

การเปลี่ยนแปลงสมบัตินทางกายภาพของซีเรียมไดออกไซด์ภายใต้ความดันสูง

นางสาวกาญจนา สาธุพันธ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2555

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2534 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)

are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

PHYSICAL PROPERTIES OF CERIUM DIOXIDE UNDER HIGH PRESSURE

Miss Karnchana Sathupun

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Physics

Department of Physics

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2012

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การเปลี่ยนแปลงสมรรถนะทางกายภาพของซีเรียมไดออกไซด์
ภายใต้ความดันสูง

โดย

นางสาวกาญจนา สาธุพันธ์

สาขาวิชา

ฟิสิกส์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธิตี บวรรัตนรักษ์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัย
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโทมหาบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.โคจิจงศ์ ฉัตรภรณ์)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธิตี บวรรัตนรักษ์)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฐกร ทับทอง)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.ศรเทพ วรณรัตน์)

กาญจนา สาธุพันธ์ : การเปลี่ยนสมบัติทางกายภาพของซีเรียมไดออกไซด์ภายใต้ความดันสูง.

(PHYSICAL PROPERTIES OF CERIUM DIOXIDE UNDER HIGH PRESSURE)

อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผศ.ดร.ธิดา บวรรัตนารักษ์, 57 หน้า.

กระบวนการ *Ab initio* ที่นำทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (DFT) พร้อมกับการประมาณแบบผลต่างทั่วไป (GGA) และความหนาแน่นเฉพาะที่ (LDA) เพื่อศึกษาผลจากความดันสูงต่อซีเรียมไดออกไซด์ ซึ่งเป็นการยืนยันว่า ซีเรียมไดออกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกจากโครงสร้างแบบฟลูออไรต์ไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบออร์โทโรมบิก $PbCl_2$ ที่ความดัน 27.7 GPa การคำนวณค่าคงที่โครงสร้างผลึก ความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนวัฏภาคของซีเรียมไดออกไซด์สอดคล้องกับผลการทดลองและผลการคำนวณของงานวิจัยที่ผ่านมา ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของโครงสร้างผลึกแบบฟลูออไรต์ที่ความดันเป็นศูนย์มีค่าเท่ากับ 5.82 eV และเพิ่มขึ้นด้วยอัตรา 0.01 eV/GPa การดูดกลืนแสงและสัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิวเพิ่มขึ้นเมื่อเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง และมีความเป็นไปได้ว่าโครงสร้างที่เสถียรภายใต้ความดันสูงคือ โครงสร้างผลึกแบบออร์โทโรมบิก $PbCl_2$ ในโลหะออกไซด์กลุ่ม 4B แลนทาไนด์และแอกทิไนด์

ผลกระทบจากเหล็กที่โดปเข้าไปในซีเรียมไดออกไซด์ถูกศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายใต้ความดันสูงถึง 50 GPa พบว่า โครงสร้างผลึกของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็กมีการเปลี่ยนแปลงจากโครงสร้างผลึกแบบฟลูออไรต์ไปเป็นโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก $PbCl_2$ เหมือนกับซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ที่ความดัน 44.8 และ 14.5 GPa สำหรับการโดปด้วยเหล็ก 3.0% และ 12.5% ตามลำดับ การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของเหล็กส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นในเซลล์หน่วยและทำให้ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานลดลงจาก 5.82 เป็น 4.76 และ 3.83 eV โดยการโดปด้วย 3.0% และ 12.5% การดูดกลืนแสงและสัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิวเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของเหล็กเพิ่มขึ้น

ภาควิชา.....ฟิสิกส์.....ลายมือชื่อ.....

สาขาวิชา.....ฟิสิกส์.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

ปีการศึกษา.....2555.....

5272220123 : MAJOR PHYSICS

KEYWORDS : DENSITY FUNCTIONAL THEORY/ CERIUM OXIDE / HIGH PRESSURE / PHASE TRANSITION

KARNCHANA SATHUPUN : PHYSICAL PROPERTIES OF CERIUM DIOXIDE UNDER HIGH PRESSURE. ADVISOR : ASST. PROF. THITI BOVORN RATANARAKS, Ph.D., 57 pp.

Ab initio method using density functional theory (DFT) within the generalized gradient approximation (GGA) and local density approximation (LDA) has been performed to investigate the effect of high pressure on bulk CeO_2 . We have confirmed pressure-induced phase transition of CeO_2 from fluorite to orthorhombic PbCl_2 -type structure at 27.7 GPa. The calculated lattice parameters and transition pressure of CeO_2 are in fair agreement with previous experimental and theoretical results. The energy band gap in fluorite structure at 0 GPa is equal to 5.82 eV and increases at the rate of 0.01 eV/GPa. Photoabsorption and reflectivity increases when CeO_2 has phase transformation. It is probable that the stable high pressure phase is the PbCl_2 -type structure in the case of the group 4B, lanthanide and actinide dioxides.

Effects of Fe-doped CeO_2 on phase transformation were studied under high pressure up to 50 GPa. We found that pressure-induced phase transition of Fe-doped CeO_2 from cubic fluorite type to orthorhombic PbCl_2 -type structure is similar as non doped CeO_2 . Transition pressure is 44.8 GPa and 14.5 GPa for CeO_2 with 3.0% and 12.5% of Fe, respectively. The iron concentration variation produced an accentuated change in the density of the unit cell, lowering energy band gap from 5.82 to 4.76 and 3.83 eV with doping of 3.0% and 12.5%. Photoabsorption and reflectivity increases when increasing concentration of Fe.

Department : Physics Student's Signature.....
 Field of Study : Physics Advisor's Signature.....
 Academic Year : 2012.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้คงไม่สามารถสำเร็จได้ ถ้าไม่ได้รับการสนับสนุนและความช่วยเหลือจากบุคคลและหน่วยงานต่างๆ ดังนี้

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธิติ บวรรัตนารักษ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ สำหรับแนวทางการทำวิทยานิพนธ์ แนวคิดและความเข้าใจในการทำงานวิจัย รวมถึงคำแนะนำที่มีคุณค่ายิ่ง ความเอื้ออาทร และการสนับสนุนในทุกๆ ด้าน

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. อุดมศิลป์ ปิ่นสุข และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นคร ไพศาลกิตติสกุล สำหรับความรู้และแนวคิดที่มีประโยชน์อย่างยิ่ง

ขอขอบพระคุณ คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่าน ที่ให้คำแนะนำอันเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการปรับปรุงวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณ อาจารย์ประจำหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยทุกท่าน ที่ประสิทธิ์ประสาทวิชา การ และแนวคิดดีๆ ที่ช่วยส่งเสริมการพัฒนาตนเอง

ขอขอบพระคุณ ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ (ThEP) ที่ช่วยสนับสนุนเงินทุนสำหรับการทำวิจัยวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณ ทูน 90 ปี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ช่วยสนับสนุนเงินทุนสำหรับการทำวิจัยวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณ สมาชิกในห้องปฏิบัติการฟิสิกส์สภาวะรุนแรง ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โดยเฉพาะอย่างยิ่ง นายคมศิลป์ โคตมุล สำหรับคำแนะนำที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่ง คำแนะนำในด้านต่างๆ รวมทั้งกำลังใจที่มีให้

ที่ขาดมิได้ ขอกราบขอบพระคุณพ่อพญูร และแม่นิยม สาธุพันธ์ พระคุณอันหาที่สุดมิได้ และกำลังใจที่อบอุ่นจากครอบครัว

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฌ
สารบัญภาพ.....	ญ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 โครงสร้างผลึก.....	4
2.2 ฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density functional Theory).....	6
2.2.1 ทฤษฎีบทโฮเฮนเบิร์ก-โคห์น (Hohenberg-Kohn Theorem).....	8
2.2.2 สมการโคห์น-ชาม (Kohn-Sham equations).....	8
2.2.3 การประมาณค่าศักย์เทียม.....	10
2.2.4 การประมาณค่าพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์.....	12
2.2.5 พลังงานคัทออฟพีและ K-point.....	13
2.3 สมการสถานะ (Equation of state).....	13
2.3 การคำนวณสมบัติทางไฟฟ้า.....	14
2.3 การคำนวณสมบัติเชิงแสง.....	15
บทที่ 3 รายละเอียดการคำนวณ.....	16
บทที่ 4 ผลการคำนวณและการวิเคราะห์.....	22
4.1 ซีเรียมไดออกไซด์ภายใต้ความดันสูง.....	22
4.1.1 โครงสร้างผลึกของซีเรียมไดออกไซด์ภายใต้ความดันสูง.....	22
4.1.2 สมบัติทางไฟฟ้าของซีเรียมไดออกไซด์ภายใต้ความดันสูง.....	30
4.1.3 สมบัติเชิงแสงของซีเรียมไดออกไซด์ภายใต้ความดันสูง.....	37
4.2 การโดปเหล็กในซีเรียมไดออกไซด์ภายใต้ความดันสูง.....	40
4.2.1 โครงสร้างผลึกของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็กภายใต้ความดันสูง.....	40
4.2.2 สมบัติทางไฟฟ้าของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็ก.....	44
4.2.3 สมบัติเชิงแสงของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็ก.....	46
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย.....	49
รายการอ้างอิง.....	52
ภาคผนวก.....	54

	หน้า
โปรแกรม CASTEP	55
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	57

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
4.1	ค่าคงที่โครงผลึก และ ค่ามอดุลัสเชิงปริมาตร ของซีเรียมไดออกไซด์ที่ความดันบรรยากาศ.....	23
4.2	ค่าคงที่โครงผลึกที่ความดัน P และ ค่ามอดุลัสเชิงปริมาตร ของซีเรียมไดออกไซด์ที่ความดัน บรรยากาศ.....	24
4.3	ความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก และเปอร์เซ็นต์การลดลงของปริมาตร ของซีเรียมไดออกไซด์.....	29
4.4	จำนวนอิเล็กตรอนในออร์บิทัลต่างๆ ของซีเรียมไดออกไซด์โดยเฉลี่ย ที่ความดันบรรยากาศ.....	32
4.5	ช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้าของซีเรียมไดออกไซด์ที่ความดันบรรยากาศ.....	33
4.6	ค่าคงที่โครงผลึกและปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโคบด้วยเหล็กที่ความดันบรรยากาศ....	41
4.7	ความดันในการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและปริมาตรที่ลดลงของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโคบ ด้วยเหล็ก.....	44
4.8	ช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้าของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโคบด้วยเหล็ก	44
4.9	ช่องว่างพลังงานทางแสงของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโคบด้วยเหล็ก.....	45

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1 โครงสร้างผลึก	5
2.2 เซลล์หน่วย	5
2.3 บราวเวส์แลตทิซ	6
2.4 แผนภาพแสดงกระบวนการวิธีเซลฟ์คอนซิสแตนท์ฟิลด์	10
2.5 เส้นที่บแสดงฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนทุกตัวและศักย์ที่เกิดจากนิวเคลียสกับอิเล็กตรอน เส้นประแสดงฟังก์ชันคลื่นเทียมและศักย์เทียมโดย r_c คือ ระยะของอิเล็กตรอนแกน	11
3.1 โครงสร้างแบบฟลูออไรต์ของซีเรียมไดออกไซด์	17
3.2 โครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกของซีเรียมไดออกไซด์	17
3.3 การทดสอบการลู่เข้าของพลังงานรวมเมื่อเปลี่ยนแปลงพลังงานคัทออฟสำหรับ (ก) โครงสร้างแบบฟลูออไรต์ (ข) โครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก	18
3.4 การทดสอบการลู่เข้าของพลังงานรวมเมื่อเปลี่ยนแปลงจำนวน k-point สำหรับ (ก) โครงสร้างแบบฟลูออไรต์ (ข) โครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก	19
3.5 โครงสร้างของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโคบด้วยเหล็ก 3.0% (ก) โครงสร้างแบบลูกบาศก์ (ข) โครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก	20
3.6 โครงสร้างของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโคบด้วยเหล็ก 12.5% (ก) โครงสร้างแบบลูกบาศก์ (ข) โครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก	21
4.1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกับปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์ โดย เลือกใช้ พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์แบบความหนาแน่นเฉพาะที่ และศักย์เทียมแบบอัลตราซอฟท์	24
4.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกับปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์ โดย เลือกใช้ พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์แบบผลต่างทั่วไป และศักย์เทียมแบบอัลตราซอฟท์	25
4.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกับปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์ โดย เลือกใช้ พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์แบบความหนาแน่นเฉพาะที่ และศักย์เทียมแบบ นอร์ม-คอนเซอเวทีฟ	25
4.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกับปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์ โดย เลือกใช้ พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์แบบผลต่างทั่วไป และศักย์เทียมแบบนอร์ม-คอนเซอเวทีฟ	26
4.5 (ก) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเอนทัลปีกับความดัน (ข) กราฟแสดงความสัมพันธ์ ระหว่างความดันกับปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์ โดยเลือกใช้พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ แบบความหนาแน่นเฉพาะที่ และศักย์เทียมแบบอัลตราซอฟท์	26
4.6 (ก) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเอนทัลปีกับความดัน (ข) กราฟแสดงความสัมพันธ์ ระหว่างความดันกับปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์ โดยเลือกใช้พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ แบบผลต่างทั่วไป และศักย์เทียมแบบอัลตราซอฟท์	27

ภาพที่	หน้า
4.7 (ก) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเอนทัลปีกับความดัน (ข) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันกับปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์ โดยเลือกใช้พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์แบบความหนาแน่นเฉพาะที่ และศักย์เทียมนอร์ม-คอนเซอเวทีฟ.....	27
4.8 (ก) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเอนทัลปีกับความดัน (ข) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันกับปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์ โดยเลือกใช้พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์แบบผลต่างทั่วไป และศักย์เทียมนอร์ม-คอนเซอเวทีฟ.....	28
4.9 (ก) โครงสร้างแถบพลังงาน (ข) ความหนาแน่นสถานะ ของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ของซีเรียมไดออกไซด์ที่ความดันบรรยากาศ.....	31
4.10 ความหนาแน่นสถานะอิเล็กทรอนิกส์ของอะตอมซีเรียมในโครงสร้างแบบลูกบาศก์ของซีเรียมไดออกไซด์ ที่ความดันบรรยากาศ.....	31
4.11 ความหนาแน่นสถานะอิเล็กทรอนิกส์ของอะตอมออกซิเจนในโครงสร้างแบบลูกบาศก์ของซีเรียมไดออกไซด์ ที่ความดันบรรยากาศ.....	32
4.12 โครงสร้างแถบพลังงานของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ของซีเรียมไดออกไซด์ที่ความดันบรรยากาศบริเวณพลังงานเฟอร์มี.....	34
4.13 (ก) โครงสร้างแถบพลังงาน (ข) ความหนาแน่นสถานะ ของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกของซีเรียมไดออกไซด์ที่ความดัน 30 GPa.....	35
4.14 ความหนาแน่นสถานะของอิเล็กทรอนิกส์ของซีเรียมไดออกไซด์ที่ความดันต่างๆ.....	35
4.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้ากับความดันของซีเรียมไดออกไซด์..	36
4.16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างช่องว่างพลังงานทางแสงกับความดันของซีเรียมไดออกไซด์....	37
4.17 ฟังก์ชันค่าไดอิเล็กทริกของซีเรียมไดออกไซด์.....	38
4.18 การดูดกลืนแสงของซีเรียมไดออกไซด์.....	39
4.19 สัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิวของซีเรียมไดออกไซด์.....	40
4.20 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกับปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโคบด้วยเหล็กในปริมาณ 3.0%.....	42
4.21 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกับปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโคบด้วยเหล็กในปริมาณ 12.5%.....	42
4.22 (ก) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเอนทัลปีกับความดัน (ข) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันกับปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโคบด้วยเหล็กในปริมาณ 3.0%.....	43
4.23 (ก) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเอนทัลปีกับความดัน (ข) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันกับปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโคบด้วยเหล็กในปริมาณ 12.5%.....	43
4.24 ความหนาแน่นสถานะของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโคบด้วยเหล็ก.....	46
4.25 ความหนาแน่นสถานะของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโคบด้วยเหล็กโดยแยกคิดเป็นอะตอม.....	46

ภาพที่		หน้า
4.26	ค่าคงที่ของไดอิเล็กทริกของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็ก.....	47
4.27	การดูดกลืนแสงของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็ก.....	48
4.28	สัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิวของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็ก.....	48

บทที่ 1

บทนำ

โครงสร้างของวัสดุแต่ละชนิดจะมีการเปลี่ยนแปลงไปตามสิ่งแวดล้อม อุณหภูมิ และความดัน ซึ่งเป็นตัวแปรหลักทางอุณหพลศาสตร์ แต่ละโครงสร้างจะมีคุณสมบัติทางกายภาพและคุณสมบัติทางเคมีที่ต่างกันอย่างเด่นชัด โดยการเปลี่ยนแปลงความดันทำให้เกิดความหลากหลายของโครงสร้างวัสดุมากกว่าการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ดังนั้น การศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของวัสดุภายใต้ความดันสูงจึงเป็นเรื่องที่น่าสนใจเป็นอย่างมาก

ซีเรียมไดออกไซด์ (Cerium dioxide) มีสูตรทางเคมีคือ CeO_2 เป็นโลหะออกไซด์ชนิดหนึ่งที่มีคุณสมบัติที่น่าสนใจในการนำไปใช้ในด้านเทคโนโลยีอุตสาหกรรมมากมาย เนื่องจากผลจากการเรียงตัวของอิเล็กตรอนของซีเรียมไดออกไซด์ ทำให้ถึงแม้มีการเปลี่ยนปริมาณสารสัมพันธ์ในซีเรียมออกไซด์ ($\text{CeO}_{2-\delta}$ โดย $0 < \delta < 0.5$) ซีเรียมออกไซด์ยังคงมีโครงสร้างผลึกแบบฟลูออไรต์ เช่น ใช้เป็นส่วนผสมในครีมกันแดด ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (solid oxide fuel cell) ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันใช้ในเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยาเพื่อลดมลพิษจากไอเสียรถยนต์เพราะความสามารถในการกักเก็บและปลดปล่อยออกซิเจนจากปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชัน และจากคุณสมบัติของซีเรียมไดออกไซด์ที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง ทำให้มีการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมไมโครอิเล็กทรอนิกส์ในอนาคต่อไป อีกทั้งยังคาดหวังให้เป็นวัสดุไดอิเล็กทริกในเครื่องมือที่ประกอบด้วยโลหะออกไซด์-สารกึ่งตัวนำต่อไปด้วย [1]

ในปี 1987 ได้มีการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของซีเรียมไดออกไซด์ภายใต้ความดันสูงถึง 35 GPa โดยใช้วิธีรามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy) พบว่า ซีเรียมไดออกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากโครงสร้างแบบฟลูออไรต์เป็นแบบ PbCl_2 ที่ความดันประมาณ 31 GPa [2] ถัดมาในปี 1988 ได้มีการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของซีเรียมไดออกไซด์ภายใต้ความดันสูงถึง 70 GPa โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Diffraction) พบว่า ที่ความดันประมาณ 31.5 ± 1.0 GPa ซีเรียมไดออกไซด์เปลี่ยนแปลงโครงสร้างแบบฟลูออไรต์เป็นโครงสร้างแบบ α - PbCl_2 โดยปริมาตรลดลง 7.5% โดยโครงสร้างแบบฟลูออไรต์ มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตร (Bulk modulus) เท่ากับ 230 ± 10 GPa และมีอนุพันธ์ของมอดูลัสเชิงปริมาตรเทียบกับความดันที่ความดันเป็นศูนย์ $B'_0 = 4.00$ โครงสร้างแบบ α - PbCl_2 มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 304 ± 25 GPa [3] ในปี 2005 ได้มีการศึกษาโครงสร้างผลึกแบบฟลูออไรต์ของซีเรียมไดออกไซด์ภายใต้ความดันสูงถึง 20 GPa โดยใช้วิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ด้วยแสงซินโครตรอน (synchrotron X-Ray Diffraction) และคำนวณโดยใช้การประมาณแบบ SIC-LSD พบว่า มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรที่ความดันเป็นศูนย์เท่ากับ 220 ± 9 และ 176.9 ± 9 GPa ตามลำดับ [4] ในปี 2006 ได้มีการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของซีเรียมไดออกไซด์ภายใต้ความดันสูง โดยใช้ระเบียบวิธี TB-LMTO และใช้การประมาณพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์แบบความหนาแน่นเฉพาะที่ (LDA) พบว่า ซีเรียมไดออกไซด์เปลี่ยนแปลงโครงสร้างแบบฟลูออไรต์เป็นโครงสร้างแบบ α - PbCl_2 ที่ความดันประมาณ 47 GPa โดยโครงสร้างแบบฟลูออไรต์ มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 236 GPa และโครงสร้างแบบ α - PbCl_2 มีค่ามอดูลัส

เชิงปริมาตรเท่ากับ 302 GPa [1] และในปี 2011 ได้มีการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของซีเรียมไดออกไซด์ภายใต้ความดันสูง โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น และใช้การประมาณพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์แบบผลต่างทั่วไป (GGA-PW91) พบว่า ที่ความดันประมาณ 28.9 GPa ซีเรียมไดออกไซด์เปลี่ยนแปลงโครงสร้างแบบฟลูออไรต์เป็นโครงสร้างแบบ α - PbCl_2 โดยโครงสร้างแบบฟลูออไรต์ มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 192.7 GPa และโครงสร้างแบบ α - PbCl_2 มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 142.8 GPa [5]

การโคปโละในซีเรียมไดออกไซด์กำลังเป็นที่สนใจในระยะเวลาที่ผ่านมา มีหลายงานวิจัยได้ศึกษาการโคปโละในซีเรียมไดออกไซด์ด้วยโคบอลต์ แบเรียม สแกนเดียม แลนทาเนียม รวมถึงเหล็ก เพื่อนำมาศึกษาสมบัติต่างๆ เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมต่อไป เช่น สมบัติแม่เหล็ก เพื่อทำเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีความเป็นแม่เหล็กเจือจาง ซึ่งได้รับผลมาจากไอออนของโลหะทรานซิชันหรือคลัสเตอร์ สำหรับการโคปโละเหล็กในซีเรียมไดออกไซด์ได้มีการศึกษาคุณสมบัติเพื่อนำมาใช้ในอุตสาหกรรมเซรามิก ซึ่งในปี 2009 ได้มีการศึกษาการโคปโละเหล็กเข้าไปในซีเรียมไดออกไซด์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งพื้นฐาน (standard solid state reaction technique) ในปริมาณ 1%, 3% และ 5% โดยใช้วิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่า โครงสร้างของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโคปโละด้วยเหล็กยังคงเป็นโครงสร้างแบบฟลูออไรต์และมีปริมาตรของเซลล์หน่วยลดลงเมื่อประมาณการโคปโละเหล็กเพิ่มขึ้นจนกระทั่งโคปโละไปถึง 5% จึงเกิดการเพิ่มขึ้นของปริมาตรของเซลล์หน่วย [6] ต่อมาในปี 2010 ได้มีการศึกษาการโคปโละเหล็กเข้าไปในซีเรียมไดออกไซด์ด้วยกระบวนการ proteic sol-gel ในปริมาณ 0.5% และ 1% โดยใช้วิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่า โครงสร้างของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโคปโละด้วยเหล็กเป็นโครงสร้างแบบฟลูออไรต์และช่องว่างระหว่างแถบพลังงานลดลงเมื่อปริมาณการโคปโละเหล็กในซีเรียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้น [7] ในปี 2011 ได้มีการศึกษาการโคปโละเหล็กเข้าไปในซีเรียมไดออกไซด์ในปริมาณ 1% และ 7% โดยใช้วิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่า อะตอมของเหล็กเข้าไปแทนที่อะตอมของซีเรียมในซีเรียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบฟลูออไรต์ [8] ซึ่งการอธิบายสมบัติต่างๆ ของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโคปโละด้วยเหล็กยังไม่แน่ชัด อีกทั้งยังไม่มีงานวิจัยทางด้านการศึกษาการโคปโละเหล็กเข้าไปในซีเรียมไดออกไซด์และการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า สมบัติเชิงแสง รวมถึงผลจากความดันที่มีต่อโครงสร้างผลึกของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโคปโละด้วยเหล็ก

วิทยานิพนธ์ชิ้นนี้มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของซีเรียมไดออกไซด์ภายใต้ความดันสูงรวมทั้งศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้าง อันประกอบด้วย ค่าคงที่โครงสร้างผลึก ค่ามอดูลัสเชิงปริมาตร และโครงสร้างที่เสถียรของวัสดุ สมบัติทางไฟฟ้า อันประกอบด้วย โครงสร้างแถบพลังงาน (energy band structure) ความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอน (density of state) และช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (energy band gap) สมบัติเชิงแสง อันประกอบด้วย ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก สัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิว ความสามารถในการดูดกลืนแสง ที่มีผลมาจากการเปลี่ยนแปลงความดันและโครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงไป โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น ที่มีการใช้เซตฐานแบบคลื่นระนาบมาทำการคำนวณและวิเคราะห์ ซึ่งเป็นการพัฒนามาจากกลศาสตร์ควอนตัมที่ไม่สามารถอธิบายระบบที่มีจำนวนอนุภาคเป็นจำนวนมากได้ นำมาประยุกต์ใช้กับระบบหลายอนุภาค โดยพิจารณาความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเป็นตัวแปรพื้นฐาน ซึ่งช่วยลดความซับซ้อนในแก้ปัญหาระบบหลายอนุภาคลงไปได้ ทำให้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นได้รับความนิยมและถูกนำไปใช้อย่างแพร่หลาย เนื่องจากทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นจะมีส่วนของการประมาณพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์และการประมาณศักย์เทียม จึงใช้การประมาณพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์แบบ

ความหนาแน่นเฉพาะที่และแบบผลต่างทั่วไป และการประมาณคีย์เทียบแบบ อัลตราซอพท์และแบบนอร์ม-คอนเซอเวทิฟ มาทำการเปรียบเทียบกับผลการทดลองและผลการคำนวณจากงานวิจัยที่ผ่านมาเพื่อนำไปเป็นแนวทางในการเลือกใช้พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์และคีย์เทียบที่เหมาะสมสำหรับซีเรียมไดออกไซด์ นอกจากนี้ ยังศึกษาผลจากการโดปเหล็กในซีเรียมไดออกไซด์ภายใต้ความดันสูงในปริมาณ 3.0% และ 12.5% รวมถึงสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติเชิงแสงของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็กอีกด้วย

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ประกอบด้วย 5 บทหลัก ดังนี้ บทที่ 1 กล่าวถึงความเป็นมาและความสำคัญปริทัศน์วรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง วัตถุประสงค์ ขอบเขตของการวิจัย วิธีที่จะดำเนินการวิจัยโดยย่อ และประโยชน์ที่จะได้รับจากงานวิจัยนี้ บทที่ 2 กล่าวถึง ทฤษฎีและแนวคิด งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับเรื่องที่ศึกษา บทที่ 3 กล่าวถึงวิธีการที่ใช้ในการวิจัยโดยละเอียด บทที่ 4 กล่าวถึงผลการคำนวณและวิเคราะห์ข้อมูล และบทที่ 5 กล่าวถึงสรุปผลการวิจัย

บทที่ 2

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยชิ้นนี้ ประกอบด้วย โครงสร้างผลึกและทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density functional theory) ซึ่งเป็นทฤษฎีหลักที่ใช้ในการคำนวณในงานวิจัยชิ้นนี้ รวมถึงสมการสถานะและพลังงานเสรีกิบบ์ซึ่งเป็นทฤษฎีที่ใช้ในการหาโครงสร้างที่มีความเสถียรของวัสดุ

2.1 โครงสร้างผลึก

ผลึก หมายถึง ของแข็งที่มีองค์ประกอบเป็นอะตอมเดี่ยวหรือกลุ่มของอะตอมที่มีการจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบเป็นรูปแบบที่ซ้ำกันในสามมิติ

โครงสร้างผลึก (crystal structure) หมายถึง การจัดเรียงตัวของอะตอมในผลึกอย่างเฉพาะตัว ซึ่งจะประกอบด้วย โครงผลึก (lattice) และ เบซิส (basis)

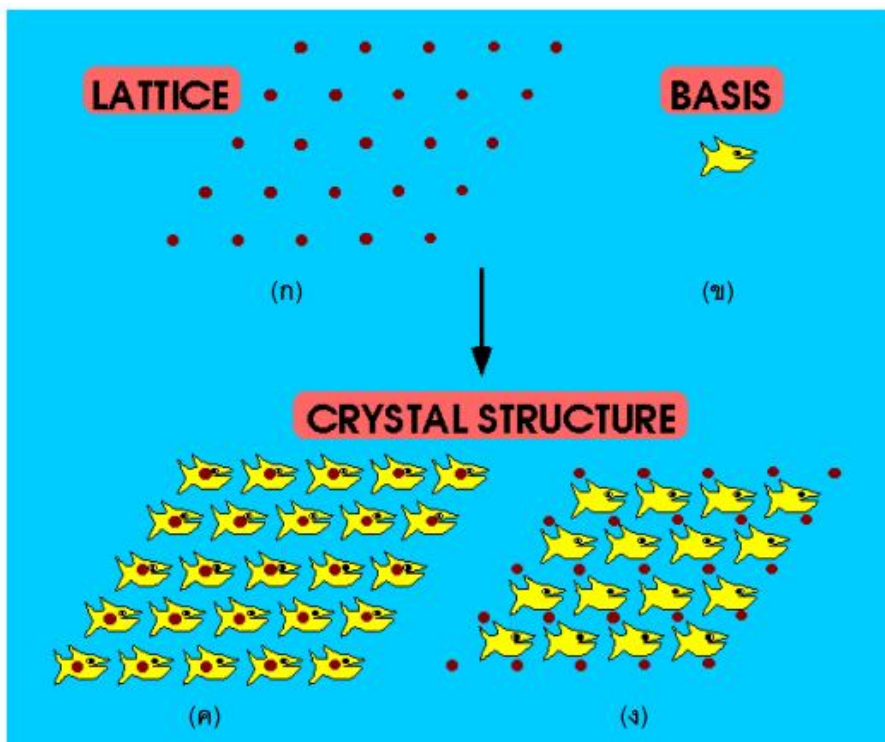
- แลตทิซ หมายถึง เซตของจุดที่เรียงกันอย่างเป็นระเบียบในสามมิติ สมบัติที่สำคัญของโครงผลึกคือ สภาพแวดล้อมของจุดโครงผลึก (lattice point) ที่ตำแหน่งใดๆ จะเหมือนกันกับสภาพแวดล้อมของจุดโครงผลึกจุดอื่นๆ ในทิศทางที่เหมือนกัน
- เบซิส หมายถึง อะตอมเดี่ยวหรือกลุ่มอะตอมที่เรียงกันอยู่ตามจุดของโครงผลึก ดังแสดงในภาพที่ 2.1

เซลล์หน่วย เป็นหน่วยที่เล็กที่สุดของแลตทิซซึ่งยังคงรักษาสymmetryของผลึกทั้งหมด จะถูกกำหนดด้วย แลตทิซพารามิเตอร์ (lattice parameters) ซึ่งประกอบด้วย $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ โดย a, b, c เป็นความยาวของด้านในสามมิติของเซลล์หน่วยบนแกน x, y, z เรียกว่า ค่าคงที่แลตทิซ (lattice constant) และ

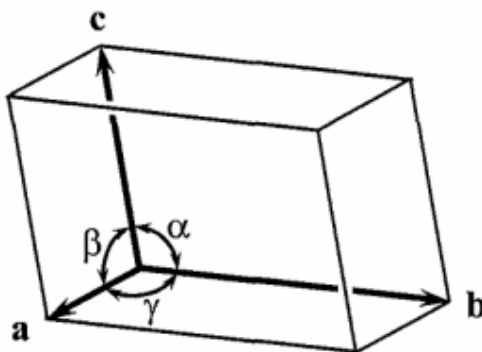
มุมที่อยู่ระหว่างแกน b กับแกน c เรียกว่า α

มุมที่อยู่ระหว่างแกน c กับแกน a เรียกว่า β

มุมที่อยู่ระหว่างแกน a กับแกน b เรียกว่า γ ดังแสดงในภาพที่ 2.2

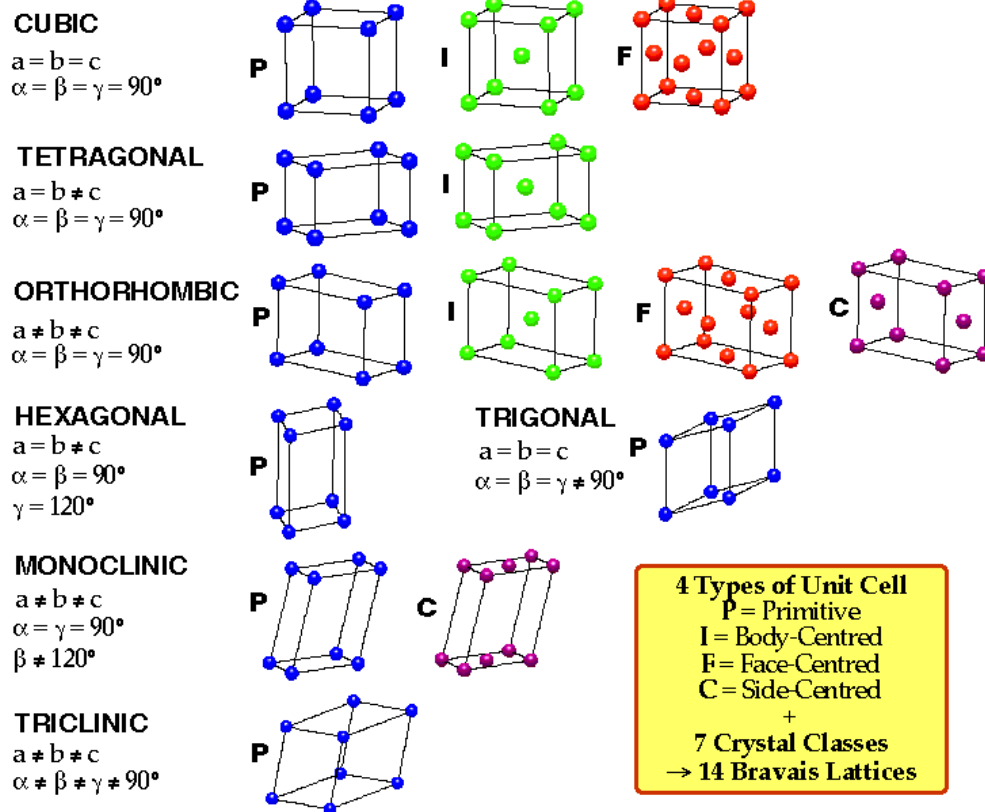


ภาพที่ 2.1 โครงสร้างผลึก ประกอบด้วย ก) โครงผลึก ข) เบซิส โดยเบซิสเรียงตัวแบบ ค) อยู่บนจุดแลตทิซ ง) อยู่ห่างจากจุดแลตทิซเป็นระยะคงตัว [9]



ภาพที่ 2.2 เซลล์หน่วย [10]

บราวเวส์ (Bravais) ได้สรุป รูปร่างของแลตทิซที่เกิดขึ้นมีเพียง 14 แบบ เรียกว่า แลตทิซบราวเวส์ (Bravais lattice) และสามารถจัดจำพวกได้ 7 ระบบ คือ 1) ลูกบาศก์ 2) เทตระโกนัล 3) ออร์โธโรมบิก 4) เฮกซะโกนัล 5) ไทรโกนัล 6) มอโนคลินิก 7) ไทรคลินิก ดังแสดงในภาพที่ 2.3



ภาพที่ 2.3 บราวน์แลตทิซ [9]

2.2 ฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density functional theory)

ในทางกลศาสตร์ควอนตัม สมการชโรดิงเงอร์ ประสบความสำเร็จในการอธิบายอนุภาคเดี่ยวในศักย์ต่างๆ สำหรับอนุภาคที่มีการเปลี่ยนแปลงตามเวลาจะถูกอธิบายด้วยสมการชโรดิงเงอร์ที่ขึ้นกับเวลา ซึ่งผลเฉลยมักจะถูกใช้ในการวิเคราะห์หาระดับพลังงานและคุณสมบัติอื่นๆ ของอิเล็กตรอนเดี่ยว อย่างไรก็ตาม วิธีการนี้ไม่เหมาะสมสำหรับระบบที่ประกอบด้วยจำนวนอิเล็กตรอนหลายๆ หรือที่เรียกว่า ระบบหลายอนุภาค กลศาสตร์ควอนตัมสำหรับระบบนิวเคลียสและอิเล็กตรอนที่มีอันตรกิริยาต่อกัน สามารถแก้ปัญหาโดยใช้สมการชโรดิงเงอร์หลายอนุภาค

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad 2.1$$

โดย \hat{H} คือ แฮมิลโทเนียนของระบบสามารถเขียนในรูปของตัวดำเนินการ

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I,J(I \neq J)} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad 2.2$$

เมื่อ M และ m คือ มวลของนิวเคลียสและมวลของอิเล็กตรอน ตามลำดับ

\vec{R} และ \vec{r} คือ ตำแหน่งของนิวเคลียสและตำแหน่งของอิเล็กตรอน ตามลำดับ

พจน์ทางขวามือในสมการ 2.2 ประกอบด้วยพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน พลังงานจลน์ของนิวเคลียส และพลังงานศักย์ระหว่างนิวเคลียสกับนิวเคลียส ตามลำดับ แต่การแก้ปัญหาของสมการนี้เป็นไปได้ยาก เนื่องจากถ้าระบบประกอบด้วยอนุภาค N ตัว จะทำให้ฟังก์ชันคลื่นมีระดับชั้นความเสรีถึง $3N$ จึงมีการเสนอแนวคิดที่นิวเคลียสเคลื่อนที่ช้ามากเมื่อเทียบกับอิเล็กตรอน ดังนั้น ψ จึงขึ้นอยู่กับเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนเท่านั้น เรียกการประมาณนี้ว่า การประมาณของบอร์น-ออปเพนไฮเมอร์ (Born-Oppenheimer approximation) [11] จากการประมาณของบอร์น-ออปเพนไฮเมอร์ ฟังก์ชันคลื่นสามารถเขียนอยู่ในรูปของผลคูณระหว่างฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนกับฟังก์ชันคลื่นของนิวเคลียส ทำให้พจน์ของพลังงานระหว่างนิวเคลียสกับนิวเคลียสเป็นค่าคงที่ และให้ความสำคัญในส่วนของอิเล็กตรอน ดังนั้น แฮมิลโทเนียนของระบบอิเล็กตรอนที่นิวเคลียสอยู่นิ่งสามารถเขียนได้เป็น

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad 2.3$$

ซึ่งแฮมิลโทเนียนนี้ยังไม่สามารถแก้ปัญหาได้โดยตรงเนื่องจากความซับซ้อนของฟังก์ชันคลื่นในระบบหลายอนุภาค การประมาณฟังก์ชันคลื่นของระบบหลายอนุภาคจึงเริ่มมีการคิดค้นโดยทฤษฎีของฮาร์ทรี (Hartree's theory) [12] ซึ่งลดรูปฟังก์ชันคลื่นของระบบหลายอนุภาคที่ซับซ้อนให้กลายเป็นผลคูณของฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนเดี่ยว แต่ทฤษฎีฮาร์ทรีไม่สามารถอธิบายสมบัติปฏิสมมาตรของฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนได้ ต่อมาฮาร์ทรีและฟอกส์ได้เสนอฟังก์ชันคลื่นของระบบหลายอนุภาคให้อยู่ในรูปของSlater determinant ของฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนเดี่ยวเพื่อแก้ปัญหามิติปฏิสมมาตรของอิเล็กตรอน สามารถเขียนได้ในรูปเมทริกซ์ได้เป็น

$$\psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\bar{x}_1) & \psi_2(\bar{x}_1) & \cdots & \psi_N(\bar{x}_1) \\ \psi_1(\bar{x}_2) & \psi_2(\bar{x}_2) & \cdots & \psi_N(\bar{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\bar{x}_N) & \psi_2(\bar{x}_N) & \cdots & \psi_N(\bar{x}_N) \end{vmatrix} \quad 2.4$$

ซึ่งทฤษฎีของฮาร์ทรีฟอกส์สามารถอธิบายระบบเล็กๆ ที่มีสมบัติปฏิสมมาตรของฟังก์ชันคลื่นและอันตรกิริยาแลกเปลี่ยน แต่ยังไม่รวมผลของสหสัมพันธ์ ระเบียบวิธีของฮาร์ทรีฟอกส์จึงไม่เหมาะที่จะใช้แก้ปัญหาระบบที่มีจำนวนอิเล็กตรอนมากๆ เนื่องจากใช้ทรัพยากรในการคำนวณมาก ดังนั้น ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density Functional Theory) จึงมีความเหมาะสมมากกว่าที่จะใช้แก้ปัญหาระบบหลายอนุภาคในของแข็ง เนื่องจากทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นประกอบด้วย พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ ที่มีความใกล้เคียงกับระบบจริง

ฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเป็นหนึ่งในเทคนิคที่ได้รับความนิยมและประสบความสำเร็จในการแก้ปัญหา ระบบหลายอนุภาค ซึ่งทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเป็นระเบียบวิธีที่ใช้กฎพื้นฐานทางฟิสิกส์แต่มีการประมาณค่าในส่วน of พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ โดยฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเริ่มจากทฤษฎีบทไฮเซนเบิร์ก-โคห์น [13]

2.2.1 ทฤษฎีบทโฮเซนเบิร์ก-โคห์น (Hohenberg-Kohn Theorem)

ทฤษฎีบทโฮเซนเบิร์ก-โคห์นสำหรับระบบที่มีสถานะพื้น มีทั้งหมด 2 ข้อ คือ

- สำหรับระบบที่มีอนุภาคที่มีแรงกระทำต่อกัน อยู่ภายใต้ศักย์ภายนอก $V_{ext}(r)$ พลังงานของระบบที่สถานะพื้นจะเป็นฟังก์ชันนัลแบบหนึ่งต่อหนึ่งของความหนาแน่นอิเล็กตรอน $n_0(r)$

$$E = E[n(r)] \quad 2.5$$

- ค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่แท้จริงของระบบเกิดจากค่าพลังงานที่ต่ำที่สุดของระบบ

$$E_0 = E[n_0(\bar{r})] \leq E[n(\bar{r})] \quad 2.6$$

ทำให้สามารถใช้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนแทนฟังก์ชันคลื่นในการแก้ปัญหาคณิตศาสตร์โรดิงเจอร์ได้

2.2.2 สมการโคห์น-ชาม (Kohn-Sham equations)

จากทฤษฎีบทโฮเซนเบิร์ก-โคห์น โคห์น-ชาม [14] เขียนพลังงานรวมของระบบในรูปฟังก์ชันนัลได้ดังนี้

$$E[n] = T_s[n] + U[n] + E_{xc}[n] \quad 2.7$$

โดย T_s คือ พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน

U คือ พลังงานศักย์ที่ประกอบด้วยอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน หรือ พลังงานฮาร์เทรี และพลังงานศักย์ภายนอกที่มาจากศักย์คูลอมบ์ของนิวเคลียส

E_{xc} คือ พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ที่เกิดจากอันตรกิริยาของอิเล็กตรอน

สำหรับพจน์พลังงานจลน์และพลังงานศักย์ของอิเล็กตรอนเป็นพจน์ที่สามารถเขียนได้ในรูปแบบเชิงวิเคราะห์ ส่วนผลทุกอย่างที่นอกเหนือจากนั้นจะรวมอยู่ในพจน์พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ ซึ่งไม่สามารถหาค่าแน่นอนได้จึงมีการเสนอการประมาณค่าพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ต่างๆ ซึ่งจะกล่าวในภายหลัง หลังจากนั้น โคห์นและชามได้หาค่าต่ำสุดของฟังก์ชันนัลของสมการที่ 2.7 จะได้สมการที่มีลักษณะคล้ายกับชโรดิงเจอร์ เรียกสมการโคห์น-ชาม เขียนได้ดังนี้

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\bar{r}) \right] \varphi_i(\bar{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\bar{r}) \quad 2.8$$

ซึ่งเป็นการแก้ปัญหาระบบอิเล็กตรอนเดี่ยวที่อยู่ภายใต้ศักย์ยังผล (Effective potential) $V_{eff}(\bar{r})$ เท่านั้น โดยพจน์ศักย์ยังผลเขียนอยู่ในรูป

$$V_{eff}(\bar{r}) = V_{ext}(\bar{r}) + V_H(\bar{r}) + V_{xc}(\bar{r}) \quad 2.9$$

โดย $V_{ext}(\bar{r})$ คือ ศักย์ภายนอกที่มาจากศักย์คูลอมบ์ของนิวเคลียส

$V_H(\bar{r})$ คือ ศักย์ที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน หรือ ศักย์ฮาร์เทรี

$V_{xc}(\bar{r})$ คือ ศักย์ที่เกิดจากการแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์

เมื่อพิจารณาสมการโคห์น-ชาม จะพบว่า ศักย์ยังผลขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ซึ่งความหนาแน่นของอิเล็กตรอนทราบได้จากฟังก์ชันคลื่น และฟังก์ชันคลื่นคำนวณจากสมการโคห์น-ชาม ที่ต้องทราบค่า

ศัทยังผลก่อน ดังนั้นจึงใช้วิธีการเซลฟ์คอนซิสแตนท์ฟิลด์ (self-consistent field) ในการแก้ปัญหาสมการโคห์น-ชาม สำหรับระบบของแข็งที่มีลักษณะเป็นคาบ จะใช้ทฤษฎีบทของบลอค (Bloch's theorem) มาพิจารณา ซึ่งฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนจะอยู่ในรูปของผลคูณของคลื่นระนาบ ดังสมการ

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad 2.10$$

โดย \vec{k} คือ เวกเตอร์คลื่น (wave vector) ซึ่งภายใต้เงื่อนไขของทฤษฎีบทของบลอค ค่าเจาะจงและฟังก์ชันคลื่นต้องเป็นไปตามสมการ

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G}) \quad 2.11$$

โดย \vec{G} คือ เวกเตอร์ของโครงผลึกส่วนกลับ (Reciprocal lattice vector) และค่า \vec{G} ที่มากที่สุดสัมพันธ์กับพลังงานคัทออฟ (cut off energy)

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 \vec{G}_{max}^2}{2m} \quad 2.12$$

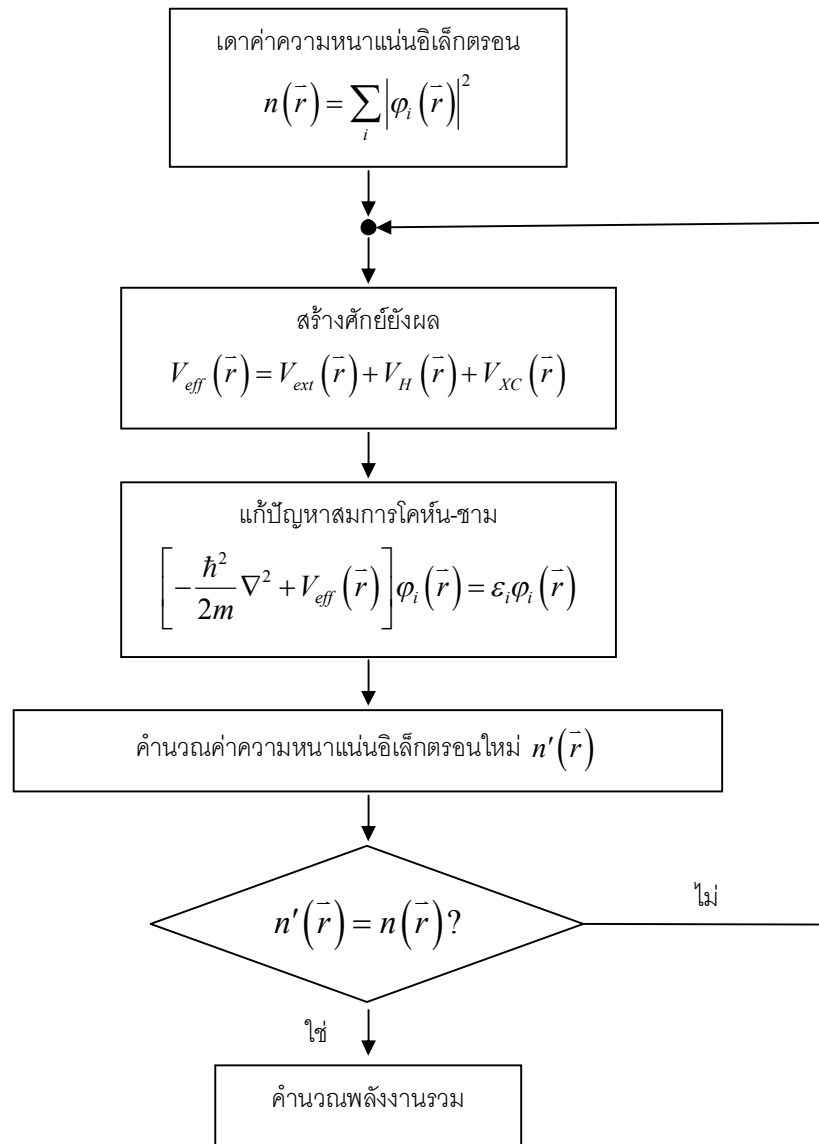
และฟังก์ชันคลื่นที่มีลักษณะเป็นคาบถูกให้นิยามเป็นผลรวมของเซตฐานคลื่นระนาบ จึงเขียนฟังก์ชันคลื่นได้ในลักษณะ

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_j c_j(\vec{k}) e^{i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}} \quad 2.13$$

โดย $c_j(\vec{k})$ คือ ค่าสัมประสิทธิ์ของฐานนั้นๆ ซึ่งค่าเริ่มต้นของค่า $c_j(\vec{k})$ จะสุ่มตัวเลขเพื่อนำมาคำนวณหาค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนจากสมการ

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad 2.14$$

เพื่อนำไปสร้างศัทยังผลในสมการ 2.9 จากนั้นจึงแก้ปัญหามสมการโคห์น-ชามในสมการ 2.8 โดยใช้เมทริกซ์ซึ่งจะได้ค่าเจาะจงออกมาและเซตคำตอบของ $\{c_j\}$ ใหม่ จึงนำไปคำนวณหาค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนใหม่ในสมการ 2.14 แล้วเปรียบเทียบความหนาแน่นของอิเล็กตรอนใหม่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเก่า เมื่อความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมีค่าไม่ต่างจากเดิม จะหยุดกระบวนการ และความหนาแน่นของอิเล็กตรอนนั้นจะเป็นค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่สถานะพื้น หลังจากนั้นจะใช้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนนี้ไปคำนวณหาพลังงานรวมของระบบที่สถานะพื้นในสมการ 2.7 แต่ถ้าเปรียบเทียบความหนาแน่นของอิเล็กตรอนแล้วพบว่าค่าทั้งสองต่างกัน จะนำค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนไปสร้างศัทยังผลและเข้าสู่กระบวนการทำซ้ำต่อไปจนกว่าค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมีค่าไม่ต่างจากค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในรอบก่อนสามารถแสดงเป็นแผนภาพได้ดังภาพที่ 2.4

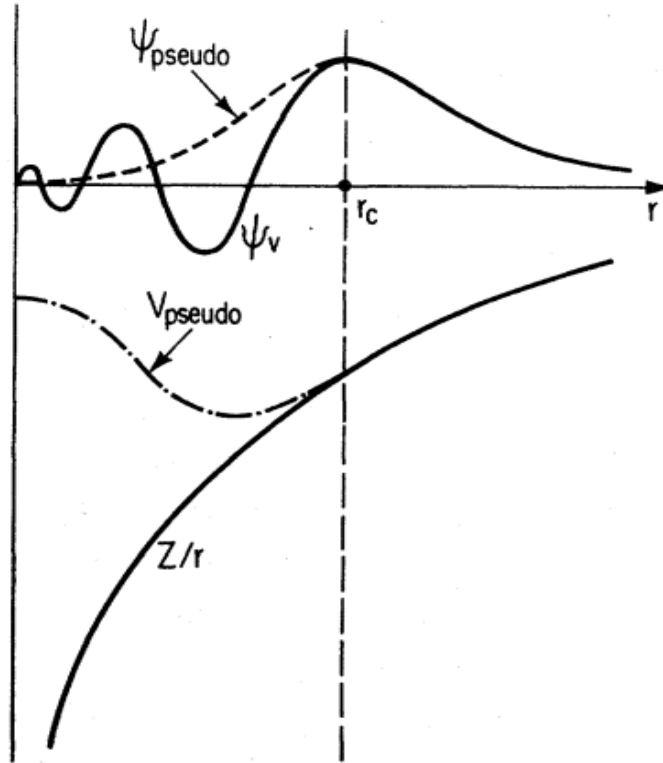


ภาพที่ 2.4 แผนภาพแสดงกระบวนการวิธีเซลฟ์คอนซิสแตนท์ฟิลด์

2.2.3 การประมาณค่าศักย์เทียม

เนื่องจากอิเล็กตรอนวงนอก (valence electron) มักส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีและสมบัติทางฟิสิกส์มากกว่าอิเล็กตรอนแกน (core electron) จึงมีการเสนอศักย์เทียมมาแทนศักย์ยังผล เพื่อลดจำนวนคลื่นระนาบที่ต้องใช้ โดยลักษณะของศักย์เทียมแสดงได้ดังภาพที่ 2.5 โดยศักย์เทียมจะมีลักษณะฟังก์ชันคลื่นหลังจากระยะอิเล็กตรอนแกนเหมือนกับฟังก์ชันคลื่นจริง และความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของศักย์เทียมที่ระยะก่อนระยะอิเล็กตรอนแกนจะเท่ากับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจริง เมื่อนำมาพิจารณาในสมการ 2.13

จะเห็นว่า ลักษณะฟังก์ชันคลื่นของศักย์เทียมเป็นผลรวมของคลื่นระนาบซึ่งใช้จำนวนคลื่นระนาบน้อยกว่าฟังก์ชันคลื่นจริง



ภาพที่ 2.5 เส้นทึบแสดงฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนทุกตัวและศักย์ที่เกิดจากนิวเคลียสกับอิเล็กตรอน เส้นประแสดงฟังก์ชันคลื่นเทียมและศักย์เทียมโดย r_c คือ รัศมีของอิเล็กตรอนแกน (core electron) [15]

โดยทั่วไป ศักย์เทียม จะเขียนความหนาแน่นของอิเล็กตรอนวงนอกดังสมการ

$$n(\vec{r}) = \sum_n \left[|\phi_n(\vec{r})|^2 + \sum_{ij} Q_{ij}(\vec{r}) \langle \phi_n | \beta_j \rangle \langle \beta_i | \phi_n \rangle \right] \quad 2.15$$

ซึ่ง β_j คือ ฟังก์ชันหลักที่ขึ้นอยู่กับตำแหน่งของนิวเคลียส และ $Q_{ij}(\vec{r})$ คือ ฟังก์ชันเสริมหาได้จาก

$$Q_{ij}(\vec{r}) = \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) - \phi_j^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \quad 2.16$$

โดย ϕ_i คือ ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนทั้งหมด และ ϕ_j คือ ฟังก์ชันคลื่นเทียม

ในงานวิจัยชิ้นนี้ได้พิจารณาความแตกต่างในการเลือกใช้ศักย์เทียมแบบอัลตราซอฟต์ (ultrasoft pseudopotential) ซึ่งจะไม่พิจารณาเงื่อนไข $Q_{ij}(\vec{r}) = 0$ และแบบนอร์ม-คอนเซอเวทีฟ (norm-conservative pseudopotential) ที่พิจารณาเงื่อนไข $Q_{ij}(\vec{r}) = 0$ เข้าไปด้วย

2.2.4 การประมาณค่าพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์

ในส่วนของพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์เป็นพจน์ที่ไม่สามารถหาค่าแม่นยำตรงได้ ในงานวิจัยนี้ได้เลือกวิธีการประมาณแบบความหนาแน่นเฉพาะที่ (Local density Approximation) [14] และแบบผลต่างทั่วไป (Generalized Gradient Approximation) [16] สำหรับการประมาณแบบความหนาแน่นเฉพาะที่ (Local density Approximation) โดยสมมุติพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ต่ออิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง \vec{r} มีค่าเท่ากับพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ต่ออิเล็กตรอนที่ทราบค่าแล้วในอิเล็กตรอนแก๊ส สามารถเขียนในรูปทั่วไปคือ

$$E_{XC}^{LDA} [n(\vec{r})] = \int d^3r n(\vec{r}) \varepsilon_{XC} (n(\vec{r})) \quad 2.17$$

และ

$$\frac{\delta E_{XC} [n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\partial (n(\vec{r}) \varepsilon_{XC} (n(\vec{r})))}{\partial n(\vec{r})} \quad 2.18$$

กับ

$$\varepsilon_{XC} (n(\vec{r})) \equiv \varepsilon_{\text{homo}} [n(\vec{r})] \quad 2.19$$

โดย $\varepsilon_{\text{homo}} [n(\vec{r})]$ คือ พจน์ของพลังงานแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ต่ออนุภาคของอิเล็กตรอนแก๊สที่มีความหนาแน่นสม่ำเสมอ ซึ่งมีการคิดค้นอธิบาย $\varepsilon_{XC} (n(\vec{r}))$ โดย CA-PZ (Ceperley, Alder - Perdew and Zunger) [17] และสำหรับพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ต่ออิเล็กตรอนของการประมาณแบบผลต่างทั่วไป (Generalized Gradient Approximation) ซึ่งสามารถเขียนในรูปทั่วไปคือ

$$E_{XC}^{GGA} [n(\vec{r})] = \int d^3r n(\vec{r}) \varepsilon_{XC} (n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) \quad 2.20$$

เป็นการพัฒนามาจากการประมาณแบบความหนาแน่นเฉพาะที่ (LDA) โดยการเพิ่มพจน์ของอนุพันธ์ของความหนาแน่นอิเล็กตรอน $\nabla n(\vec{r})$ ซึ่งมีการคิดค้นอธิบาย $\varepsilon_{XC} (n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))$ จากหลายกลุ่มนักวิจัย อาทิเช่น PW91 และ PBE โดยในงานวิจัยได้เลือกฟังก์ชันนัลชนิด PBE (Perdew, Burke, and Ernzerhof) [18] เป็นการปรับปรุงมาจากฟังก์ชันนัลชนิด PW91 ซึ่งจะอธิบายการตอบสนองของอิเล็กตรอนแก๊สได้ถูกต้อง

2.2.5 พลังงานคัทออฟและ K-point

จำนวนของเซตฐาน (G_j) ถูกนิยามโดยพลังงานคัทออฟ ซึ่งถ้าจำนวนของเซตฐาน (G_j) มีมากมายไม่สิ้นสุดจะทำให้ได้ผลเฉลยจากสมการโคห์น-ชามที่ถูกต้องแม่นยำ แต่ในทางปฏิบัติไม่สามารถทำได้เนื่องจากขอบเขตของการคำนวณ ดังนั้นจึงต้องประมาณค่าพลังงานคัทออฟที่เหมาะสม

จำนวนของ k-point เป็นสัดส่วนกับปริมาตรของเซลล์พื้นฐาน (primitive cell) ในของแข็ง จำนวนของโคห์น-ชามออร์บิทัล (Kohn-Sham orbital) ขึ้นอยู่กับขนาดของการเลือกใช้จำนวน k-point สำหรับระเบียบวิธีของมองฮอส์ท-แพ็ค (Monkhorst-pack method) [19] สามารถเขียนฟังก์ชัน $f(\vec{r})$ ตลอดทั้งเซลล์หน่วยพื้นฐานของโครงผลึกส่วนกลับ (first Brillouin zone) ได้ดังนี้

$$f(\vec{r}) = \frac{V}{8\pi^3} \int_{BZ} F(\vec{k}) d\vec{k} = \sum_j w_j F(\vec{k}_j) \quad 2.21$$

เมื่อ $F(\vec{k})$ คือฟูเรียร์ทรานสฟอร์มของ $f(\vec{r})$

V คือ ปริมาตรของเซลล์

w_j คือ ปัจจัยถ่วง

สามารถเขียนกระจาย k-point อย่างสม่ำเสมอในพื้นที่ได้เป็น $\vec{k}_j = x_{1j}\vec{b}_1 + x_{2j}\vec{b}_2 + x_{3j}\vec{b}_3$ โดย \vec{b}_i คือ เวกเตอร์ในปริภูมิส่วนกลับ (reciprocal space) การเลือกใช้จำนวน k-point ที่มากมายไม่มีที่สิ้นสุดจะทำให้ได้ผลเฉลยที่ถูกต้องแม่นยำ ซึ่งในทางปฏิบัติไม่สามารถทำได้ จึงต้องเลือกใช้จำนวน k-point ที่เหมาะสมในการคำนวณ

2.3 สมการสถานะ (Equation of state)

จากการแก้ปัญหสมการโคห์น-ชามจนได้ผลเฉลยเพื่อนำไปหาค่าพลังงานรวมของระบบที่ปริมาตรต่างๆ โดยพลังงานรวมสามารถเขียนอยู่ในรูปของปริมาตร เรียกว่า สมการสถานะ ซึ่งสมการสถานะที่นิยมใช้ในการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายใต้ความดันสูงอุณหภูมิคงที่ คือ สมการสถานะของเบริช-เมอร์นาแกน (Birch-Murnaghan Equation of state) [20] โดยเริ่มจากเมอร์นาแกนคิดค้นสมการสถานะของเมอร์นาแกน (Murnaghan Equation of state) ดังแสดงในสมการ

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)}{B_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad 2.22$$

โดย E_0 คือ พลังงานรวมที่ความดันเป็นศูนย์

V_0 คือ ปริมาตรที่ความดันเป็นศูนย์

B_0 คือ ค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรที่ความดันเป็นศูนย์

B'_0 คือ อนุพันธ์ของมอดูลัสเชิงปริมาตรเทียบกับความดัน ที่ความดันเป็นศูนย์

หลังจากนั้นมีการพัฒนาสมการสถานะของเมอร์นาแกนโดยเบริชและเมอร์นาแกน ดังนี้

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B_0' + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad 2.23$$

เรียกสมการนี้ว่า สมการสถานะของเบิร์ช-เมอร์นาแกนลำดับที่สาม (the third order Birch-Murnaghan equation of state) จาก $-\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = P$ ทำให้ได้สมการสถานะซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันและปริมาตร คือ

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B_0' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\} \quad 2.24$$

พลังงานเสรีกิ๊บส์ (Gibbs free energy, G) เป็นตัวแปรสถานะทางอุณหพลศาสตร์ที่ใช้ในการบ่งบอกการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของวัสดุภายใต้ความดันสูงได้ จากสมการ

$$G = E + PV - TS \quad 2.25$$

และ

$$G = H - TS \quad 2.26$$

โดย S คือ เอนโทรปี

H คือ เอนทัลปี

สำหรับทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นซึ่งคำนวณที่อุณหภูมิต่ำเป็นศูนย์ ดังนั้นพลังงานเสรีกิ๊บส์จะลดเหลือเพียงเอนทัลปี โดยโครงสร้างที่เสถียรที่ความดันต่างๆ สามารถสังเกตได้จากเอนทัลปีที่ต่ำสุด

การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างลำดับที่หนึ่ง (first order phase transition) จะเกิดขึ้นภายใต้เงื่อนไข

$$\Delta G = 0 \text{ และ } \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \text{ โดยที่ปริมาตรจะต้องมีค่าไม่ต่อเนื่องกันระหว่างสองโครงสร้างที่พิจารณา}$$

ในขณะที่การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างลำดับที่สอง (second order phase transition) ปริมาตรจะมีค่าต่อเนื่องกันระหว่างสองโครงสร้างที่พิจารณา

2.4 การคำนวณสมบัติทางไฟฟ้า

หลังจากการแก้ปัญหามสมการโคห์น-ฮาม จะได้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่สถานะพื้นและศักย์ยังผล ซึ่งทำให้แฮมิลโทเนียนมีความสมบูรณ์ในสมการ 2.8 และจากทฤษฎีบทของบลอค (Bloch's theorem) ระดับพลังงานอธิบายได้ในเซลล์หน่วยพื้นฐานของโครงผลึกส่วนกลับ ซึ่งระดับพลังงานในแต่ละเวกเตอร์คลื่น \vec{k} สามารถหาได้โดย

$$\langle \psi_{nk} | \hat{H} | \psi_{nk} \rangle = E_{nk} \quad 2.27$$

ซึ่งการอธิบายระดับพลังงานของอิเล็กตรอนที่ดำเนินไปตามทิศทางที่มีสมมาตรสูงในเซลล์หน่วยพื้นฐานของโครงผลึกส่วนกลับเรียกว่า โครงสร้างแถบพลังงาน และความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอน (density of state) คือ

จำนวนสถานะที่อิเล็กตรอนจะครอบครองได้ ซึ่งความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอนที่ระดับพลังงานใดๆ สามารถหาได้จากผลรวมของโครงสร้างแถบพลังงานที่ระดับพลังงานนั้นๆ

2.5 การคำนวณสมบัติเชิงแสง

ในการคำนวณสมบัติเชิงแสง สามารถอธิบายได้ด้วยค่าคงที่ไดโพลีกริกสามารถเขียนในรูปเชิงซ้อนได้

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = N^2 \quad 2.28$$

โดย ε_2 คือ ส่วนจินตภาพของค่าคงที่ไดโพลีกริก สามารถหาได้จาก

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0} \sum_{\mathbf{k},v,c} \left| \langle \psi_{\mathbf{k}}^c | \mathbf{r} | \psi_{\mathbf{k}}^v \rangle \right|^2 \delta(E_{\mathbf{k}}^c - E_{\mathbf{k}}^v - E) \quad 2.29$$

ซึ่ง ดรรชนีหักเห (N) คือ อัตราส่วนของความเร็วของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าภายในวัสดุนั้นเทียบกับความเร็วของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในสุญญากาศสามารถอธิบายในรูปเชิงซ้อน คือ

$$N = n + ik \quad 2.30$$

ในส่วนของจินตภาพของดรรชนีหักเหจะสัมพันธ์กับสัมประสิทธิ์การดูดกลืน

$$\eta = \frac{k\omega}{c} \quad 2.31$$

ซึ่งสัมประสิทธิ์การดูดกลืนจะเป็นตัวบ่งบอกพลังงานที่สูญเสียไปเมื่อคลื่นเดินทางผ่านวัสดุ และสัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิว หาได้จาก

$$R = \left| \frac{1-N}{1+N} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad 2.32$$

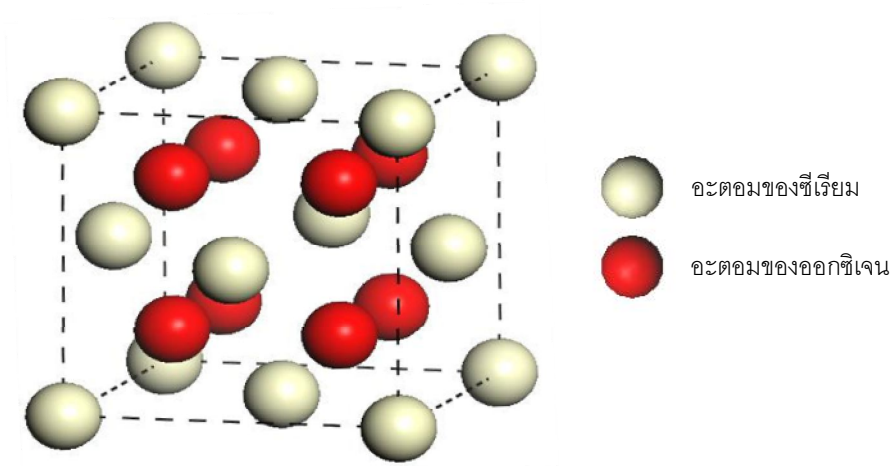
บทที่ 3

รายละเอียดการคำนวณ

ในบทนี้จะกล่าวถึงรายละเอียดการคำนวณสมบัติต่างๆ ของโลหะออกไซด์ภายใต้ความดันสูง ซึ่งทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นเป็นวิธีที่เหมาะสมในการศึกษาสมบัติทางกายภาพของโลหะของแข็งภายใต้ความดันสูงโดยไม่คิดผลจากอุณหภูมิ ในงานวิจัยชิ้นนี้เป็นการศึกษาการเปลี่ยนวิฤภาคเชิงโครงสร้างของซีเรียมไดออกไซด์ภายใต้ความสูง เพื่อรายงานสมบัติเชิงโครงสร้าง อันประกอบด้วย ค่าคงที่โครงผลึก ค่ามอดูลัสเชิงปริมาตร และโครงสร้างของวัสดุ ความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง การลดลงของปริมาตร สมบัติทางไฟฟ้า อันประกอบด้วย โครงสร้างแถบพลังงาน ความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอนและการประมาณช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเพื่อหาแนวโน้มจากความดัน สมบัติเชิงแสง อันประกอบด้วย ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิว ความสามารถในการดูดกลืนแสงในช่วงที่มองเห็นได้ และนำมาเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมา อีกทั้งยังศึกษาผลจากการโดปเหล็กเข้าไปในซีเรียมไดออกไซด์ด้วยปริมาณ 3.0% และ 12.5%

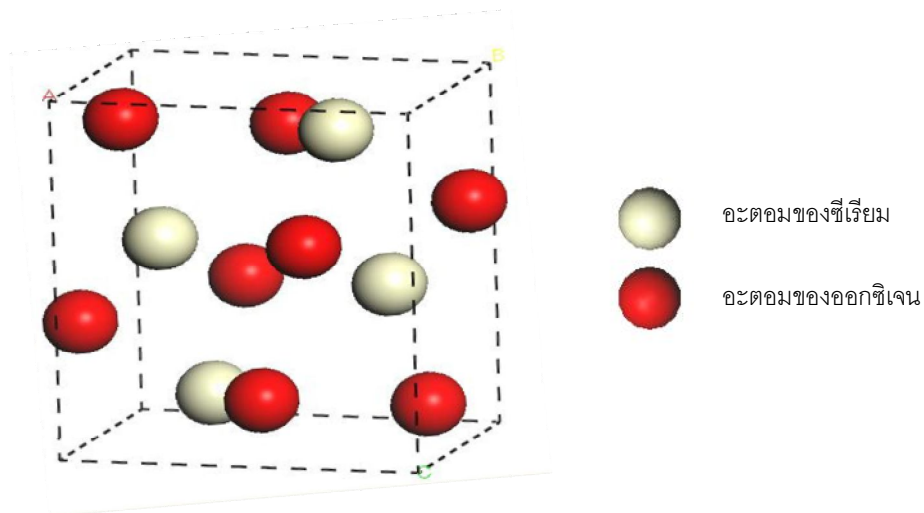
ในงานวิจัยชิ้นนี้ได้เลือกใช้ระเบียบวิธีเซลฟ์คอนซิสแตนท์ฟิลด์ในโปรแกรม Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP) [21] จากแผนภาพ 2.4 แสดงกระบวนการวิธีเซลฟ์คอนซิสแตนท์ฟิลด์ สมบัติของระบบที่สถานะพื้นหาได้จากการแก้ปัญหาคอมพิวเตอร์-ฮามิลตันจากทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (DFT) โดยการประมาณพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์เลือกใช้แบบความหนาแน่นเฉพาะที่ (LDA-Local Density Approximation) ที่พัฒนาโดย Ceperley, Alder, Perdew และ Zunger (CA-PZ) ซึ่งเป็นการนำความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมาประมาณค่าพลังงาน และ แบบผลต่างทั่วไป (GGA-Generalized Gradient Approximation) ที่พัฒนาโดย Perdew, Burke และ Ernzerhof (PBE) ซึ่งเป็นการเพิ่มอนุพันธ์ของความหนาแน่นอิเล็กตรอนมาประมาณค่าพลังงาน เลือกราคำนวณที่ไม่คิดผลจากการโพลาไรซ์ของสปิน (non-spin polarized) และไม่คิดผลของสัมพัทธภาพ (relativistic effect) และเลือกใช้ศักย์เทียม (pseudopotential) แบบอัลตราซอลท์ และ นอร์ม-คอนเซอเวทีฟ มาพิจารณาเปรียบเทียบผลจากงานวิจัยที่ผ่านมาเพื่อการเลือกใช้ประมาณค่าพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ และศักย์เทียมที่เหมาะสม

ซีเรียมไดออกไซด์ (CeO_2) เป็นโลหะออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่สภาวะปกติ มีหมู่สมมาตร (space group) $Fm\bar{3}m$ ซึ่งในหนึ่งเซลล์หน่วย (unit cell) ประกอบด้วย อะตอมของซีเรียม 4 อะตอม และอะตอมของออกซิเจน 8 อะตอม โดยมีตำแหน่งของอะตอมซีเรียมอยู่ที่ (0, 0, 0) และตำแหน่งของออกซิเจนอยู่ที่ (0.25, 0.25, 0.25) ดังแสดงในภาพที่ 3.1



ภาพที่ 3.1 โครงสร้างแบบฟลูออไรต์ของซีเรียมไดออกไซด์

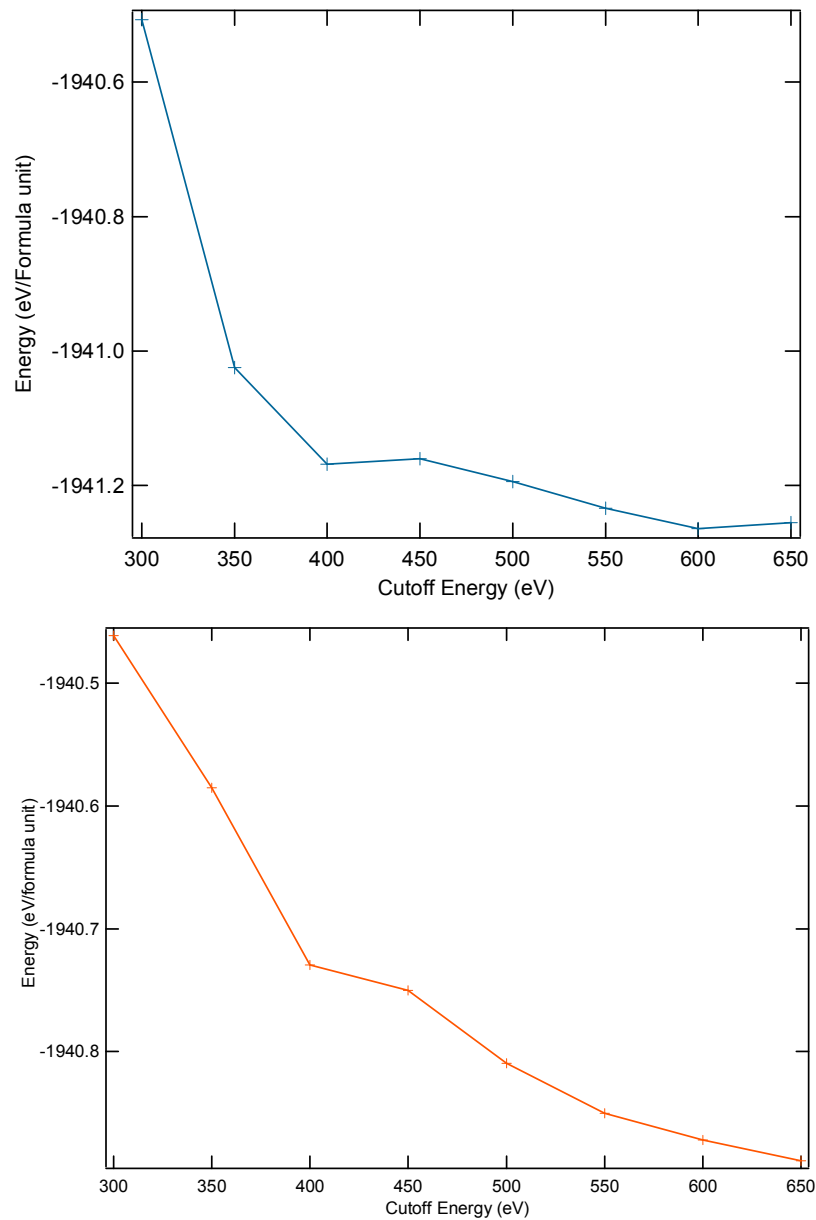
จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า ที่สภาวะความดันสูง ซีเรียมไดออกไซด์มีโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก ที่มีหมู่สมมาตร (space group) $Pnma$ ซึ่งในหนึ่งเซลล์หน่วย (unit cell) ประกอบด้วย อะตอมของซีเรียม 4 อะตอม และ อะตอมของออกซิเจน 8 อะตอม ดังแสดงในภาพที่ 3.2



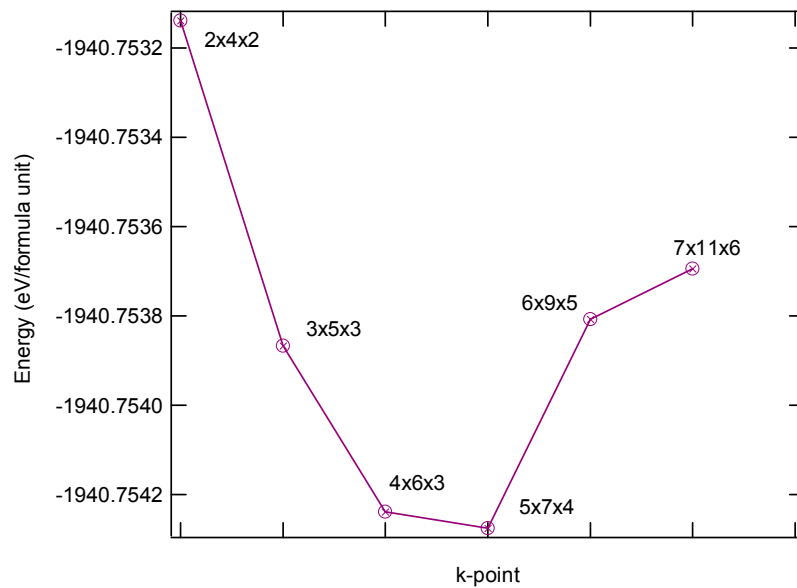
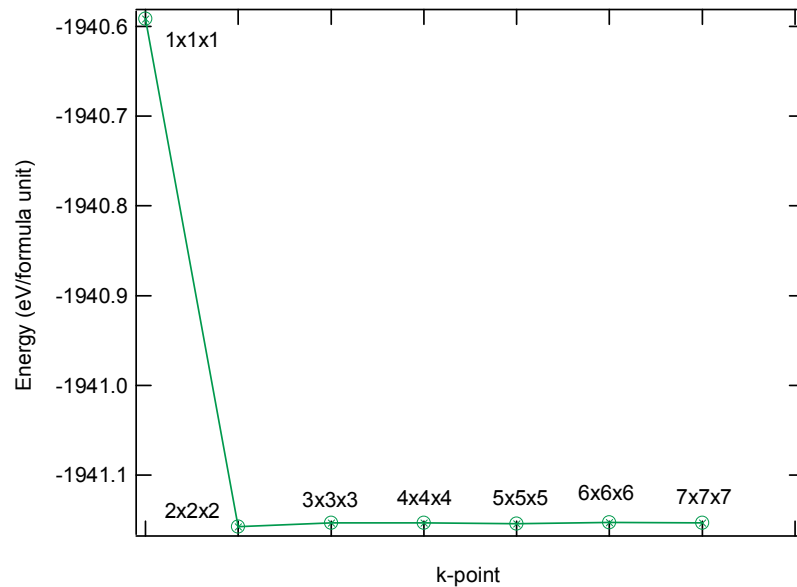
ภาพที่ 3.2 โครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกของซีเรียมไดออกไซด์

ในส่วนของ การเลือกพลังงานคัทออฟ (cutoff energy) จะทำการทดสอบการลู่เข้าของพลังงานรวมในการคำนวณ โดยจะเริ่มจากพลังงานคัทออฟ 300 eV และเพิ่มขึ้นทีละ 50 eV จนถึง 650 eV จะได้ผลดังภาพที่ 3.3 (ก) สำหรับโครงสร้างแบบฟลูออไรต์ และ (ข) สำหรับโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก ดังนั้น จึงเลือกใช้พลังงานคัทออฟที่ 500 eV ในการคำนวณ เปรียบเทียบกับพลังงานรวมที่คำนวณได้ในการเลือกพลังงานคัทออฟที่ 550 eV มีความแตกต่างกันประมาณ 0.04 eV/formula unit

ในส่วนของการเลือก k-point ได้ทำการทดสอบการลู่เข้าของพลังงานรวมในการคำนวณเช่นกัน ซึ่งผลการทดสอบจะได้ดังผลภาพที่ 3.4 (ก) สำหรับโครงสร้างแบบฟลูออไรต์ และ (ข) สำหรับโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก ดังนั้น จึงเลือกใช้ k-point 5x5x5 กับ 4x6x3 สำหรับโครงสร้างแบบฟลูออไรต์และโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกตามลำดับ เปรียบเทียบกับพลังงานรวมที่คำนวณได้ในการเลือกจำนวน k-point ที่สูงกว่า มีความแตกต่างกันประมาณ 0.002 eV/formula unit



ภาพที่ 3.3 การทดสอบการลู่เข้าของพลังงานรวมเมื่อเปลี่ยนแปลงพลังงานคัทออฟสำหรับ
(ก) โครงสร้างแบบฟลูออไรต์ (ข) โครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก

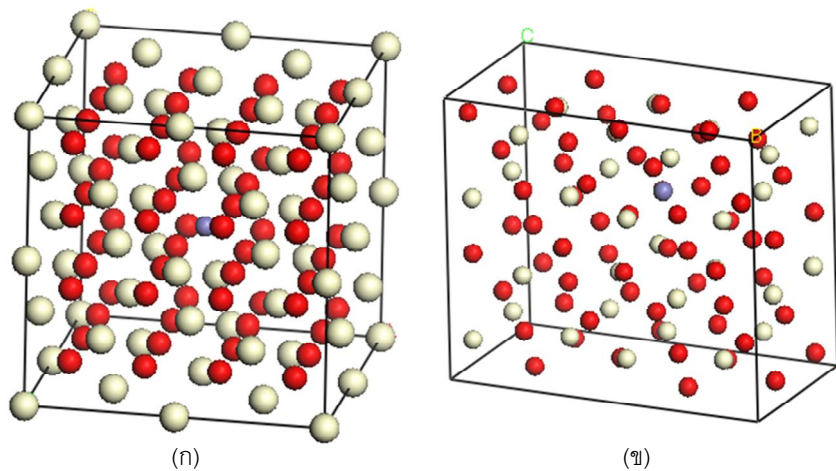


ภาพที่ 3.4 การทดสอบการลู่เข้าของพลังงานรวมเมื่อเปลี่ยนแปลงจำนวน k-point สำหรับ
(ก) โครงสร้างแบบฟลูออไรต์ (ข) โครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก

เมื่อทราบค่าพิกัดของอะตอมซีเรียมและออกซิเจนที่อยู่ในตำแหน่งสมมูล และพลังงานรวมของระบบที่ความดันต่างๆ จากการคำนวณของโปรแกรมแล้วนำมาปรับเทียบ (fitting) กับสมการสถานะของเบริช-เมอร์นาแกนลำดับที่สามเพื่อหาค่ามอดูลัสเชิงปริมาตร และหาโครงสร้างที่เสถียรที่ความดันต่างๆ จากการคำนวณเอนทัลปีต่ำที่สุดในแต่ละความดัน ทำให้ทราบความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง และปริมาตรที่ลดลงได้ จากนั้นจึงคำนวณโครงสร้างแถบพลังงาน เพื่อนำมาวิเคราะห์หาช่องว่างระหว่าง

แถบพลังงานในแต่ละความดัน รวมทั้ง ความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอน เพื่อนำมาอธิบายระดับชั้นพลังงานในโครงสร้างแถบพลังงาน และคำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพื่อมาวิเคราะห์สมบัติเชิงแสงของซีเรียมไดออกไซด์

ในอุตสาหกรรมเซรามิกมีการโดปเหล็กลงไปนซีเรียมไดออกไซด์เพื่อลดอุณหภูมิในการเผา จึงคิดศึกษาสมบัติทางกายภาพหลังการโดปเหล็กลงไปนซีเรียมไดออกไซด์ งานวิจัยนี้ได้เลือกโดปเหล็กในปริมาณ 3.0% และ 12.5% ทำได้โดย นำเซลล์เริ่มต้นของซีเรียมไดออกไซด์มาสร้างต่อกันเป็นเซลล์ขนาดใหญ่ สำหรับการโดปเหล็กในปริมาณ 3.0% และ 12.5 % จะใช้เซลล์ $2 \times 2 \times 2$ และ $2 \times 1 \times 1$ จากนั้นแทนที่อะตอมของซีเรียมด้วยอะตอมของเหล็ก 1 ตัว ดังแสดงภาพที่ 3.5 และ 3.6 ตามลำดับ ซึ่งอะตอมสีม่วงคือ อะตอมของเหล็กที่เข้าไปแทนที่อะตอมของซีเรียม พลังงานคัทออฟที่เลือกใช้คือ 500 eV และใช้ k-point $2 \times 2 \times 2$ และ $5 \times 5 \times 2$ สำหรับโครงสร้างแบบลูกบาศก์ของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็กในปริมาณ 3.0% และ 12.5% ตามลำดับ สำหรับโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก k-point ที่เลือกใช้คือ $2 \times 3 \times 2$ และ $2 \times 7 \times 4$ สำหรับซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็กในปริมาณ 3.0% และ 12.5% ตามลำดับ พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์เป็นแบบผลต่างทั่วไป และศักย์เทียมแบบอัลตราซอฟท์มาคำนวณพลังงานรวมของระบบที่ความดันต่างๆ เพื่อหาผลที่เกิดจากการโดปเหล็กทำให้สมบัติเชิงโครงสร้างเปลี่ยนไปอย่างไร การแทนที่ของอะตอมของเหล็กในอะตอมของซีเรียมส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าอย่างไร และสมบัติเชิงแสงเปลี่ยนไปหรือไม่เมื่อมีเหล็กเพิ่มเข้ามา



● อะตอมซีเรียม ● อะตอมออกซิเจน ● อะตอมเหล็ก

ภาพที่ 3.5 โครงสร้างของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็ก 3.0%

(ก) โครงสร้างแบบลูกบาศก์ (ข) โครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก

บทที่ 4

ผลการคำนวณและการวิเคราะห์

ในบทนี้จะแบ่งเนื้อหาออกเป็น 2 ส่วน คือ ในตอนที่ 4.1 จะกล่าวถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและสมบัติเชิงโครงสร้าง อันประกอบด้วย ค่าคงที่โครงผลึก ค่ามอดูลัสเชิงปริมาตร และโครงสร้างของวัสดุ ความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง และปริมาตรที่ลดลงไปที่ความดันนั้น สมบัติทางไฟฟ้า อันประกอบด้วย โครงสร้างแถบพลังงาน ความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอนและช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน สมบัติเชิงแสง อันประกอบด้วย ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก สมประสิทธิผลการสะท้อนของพื้นผิว ความสามารถในการดูดกลืนแสงในช่วงที่มองเห็นได้ ของซีเรียมไดออกไซด์ภายใต้ความดันสูง และนำมาเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมา และในตอนที่ 4.2 จะกล่าวถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติเชิงแสงของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโด๊ปด้วยเหล็กด้วยปริมาณ 3.0% และ 12.5% ภายใต้ความดันสูง

4.1 ซีเรียมไดออกไซด์ภายใต้ความดันสูง

4.1.1 โครงสร้างผลึกของซีเรียมไดออกไซด์ภายใต้ความดันสูง

จากงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่า ที่ความดันบรรยากาศ ซีเรียมไดออกไซด์มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ และมีหมู่สมมาตร $Fm\bar{3}m$ โดยมีค่าคงที่โครงผลึกประมาณ 5.411 Å [3] ในงานวิจัยนี้ได้ทำการคำนวณโครงสร้างแบบลูกบาศก์ และมีหมู่สมมาตร $Fm\bar{3}m$ ของซีเรียมไดออกไซด์ที่ความดัน 0 GPa นำค่าคงที่โครงผลึกและค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรที่ได้จากการปรับเทียบกับสมการสถานะของเบริช-เมอร์นาแกนลำดับที่สาม และเปรียบเทียบผลจากการทดลองและผลจากการคำนวณของงานวิจัยที่ผ่านมา ดังแสดงใน ตารางที่ 4.1 โดยค่าคงที่โครงผลึกที่ความดันบรรยากาศของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ คือ 5.391, 5.467, 5.345 และ 5.438 Å และค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรที่ความดันบรรยากาศ มีค่าเท่ากับ 202, 178, 216, 185 GPa โดยเลือกใช้พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์และศักย์เทียมที่ต่างกัน พบว่า ค่าคงที่โครงผลึกและค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรในการเลือกใช้พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์แบบความหนาแน่นเฉพาะที่ให้ค่าใกล้เคียงกับผลการทดลองมากกว่าแบบผลต่างทั่วไป ในขณะที่ศักย์เทียมที่ต่างกันให้ค่าที่ต่างกันไม่มากนัก

ตารางที่ 4.1 ค่าคงที่โครงสร้างผลึก และ ค่ามอดุลัสเชิงปริมาตร ของซีเรียมไดออกไซด์ที่ความดันบรรยากาศ

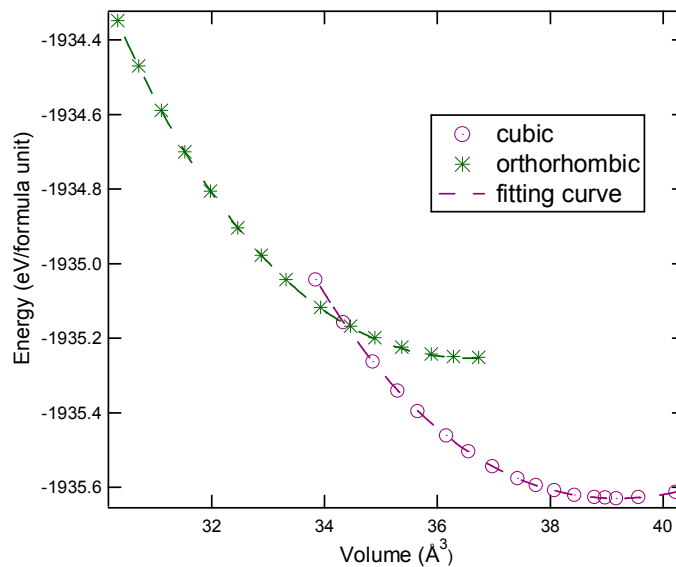
a_0 (Å)	B_0 (GPa)	ระเบียบวิธี
5.391	202	LDA-USP
5.467	178	GGA-USP
5.345	216	LDA-NCP
5.438	185	GGA-NCP
5.410	236	TB-LMTO(LDA) [1]
5.406±0.010	230±10	วิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ [3]
5.411±0.001	220±9	วิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ [4]
5.384	176.9	SIC-LSD [4]
5.423	192.7	GGA-PW91 [5]

ผลจากการคำนวณโครงสร้างของซีเรียมไดออกไซด์ในโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกที่มีหมู่สมมาตร $Pnma$ ที่ความดันสูง นำค่าคงที่โครงสร้างผลึกและค่ามอดุลัสเชิงปริมาตรที่ได้จากการปรับให้เข้ากับสมการสถานะของเบริช-เมอร์นาแกนลำดับที่สาม และเปรียบเทียบผลจากการทดลองและผลจากการคำนวณของงานวิจัยที่ผ่านมา ดังแสดงใน ตารางที่ 4.2 เนื่องจากการแสดงค่าคงที่โครงสร้างผลึกวัดที่ความดันต่างกัน ในการเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมา จึงต้องใช้การเปรียบเทียบอัตราส่วน a/b และ c/b และค่ามอดุลัสเชิงปริมาตรที่ความดันบรรยากาศ มีค่าเท่ากับ 198, 165, 208, 169 GPa โดยเลือกใช้พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์และศักย์เทียมที่ต่างกัน พบว่า อัตราส่วน a/b และ c/b มีค่าใกล้เคียงกันเมื่อเลือกใช้พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์และศักย์เทียมที่ต่างกัน ซึ่งอัตราส่วน a/b และ c/b เมื่อเลือกใช้พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์แบบผลต่างทั่วไปให้ค่าใกล้เคียงกับผลการทดลอง สำหรับค่ามอดุลัสเชิงปริมาตร พบว่า มีค่าต่างจากผลการทดลองค่อนข้างมาก เมื่อพิจารณาจะพบว่า การคำนวณระเบียบวิธี TB-LMTO [1] ให้ผลการคำนวณที่ใกล้เคียงกับผลการทดลองมากที่สุดซึ่งเป็นการคำนวณที่ใช้อิเล็กทรอนิกส์ทั้งหมด ต่างจากการคำนวณแบบที่ใช้อิเล็กทรอนิกส์นอกในการสร้างศักย์เทียม โดยเฉพาะค่ามอดุลัสเชิงปริมาตรซึ่งเป็นตัวแปรที่บ่งบอกถึงความต้านทานของวัสดุต่อการบีบอัด ดังนั้นผลการคำนวณที่คลาดเคลื่อนในงานวิจัยนี้ อาจเกิดจากจำนวนอิเล็กทรอนิกส์ที่ใช้ในการคำนวณยังไม่เพียงพอที่จะแสดงสมบัติทางกลของซีเรียมไดออกไซด์ภายใต้ความดันได้

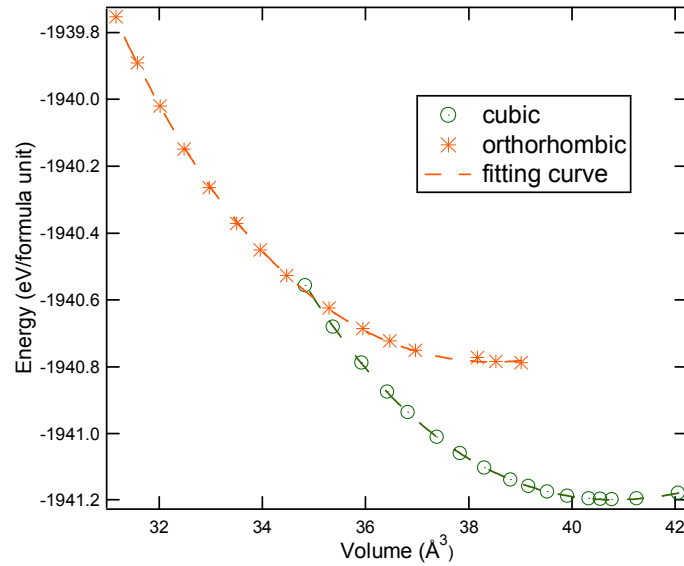
ตารางที่ 4.2 ค่าคงที่โครงสร้างผลึกที่ความดัน P และ ค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์ที่ความดันบรรยากาศ

a (Å)	b (Å)	c (Å)	P (GPa)	a/b	c/b	B_0 (GPa)	ระเบียบวิธี
5.931	3.621	6.840	0	1.638	1.890	198	LDA-USP
6.028	3.740	6.923	0	1.612	1.851	165	GGA-USP
5.871	3.590	6.780	0	1.635	1.888	208	LDA-NCP
5.978	3.692	6.927	0	1.619	1.876	169	GGA-NCP
5.371	3.373	6.418	47	1.592	1.903	302	TB-LMTO(LDA) [1]
5.457	3.427	6.521	70	1.592	1.903	304±25	x-ray diffraction [3]
5.962	3.679	6.903	0	1.620	1.876	142.8	GGA-PW91 [5]

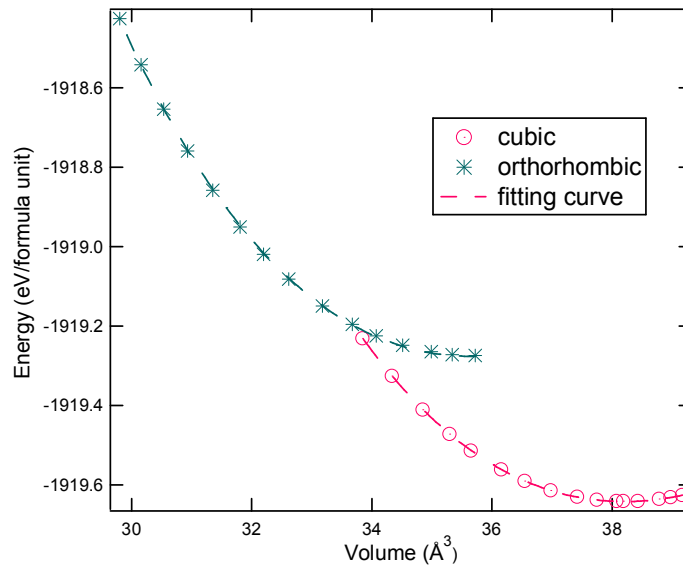
ผลการคำนวณพลังงานรวมของซีเรียมไดออกไซด์ที่ความดันต่างๆ นำมาเปรียบเทียบกับสมการสถานะเบริช-เมอรินาแกนแสดงในภาพที่ 4.1- 4.4 ซึ่งการคำนวณโดยใช้พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์แบบผลต่างทั่วไปและศักย์เทียมแบบอัลตราซอฟท์ให้ค่าพลังงานต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับการการคำนวณแบบอื่น จากกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวมกับปริมาตรแสดงให้เห็นว่า ที่ปริมาตรสมดุล โครงสร้างแบบลูกบาศก์ก็มีพลังงานต่ำสุด เมื่อปริมาตรลดลง พลังงานต่ำสุดจะกลายมาเป็นของโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก ซึ่งความเสถียรภาพของโครงสร้างสามารถดูได้จากเอนทัลปีต่ำสุดที่ความดันต่างๆ ซึ่งแสดงในภาพที่ 4.5-4.8 (ก) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเอนทัลปีกับความดัน



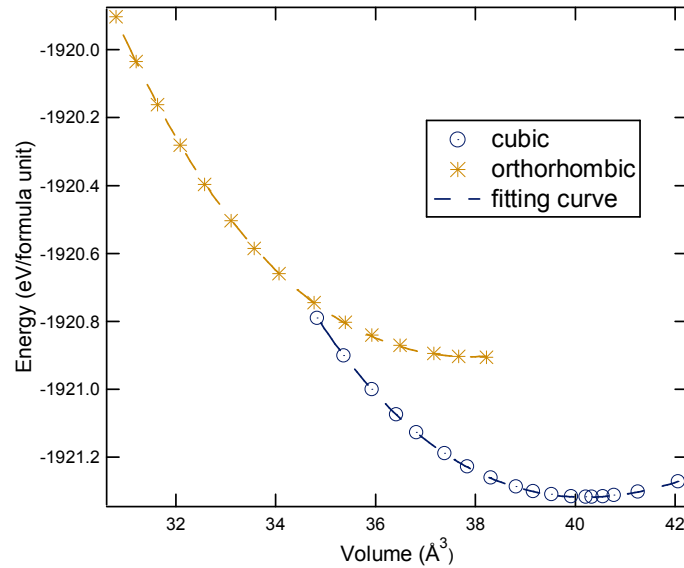
ภาพที่ 4.1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกับปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์ โดย เลือกใช้พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์แบบความหนาแน่นเฉพาะที่ และศักย์เทียมแบบอัลตราซอฟท์



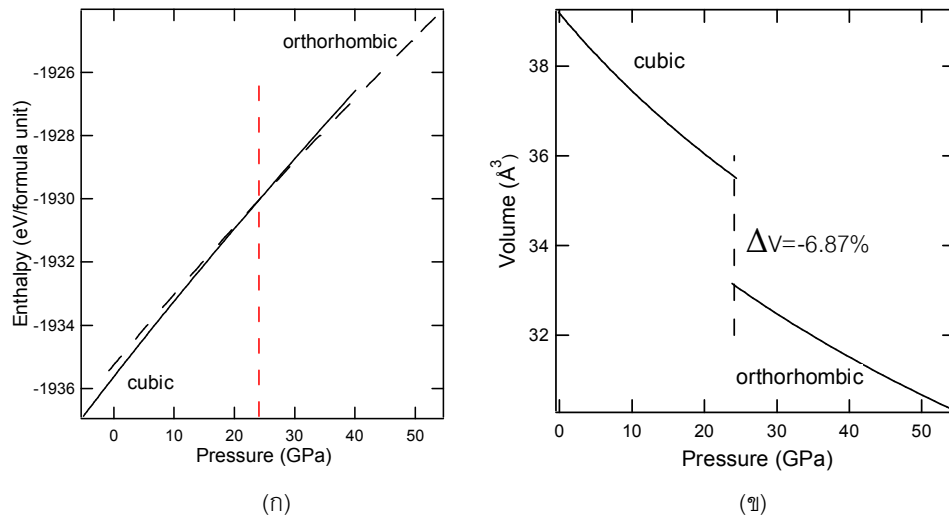
ภาพที่ 4.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกับปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์ โดย เลือกใช้พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์แบบผลต่างทั่วไป และคัลยเทียมแบบอัตราราชอฟท์



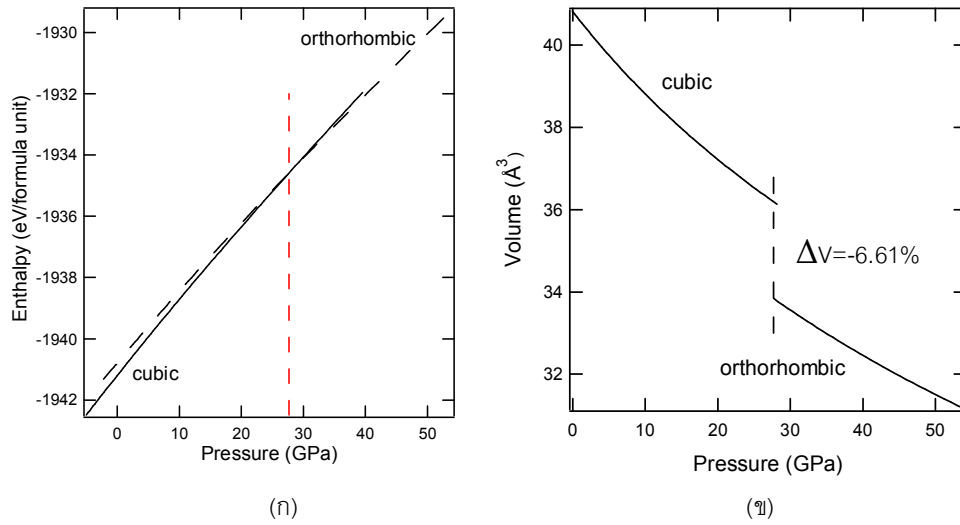
ภาพที่ 4.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกับปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์ โดย เลือกใช้พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์แบบความหนาแน่นเฉพาะที่ และคัลยเทียมแบบนอร์ม-คอนเซอเวทิฟ



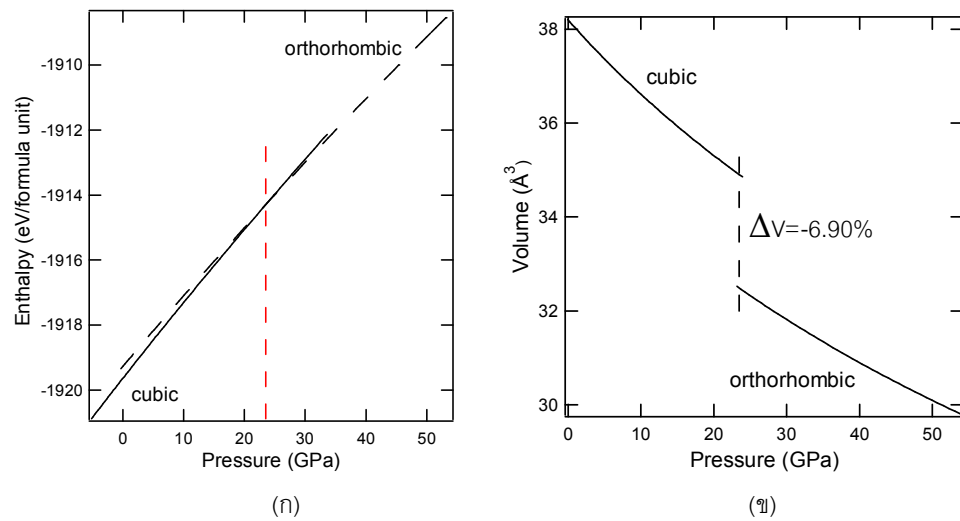
ภาพที่ 4.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกับปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์ โดยเลือกใช้พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์แบบผลต่างทั่วไป และศักย์เทียมแบบนอร์ม-คอนเซอเวทิฟ



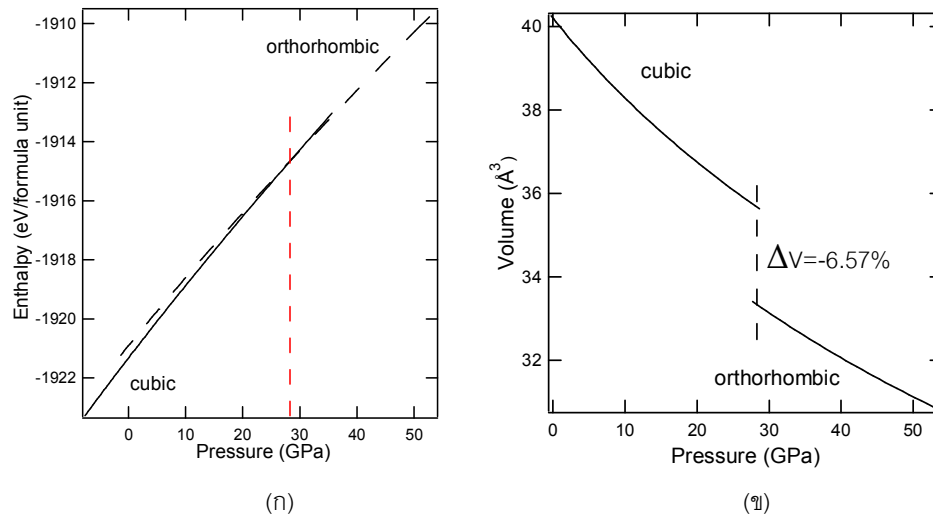
ภาพที่ 4.5 (ก) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเอนทัลปีกับความดัน (ข) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันกับปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์ โดยเลือกใช้พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์แบบความหนาแน่นเฉพาะที่ และศักย์เทียมแบบอัลตราซอฟท์



ภาพที่ 4.6 (ก) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเอนทัลปีกับความดัน (ข) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันกับปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์ โดยเลือกใช้พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์แบบผลต่างทั่วไป และศักย์เทียมแบบอัตรารซอฟท์



ภาพที่ 4.7 (ก) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเอนทัลปีกับความดัน (ข) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันกับปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์ โดยเลือกใช้พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์แบบความหนาแน่นเฉพาะที่ และศักย์เทียมแบบนอร์ม-คอนเซอเวทีฟ



ภาพที่ 4.8 (ก) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเอนทัลปีกับความดัน (ข) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันกับปริมาตรของซีเรียม ไดออกไซด์ โดยเลือกใช้พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์แบบผลต่างทั่วไป และศักย์เทียมแบบนอร์ม-คอนเซอเวทีฟ

จากกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเอนทัลปีและความดัน ในภาพที่ 4.8 (ก) เส้นทึบ หมายถึง โครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ และเส้นประ หมายถึง โครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก จะพบว่า ซีเรียมไดออกไซด์จะเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก ที่ความดัน 24.1, 27.7 23.5 และ 28.3 GPa โดยเลือกใช้พลังงานแลกเปลี่ยน-สหพันธ์ที่ต่างๆ กัน เปรียบเทียบกับผลการทดลอง และผลการคำนวณของงานวิจัยที่ผ่านมา ดังแสดงในตารางที่ 4.3 และที่ความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจะทำให้ปริมาตรลดลง 6.87%, 6.61%, 6.90% และ 6.57% โดยเลือกใช้พลังงานแลกเปลี่ยน-สหพันธ์ที่ต่างๆ กัน สังเกตได้จากกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันกับปริมาตรดังแสดงในภาพที่ 4.5-4.8 (ข) และเปรียบเทียบกับผลการทดลองและผลการคำนวณของงานวิจัยที่ผ่านมา ดังแสดงในตารางที่ 4.3 พบว่าความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างมีค่าน้อยกว่าผลการทดลอง โดยการเลือกใช้พลังงานแลกเปลี่ยน-สหพันธ์แบบผลต่างทั่วไปให้ค่าที่ใกล้เคียงมากกว่าแบบความหนาแน่นเฉพาะที่ สำหรับศักย์เทียมที่ต่างกันให้ค่าที่ไม่ต่างกันมากนัก เมื่อพิจารณาผลการคำนวณจากระเบียบวิธี TB-LMTO [1] จะพบว่าถึงแม้ระเบียบวิธี TB-LMTO จะให้ค่าคงที่โครงสร้าง โมดูลัสเชิงปริมาตรใกล้เคียงกับผลการทดลอง แต่ในส่วนการคำนวณความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจะได้ค่าคลาดเคลื่อนไปจากผลการทดลองมากกว่าระเบียบวิธีที่ใช้ในงานวิจัยนี้

ตารางที่ 4.3 ความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก และเปอร์เซ็นต์การลดลงของปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์

Transition Pressure (GPa)	$-\Delta V$ (%)	ระเบียบวิธี
24.1	6.87	LDA-USP
27.7	6.61	GGA-USP
23.5	6.90	LDA-NCP
28.3	6.57	GGA-NCP
47	-	TB-LMTO(LDA) [1]
31	-	รามาณสเปกโทรสโกปี [2]
31.5±1.0	7.5±0.7	วิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ [3]
28.9	-	GGA-PW91 [5]

จากงานวิจัยที่ผ่านมา ยังไม่มีผู้ค้นพบโครงสร้างที่สามหลังจากโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก และจากการค้นคว้าศึกษางานวิจัยเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของโลหะออกไซด์อื่นที่มีความใกล้เคียงกัน พบว่ากลุ่มโลหะในหมู่ 4B ได้มีการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) และแฮฟเนียมออกไซด์ (HfO_2) โดยใช้วิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ที่อุณหภูมิต่ำ เซอร์โคเนียมออกไซด์และแฮฟเนียมออกไซด์ จะมีโครงสร้างแบบมอโนคลินิกที่ความดันบรรยากาศ และเปลี่ยนเป็นโครงสร้างออร์โทโรมบิก 1 เมื่อเพิ่มความดันเข้าไป และที่ความดันสูง เซอร์โคเนียมออกไซด์และแฮฟเนียมออกไซด์จะเปลี่ยนโครงสร้างผลึกเป็นออร์โทโรมบิก 2 และเมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิสูงพบว่าเซอร์โคเนียมออกไซด์มีโครงสร้างแบบเททราโกนัลที่ความดันบรรยากาศและจะเปลี่ยนเป็นโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก 2 ที่ความดันสูงเช่นกัน [22,23] สำหรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ได้มีการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่อุณหภูมิห้อง พบว่า โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์มีอนุกรมการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเมื่อเพิ่มความดัน เริ่มจากโครงสร้างแบบรูไทล์ (rutile) หรือ อนาเทส (anatase) \rightarrow โครงสร้างแบบแอลฟา-ตะกั่วไดออกไซด์ (α - PbO_2 type) \rightarrow โครงสร้างแบบแบดเดเลย์ไต์ (baddeleyite-type) \rightarrow โครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก 1 \rightarrow โครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก 2 และจะพบโครงสร้างแบบฟลูออไรต์ที่อุณหภูมิสูง [24] ซึ่งโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก 2 เป็นโครงสร้างแบบเดียวกับโครงสร้างซีเรียมไดออกไซด์ที่ความดันสูง สำหรับโลหะในกลุ่มแลนทาไนด์ เพอร์ซีโอดีเมียมออกไซด์ (PrO_2) มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างแบบลูกบาศก์เป็นโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก ที่ความดัน 41 GPa [25] และโลหะในกลุ่มแอกทิไนด์ ได้มีการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของทอเรียมออกไซด์ (ThO_2) และยูเรเนียมออกไซด์ (UO_2) โดยใช้วิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า ทั้งทอเรียมออกไซด์และยูเรเนียมออกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างแบบลูกบาศก์เป็นโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกเช่นเดียวกับซีเรียมไดออกไซด์ [26] รวมทั้งเมื่อพิจารณาค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกมีค่าสูงถึง 304 GPa [3] ที่ความดันบรรยากาศ ซึ่งเมื่อเพิ่มความดัน ค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรจะสูงขึ้นด้วยเป็นการบ่งบอกว่าโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกมีความ

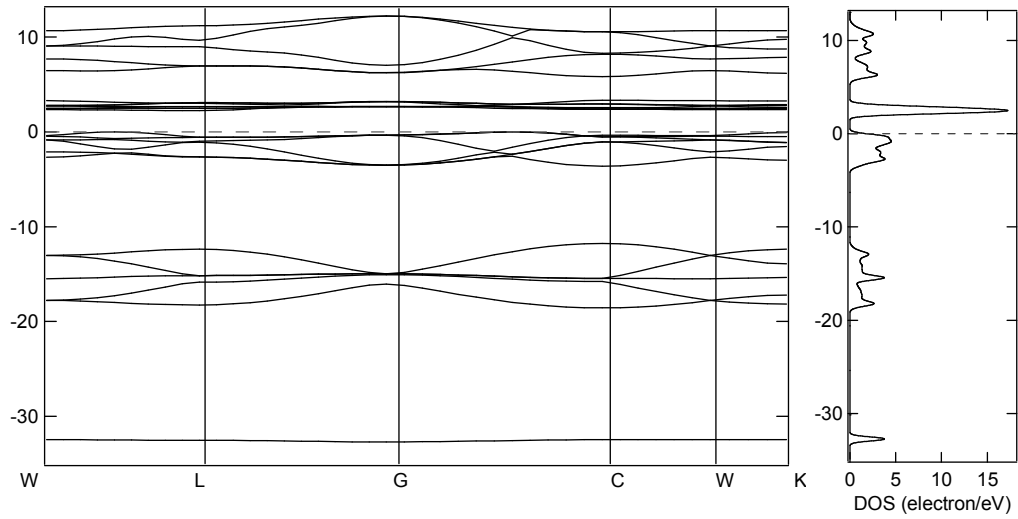
ด้านทานต่อแรงบีบอัดสูง ดังนั้น โครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก ที่มีมุมสมมาตร $Pnma$ จึงเป็นโครงสร้างที่เสถียรของซีเรียมไดออกไซด์ที่มีความดันสูง

ความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้น เกิดจากทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นนั้นเป็นการคำนวณพลังงานที่อูณหภูมิต่ำจึงไม่ได้คิดผลที่มาจากอูณหภูมิต่างจากการทดลองของงานวิจัยที่ผ่านมาที่ทำการทดลองที่อูณหภูมิต้อง อีกทั้ง ส่วนหนึ่งมาจากการเลือกใช้พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ที่เหมาะสม เนื่องจากพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์เป็นการประมาณค่า ทำให้ผลที่ออกมาไม่แม่นยำเที่ยงตรง สำหรับพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์แบบความหนาแน่นเฉพาะที่เป็นการประมาณค่าจากความหนาแน่นของอิเล็กตรอน จึงเหมาะกับระบบที่มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในแต่ละที่ไม่ต่างกันมาก แต่เนื่องจากซีเรียมไดออกไซด์มีอะตอมของซีเรียมซึ่งเป็นธาตุหนัก มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมากกว่าอะตอมของออกซิเจน ดังนั้น จึงควรเลือกใช้พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์แบบผลต่างทั่วไปที่มีการพัฒนามาจากแบบความหนาแน่นเฉพาะที่โดยเพิ่มอนุพันธ์ของอิเล็กตรอนเข้าไปในการประมาณด้วย สำหรับศักย์เทียมทั้ง อัลตราซอฟท์ และ นอร์ม-คอนเซอเวทีฟพบว่า ให้ผลการคำนวณไม่ต่างกันเท่าใดนักแต่ศักย์เทียมแบบอัลตราซอฟท์เป็นการพัฒนามาจากศักย์เทียมแบบนอร์ม-คอนเซอเวทีฟโดยลดเงื่อนไขบางส่วนออกไป ทำให้ลดเวลาในการคำนวณลง ในการคำนวณลำดับต่อไป จึงเลือกใช้ศักย์เทียมแบบ อัลตราซอฟท์

4.1.2 สมบัติทางไฟฟ้าของซีเรียมไดออกไซด์ภายใต้ความดันสูง

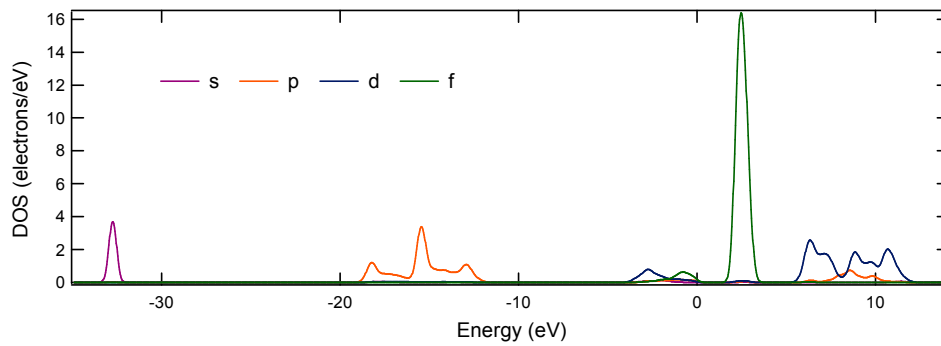
หลังจากได้ตำแหน่งของอะตอมซีเรียมและออกซิเจนที่ทำให้โครงสร้างมีพลังงานต่ำสุดแล้ว ซึ่งเมื่ออะตอมมาอยู่ใกล้กัน ระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนจะถูกรบกวนจากระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนข้างเคียง เกิดเป็น แถบพลังงานของอิเล็กตรอน ซึ่งโครงสร้างของแถบพลังงาน (band structure) จะดำเนินไปตามทิศทางที่มีสมมาตรสูงในเซลล์หน่วยพื้นฐานของโครงผลึกส่วนกลับ (first Brillouin zone) ของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ของซีเรียมไดออกไซด์ ที่ความดันบรรยากาศ แสดงในภาพที่ 4.9 (ก) โดยพลังงานเฟอร์มี ($E = 0$ eV) แสดงในเส้นประ

ความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอน (density of state) คือ จำนวนสถานะที่อิเล็กตรอนจะครอบครองได้ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร และอนุภาคที่ครอบครองสถานะใดๆ ก็แสดงสมบัติของสถานะนั้นออกมา ดังนั้น เมื่อความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอนเปลี่ยนแปลงไป สมบัติของวัสดุจะเปลี่ยนแปลงตามไปด้วยเช่นกัน ซึ่งความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอนของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ของซีเรียมไดออกไซด์ ที่ความดันบรรยากาศ แสดงในภาพที่ 4.9 (ข)

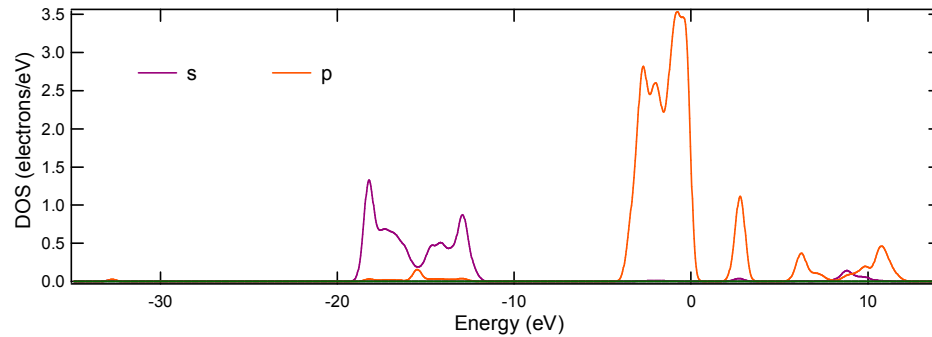


ภาพที่ 4.9 (ก) โครงสร้างแถบพลังงาน (ข) ความหนาแน่นสถานะของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ของซีเรียม ไดออกไซด์ที่ความดันบรรยากาศ

จากภาพที่ 4.9 (ข) เป็นความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอนรวมทั้งซีเรียมและออกซิเจนซึ่งเกิดจากผลรวมของโครงสร้างแถบพลังงานที่พลังงานนั้น ในการวิเคราะห์ว่าระดับชั้นพลังงานต่างๆ เป็นสถานะของอิเล็กตรอนตัวใดจึงนำมาวิเคราะห์ความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอนแบบแยกส่วนของแต่ละอะตอม โดยความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอนของอะตอมซีเรียมและอะตอมออกซิเจนในโครงสร้างแบบลูกบาศก์ของซีเรียมไดออกไซด์ ที่ความดันบรรยากาศ แสดงในภาพที่ 4.10, 4.11 ตามลำดับ



ภาพที่ 4.10 ความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอนของอะตอมซีเรียมในโครงสร้างแบบลูกบาศก์ของซีเรียมไดออกไซด์ ที่ความดันบรรยากาศ



ภาพที่ 4.11 ความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอนของอะตอมออกซิเจน
ในโครงสร้างแบบลูกบาศก์ของซีเรียมไดออกไซด์ ที่ความดันบรรยากาศ

เป็นที่ถกเถียงกันว่า อิเล็กตรอนของซีเรียม ออร์บิทัล $4f^1$ ควรจัดเป็น อิเล็กตรอนวงใน หรือ อิเล็กตรอนวงนอก จากการเลือกใช้ศักย์เทียมแบบอัลตราซอฟท์ ซึ่งจะนำอิเล็กตรอนวงนอกมาใช้ในการคิดคำนวณเท่านั้น สำหรับอะตอมของซีเรียม มีอิเล็กตรอนวงนอก คือ $4f^1 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ และอะตอมของออกซิเจน มีอิเล็กตรอนวงนอก คือ $2s^2 2p^4$ จากภาพที่ 4.9 - 4.11 ทำให้ทราบว่า แถบพลังงานที่ต่ำกว่า -30 eV เป็นสถานะของอิเล็กตรอนของอะตอมซีเรียม ออร์บิทัล $5s$ สำหรับแถบพลังงานที่สูงขึ้นมาในช่วง -20 ถึง -10 eV เป็นสถานะของอิเล็กตรอนของอะตอมซีเรียม ออร์บิทัล $5p$ และอิเล็กตรอนของออกซิเจน ออร์บิทัล $2s$ ในขณะที่แถบพลังงานที่อยู่ได้พลังงานเฟอร์มีส่วนใหญ่เป็นสถานะของอิเล็กตรอนของออกซิเจน ออร์บิทัล $2p$ ผสมกับอิเล็กตรอนของซีเรียม ออร์บิทัล $5d$ ดังแสดงในตารางที่ 4.4 ซึ่งตามปกติแล้วจำนวนอิเล็กตรอนของออกซิเจนในออร์บิทัล $2p$ จะมี 6 ตัวและจำนวนอิเล็กตรอนของซีเรียมในออร์บิทัล $5d$ จะมี 1 ตัว แต่ในซีเรียมไดออกไซด์พบว่า จำนวนอิเล็กตรอนของออกซิเจนในออร์บิทัล $2p$ จะมีประมาณ 4.78 ตัวและจำนวนอิเล็กตรอนของซีเรียมในออร์บิทัล $5d$ จะมีประมาณ 1.45 ตัว ซึ่งเป็นผลจากการผสมกันของออร์บิทัล $2p$ ของออกซิเจนและออร์บิทัล $5d$ ของซีเรียมนั่นเอง

ตารางที่ 4.4 จำนวนอิเล็กตรอนในออร์บิทัลต่างๆ ของซีเรียมไดออกไซด์โดยเฉลี่ย ที่ความดันบรรยากาศ

อะตอม	s	p	d	f
ออกซิเจนตัวที่ 1	1.86	4.78	0.00	0.00
ออกซิเจนตัวที่ 2	1.86	4.78	0.00	0.00
ซีเรียม	2.23	6.09	1.45	0.93

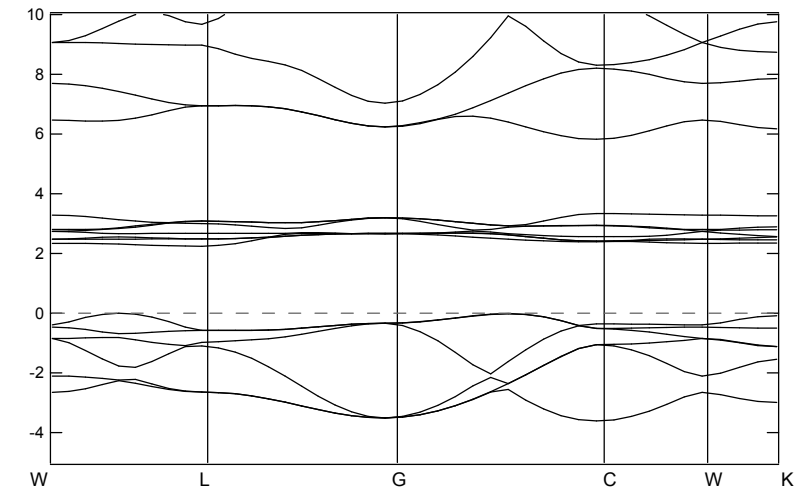
สำหรับแถบพลังงานหนาและแคบเหนือพลังงานเฟอร์มีเป็นของสถานะของอิเล็กตรอนของซีเรียม ออร์บิทัล $4f$ ซึ่งไม่มีอิเล็กตรอนอาศัยอยู่ เป็นอิเล็กตรอนวงนอก ไม่ได้ถือว่าเป็นแถบนำกระแส (conduction band) เนื่องจากเมื่ออิเล็กตรอนได้รับพลังงานทำให้อิเล็กตรอนไปอยู่ที่สถานะกระตุ้นในแถบพลังงานของออร์บิทัล $4f$ อิเล็กตรอนจะยังคงมีพันธะกับช่องว่าง (hole) ที่อิเล็กตรอนอาศัยอยู่ก่อนได้รับการกระตุ้น ทำให้ไม่

สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ ในขณะที่เมื่ออิเล็กตรอนได้รับพลังงานมากพอที่จะไปอยู่สถานะกระตุ้นที่แถบพลังงานออร์บิทัล 5d อิเล็กตรอนจะสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระและเกิดการนำไฟฟ้า ดังนั้น การวิเคราะห์หาช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้า (electrical band gap) คือ ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานวาเลนซ์ (valence band) กับแถบนำกระแส (conduction band) จึงคิดผลต่างกับแถบที่สูงขึ้นไป อีกบริเวณช่วง 6 eV ซึ่งเป็นสถานะของอิเล็กตรอนของซีเรียม ออร์บิทัล 5d กับแถบพลังงานที่พลังงานเฟอร์มี โดยช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้าเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมา แสดงในตารางที่ 4.5 ซึ่งช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้าที่ได้จากการคำนวณจะมีค่าน้อยกว่าช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้าที่ได้จากการทดลองเนื่องจากข้อจำกัดของทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นที่พิจารณาระบบหลายอนุภาคในสถานะพื้น ทำให้แถบพลังงานที่เหนือพลังงานเฟอร์มีหรือสถานะกระตุ้นมีค่าน้อยกว่าความเป็นจริง

ตารางที่ 4.5 ช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้าของซีเรียมไดออกไซด์ที่ความดันบรรยากาศ

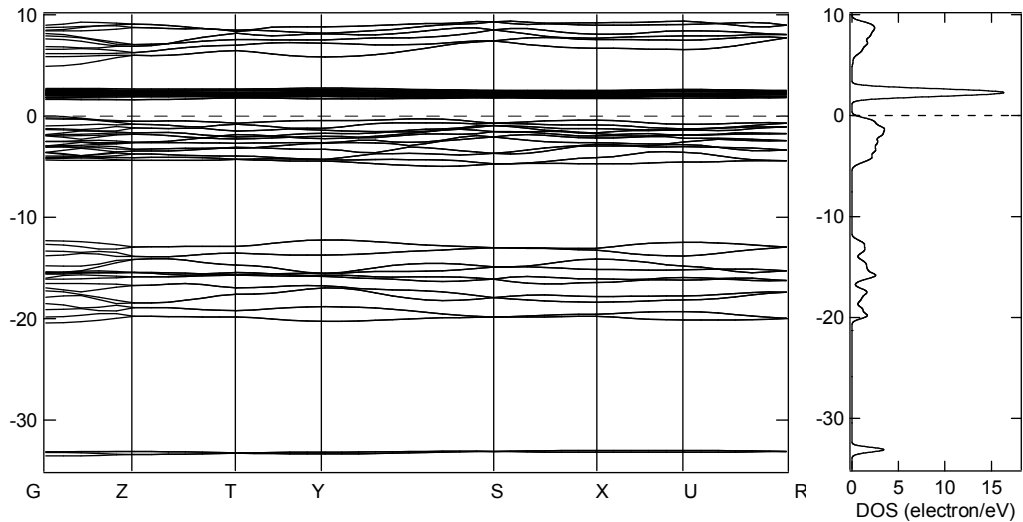
ช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้า (eV)	ระเบียบวิธี
5.79	LDA-USP
5.82	GGA-USP
5.68	LDA-NCP
5.78	GGA-NCP
5.69	GGA-PW91 [5]
6	XPS,BIS [27]
5.5	FP-LMTO [28]
5.61	DFT [29]

จากภาพที่ 4.9 เมื่อนำมาขยายในช่วงใกล้พลังงานเฟอร์มีเพื่อพิจารณาช่องว่างแถบพลังงานดังแสดงในภาพที่ 4.12 จะพบว่า บริเวณระดับชั้นพลังงานสูงสุดที่อิเล็กตรอนอยู่ได้ที่พลังงานเฟอร์มีจะอยู่ระหว่างจุด W กับจุด L และบริเวณระดับชั้นพลังงานต่ำสุดของแถบนำกระแสใกล้ๆ 6 eV จะอยู่ที่จุด C ซึ่งบริเวณระดับชั้นพลังงานสูงสุดที่อิเล็กตรอนอยู่ได้กับบริเวณระดับชั้นพลังงานต่ำสุดของแถบนำกระแสไม่ได้อยู่บริเวณเดียวกัน จึงไม่ใช่ช่องว่างพลังงานโดยตรง (indirect band gap)



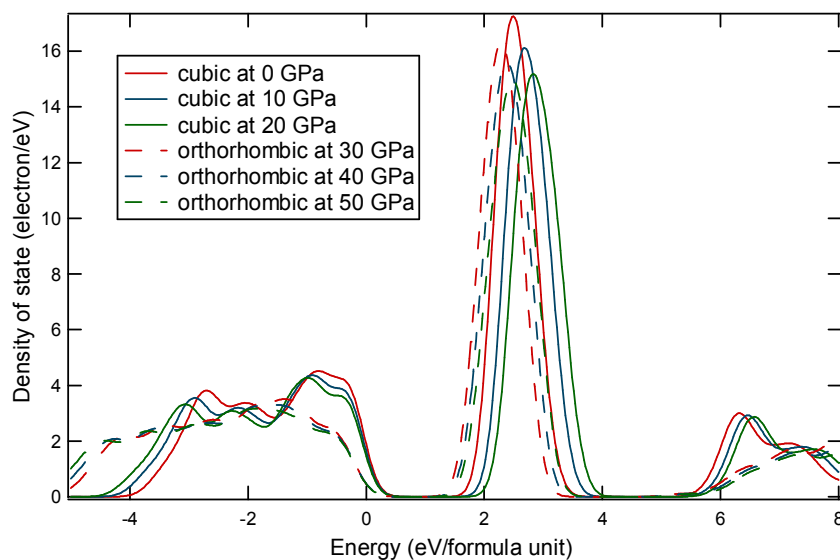
ภาพที่ 4.12 โครงสร้างแถบพลังงานของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ของซีเรียมไดออกไซด์ ที่ความดันบรรยากาศบริเวณพลังงานเฟอร์มี

และจากตารางที่ 4.5 จะพบว่า ซีเรียมไดออกไซด์มีความเป็นฉนวน เนื่องจากมีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานสูงถึง 5.79, 5.82, 5.68 และ 5.78 eV โดยเลือกใช้พลังงานแลกเปลี่ยน-สหพันธ์และศักย์เทียมที่ต่างๆ กัน เมื่อพิจารณาผลจากความดัน โดยเลือกใช้พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์แบบผลต่างทั่วไปและศักย์เทียมแบบอัลตราซอฟท์ซึ่งให้ค่าช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้าของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่ความเป็นศูนย์ 5.82 eV ใกล้เคียงกับช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้าจากผลการทดลองมากที่สุด พบว่าการเพิ่มความดันทำให้โครงสร้างแถบพลังงานมีลักษณะคล้ายเดิม แต่ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานมีค่าเพิ่มขึ้นถึง 6.13 eV เนื่องจากปริมาณลดลงทำให้อะตอมอยู่ใกล้ชิดกันมากขึ้น ทำให้ระดับชั้นพลังงานแยกออกไปมากยิ่งขึ้น และเมื่อความดันเพิ่มขึ้นจนกระทั่งมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นแบบออร์โทโรมบิก จะมีโครงสร้างแถบพลังงานดังแสดงในภาพที่ 4.13 (ก) และความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอน แสดงในภาพที่ 4.13 (ข) โดยโครงสร้างแถบพลังงานจะมีการเปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทำให้ช่องว่างพลังงานมีค่าลดลงเป็น 4.92 eV



ภาพที่ 4.13 (ก) โครงสร้างแถบพลังงาน (ข) ความหนาแน่นสถานะ
ของโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิกของซีเรียมไดออกไซด์ที่ความดัน 30 GPa

เมื่อพิจารณาความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอนที่ความดันต่างๆ เพื่อนำมาอธิบายช่องว่างของแถบพลังงาน ดังแสดงในภาพที่ 4.14 โดยพิจารณาบริเวณพลังงานเฟอร์มิ จะพบว่า สำหรับโครงสร้างแบบลูกบาศก์ เมื่อความดันเปลี่ยนจาก 0 GPa เป็น 10 GPa และ 20 GPa ทำให้แถบพลังงานวาเลนซ์ใต้พลังงานเฟอร์มิจะมีขนาดกว้างขึ้น เป็นผลมาจากการเพิ่มความดันเป็นการบีบอัดวัสดุทำให้วัสดุมีขนาดเล็กลง อิเล็กตรอนจึงอยู่ใกล้กันมากขึ้น ทำให้เกิดการแยกออกของระดับพลังงานเพิ่มขึ้น แถบพลังงานจึงมีขนาดกว้างขึ้น อีกทั้งแถบนำกระแสยังขยับสูงขึ้น ทำให้ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเพิ่มขึ้น

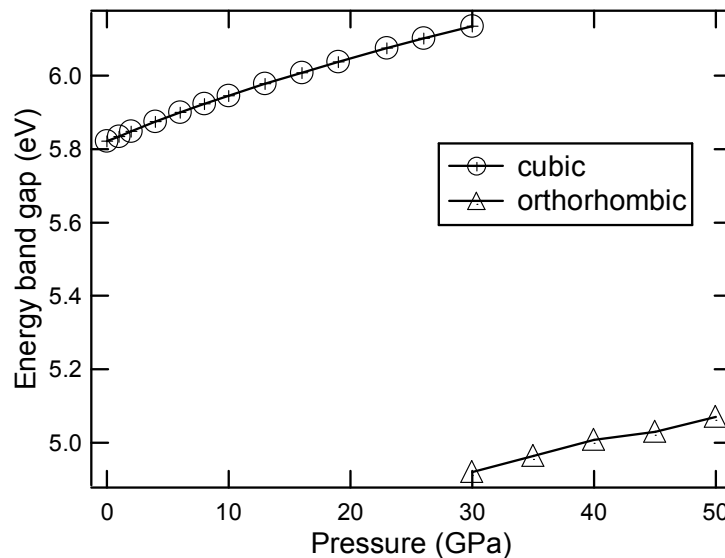


ภาพที่ 4.14 ความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอนของซีเรียมไดออกไซด์ที่ความดันต่างๆ

จะพบว่าในการหาช่องว่างพลังงานของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกนั้น บริเวณระดับชั้นพลังงานสูงสุดที่อิเล็กตรอนอยู่ได้กับบริเวณระดับชั้นพลังงานต่ำสุดของแถบนำกระแส ไม่ได้อยู่บริเวณเดียวกัน จึงไม่ใช่ช่องว่างพลังงานโดยตรง (indirect band gap) เช่นเดียวกับโครงสร้างแบบลูกบาศก์ ที่ความดัน 30 GPa ช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน มีค่า 4.92 eV ซึ่งลดลงมาจากโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่มีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานถึง 6.13 eV และเมื่อเพิ่มความดันไปเรื่อยๆ ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานจะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ ดังแสดงในภาพที่ 4.15 เมื่อพิจารณาในช่วงความดัน 0 – 27.7 GPa ที่เป็นโครงสร้างแบบลูกบาศก์ พบว่า ความสัมพันธ์ระหว่างช่องว่างระหว่างแถบพลังงานกับความดันเป็นเส้นตรง จึงสามารถเขียน ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานในรูปของความดัน ตามสมการ

$$E_g(P) = E_g(0) + \alpha P \quad 4.1$$

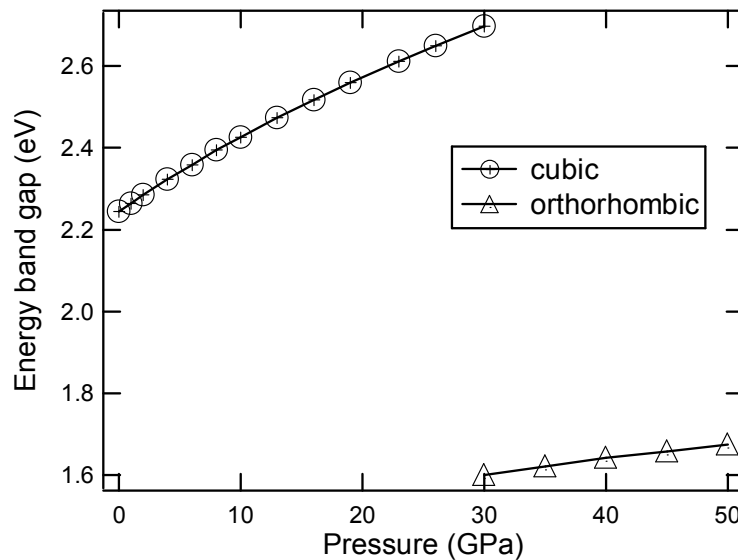
โดย $E_g(P)$ และ $E_g(0)$ คือ ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่ความดัน P และ 0 ตามลำดับ และ $\alpha = \frac{dE_g}{dP}$ คือ สัมประสิทธิ์ของความดัน มีค่าประมาณ 0.01 eV/GPa



ภาพที่ 4.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้ากับความดันของซีเรียมไดออกไซด์

สำหรับช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของอิเล็กตรอนของออกซิเจน ออร์บิทัล 2p กับ แถบพลังงานเหนือพลังงานเฟอร์มิของอิเล็กตรอนของซีเรียม ออร์บิทัล 4f จะเรียกว่า ช่องว่างพลังงานทางแสง (optical band gap) เนื่องจากอิเล็กตรอนในออร์บิทัล 2p เมื่อได้รับพลังงานจะถูกกระตุ้นไปอยู่ออร์บิทัล 4f ได้จะไม่นำไฟฟ้าเนื่องจากพันธะของระหว่างอิเล็กตรอนกับช่องว่างแต่สามารถแสดงสมบัติเชิงแสงได้ โดยช่องว่างพลังงานทางแสงจะมีลักษณะคล้ายกับช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้าของซีเรียมไดออกไซด์คือ เมื่อความดันเพิ่มขึ้น ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานจะเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานจะลดลง และเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ เมื่อเพิ่มความดันในโครงสร้างที่สอง ดังแสดงในภาพที่ 4.16 โดยที่ความดัน

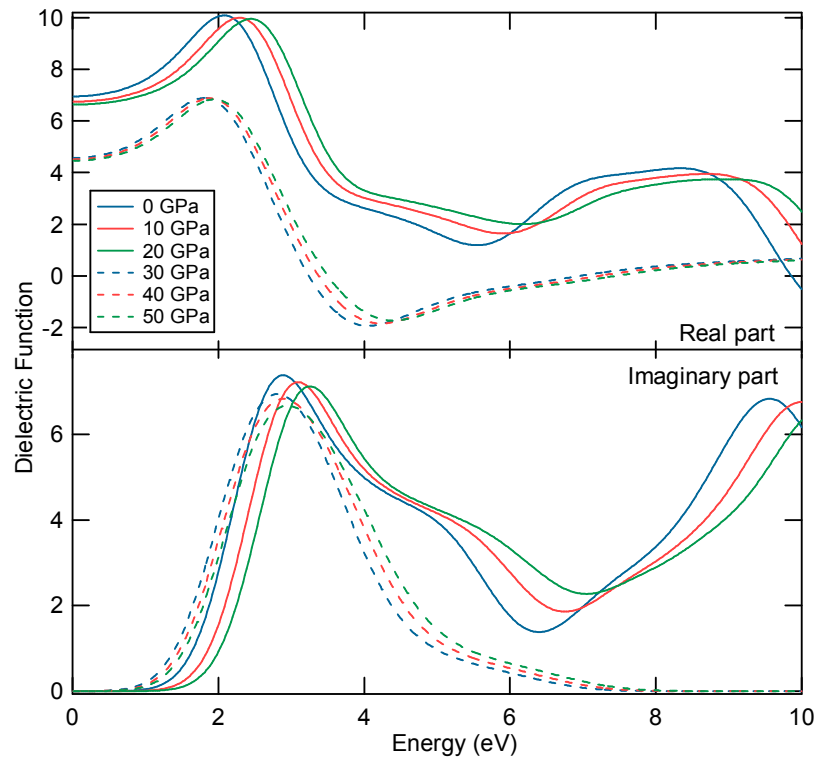
บรรยากาศช่องว่างระหว่างแถบพลังงานมีค่า 2.24 GPa ซึ่งงานวิจัยที่ผ่านมาคำนวณได้ 3 GPa [24] ซึ่งน้อยกว่าช่องว่างพลังงานจากผลการทดลองเนื่องจากทฤษฎีฟังก์ชันคลื่นความหนาแน่นคำนวณที่สถานะพื้นของระบบ และจากโครงสร้างแถบพลังงานของซีเรียมไดออกไซด์ในภาพที่ 4.9 จะพบว่า บริเวณระดับชั้นพลังงานสูงสุดที่อิเล็กตรอนอยู่ได้ที่พลังงานเฟอร์มีจะอยู่ระหว่างจุด W กับจุด L และบริเวณระดับชั้นพลังงานต่ำสุดของแถบนำกระแสใกล้ๆ 6 eV จะอยู่ที่จุด L ซึ่งบริเวณระดับชั้นพลังงานสูงสุดที่อิเล็กตรอนอยู่ได้กับบริเวณระดับชั้นพลังงานต่ำสุดของแถบนำกระแสไม่ได้อยู่บริเวณเดียวกัน จึงไม่ใช่ช่องว่างพลังงานโดยตรง (indirect band gap)



ภาพที่ 4.16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างช่องว่างพลังงานทางแสงกับความดันของซีเรียมไดออกไซด์

4.1.3 สมบัติเชิงแสงของซีเรียมไดออกไซด์ภายใต้ความดันสูง

จากการแก้ปัญหาสมการโคห์น-ฮาม ทำให้สามารถหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ϵ ทั้งในส่วนของค่าจริงและค่าจินตภาพเพื่อนำไปพิจารณาสมบัติเชิงแสง ดังแสดงในภาพที่ 4.17 ของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่ความดันบรรยากาศและโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกที่ความดัน 30 GPa ซึ่งสมบัติเชิงแสงที่สำคัญ เช่น ดรรชนีหักเหสัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิว และความสามารถในการดูดกลืนแสง ซึ่งสามารถหาได้จากส่วนค่าจินตภาพของฟังก์ชันค่าไดอิเล็กทริก พบว่า โครงสร้างผลึกแบบฟลูออไรต์ ลักษณะกราฟของฟังก์ชันค่าไดอิเล็กทริกมีการเลื่อนไปทางขวา เมื่อความดันเพิ่มขึ้น และลักษณะกราฟจะเปลี่ยนแปลงไปโดยสิ้นเชิงเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์โทโรมบิก และเมื่อเพิ่มความดันขึ้นไปอีก ลักษณะกราฟจะเลื่อนไปทางขวาเช่นเดิม ซึ่งจะนำค่าไดอิเล็กทริกเป็นตัวตั้งต้นไปหาสมบัติเชิงแสงอื่นๆ



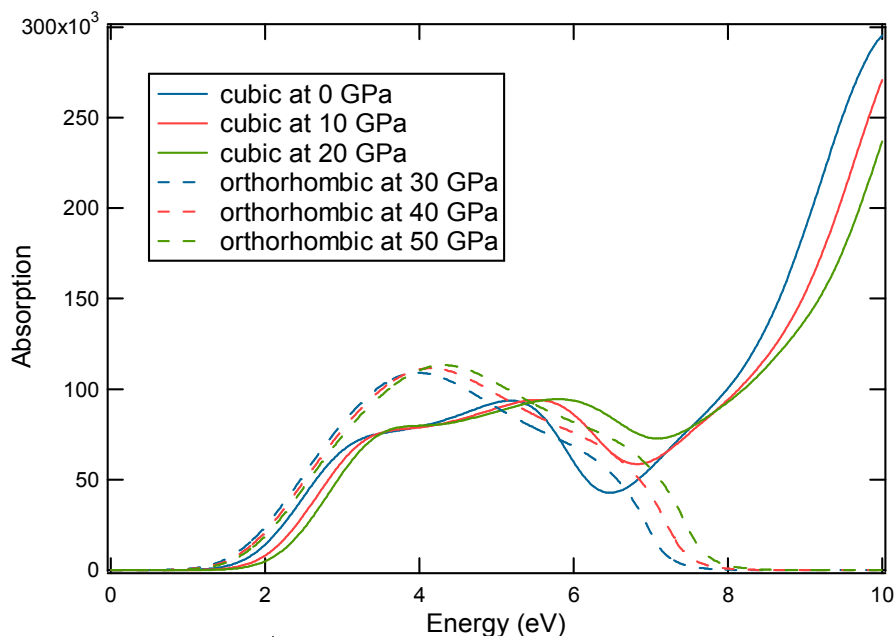
ภาพที่ 4.17 ฟังก์ชันค่าไดอิเล็กทริกของซีเรียมไดออกไซด์

เมื่อนำค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมาหาความสามารถในการดูดกลืนแสง ดังแสดงในภาพที่ 4.18 พบว่า ที่ความดันเป็นศูนย์ โครงสร้างแถบพลังงานของซีเรียมไดออกไซด์จะเริ่มดูดกลืนแสงที่พลังงานประมาณ 2 eV ซึ่งสอดคล้องกับช่องว่างระหว่างแถบพลังงานระหว่างสถานะของออร์บิทัลของออกซิเจนของออร์บิทัล 2p กับออร์บิทัลของซีเรียมออร์บิทัล 4f หรือช่องว่างพลังงานทางแสงของซีเรียมไดออกไซด์ที่มีค่าเท่ากับ 2.24 eV และเมื่อพิจารณาตามค่าพลังงานจะพบว่า มีการเพิ่มขึ้นและลดลงจนกระทั่งที่พลังงานประมาณ 6 eV การดูดกลืนแสงจะเพิ่มขึ้นอีกครั้งซึ่งสอดคล้องกับช่องว่างระหว่างแถบพลังงานระหว่างสถานะของออร์บิทัลของออกซิเจนออร์บิทัล 2p กับ ออร์บิทัลของซีเรียมออร์บิทัล 5d หรือช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้าของซีเรียมไดออกไซด์ที่มีค่าเท่ากับ 5.82 eV เมื่อพิจารณาผลจากความดัน ในการเพิ่มความดันเป็น 10 และ 20 GPa ลักษณะเส้นกราฟของการดูดกลืนแสงจะเลื่อนไปทางขวาและความสามารถในการดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้น แสดงว่า ซีเรียมไดออกไซด์จะเริ่มดูดกลืนแสงที่พลังงานมากขึ้น หมายถึงต้องใช้พลังงานเพื่อกระตุ้นอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้น สอดคล้องกับช่องว่างพลังงานทางแสงที่เพิ่มขึ้นไปตามความดันดังแสดงในภาพที่ 4.16 เนื่องจากแสงเป็นพลังงานชนิดหนึ่ง เมื่ออิเล็กตรอนได้รับพลังงานจากแสงจะดูดกลืนพลังงานและเมื่อพลังงานมากกว่าช่องว่างพลังงานจะทำให้อิเล็กตรอนขึ้นไปอยู่ที่สถานะกระตุ้น ดังนั้น ช่องว่างพลังงานทางแสงจึงเป็นขีดเริ่มของพลังงานที่อิเล็กตรอนจะดูดกลืนเพื่อไปอยู่ที่สถานะกระตุ้น และจากภาพที่ 4.18 โครงสร้างแถบพลังงานของซีเรียมไดออกไซด์ ที่บริเวณ

พลังงาน 2 eV และ 6 eV กราฟมีลักษณะชันขึ้นไปทางขวา ซึ่งแปรผันตรงกับ $(E - E_g)^2$ โดย E_g คือช่องว่างพลังงาน และจาก

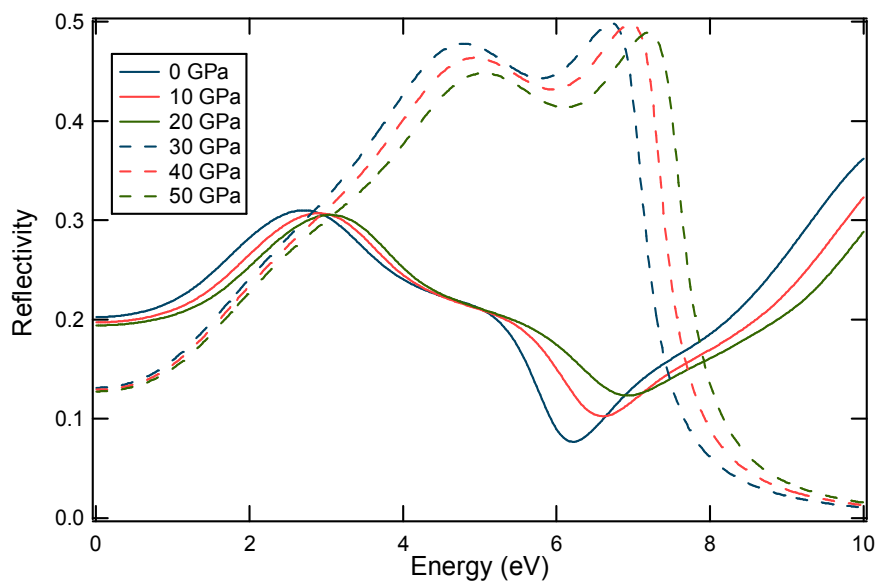
$$\eta(E) = \eta_0 \left(\frac{E - E_g}{E_g} \right)^2 \quad 4.2$$

เป็นสมการที่อธิบายช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรง (indirect band gap) ดังนั้น โครงสร้างแบบลูกบาศก์ของซีเรียมไดออกไซด์มีช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรงทั้งช่องว่างพลังงานทางแสงและช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้าดังแสดงในภาพที่ 4.12 เมื่อเพิ่มความดันจนกระทั่งเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นแบบออร์โทโรมบิก พบว่า ลักษณะการดูดกลืนแสงจะเปลี่ยนไป โดย ที่ความดัน 30 GPa จะเริ่มดูดกลืนแสงที่พลังงานประมาณ 1.5 eV ซึ่งสอดคล้องกับช่องว่างพลังงานทางแสงที่มีค่าเท่ากับ 1.60 eV และจะพบว่าเมื่อเพิ่มความดันเป็น 40 และ 50 GPa ลักษณะกราฟการดูดกลืนแสงจะเลื่อนไปขวาและความสามารถในการดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้น แสดงว่า ซีเรียมไดออกไซด์จะเริ่มดูดกลืนแสงที่พลังงานเพิ่มขึ้นสอดคล้องกับช่องว่างพลังงานทางแสงที่เพิ่มขึ้นตามความดัน



ภาพที่ 4.18 การดูดกลืนแสงของซีเรียมไดออกไซด์

สัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิว คือ คุณสมบัติที่ใช้ในการหาปริมาณรังสีที่สะท้อนออกจากพื้นผิว สำหรับสัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิวของซีเรียมไดออกไซด์ที่พลังงานต่างๆ แสดงในภาพที่ 4.19 พบว่า โครงสร้างแบบลูกบาศก์ของซีเรียมไดออกไซด์จะมีสัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิวใกล้เคียงกันที่พลังงานต่างๆ และในบริเวณพลังงานประมาณ 6 eV จะมีสัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิวน้อยซึ่งตรงกับช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้าของซีเรียมไดออกไซด์ที่เป็นช่วงที่สามารถดูดกลืนแสงได้มากขึ้นเช่นกัน เมื่อเพิ่มความดันเป็น 10 และ 20 GPa พบว่า กราฟของสัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิวมีลักษณะเลื่อนไปทางขวาจนกระทั่งเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นแบบออร์โทโรมบิกทำให้สัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิวเปลี่ยนแปลงไปจากเดิมซึ่งจะมีค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิวมากในช่วงพลังงานประมาณ 2-8 eV และเมื่อเพิ่มความดันเป็น 40 และ 50 GPa ทำให้กราฟสัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิวเลื่อนไปทางขวาเช่นเดียวกับโครงสร้างแบบลูกบาศก์



ภาพที่ 4.19 สัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิวของซีเรียมไดออกไซด์

4.2 การโคปเหล็กในซีเรียมไดออกไซด์ภายใต้ความดันสูง

4.2.1 โครงสร้างผลึกของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโคปด้วยเหล็กภายใต้ความดันสูง

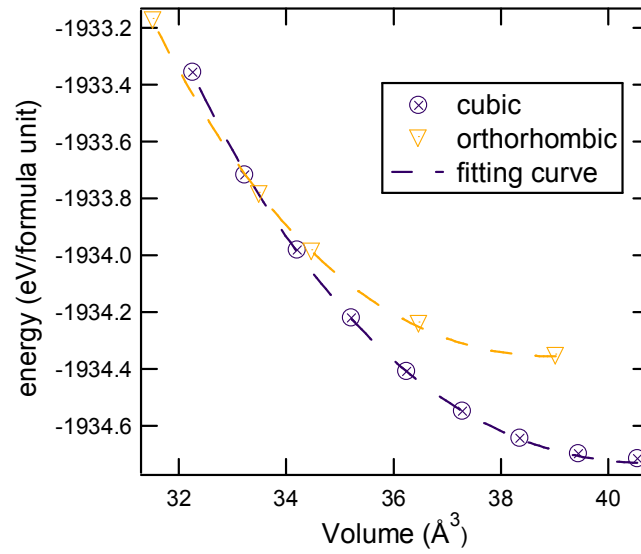
จากงานวิจัยที่ผ่านมา ได้มีการทดลองโคปเหล็กในซีเรียมไดออกไซด์ แต่ยังไม่มีความชัดเจน จึงเป็นที่น่าสนใจที่จะทำการคำนวณเพื่อหาสมบัติต่างๆ ของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโคปด้วยเหล็ก เพื่อศึกษาผลที่เกิดจากการโคปเหล็กเข้าไปภายใต้ความดันสูง สำหรับโครงสร้างแบบลูกบาศก์ ค่าคงที่โครงสร้างผลึกและปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโคปด้วยเหล็กในปริมาณต่างๆ เปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมา ดังแสดงในตารางที่ 4.6 พบว่า อะตอมของออกซิเจนและซีเรียมที่อยู่ใกล้เคียงกับอะตอมของเหล็กจะเข้ามาใกล้กับอะตอมของเหล็ก

มากยิ่งขึ้น เนื่องจากอะตอมของเหล็กมีขนาดเล็กกว่าอะตอมของซีเรียม และในการแทนที่อะตอมของซีเรียมด้วยอะตอมของเหล็กทำให้ค่าคงที่โครงผลึกและปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโคบด้วยเหล็กมีค่าลดลง จาก 5.467 Å เมื่อซีเรียมไดออกไซด์ยังไม่มีการโคบเป็น 5.453 Å และ 5.386 Å เมื่อความเข้มข้นของเหล็กในการโคบเพิ่มขึ้นเป็น 3.0% และ 12.5% ตามลำดับ

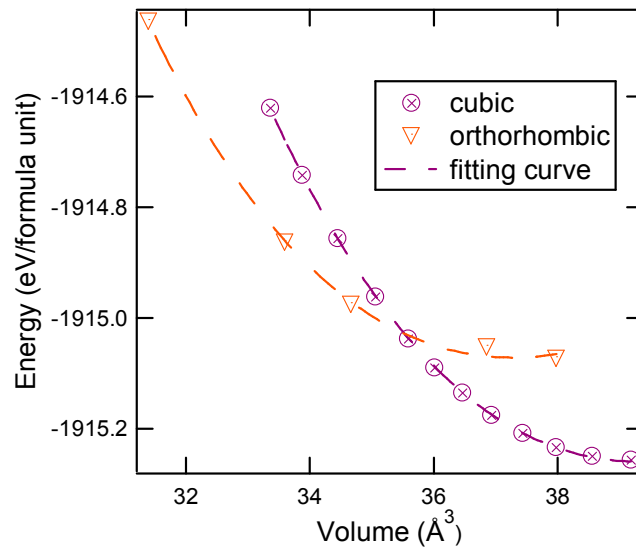
ตารางที่ 4.6 ค่าคงที่โครงผลึกและปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโคบด้วยเหล็กที่ความดันบรรยากาศ

วัสดุ	a_0 (Å)	ปริมาตร (Å ³)	ระเบียบวิธี
CeO ₂	5.467	163.4	CASTEP
Ce _{0.97} Fe _{0.03} O ₂	5.453	162.1	
Ce _{0.875} Fe _{0.125} O ₂	5.386	156.7	
CeO ₂	5.41	158	วิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์[6]
Ce _{0.99} Fe _{0.01} O ₂	5.39	156	
Ce _{0.97} Fe _{0.03} O ₂	5.37	154	
Ce _{0.95} Fe _{0.05} O ₂	5.40	157	
CeO ₂	5.41015	158.354	วิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์[7]
Ce _{0.995} Fe _{0.005} O ₂	5.40783	158.150	
Ce _{0.99} Fe _{0.01} O ₂	5.41133	158.457	

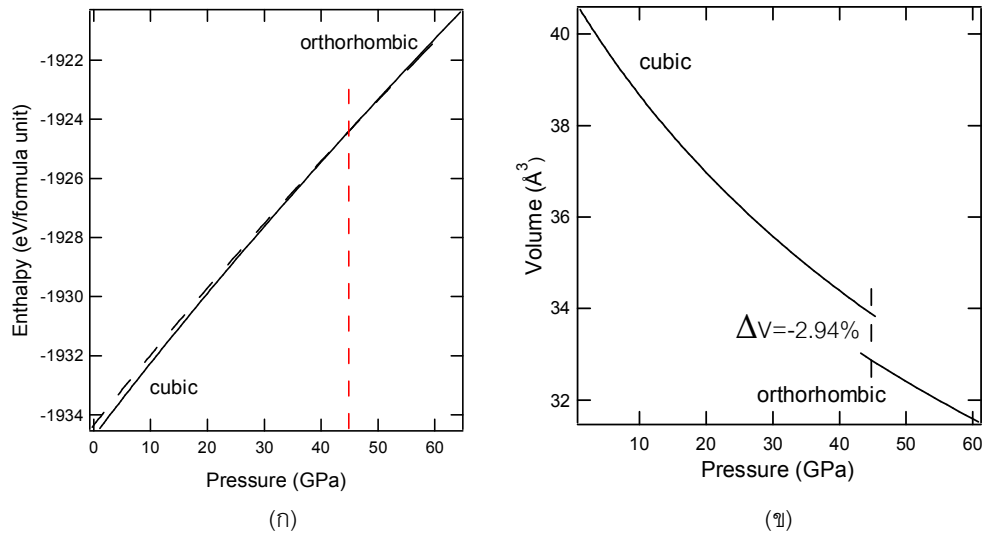
ผลการคำนวณพลังงานรวมของการโคบเหล็กเข้าไปในซีเรียมไดออกไซด์ในปริมาณ 3.0% และ 12.5% ภายใต้ความดันสูง นำมาปรับให้เข้ากับสมการสถานะเบริช-เมอร์นาแกนแสดงในภาพที่ 4.20 และภาพที่ 4.21 พบว่า พลังงานรวมจะเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเหล็กเข้าไปในซีเรียมไดออกไซด์ เนื่องจากความเป็นระเบียบของซีเรียมไดออกไซด์ลดลงจากการแทนที่ของอะตอมเหล็กทำให้อะตอมข้างเคียงเข้ามาใกล้อะตอมเหล็กมากขึ้น และการหาความเสถียรภาพของโครงสร้างสามารถดูได้จากเอนทัลปีต่ำสุดที่ความดันต่างๆ ซึ่งแสดงในกราฟความสัมพันธ์ระหว่างเอนทัลปีกับความดัน ในภาพที่ 4.22-4.23 (ก) พบว่า สำหรับการโคบเหล็กในซีเรียมไดออกไซด์ด้วยปริมาณ 3.0% และ 12.5% โครงสร้างแบบลูกบาศก์เปลี่ยนเป็นโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก ที่ความดัน 44.8 GPa และ 14.5 GPa ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.7 ทำให้ปริมาตรลดลง 2.94% และ 5.76% ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 4.22-4.23 (ข)



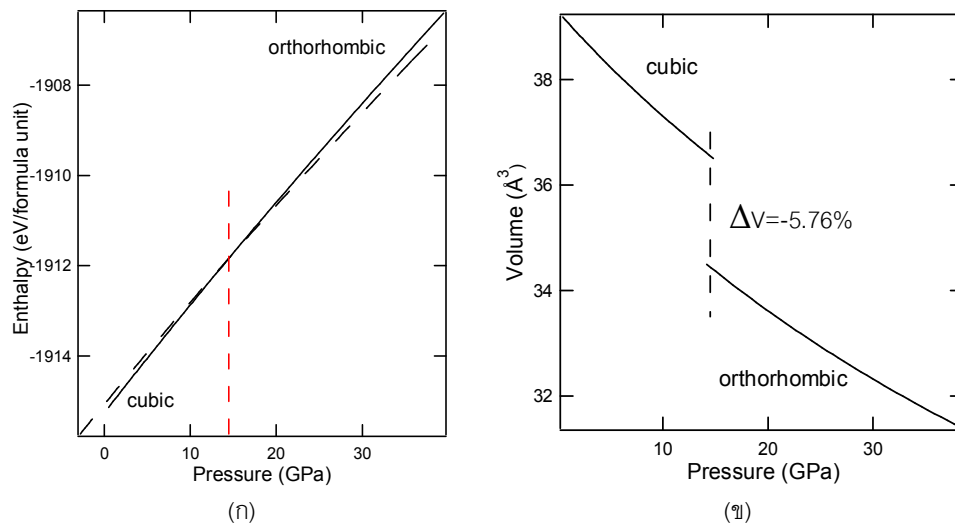
ภาพที่ 4.20 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกับปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์ ที่ถูกโคปด้วยเหล็กในปริมาณ 3.0%



ภาพที่ 4.21 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกับปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์ ที่ถูกโคปด้วยเหล็กในปริมาณ 12.5%



ภาพที่ 4.22 (ก) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเอนทัลปีกับความดัน (ข) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันกับปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโด๊ปด้วยเหล็กในปริมาณ 3.0%



ภาพที่ 4.23 (ก) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเอนทัลปีกับความดัน (ข) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันกับปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโด๊ปด้วยเหล็กในปริมาณ 12.5%

ตารางที่ 4.7 ความดันในการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและปริมาตรที่ลดลงของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็ก

วัสดุ	Transition Pressure (GPa)	ΔV (%)
CeO ₂	27.7	6.61
Ce _{0.97} Fe _{0.03} O ₂	44.8	2.94
Ce _{0.875} Fe _{0.125} O ₂	14.5	5.76
CeO ₂ (การทดลอง) [3]	31.5	7.5±0.7

4.2.2 สมบัติทางไฟฟ้าของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็ก

ในการคำนวณหาระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนในโครงสร้างของแถบพลังงาน ของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปเหล็ก ที่ความดันบรรยากาศ พบว่า มีลักษณะไม่ต่างจากโครงสร้างแถบพลังงานของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ของซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ แต่เมื่อคำนวณหาช่องว่างระหว่างแถบพลังงานระหว่างสถานะของอิเล็กตรอนของออกซิเจนออร์บิทัล 2p กับ อิเล็กตรอนของซีเรียมออร์บิทัล 5d หรือ ช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้า พบว่า ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานลดลง เมื่อความเข้มข้นของเหล็กเพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 4.8 สำหรับซีเรียมไดออกไซด์ จะมีช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้า 5.82 eV และจะลดลงเป็น 4.76, 3.83 eV เมื่อโดปด้วยเหล็กในปริมาณ 3.0% และ 12.5% ตามลำดับ เช่นเดียวกับช่องว่างระหว่างแถบพลังงานระหว่างสถานะของอิเล็กตรอนของออกซิเจนออร์บิทัล 2p กับ อิเล็กตรอนของซีเรียมออร์บิทัล 4f หรือ ช่องว่างพลังงานทางแสง พบว่า ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานลดลง เมื่อความเข้มข้นของเหล็กเพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 4.8 สำหรับซีเรียมไดออกไซด์ จะมีช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้า 2.24 eV และจะลดลงเป็น 1.06, 0.68 eV เมื่อโดปด้วยเหล็กในปริมาณ 3.0% และ 12.5% ตามลำดับ ซึ่งเป็นผลมาจากอะตอมของเหล็กที่อยู่ในซีเรียมไดออกไซด์

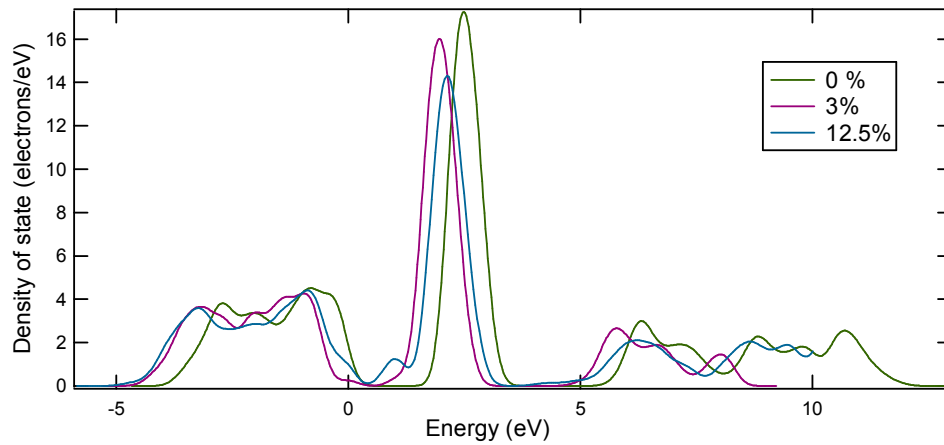
ตารางที่ 4.8 ช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้าของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็ก

วัสดุ	ช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้า (eV)
CeO ₂ (exp)	6
CeO ₂	5.82
Ce _{0.97} Fe _{0.03} O ₂	4.76
Ce _{0.875} Fe _{0.125} O ₂	3.83

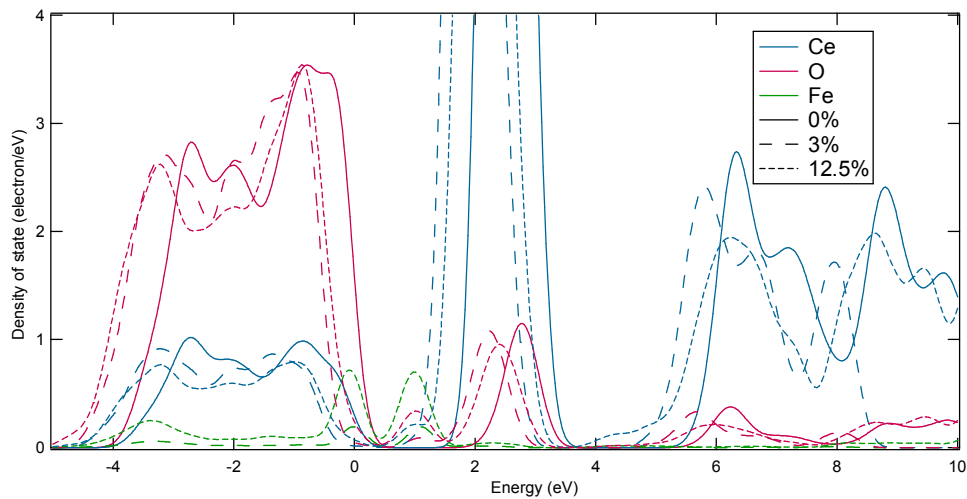
ตารางที่ 4.9 ช่องว่างพลังงานทางแสงของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็ก

วัสดุ	ช่องว่างพลังงานทางแสง (eV)
CeO ₂ (exp)	3
CeO ₂	2.24
Ce _{0.97} Fe _{0.03} O ₂	1.06
Ce _{0.875} Fe _{0.125} O ₂	0.68

เมื่อพิจารณาความหนาแน่นสถานะของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็กที่ปริมาณต่างๆ บริเวณใกล้กับพลังงานเฟอร์มิ ดังแสดงในภาพที่ 4.24 พบว่า อะตอมของเหล็ก ทำให้ แถบนำกระแสมีพลังงานต่ำลง จึงทำให้ช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้ามีค่าลดลง และแถบพลังงานของออร์บิทัล 4f มีค่าลดลงเมื่อโดปเหล็กในปริมาณ 3.0% และจะเห็นการเพิ่มขึ้นของแถบพลังงานบริเวณขอบล่างอย่างชัดเจนเมื่อโดปด้วยเหล็กในปริมาณ 12.5% ทำให้ช่องว่างพลังงานทางแสงลดลงเมื่อความเข้มข้นของเหล็กเพิ่มขึ้น โดยจะสังเกตเห็นได้ชัดเจนเมื่อพิจารณาความหนาแน่นสถานะของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็กที่ปริมาณต่างๆ โดยแยกคิดเป็นอะตอมและขยายพิจารณาในช่วงใกล้พลังงานเฟอร์มิ ดังแสดงในภาพที่ 4.25 พบว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเหล็กเข้าไป ทำให้ความหนาแน่นสถานะของอะตอมซีเรียมที่แถบนำกระแสมีการเปลี่ยนแปลงไป คือ เมื่อความเข้มข้นของเหล็กเพิ่มขึ้น จะเกิดแถบพลังงานที่บริเวณขอบบนแถบพลังงานเฟอร์มิของอิเล็กตรอนของอะตอมเหล็กเพิ่มสูงขึ้นทำให้ระดับชั้นพลังงานสูงสุดของแถบวาเลนซ์มีพลังงานเพิ่มขึ้น เห็นได้จากการขยายของแถบวาเลนซ์ที่เพิ่มขึ้น ดังนั้นความแตกต่างระหว่างแถบวาเลนซ์กับแถบนำกระแสลดลง นั่นคือ ช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้าลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเหล็ก และในกรณีช่องว่างพลังงานทางแสงจะพบว่า ในบริเวณเหนือพลังงานเฟอร์มิที่เป็นความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอนในออร์บิทัล 4f จะมีสถานะของอิเล็กตรอนของเหล็กเพิ่มเข้ามาที่ขอบล่างของความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอนในออร์บิทัล 4f ของอะตอมซีเรียมทำให้ช่องว่างระหว่างแถบวาเลนซ์กับแถบพลังงานของออร์บิทัล 4f ของซีเรียมที่รวมกับเหล็กลดลง และเมื่อเพิ่มปริมาณเหล็กในการโดป ความหนาแน่นสถานะของอะตอมเหล็กจะเพิ่มขึ้นด้วย ทำให้ความแตกต่างระหว่างแถบวาเลนซ์กับแถบพลังงานของออร์บิทัล 4f ลดลง นั่นคือ ช่องว่างพลังงานทางแสงลดลง เมื่อความเข้มข้นของเหล็กเพิ่มขึ้น



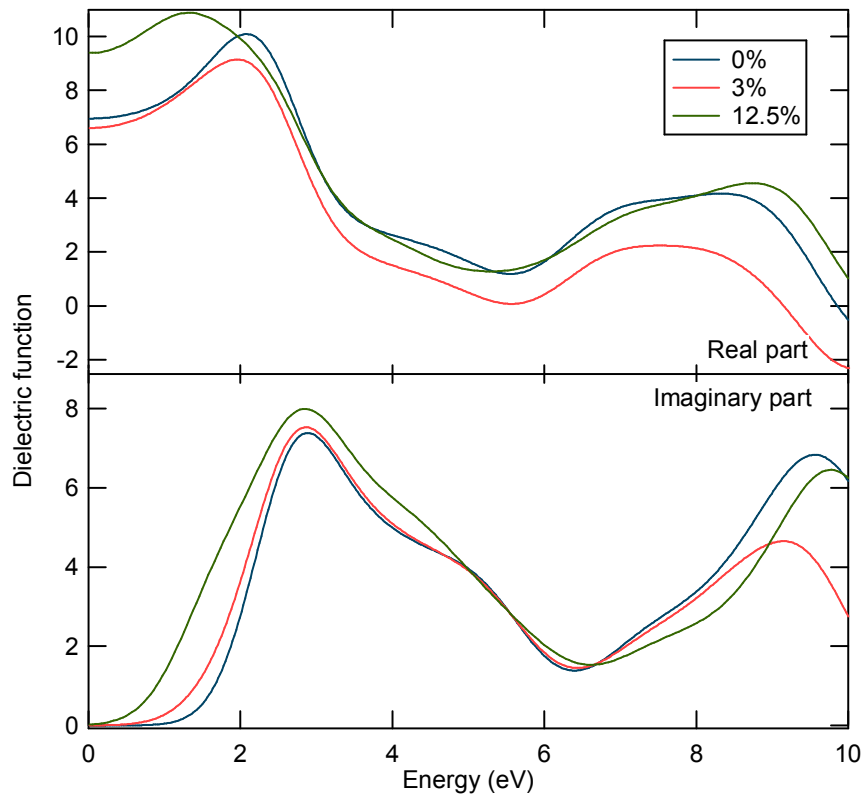
ภาพที่ 4.24 ความหนาแน่นสถานะของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโด๊ปด้วยเหล็ก



ภาพที่ 4.25 ความหนาแน่นสถานะของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโด๊ปด้วยเหล็กโดยแยกคิดเป็นอะตอม

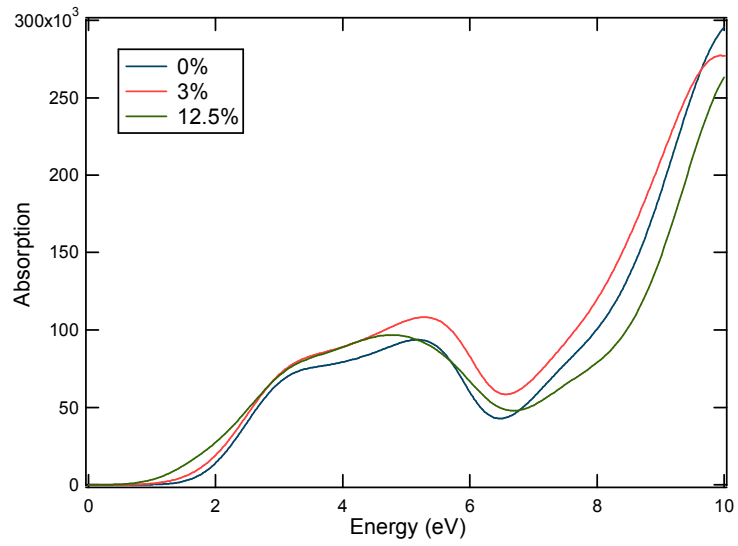
4.2.3 สมบัติเชิงแสงของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโด๊ปด้วยเหล็ก

ฟังก์ชันค่าไดอิเล็กทริกทั้งในส่วนของค่าจริงและค่าจินตภาพของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโด๊ปด้วยเหล็กในปริมาณ 3.0% และ 12.5% แสดงในภาพที่ 4.26 พบว่า เมื่อมีเหล็กเพิ่มเข้าไปทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงฟังก์ชันค่าไดอิเล็กทริกเล็กน้อย ในส่วนค่าจินตภาพของฟังก์ชันค่าไดอิเล็กทริกที่มีผลต่อสมบัติเชิงแสง เช่น ความสามารถในการดูดกลืนแสง สัมประสิทธิ์ในการดูดกลืนแสงพบว่า โครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ ลักษณะกราฟของฟังก์ชันค่าไดอิเล็กทริกจะมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย เมื่อมีการเพิ่มความเข้มข้นของเหล็ก ซึ่งค่าจินตภาพของค่าไดอิเล็กทริกจะนำไปหาความสามารถในการดูดกลืนแสงและสัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิวต่อไป

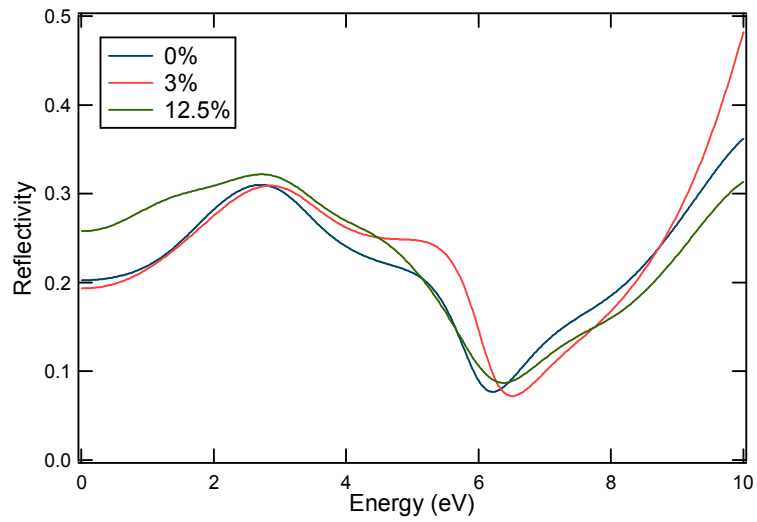


ภาพที่ 4.26 ค่าคงที่ของไดอิเล็กทริกของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็ก

การเพิ่มการโดปเหล็กในซีเรียมไดออกไซด์ทำให้ความสามารถในการดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 4.27 พบว่า ลักษณะกราฟความสามารถในการดูดกลืนแสงที่พลังงานต่างๆ มีความใกล้เคียงกันแต่ปริมาณเพิ่มขึ้น ในแต่ละปริมาณการโดปของเหล็ก และเมื่อพิจารณาการเริ่มดูดกลืนแสงที่บริเวณ 2 eV จะพบว่าการโดปเหล็กจะทำให้พลังงานที่เริ่มดูดกลืนแสงลดลง เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเหล็ก ซึ่งสอดคล้องกับช่องว่างพลังงานทางแสงของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปดังแสดงในตารางที่ 4.9 ที่ลดลงจาก 2.24 eV ของซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์เป็น 1.06 และ 0.68 eV เมื่อโดปเหล็กในปริมาณ 3.0% และ 12.5% ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาลักษณะกราฟบริเวณพลังงาน 2 eV และ 6 eV ยังแสดงให้เห็นว่าเป็นช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรงทั้งช่องว่างพลังงานทางแสงและช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้า ผลของการโดปเหล็กต่อสัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิวดังแสดงในภาพที่ 4.28 พบว่า สัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิวที่พลังงานต่างๆ มีค่าใกล้เคียงกันและจะมีการสะท้อนน้อยลงที่บริเวณพลังงาน 6 eV เมื่อเพิ่มปริมาณการโดปเหล็กเป็น 3.0% และ 12.5% จะทำให้สัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิวที่พลังงานต่างๆ เพิ่มขึ้นเล็กน้อย



ภาพที่ 4.27 การดูดกลืนแสงของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโด๊ปด้วยเหล็ก



ภาพที่ 4.28 สัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิวของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโด๊ปด้วยเหล็ก

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

การศึกษากการเปลี่ยนสมบัติทางกายภาพของซีเรียมไดออกไซด์ภายใต้ความดันสูงด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นโดยใช้เซตฐานแบบคลื่นระนาบ ในงานวิจัยนี้ได้ใช้พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์แบบความหนาแน่นเฉพาะที่และผลต่างทั่วไป และใช้ศักย์เทียมแบบอัลตราซอฟท์และนอร์ม-คอนเซอเวทิฟเพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพของซีเรียมไดออกไซด์ อาทิ สมบัติเชิงโครงสร้าง อันประกอบด้วย ค่าคงที่โครงสร้าง ค่ามอดูลัสเชิงปริมาตร และโครงสร้างของวัสดุเมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงความดัน สมบัติทางไฟฟ้า อันประกอบด้วย โครงสร้างแถบพลังงาน ความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอนและช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน สมบัติเชิงแสงอันประกอบด้วย ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก สัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิว ความสามารถในการดูดกลืนแสงในช่วงที่มองเห็นได้ ที่มีผลมาจากการเปลี่ยนแปลงความดันและโครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงไป ทั้งนี้ยังศึกษาผลจากการโคปเปลิกเข้าไปในซีเรียมไดออกไซด์ในปริมาณ 3.0% และ 12.5% ต่อสมบัติทางกายภาพต่างๆ อีกด้วย ซึ่งสรุปผลได้ดังนี้

การศึกษากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของซีเรียมไดออกไซด์ภายใต้ความดันสูง พบว่า ที่ความดันบรรยากาศ ซีเรียมไดออกไซด์มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ ที่มีหมู่สมมาตร $Fm\bar{3}m$ มีค่าคงที่โครงสร้างประมาณ 5.410 Å และค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรประมาณ 194 GPa จะมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์เป็นโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก ที่มีหมู่สมมาตร $Pnma$ ที่ความดันประมาณ 23.8 GPa และ 28.0 GPa สำหรับการคำนวณด้วยพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์แบบความหนาแน่นเฉพาะที่และความหนาแน่นแบบผลต่างทั่วไปตามลำดับ ทำให้ปริมาตรลดลงประมาณ 6.74% เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่า ค่าคงที่โครงสร้าง ความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากลูกบาศก์เป็นออร์โธโรมบิกมีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยที่ผ่านมา แสดงว่า การใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นสามารถอธิบายระบบที่ต้องการศึกษาได้ แต่การคำนวณค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรมีความแตกต่างกันมาก เนื่องจากการประมาณศักย์เทียมที่ใช้เพียงอิเล็กตรอนวงนอกทำให้ลดค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรลงไปมากเมื่อเทียบกับการพิจารณาอิเล็กตรอนทั้งหมด สำหรับการเลือกใช้พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์แบบผลต่างทั่วไปเหมาะสมต่อระบบที่ต้องการศึกษาเนื่องจากซีเรียมและออกซิเจนมีจำนวนอิเล็กตรอนต่างกันมาก ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในแต่ละบริเวณมีความแตกต่างกันซึ่งพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์แบบผลต่างทั่วไปได้เพิ่มพจน์ของอนุพันธ์ของความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเข้าไปด้วย และในการเลือกใช้ศักย์เทียม พบว่าศักย์เทียมแบบอัลตราซอฟท์และนอร์ม-คอนเซอเวทิฟให้ผลไม่ต่างกัน แต่ศักย์เทียมแบบอัลตราซอฟท์ใช้เวลาในการคำนวณน้อยกว่าเนื่องจากการประมาณศักย์เทียมแบบอัลตราซอฟท์เป็นการลดเงื่อนไขบางส่วนออกจากการประมาณศักย์เทียมแบบนอร์ม-คอนเซอเวทิฟ จึงควรเลือกใช้ศักย์เทียมแบบอัลตราซอฟท์ในระบบที่ต้องการศึกษานี้

ทั้งนี้ในการพิจารณาสมบัติทางไฟฟ้า จากโครงสร้างแถบพลังงาน พบว่า ซีเรียมไดออกไซด์เป็นฉนวนไฟฟ้า เนื่องจากมีช่องว่างพลังงานไฟฟ้า คือ ช่องว่างแถบพลังงานระหว่างอะตอมของออกซิเจนใน

ออร์บิทัล 2p กับอะตอมของซีเรียมในออร์บิทัล 5d ของโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์สูง คือ 5.82 eV และจะมีค่าเพิ่มขึ้นตามความดันอย่างต่อเนื่องในอัตรา 0.01 eV/GPa จนกระทั่งเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง ช่องว่างของแถบพลังงานลดลงเป็น 4.92 eV และจะเพิ่มขึ้นช้าๆ อย่างต่อเนื่องตามความดันต่อไป แสดงให้เห็นว่า การเพิ่มความดันไปทำให้แถบวาเลนซ์มีขนาดกว้างขึ้นและแถบนำกระแสขยับสูงขึ้นทำให้ช่องว่างของแถบพลังงานเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความดัน และในส่วนของช่องว่างระหว่างแถบพลังงานระหว่างอะตอมของออกซิเจนในออร์บิทัล 2p กับอะตอมของซีเรียมในออร์บิทัล 4f เรียกว่า ช่องว่างพลังงานทางแสงมีค่า 2.24 eV ที่ความดันเป็นศูนย์และเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนกระทั่งเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นแบบออร์โทโรมบิกทำให้ช่องว่างพลังงานทางแสงลดลงเป็น 1.60 eV และจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเพิ่มความดัน และในการพิจารณาขอบบนของแถบวาเลนซ์กับขอบล่างของแถบนำกระแสแสดงให้เห็นว่า ทั้งสองโครงสร้างมีช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรง

ทางด้านสมบัติเชิงแสงโดยการคำนวณฟังก์ชันค่าไดอิเล็กทริก พบว่า ที่ความดันเป็นศูนย์ โครงสร้างแบบลูกบาศก์ของซีเรียมไดออกไซด์เริ่มดูดกลืนแสงที่พลังงานประมาณ 2 eV และจะเพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้นสอดคล้องกับช่องว่างพลังงานทางแสง รวมทั้งความสามารถในการดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้นด้วย ที่พลังงานประมาณ 6 eV ซีเรียมไดออกไซด์เริ่มดูดกลืนแสงอีกครั้ง และจะเพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้นสอดคล้องกับช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้า ลักษณะกราฟการดูดกลืนแสงยังบ่งบอกว่า ช่องว่างพลังงานทางแสงเป็นแบบไม่ตรงเช่นเดียวกับช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้า เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นแบบออร์โทโรมบิกจะทำให้ความสามารถในการดูดกลืนช่วงพลังงาน 2-8 eV เพิ่มขึ้น และจะมีความสามารถในการดูดกลืนเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความดัน สำหรับสัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิว เมื่อเพิ่มความดันกราฟสัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิวที่พลังงานต่างๆ มีค่าใกล้เคียงกันที่พลังงานต่างๆ และมีการเลื่อนไปทางพลังงานที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่เมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก จะทำให้สัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิวเปลี่ยนแปลงไป โดยมีค่ามากในช่วงพลังงาน 2-8 eV

ในส่วนที่สองเป็นการศึกษาผลจากการโคปเหล็กเข้าไปในซีเรียมไดออกไซด์ พบว่า เมื่ออะตอมของเหล็กเข้ามาแทนที่อะตอมของซีเรียม ทำให้ค่าคงที่โครงสร้างผลึกลดลง เนื่องจากอะตอมของเหล็กมีขนาดเล็กกว่าอะตอมของซีเรียม ทำให้อะตอมบริเวณข้างเคียงอะตอมของเหล็กเคลื่อนเข้ามาใกล้อะตอมของเหล็กมากขึ้น โครงสร้างผลึกของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโคปด้วยเหล็กปริมาณ 3.0% และ 12.5% ที่ความดันบรรยากาศเป็นแบบลูกบาศก์ที่มีหมู่สมมาตร $Fm\bar{3}m$ และจะเปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึกแบบออร์โทโรมบิก ที่มีหมู่สมมาตร $Pnma$ ที่ความดันประมาณ 44.8 GPa และ 14.5 GPa ตามลำดับ ซึ่งการโคปเหล็กทำให้ช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้าลดลงจาก 5.82 eV สำหรับซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ เมื่อความเข้มข้นของเหล็กเพิ่มขึ้นเป็น 3.0% และ 12.5% ช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้าลดลงเหลือ 4.76 และ 3.83 eV ตามลำดับ โดยเหล็กจะไปทำให้เพิ่มแถบวาเลนซ์ให้มีระดับชั้นพลังงานสูงขึ้นและแถบพลังงานกว้างขึ้นส่งผลให้ช่องว่างระหว่างแถบวาเลนซ์กับแถบนำกระแสลดลง ในขณะเดียวกัน ช่องว่างพลังงานทางแสงจะลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเหล็กเกิดจากเหล็กไปเพิ่มความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอนในออร์บิทัล 4f ของซีเรียม ทำให้ช่องว่างระหว่างแถบวาเลนซ์กับแถบพลังงานในออร์บิทัล 4f ลดลง และการโคปเหล็กได้ส่งผลต่อสมบัติเชิงแสงคือ ซีเรียมไดออกไซด์จะเริ่มดูดกลืนแสงที่พลังงาน 1.06 และ 0.68 eV เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเหล็กเป็น 3.0% และ 12.5% ตามลำดับ

สอดคล้องกับช่องว่างพลังงานทางแสง ซึ่งเกิดจากเหล็กไปเพิ่มความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอนที่บริเวณแถบพลังงานเหนือเฟอร์มี ทำให้ช่องว่างพลังงานทางแสงลดลง รวมทั้งความสามารถในการดูดกลืนแสงและสัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิวเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของเหล็กเพิ่มขึ้น

จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับโลหะออกไซด์ภายใต้ความดันสูง ที่มีสูตรทางเคมีเหมือนกับซีเรียมไดออกไซด์ ประกอบด้วย โลหะออกไซด์ในหมู่ 4B คือ TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 และโลหะออกไซด์ในกลุ่มแลนทาไนด์กับแอกทิไนด์ คือ PrO_2 , ThO_2 , UO_2 พบว่า โครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกที่มีหมู่สมมาตร *Pnma* เป็นโครงสร้างที่มีความเสถียรภาพในสถานะความดันสูงซึ่งยังไม่พบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างหลังจากโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก เนื่องด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเป็นทฤษฎีที่คำนวณพลังงานที่สถานะพื้น ไม่คิดผลของอุณหภูมิ อีกทั้งยังมีการประมาณค่าพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ ทำให้การวิเคราะห์สมบัติของวัสดุบางสมบัติมีค่าคลาดเคลื่อนจากความเป็นจริง แต่ยังสามารถพิจารณาแนวโน้มที่ควรจะเป็นได้

รายการอ้างอิง

- [1] S. Mehrotra, P. Sharma, M. Rajagopalan, and A.K. Bandyopadhyay. High Pressure Phase Transition and Band Structures of Different Phases in CeO₂, *Solid State Communications* 140 (2006) : 313.
- [2] G. A. Kourouklis, A. Jayaraman, and G. P. Espinosa. High-Pressure Raman Study of CeO₂ to 35 GPa and Pressure-Induced Phase Transformation from the Fluorite Structure, *Physical Review B* 37 (1988) : 8.
- [3] S. J. Duclos, Y. K. Vohra, A. L. Ruoff, A. Jayaraman, and G. P. Espinosa. High-Pressure X-Ray Diffraction Study of CeO₂ to 70 GPa, *Physical Review B* 38 (1988) : 7755.
- [4] L. Gerward, J. Staun Olsen, L. Petit, G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, and A. Svane. Bulk Modulus of CeO₂ and PrO₂—An Experimental and Theoretical Study, *Journal of Alloys and Compounds* 400 (2005) : 56.
- [5] A. Boudjemline, L. Louail, Mazharul M. Islam and B. Diawara. Dependence of Pressure on Elastic, Electronic and Optical Properties of CeO₂ and ThO₂ : A First Principles Study, *Computational Materials Science* 50 (2011) : 2280.
- [6] S. K. Sharma, M. Knobel and C. T. Meneses et al. Ferromagnetic Properties of Bulk Fe-doped CeO₂ Dilute Magnetic Semiconductors, *Journal of the Korean Physical Society* 55, 3 (2009) : 1018.
- [7] P. C.A. Brito, D. A.A. Santos, Jose´ Gerivaldo S. Duque, Marcelo A. Macêdo. Structural and magnetic study of Fe-doped CeO₂, *Physica B* 405 (2010) : 1821.
- [8] S. Kumar, G. W. Kim, B. H. Koo, S. K. Sharma, M. Knobel, and C. G. Lee. Structural and magnetic study of a diluted magnetic semiconductor: Fe-doped CeO₂ nanoparticles, *J Nanosci Nanotechnol.* (2011) : 555.
- [9] S. J. Heyes, Structures of simple inorganic solids [Online].
Available from: <http://www.chem.ox.ac.uk>
- [10] V. K. Pecharsky and P. Y. Zavalij, Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. *Springer*, New York (2005).
- [11] M. Born, and R. Oppenheimer. On the Quanyum Theory of molecules. *Ann. Phys.* 84 (20) (1927) : 457.
- [12] A. Szabo and N.S. Ostlund. Modern Quantum Chemistry. *Mineola*, New York (1996).
- [13] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B* 136 (1964) : 864.

- [14] W. Kohn and L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* 140 (4A) (1965) : A1133.
- [15] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, and D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) : 1045.
- [16] J.P. Perdew, J. A. Chevary and S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, and D. J. Singh, and Carlos Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B* 46 (1991) : 6671.
- [17] J.P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many0electron systems. *Phys. Rev. B* 23 (10) (1981) : 5048.
- [18] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters* 77, (1996) : 3865.
- [19] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special Points for Brillouin-Zone Integration, *Physical Review B* 13 (1976) : 5188.
- [20] F. Birch. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals, *Physical Review B* 71 (1947) : 809.
- [21] M.D. Segall, P.L.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, and M.C. Payne. First-Principles Simulation: Ideas, Illustrations and the CASTEP Code, *Journal of Physics: Condensed Matter* 14 (2002) : 2717.
- [22] O. Ohtaka, H. Fukui, T. Kunisada, and T. Fujisawa. Phase Relations and Equations of State of ZrO_2 Under High Temperature and High Pressure, *Physical Review B* 63 (2001) 174108.
- [23] O. Ohtaka et al. Phase Relations and Volume Changes of Hafnia under High Pressure and High Temperature, *Journal of the American Ceramic Society* 84 (2001) : 1369.
- [24] N.A. Dubrovinskaia, L.S. Dubrovinsky, R. Ahuja, V. B. Prokopenko, V. Dmitriev, J.M. Osorio-Guillen, and B. Johansson. Experimental and Theoretical Identification of a New High-Pressure TiO_2 Polymorph, *Physical Review Letters* 87 (2001) : 275501.
- [25] S. Mehrotra and A.K. Bandyopadhyay. Band Structure Calculation and High-Pressure Transition in Praseodymium Oxide, *Journal of Alloys and Compounds* 436 (2007) : 56.
- [26] M. Idiri, T. Le Bihan, S. Heathman, and J. Rebizant. Behavior of Actinide Dioxides Under Pressure: UO_2 and ThO_2 , *Physical Review B* 70 (2004) : 014113.
- [27] E. Wuilloud, B. Delley, W.-D. Schneider, and Y. Baer. *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 202.
- [28] N.V. Skorodumova, R. Ahuja, S.I. Simak, I.A. Abrikosov, B. Johansson and B.I. Lundqvist. *Phys. Rev. B* 64 (2001) : 115108
- [29] J.L.F. Da Silva and M.V. Ganduglia-Pirovano. J. Sauer, *Phys. Rev. B* 75 (2007) : 045121.

ภาคผนวก

โปรแกรม CASTEP

CAmbridge Serial Total Energy Package (CASTEP) เป็นโปรแกรมสำเร็จรูปเชิงพาณิชย์และเชิงวิชาการ ที่นำทฤษฎีฟังก์ชันัลความหนาแน่นที่มีเซตฐานแบบคลื่นระนาบมาคำนวณสมบัติต่างๆ ของผลึกของแข็ง พื้นผิว โมเลกุล ของเหลว และ วัสดุแบบอัสัฐานจาก first principle โดยการคำนวณแบบ first principle เป็นการคำนวณที่นักวิจัยสามารถศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า สมบัติเชิงแสง และสมบัติเชิงโครงสร้างของระบบโดยไม่อาศัยข้อมูลจากการทดลอง ดังนั้น CASTEP จึงเหมาะสำหรับการวิจัยปัญหาในฟิสิกส์สถานะของแข็ง วิทยาศาสตร์วัสดุ เคมี และวิศวกรรมเคมีที่ไม่มีแบบจำลองหรือข้อมูลจากการทดลองน้อยแต่จะอาศัยกลศาสตร์ควอนตัม ทำให้นักวิจัยสามารถจำลองการทดลองเสมือนซึ่งเป็นการประหยัดค่าใช้จ่ายในการทดลอง

CASTEP ถูกพัฒนาโดย Payne และคณะผู้ร่วมวิจัย ในช่วงปลายปี 1980 และต้นปี 1990 ภายหลังมีการพัฒนาโดยนักวิจัยในกลุ่ม CASTEP (CDG) ซึ่งเป็นนักวิจัยในสหราชอาณาจักร โดยมีสมาชิก CDG ปัจจุบันคือ

* Matthew Segall – ผู้เขียนหลักในการกำหนดรหัสและเป็นผู้รับผิดชอบทางด้านการสื่อสารขั้นต่ำทั้งหมดและการตั้งค่าพื้นฐานเขียนโปรแกรม รวมถึงขั้นตอนวิธีการวิเคราะห์ประชากร

* Matt Probert – รับผิดชอบในส่วนของกรเพิ่มประสิทธิภาพเรขาคณิตและพลวัตของโมเลกุลและดูแลโมดูลตัวแปร

* Stewart Clark – รับผิดชอบในส่วนของโครงสร้างแถบพลังงานและฟังก์ชันัลแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์และดูแลโมดูลเซลล์ นอกจากนี้ยังเป็นผู้เขียนร่วมในเรื่องการตอบสนองเชิงเส้น

* Chris Pickard – รับผิดชอบในส่วนของศักย์เทียมทั้งหมด นอกจากนี้ยังเป็นผู้เขียนร่วมในเรื่องการสั้นห้องของนิวเคลียร์ในสนามแม่เหล็ก

* Phil Hasnip – รับผิดชอบในส่วนของกรลดอิล็กตรอนรวมถึงการผสมความหนาแน่นและทฤษฎีฟังก์ชันัลทั้งหมด

* Keith Refson – รับผิดชอบในส่วนของโฟนอนและการคำนวณสนาม E และเป็นผู้เขียนร่วมในเรื่องการตอบสนองเชิงเส้น

* Jonathan Yates – ผู้เขียนร่วมในเรื่องการสั้นห้องของนิวเคลียร์ในสนามแม่เหล็กและสเปกโทรสโกปีที่เกี่ยวข้อง

* Mike Payne – ผู้สร้าง CASTEP และดูแลโครงการทั้งหมด

CASTEP สามารถที่จะทำนายโครงสร้างของวัสดุและสมบัติที่จำเป็น โดยเฉพาะอย่างยิ่งสามารถทำนายสมบัติทางไฟฟ้า เช่น ช่องว่างพลังงาน สมบัติเชิงแสง เช่น การกระจายตัวของโฟนอน โพลาริซิบิลิตี้ และค่าคงที่ไดอิเล็กทริก หรือ สมบัติทางกายภาพ เช่น ค่าคงที่ยึดหยุ่น คุณสมบัติที่สำคัญ ประกอบด้วย ขั้นตอนวิธีการค้นหาการเปลี่ยนแปลงสถานะ สามารถทำนายค่าคงที่ไดอิเล็กทริก 6x6 สำหรับโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นคาบในทุกสมมาตร สามารถคำนวณความถี่ของโฟนอนทำให้สามารถทำนายสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ เช่น พลังงานเสรี และความจุความร้อนของวัสดุ นอกจากนี้การทำนายสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ของระบบสถานะ

ของแข็งช่วยจำลองสมบัติสสารควบแน่น โดยพื้นฐานของระเบียบวิธีศักยภาพเทียม CASTEP ต้องการเพียงข้อมูลจำนวนและชนิดของอะตอมในระบบหนึ่งและทำนายคุณสมบัติ เช่น ค่าคงที่โครงผลึก เรขาคณิตของโมเลกุล ค่าคงที่ยืดหยุ่น โครงสร้างแถบพลังงาน ความหนาแน่นสถานะ ความหนาแน่นประจุกับฟังก์ชันคลื่น และสมบัติเชิงแสง

CASTEP ถูกนำไปใช้ในการแก้ปัญหาทางวิจัยต่างๆ มากมาย เช่น เคมีพื้นผิว การดูดซับทางเคมีและทางกายภาพ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างกัน ข้อบกพร่องในสารกึ่งตัวนำ นาเทคโนโลยี ผลึกโมเลกุล กลไกการแพร่กระจาย และพลศาสตร์ของโมเลกุลในของเหลว รายละเอียดเพิ่มเติมของโปรแกรม CASTEP สามารถศึกษาได้จากเว็บไซต์ www.castep.org

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวกาญจนา สารุพันธ์ เกิดเมื่อวันจันทร์ ที่ 4 พฤษภาคม พ.ศ. 2530 ภูมิลำเนาอยู่ที่จังหวัดสุพรรณบุรี สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนปลาย จากโรงเรียนสงวนหญิง เมื่อปี 2548 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เกียรตินิยมอันดับสอง) สาขา ฟิสิกส์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปี 2552

การนำเสนอผลงาน

- | | |
|--------------------|--|
| 12-14 ธันวาคม 2554 | K.Sathupun and T. Bovornratanaraks,
Structural Phase Transitions in Cerium Oxide under High Pressure.
7 th Mathematics and Physical Sciences Graduate Congress 2011 |
| 9-12 พฤษภาคม 2555 | K.Sathupun and T. Bovornratanaraks,
Structural Phase Transitions in Cerium Oxide under High Pressure.
Siam Physics Congress 2012 : The 7th Annual Conference of the Thai
Physics Society, |