงไปเช่นนั้น

กรณีของสารตัวอย่าง 3.3 สัดส่วนก๊าซไนโตรเจนต่อก๊าซอาร์กอน เป็น 50/50 เป็นเพียงสารตัวอย่างเดียวในชุดสารตัวอย่างนี้ที่ผลการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์สอดคล้องกับการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เพราะในการทดลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบยอดกราฟที่ใกล้กับระนาบของ TiN(111)

กรณีของสารตัวอย่าง 3.4 ลำดับของชั้นฟิล์มเป็น Si-Ti-TiN-Al ทำการอบที่อุณหภูมิ 420 °C สารตัวอย่างที่มีสัดส่วนก๊าซไนโตรเจนต่อก๊าซอาร์กอน 25/75 มีชั้น TiN เป็นไทเทเนียมโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค ซึ่งจากผลการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ได้สังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมไปเล็กน้อยเมื่อเทียบกับสารไทเทเนียมมาตรฐานซึ่งอาจเกิดจากผลกระทบที่มาจาก 2 กรณีเช่นเดียวกับสารตัวอย่าง 3.1 – 3.3 คือ

1. อาจเกิดการแพร่ของอะตอมอะลูมิเนียมเข้าสู่ชั้นไทเทเนียม เกิดการแทนที่ของอะตอมอะลูมิเนียมในตำแหน่งอะตอมไทเทเนียม
2. อาจการเกิดความเข้ากันไม่ได้ระหว่างโครงผลึกของไทเทเนียมกับอะลูมิเนียมในบริเวณรอยต่อระหว่างชั้นไทเทเนียมและชั้นอะลูมิเนียม (Lattice mismatch) ซึ่งทำให้เกิดการหดเข้าหรือยืดออกของค่าคงที่โครงผลึก

ในการทดลองเบื้องต้นในกรณีที่ 1 ผลกระทบอันเกิดจากการแพร่ของอะตอมอะลูมิเนียมโดยทำการสร้างแบบจำลองไทเทเนียมโครงสร้างเฮกซะโกนอลโคลสแพค ที่มีอะตอมอะลูมิเนียมแทนที่ตำแหน่งอะตอมไทเทเนียมในชั้นที่ 1 จากผลการศึกษาเบื้องต้นด้วยแบบจำลองเชิงทฤษฎีนี้พบว่ามีความสอดคล้องกับผลการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (สารตัวอย่าง 3.4) จึงมีความเป็นไปได้จะเกิดการแพร่ของอะตอมอะลูมิเนียมลงสู่ชั้นฟิล์มไทเทเนียม

ในขณะที่การทดลองเบื้องต้นกรณีที่ 2 ไม่พบการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมแบบจำลองเชิงทฤษฎีของไทเทเนียม ที่สอดคล้องกับสเปกตรัมจากการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (สารตัวอย่าง 3.4) เมื่อทำการปรับค่าคงที่โครงผลึกให้มากขึ้นและลดต่ำลง ในกรณีความเข้ากันไม่ได้ของไทเทเนียมกับชั้นอะลูมิเนียมจึงไม่น่าจะเป็นเหตุที่ทำให้สเปกตรัมการทดลองเปลี่ยนแปลงไปเช่นนั้น

กรณีสารตัวอย่างชุดที่ 4 ลำดับในการปลูกฟิล์มเป็น Si-Ti-TiN-Al ทำการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 675 °C, 800 °C จากนั้นจึงปลูกชั้นอะลูมิเนียมและอบ ที่ 420 °C สารตัวอย่างทั้ง 4 ที่มีสัดส่วนก๊าซไนโตรเจนต่อก๊าซอาร์กอน เป็น 100/0, 75/25, 50/50 และ 25/75 จากการทดลองเบื้องต้นด้วยการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของทั้ง 4 ยืนยันโครงสร้างของชั้น TiN ค่อนข้างยาก เนื่องจากยอดสเปกตรัมที่บ่งชี้ระนาบของโครงสร้างรูทล์มีความเข้มที่ต่ำมาก เมื่อทำการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์พบว่ามีสเปกตรัมตรงกับไทเทเนียมไดออกไซด์ โครงสร้างรูทล์ ตรงกับสมมติฐานที่ตั้งไว้ เกี่ยวกับการให้อุณหภูมิสูงในการซินเตอร์กับสารตัวอย่าง ทำให้เกิดออกซิเจนที่เป็นสารไวปฏิกิริยาเข้าทำปฏิกิริยากลายเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์โครงสร้างรูทล์ในที่สุด

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

การทำงานวิจัยเกี่ยวกับการวิเคราะห์โครงสร้างจากทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ในย่านใกล้ขอบการดูดกลืน สิ่งสำคัญคือ สารมาตรฐานที่นำมาเปรียบเทียบ หากมีสารมาตรฐานที่มีความน่าเชื่อถือ และมีวิธีการวัดที่เหมาะสม เช่น สารมาตรฐานกับแบบการทดลองการทะลุผ่าน จะช่วยทำให้การวิเคราะห์ที่มีความถูกต้อง และการมีสเปกตรัมสารมาตรฐานที่เชื่อถือได้ยังสามารถนำไปใช้ในย่านไกล เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขอบการดูดกลืนเป็นพารามิเตอร์เริ่มต้นได้ สเปกตรัมที่ได้จากการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์จะพบว่ามีสัญญาณรบกวนที่เกิดขึ้นได้ การลดสัญญาณรบกวนทำได้โดยการวัดสเปกตรัมซ้ำหลายครั้งแล้วนำสเปกตรัมมาเฉลี่ยกันแต่เนื่องจากข้อจำกัดในเรื่องเวลาที่ใช้ในการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ทำให้ไม่สามารถทดลองซ้ำได้ ในส่วนของการสร้างแบบจำลองทางทฤษฎี ควรปรับพารามิเตอร์ที่มีความใกล้เคียงกับสารตัวอย่าง เพื่อที่จะได้ความถูกต้องจากการฟิตมากขึ้น เพราะในบางพารามิเตอร์ที่มาจากค่าตั้งต้นของโปรแกรมแบบจำลองอาจไม่เหมาะสม ในส่วนของการสร้างแบบจำลองทางทฤษฎีเพื่อใช้สังเกตสเปกตรัมในย่านใกล้เคียงขอบการดูดกลืนกรณีที่เป็นไทเทเนียมไนไตรด์และไทเทเนียมที่มีอะตอมอะลูมิเนียม เป็นจุดที่น่าสนใจที่ควรจะศึกษาต่อไป ด้วยการคำนวณ Density functional theory เพื่อคำนวณหาตำแหน่งที่มีเสถียรภาพให้ความน่าเชื่อถือมากที่สุดและอธิบายความเป็นไปได้ที่อะลูมิเนียมอยู่ในโครงสร้างไทเทเนียมไนไตรด์หรือไม่



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

- [1] Pierson H. O., **Handbook of Refractory Carbides and Nitrides**, Westwood, New Jersey : William Andrew Publishing 1996.
- [2] Groover M. P., **Fundamentals of modern manufacturing Materials, Processes, and Systems**, New Jersey : Wiley & Sons, Inc. 2007.
- [3] Braic M., Balaceanu M., Braic V., Vladescu A., Pavelescu G. and Albulescu M., “Synthesis and characterization of TiN, TiAlN and TiN/TiAlN biocompatible coatings” **Surface and Coatings Technology**, vol.200, 2005. pp. 1014-1017.
- [4] Munteanu D. and Vaz F., “The influence of nitrogen content on the properties of TiN<sub>x</sub> thin films” **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, vol.8, 2006. pp.720-725.
- [5] Rauch J. Y., Rousselot C. and Martin N. “Structure and composition of Ti<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N thin films sputter deposited using a composite metallic target” **Surface and Coatings Technology**, vol.157, 2002. pp. 138-143.
- [6] Kutschej K., Mayrhofer P.H., Kathrein M., Polcik P., Tessadri R. and Mitterer C. “Structure, mechanical and tribological properties of sputtered Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N coatings with  $0.5 \leq x \leq 0.75$ ” **Surface and Coatings Technology**, vol.200, 2005. pp. 2358-2365.
- [7] Baumann J. and Werner T., “TiN diffusion barriers for copper metallization” **Microelectronic Engineering**, vol.37/38, 1997. pp. 221-228.
- [8] Lee Y.K., Latt K.M., Osipowicz T. and Sher-Yi C. “Study of diffusion barrier properties of ternary alloy (Ti<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>N<sub>z</sub>) in Cu/Ti<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>N<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si thin film structure” **Materials Science in Semiconductor Processing**, vol.3, 2000. pp. 191-194.
- [9] Yoon D. S., Roh J. S., Lee S. -M. and Baik H. K. “Diffusion barrier performance of novel RuTiN material for high-density volatile memory capacitor” **Acta Materialia**, vol.51, 2003. pp. 2531-2538.
- [10] Chen H. C., Tseng B. H., Houg M. P. and Wang Y. H. “Titanium nitride diffusion barrier for copper metallization on gallium arsenide” **Thin solid films**, vol.445, 2003. pp. 112-117.
- [11] Gao L., Gstöttner J., Emling R., Balden M., Linsmeier C., Wiltner A., Hansch W. and Schmitt-Landsiedel D. “Thermal stability of titanium nitride diffusion barrier films for advanced silver interconnects” **Microelectronic Engineering**, vol.76 2004. pp. 76-81.
- [12] Misra E., Marenco C., Theodore N.D. and Alford T.L. “Failure mechanisms of silver and aluminum on titanium nitride under high current stress” **Thin solid films**, vol.474, 2005. pp. 235-244.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [13] Jayaganthan R. and Chawla V. “Structural characterizations of magnetron sputtered nanocrystalline TiN films” **MATER CHARACT**, vol.59, 2007. pp. 1015-1020.
- [14] Shuhua L., Qingxiang W., Xianhui W. and Zhikang F. “Diffusion barrier performance of amorphous W-Ti-N films in Cu metallization” **Vacuum**, vol.84, 2010. pp. 1270-1274.
- [15] Tavares C. J., Rebouta L., Rivière J. P., Girardeau T., Goudeau P., Alves E. and Barradas N. P. “Atomic environment and interfacial structural order of TiAlN/Mo multilayers” **Surface and Coatings Technology**, vol.187, 2004. pp. 393-398.
- [16] Ersen O., Tuilier M. H., O. Ersen, M.H. Tuilier, Thobor-Keck A., Rousselot C. and Cortès R. “Relation between interfacial structure and mechanical properties in AlN/TiN bilayers investigated by EXAFS” **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, vol.234, 2005. pp. 308-320.
- [17] Tuilier M. H., Pac M. J., Covarel G., Rousselot C. and Khouchaf L. “Structural investigation of thin films of  $Ti_{1-x}Al_xN$  ternary nitrides using Ti K-edge X-ray absorption fine structure” **Surface and Coatings Technology**, vol.201, 2007. pp.4536-4541.
- [18] Tuilier M. H., Pac M. J., Girleanu M., Covarel G., Arnold G., Louis P., Rousselot C. and Flank A.M. “Electronic and atomic structures of  $Ti_{1-x}Al_xN$  thin films related to their damage behavior” **Journal of Applied Physics**, vol.103, 2008. pp. 083524.
- [19] Girleanu M., Pac M. J., Ersen O., Werckmann J., Arnold G., Rousselot C. and Tuilier M. H. “The role of structural properties on damage behaviour of titanium and aluminium nitride coatings: An EXAFS and TEM study” **Surface and Coatings Technology**, vol.204, 2010. pp. 2042-2045.
- [20] Jens Als-Nielsen and Des McMorrow, **Elements of modern X-ray physics**, Singapore, John Wiley & Sons Ltd, 2001.
- [21] [Online]. Available : <http://www.cmp.ucl.ac.uk/~demc/emxp/chapter1/absorp1.pdf>. 2011.
- [22] [Online]. Available : <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Compton-scattering.svg>. 2011.
- [23] Thompson A., **X-ray Data Booklet**, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California Berkeley, 2001.
- [24] [Online]. Available : [http://www.physics.ucla.edu/demoweb/demomanual/matter\\_and\\_thermodynamics/matter/fourteen\\_bravais\\_lattices.html](http://www.physics.ucla.edu/demoweb/demomanual/matter_and_thermodynamics/matter/fourteen_bravais_lattices.html). 2011.

- [25] [Online].Available: [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/0/05/Crystalline\\_polycrystalline\\_amorphous2.svg/1000pxCrystalline\\_polycrystalline\\_amorphous2.svg.png](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/0/05/Crystalline_polycrystalline_amorphous2.svg/1000pxCrystalline_polycrystalline_amorphous2.svg.png). 2011
- [26] [Online].Available: <http://www.flickr.com/photos/mitopencourseware/3360948998/sizes/o/in/photostream/>. 2011.
- [27] [Online].Available: [http://www.slri.or.th/th/index.php?option=com\\_content&view=article&id=27&Itemid=77](http://www.slri.or.th/th/index.php?option=com_content&view=article&id=27&Itemid=77). 2011.
- [28] Bunker G., **INTRODUCTION TO XAFS : A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy**, New York, Cambridge university press, 2010.
- [29] Kelly S.D. and Hesterberg D., **Analysis of soils and minerals using X-ray absorption spectroscopy**, Wisconsin : Soil Science Society of America, 2008.
- [30] Chadwick A.V., Savin S.L.P., Berko A., Blacklocks A.N. and Edwards W. “The applications of X-ray absorption spectroscopy in the study of nanocrystalline materials and electrochemical systems” **Comptes Rendus Chimie**, vol.11, 2008. pp. 948-963.
- [31] Martin R., **Electronic structure Basic Theory and Practical methods**, Cambridge : Cambridge university press 2004.
- [32] Ravel B. and Newville M. “ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT” **Journal of Synchrotron Radiation**, vol.12, 2005. pp.537-541.
- [33] Yano J. and Yachandra V. “X-ray absorption spectroscopy” **Photosynthesis Research**, vol.102, 2009. pp. 241-254.
- [34] Aksenov V. L., Kuzmin A. Yu., Purans J. and Tyutyunnikov S.I. “EXAFS Spectroscopy at Synchrotron-Radiation Beams” **Physics of Particles and Nuclei**, vol.32, 2001. pp.1-33.
- [35] [Online].Available : [http://www.bruker-axs.com/d8\\_advance.html](http://www.bruker-axs.com/d8_advance.html). 2011.
- [36] [Online].Available : <http://cars9.uchicago.edu/~newville/adb/search.html>. 2011.
- [37] Brager A., “An X-ray examination of titanium nitride III” **Acta Physicochimica**, vol.9, 1939. pp. 617-632.
- [38] Wyckoff R. W. G., **Crystal Structures 1**, 2nd ED. New York : Interscience Publishers, 1963.
- [39] Horn M., Schwerdtfeger C. F., Meagher E. P., “Refinement of the structure of anatase at several temperatures” **Zeitschrift fur Kristallographie**, vol.136, 1972. pp. 273-281.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [40] Swope R. J., Smyth J. R. and Larson A. C. “H in rutile-type compounds: I. Single-crystal neutron and X-ray diffraction study of H in rutile” **American Mineralogist** vol.80, 1995. pp. 448-453.
- [41] Ha P. S., Youn H. -J. , Jung H. S., Hong K. S., Park Y.H. and Ko K. H. “Anatase-Rutile Transition of Precipitated Titanium Oxide with Alcohol Rinsing” **Journal of Colloid and Interface Science**, vol.223, 2000. pp. 16-20.
- [42] Smith M. F., Klysubun W., Kityakarn S., Worayingyong A., Zhang S. B., Wei S.-H., Onkaw D., Songsiriritthigul P., Rujirawat S., and Limpijumnong S. “Determination of phase ratio in polymorphic materials by x-ray absorption spectroscopy: The case of anatase and rutile phase mixture in TiO<sub>2</sub>”, **Journal of Applied Physics**, vol.105, 2009. pp. 024308.
- [43] Palshin V. G., Meletis E. I., Schilling P. J., Tittsworth R. C. and Adeev, V. M. “Characterization of plasma nitride pure titanium by X-ray absorption spectroscopy”, **Journal of Materials science**, vol.35, 2000. pp. 1707-1714.

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-นามสกุล นายอุดม จิระมงคลศิริ  
 วัน เดือน ปีเกิด 21 กันยายน 2529 ที่ กรุงเทพมหานคร  
 ที่อยู่ 451/248/1 หมู่บ้านปัญญา ซ. สุวินทวงศ์ 11 ถ.สุวินทวงศ์ แขวงแสนแสบ เขตมีนบุรี กรุงเทพฯ 10510  
 ประวัติการศึกษา -ระดับมัธยมศึกษา โรงเรียนนวมินทราชินูทิศ เตรียมอุดมศึกษาน้อมเกล้า  
 -ระดับปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาฟิสิกส์ประยุกต์ เครื่องมือ วิทยาศาสตร์และอุตสาหกรรม สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร ลาดกระบัง

### ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์

U. Jiramongkolsiri, P. Thanomngam, A. Pankiew, S. Porntheerapat, and J. Nukeaw, "Surface morphology and structural investigation of TiN nanocrystal thin films grown with different N<sub>2</sub> concentration", Advanced Materials Research, Vols. 651, 2013, pp. 91-96.