



โครงการ

การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การศึกษากายภาพเชิงแสงของวัสดุฐานเพอรอฟสไกต์สำหรับโฟโตวอลเทอิกประยุกต์
Photophysical Study of Perovskite-Based Material for Photovoltaic Application

ชื่อนิสิต นายจักรภัทร แยมทิม **เลขประจำตัว** 5932907823
นายณัฐปคัลภ์ รอดดอนไพร **เลขประจำตัว** 5932921523

ภาควิชา เคมีเทคนิค

ปีการศึกษา 2562

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ชื่อโครงการการ ศึกษากายภาพเชิงแสงของวัสดุฐานเพอโรฟสไกต์สำหรับโฟโตวอลเทอิกประยุกต์

ชื่อนิติผู้ทำโครงการ นาย จักรภัทร แยมทิม

นาย ญัฐปคัลภ์ รอดดอนไพร

อาจารย์ที่ปรึกษา อาจารย์ ดร. ญัฐพล ภูตระกูลโชติ

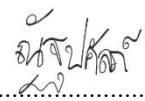
ภาควิชา เคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2562

บทคัดย่อ

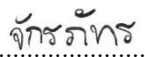
เซลล์สุริยะชนิดเพอโรฟสไกต์ (Perovskite solar cells; PCE) ได้รับการพัฒนาให้มีประสิทธิภาพการเปลี่ยนรูปพลังงานสูงขึ้นอย่างรวดเร็วในทศวรรษที่ผ่านมา PCE จัดอยู่ในกลุ่มเซลล์สุริยะรุ่นใหม่ที่มีศักยภาพสูง อย่างไรก็ตามกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแส-แรงดัน (current density-voltage curve) ของ PCE ปรากฏพฤติกรรมฮิสเทอรีซิส (Hysteresis behavior) ซึ่งเป็นอุปสรรคหลักสำหรับการใช้งาน PCE ในเชิงพาณิชย์ จากงานวิจัยที่มีมาก่อนหน้าพบว่าไตรแคตไอออน (trication, X^{3+}) สามารถลดฮิสเทอรีซิสและเพิ่มประสิทธิภาพการเปลี่ยนรูปพลังงานของ PCE ได้ โครงการนี้นำเสนอผลของการเจือโบรอนในชั้นนำอิเล็กตรอน (Electron transport layer; ETL) ของPCE โดยสร้างแบบจำลองทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density functional theory; DFT) ของชั้นนำอิเล็กตรอนไททานเนียมไดออกไซด์เพื่อใช้อธิบายภาวะการพร่องออกซิเจนในโครงสร้าง (oxygen vacancies) นำไปสู่องค์ความรู้พื้นฐานเรื่องปัจจัยของการเกิดภาวะการพร่องและวิธีลดการพร่องในชั้นนำอิเล็กตรอน เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์สุริยะชนิดเมทิลแอมโมเนียมเลดไอโอไดด์เพอโรฟสไกต์ต่อไป

คำสำคัญ : เซลล์สุริยะชนิดเพอโรฟสไกต์, ชั้นนำอิเล็กตรอน, ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น

ภาควิชา เคมีเทคนิค

ลายมือชื่อนิติ.....


สาขาวิชา เคมีวิศวกรรม

ลายมือชื่อนิติ.....


ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

Project Title Photophysical Study of Perovskite-Based Material for Photovoltaic

Application

Author Chakkapat Yaemthim

Natprakhan Rotdonphai

Advisor Dr. Nuttapol Pootrakulchote

Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University,

Year 2019

ABSTRACT

Perovskite Solar Cells (PSCs) have witnessed to astounding improvement in power conversion efficiency (PCE) in the past decades. With this development PSCs are attracting research attention as the most promising candidate for the next generation of solar cells. However, the presence of a peculiar hysteresis behavior in the current density-voltage characteristic of these devices remains a key obstacle on the road to commercialization. The 3^+ cations are believed to reduce the hysteresis and thus improve the PCE of PSCs. In this study the effect of Boron-doping in the electron transport layer on the PCE of PSCs will be demonstrated. The Density Functional Theory (DFT) modelling method will be performed in this study, using Titanium dioxide as the electron transport layer in the methylammonium lead iodide perovskite solar cell. Based on the optimized energy densities obtained from DFT models the photovoltaic characteristics of the PSCs will be calculated. This study helps to understand the fundamental aspects of defect formation in TiO_2 and how to diminish it to improve the efficiency of solar cells.

Keywords: Perovskite solar cell, Electron transport layer, Density functional theory

Department of Chemical Technology

Student's signature.....

ชัชชาติ

Major: Chemical Engineering

Student's signature.....

จักรภัทร

Adviser's signature

กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยเรื่องการศึกษากายภาพเชิงแสงของวัสดุฐานเพอรอฟสไกต์สำหรับโฟโตวอลเทอิกประยุกต์สำเร็จด้วยดีเนื่องจากได้รับความอนุเคราะห์และสนับสนุนเป็นอย่างดีจาก อ.ดร. ณัฐพล ภูตระกูลโชติ อาจารย์ที่ปรึกษาในการวิจัย ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษา ความรู้ ข้อเสนอแนะ และปรับปรุงแก้ไขข้อบกพร่องต่าง

ขอขอบคุณ รศ.ดร.ธิตี บวรรัตนารักษ์ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษา ความรู้ ข้อเสนอแนะ สถานที่และอุปกรณ์สำหรับการวิจัยครั้งนี้

และขอขอบคุณ อ.ดร. อรรณพ เอกธาราวงศ์ และดร. วีระโชติ ภากรโชติ ที่ให้ความรู้ในการใช้อุปกรณ์ และช่วยเหลือในการทำวิจัยนี้

สุดท้ายนี้ผู้วิจัยหวังว่างานวิจัยฉบับนี้คงเป็นประโยชน์สำหรับหน่วยงานที่เกี่ยวข้องและผู้และผู้ที่สนใจศึกษาต่อไป

คณะผู้วิจัย

นายจักรภัทร แยมทิม

นายณัฐปคัลภ์ รอดดอนไพร

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญภาพ	ฉ

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ	1
1.3 ขอบเขตงานวิจัย	2
1.4 ข้อจำกัดงานวิจัย	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
1.6 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย	2

บทที่ 2 ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎีฟังก์ชันนำความหนาแน่น	3
2.2 โครงสร้างบงกพร่องในไททานเนียมไดออกไซด์.....	8
2.3 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	8

บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการดำเนินงาน

3.1 อุปกรณ์.....	10
3.2 วิธีการดำเนินงาน	10

บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 ไททานเนียมไดออกไซด์อนาเทสบริสุทธิ.....	14
4.1.1 ไททานเนียมไดออกไซด์อนาเทสบริสุทธิ $U = 0.00$ eV.....	14
4.1.2 ไททานเนียมไดออกไซด์อนาเทสบริสุทธิ $U = 7.50$ eV.....	15
4.2 ไททานเนียมไดออกไซด์อนาเทสโครงสร้างบงกพร่องในโลหะออกไซด์	17
4.2.1 ไททานเนียมไดออกไซด์อนาเทสโครงสร้างบงกพร่องในโลหะออกไซด์ $U = 0.00$ eV	17

4.3	ไททานเนียมไดออกไซด์อนาเทสเจือด้วยโบรอนร้อยละ 4.2.....	19
4.3.1	ไททานเนียมไดออกไซด์อนาเทสเจือด้วยโบรอนร้อยละ 4.2 $U = 0.00$ eV.....	19
4.3.2	ไททานเนียมไดออกไซด์อนาเทสเจือด้วยโบรอนร้อยละ 4.2 $U = 7.50$ eV.....	20
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ		
5.1	สรุปผลการทดลอง.....	22
5.2	ข้อเสนอแนะ.....	22
รายการอ้างอิง.....		23

สารบัญภาพ

รูปที่ 1 แผนภาพแสดงกระบวนการวิธีเซลล์คอนซิสแตนท์ฟิล์ม.....7

รูปที่ 2 ขั้นตอนการสร้างโครงสร้างไททาเนียมไดออกไซด์อนาเทส..... 11

รูปที่ 3 การกำหนดค่าการคำนวณของ Software 11

รูปที่ 4 ผลที่ได้จากการคำนวณโดย Software 11

รูปที่ 5 โครงสร้างไททาเนียมไดออกไซด์อนาเทส (a) บริสุทธิ์ (b) โครงสร้างบกพร่องในโลหะออกไซด์
(c) เจือด้วยโบรอน 8.3% (d) เจือด้วยโบรอน 4.2% (e) เจือด้วยโบรอน 2.1 % 13

รูปที่ 6 แถบพลังงานของไททาเนียมไดออกไซด์อนาเทสบริสุทธิ์ $U = 0.00 \text{ eV}$ 14

รูปที่ 7 ความหนาแน่นของสถานะพลังงานของไททาเนียมไดออกไซด์อนาเทสบริสุทธิ์ $U = 0.00 \text{ eV}$ 14

รูปที่ 8 แถบพลังงานของไททาเนียมไดออกไซด์อนาเทสบริสุทธิ์ $U = 7.50 \text{ eV}$ 15

รูปที่ 9 ความหนาแน่นของสถานะพลังงานของไททาเนียมไดออกไซด์อนาเทสบริสุทธิ์ $U = 7.50 \text{ eV}$ 15

รูปที่ 10 แถบพลังงานของไททาเนียมไดออกไซด์อนาเทสโครงสร้างบกพร่องในโลหะออกไซด์
 $U = 0.00 \text{ eV}$ 17

รูปที่ 11 ความหนาแน่นของสถานะพลังงานของไททาเนียมไดออกไซด์อนาเทสโครงสร้างบกพร่องในโลหะ
ออกไซด์ $U = 0.00 \text{ eV}$ 17

รูปที่ 12 แถบพลังงานของไททาเนียมไดออกไซด์อนาเทสเจือด้วยโบรอนร้อยละ 4.2 โดยอะตอม
 $U = 0.00 \text{ eV}$ 19

รูปที่ 13 ความหนาแน่นของสถานะพลังงานของไททาเนียมไดออกไซด์อนาเทสเจือด้วยโบรอนร้อยละ 4.2
โดยอะตอม $U = 0.00 \text{ eV}$ 19

รูปที่ 14 แถบพลังงานของไททาเนียมไดออกไซด์อนาเทสเจือด้วยโบรอนร้อยละ 4.2
โดยอะตอม $U = 7.50 \text{ eV}$ 20

รูปที่ 15 ความหนาแน่นของสถานะพลังงานของไททาเนียมไดออกไซด์อนาเทสเจือด้วยโบรอนร้อยละ 4.2
โดยอะตอม $= 7.50 \text{ eV}$ 20

บทที่ 1

บทนำ

1. ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการเสนอโครงการ

ปัจจุบันโลกของเรารวมถึงประเทศไทยกำลังประสบปัญหาเรื่องปริมาณทรัพยากรพลังงานจากฟอสซิล ได้แก่ถ่านหิน ปิโตรเลียม และแก๊สธรรมชาติที่กำลังลดลงอย่างต่อเนื่อง สวนทางกับความต้องการใช้พลังงานที่เพิ่มสูงขึ้นในตลอดระยะเวลาที่ผ่านมา[1] และมีแนวโน้มที่สูงขึ้นทุกปี นอกจากนี้การใช้พลังงาน ฟอสซิลยังก่อให้เกิดมลภาวะขึ้น ดังนั้นพลังงานทางเลือกจึงเป็นสิ่งที่ควรให้ความสนใจและศึกษาพัฒนาเพื่อทดแทนพลังงานฟอสซิลที่เป็นแหล่งพลังงานหลักในปัจจุบัน แหล่งพลังงานทางเลือกที่มีศักยภาพในการพัฒนาเป็นพลังงานทดแทนดังกล่าวคือพลังงานจากแสงอาทิตย์ที่สามารถใช้ผลิตกระแสไฟฟ้าได้ผ่านอุปกรณ์ที่เรียกว่าเซลล์แสงอาทิตย์ (solar cell) หรือเซลล์โฟโตวอลเทอิก (Photovoltaic cell)[2] เซลล์แสงอาทิตย์สามารถแบ่งประเภทตามวัสดุที่ใช้ประกอบเซลล์หรือหลักการที่ใช้สร้างกระแสไฟฟ้า เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ (Perovskite solar cell; PSC) ประกอบขึ้นจากวัสดุเพอรอฟสไกต์ที่สามารถดูดกลืนแสงได้ดีในย่านความถี่ของแสงอาทิตย์ และมีแนวโน้มในการเพิ่มประสิทธิภาพการเปลี่ยนรูปพลังงานแสงอาทิตย์เป็นกระแสไฟฟ้าให้สูงขึ้นได้อย่างรวดเร็วในทศวรรษที่ผ่านมา[3] อย่างไรก็ตามการศึกษามูลขององค์ประกอบที่มีต่อระดับพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ PSC โดยวิธีแบบจำลองเชิงคอมพิวเตอร์ยังไม่แพร่หลายนัก งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาคุณภาพเชิงแสงของวัสดุฐานเพอรอฟสไกต์โดยสร้างแบบจำลองเชิงคอมพิวเตอร์สำหรับประยุกต์เข้ากับอุปกรณ์เซลล์แสงอาทิตย์

2. วัตถุประสงค์ของโครงการ

เพื่อศึกษากายภาพเชิงแสงของวัสดุฐานเพอรอฟสไกต์สำหรับโฟโตวอลเทอิกประยุกต์เพื่อปรับปรุงเสถียรภาพและศึกษากลไกการแยกประจุของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ (Perovskite solar cell)

3. ขอบเขตงานวิจัย

3.1 ขอบเขตด้านเนื้อหา

การศึกษาครั้งนี้มุ่งศึกษาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ในเรื่องระดับพลังงานสภาวะกัก (trap state) โดยมุ่งเน้นที่ไททาเนียมไดออกไซด์ที่ทำหน้าที่เป็นชั้นนำอิเล็กตรอน (Electron transport layer; ETL) โดยแบบจำลองเชิงคอมพิวเตอร์ศึกษา

3.1.1 แถบพลังงาน (Band structure)

3.1.2 ความหนาแน่นของสถานะพลังงาน (Density of state)

4. ข้อจำกัดของงานวิจัย

การศึกษาครั้งนี้ทำการศึกษาโดยแบบจำลองเชิงคอมพิวเตอร์จึงส่งผลกระทบต่อสภาวะของแบบจำลองที่สร้างไม่สามารถกำหนดขึ้นเองได้โดยสภาวะของจำลองคือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (Absolute temperature; 0 K)

5. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

5.1 ฝึกทักษะการทำงานวิจัยและแก้ปัญหา

5.2 เรียนรู้วิธีการสร้างแบบจำลองของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์เพื่อศึกษา

- โครงสร้างพลังงานของวัสดุฐานเพอรอฟสไกต์
- ระดับพลังงาน HOMO/LUMO

6. ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

6.1 แผนการศึกษา

- การเขียนโครงร่างงานวิจัย
- ศึกษาทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย
- ศึกษาการใช้โปรแกรมสร้างแบบจำลอง
- สร้างแบบจำลองที่สภาวะคงตัวของไททาเนียมไดออกไซด์
 - ไททาเนียมไดออกไซด์อนาเทส
 - ระดับพลังงาน HOMO/LUMO
 - ความหนาแน่นอิเล็กตรอนในสภาวะเร็ว
- ประกอบเซลล์ทดสอบ PSC และวัดระดับพลังงาน HOMO/LUMO เปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากแบบจำลอง
- สรุปผลการทดลองและเขียนปริญาานิพนธ์

บทที่ 2

ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (Density functional theory, DFT)

ในทางกลศาสตร์ควอนตัม สมการชโรดิงเจอร์ ประสบความสำเร็จในการอธิบายอนุภาคเดี่ยวใน ศักย์ต่าง ๆ สำหรับอนุภาคที่มีการเปลี่ยนแปลงตามเวลาจะถูกอธิบายด้วยสมการชโรดิงเจอร์ที่ขึ้นกับเวลา ซึ่งผลเฉลยมักจะถูกใช้ในการวิเคราะห์หาระดับพลังงานและคุณสมบัติอื่น ๆ ของอิเล็กทรอนิกส์เดี่ยว อย่างไรก็ตาม วิธีการนี้ไม่เหมาะสมสำหรับระบบที่ประกอบด้วยจำนวนอิเล็กตรอนมาก ๆ หรือที่เรียกว่า ระบบหลายอนุภาค กลศาสตร์ควอนตัมสำหรับระบบนิวเคลียสและอิเล็กตรอนที่มีอันตรกิริยาต่อกัน สามารถแก้ปัญหาโดยใช้ สมการชโรดิงเจอร์หลายอนุภาค

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

โดย \hat{H} คือ แฮมิลโทเนียนของระบบสามารถเขียนในรูปของตัวดำเนินการ

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

เมื่อ M และ m คือมวลของนิวเคลียสและมวลของอิเล็กตรอนตามลำดับ \vec{R}_I และ \vec{r}_i "คือตำแหน่งของ นิวเคลียสและตำแหน่งของอิเล็กตรอนตามลำดับพจน์ทางขวามือในสมการ 2.2 ประกอบด้วยพลังงานจลน์ของ อิเล็กตรอนพลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียสพลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน พลังงานจลน์ของนิวเคลียสและพลังงานศักย์ระหว่างนิวเคลียสกับนิวเคลียสตามลำดับ แต่การแก้ปัญหาของ สมการนี้เป็นไปได้ยากเนื่องจากถ้าระบบประกอบด้วยอนุภาค N ตัวจะทำให้ฟังก์ชันคลื่นมีระดับชั้นความเสรีถึง $3N$ จึงมีการเสนอแนวคิดที่นิวเคลียสเคลื่อนที่ช้ามากเมื่อเทียบกับอิเล็กตรอนดังนั้น" จึงขึ้นอยู่กับเคลื่อนที่ ของอิเล็กตรอนเท่านั้นเรียกการประมาณนี้ว่าการประมาณของบอร์น-ออปเพินไฮเมอร์ (Born-Oppenheimer approximation) จากการประมาณของบอร์น-ออปเพินไฮเมอร์ฟังก์ชันคลื่นสามารถเขียนอยู่ในรูปของผลคูณ ระหว่างฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนกับฟังก์ชันคลื่นของนิวเคลียสทำให้พจน์ของพลังงานระหว่างนิวเคลียสกับ นิวเคลียสเป็นค่าคงที่และให้ความสำคัญในส่วนของอิเล็กตรอนดังนั้นแฮมิลโทเนียนของระบบอิเล็กตรอนที่ นิวเคลียสอยู่นิ่งสามารถเขียนได้เป็น

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j(j \neq i)} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad 2.3$$

ซึ่งแฮมิลโทเนียนนี้ยังไม่สามารถแก้ปัญหาได้โดยตรงเนื่องจากความซับซ้อนของฟังก์ชันคลื่นในระบบหลายอนุภาคการประมาณฟังก์ชันคลื่นของระบบหลายอนุภาคจึงเริ่มมีการคิดค้นโดยทฤษฎีของฮาร์ทรี (Hartree's theory) ซึ่งลดรูปฟังก์ชันคลื่นของระบบหลายอนุภาคที่ซับซ้อนให้กลายเป็นผลคูณของฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนเดี่ยว แต่ทฤษฎีฮาร์ทรีไม่สามารถอธิบายสมบัติปฏิสัมพันธ์ของฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนได้ ต่อมาฮาร์ทรีและฟอกส์ได้เสนอฟังก์ชันคลื่นของระบบหลายอนุภาคให้อยู่ในรูปของ Slater determinant ของฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนเดี่ยวเพื่อแก้ปัญหามิติปฏิสัมพันธ์ของอิเล็กตรอน สามารถเขียนในรูปเมทริกซ์ได้เป็น

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

ซึ่งทฤษฎีของฮาร์ทรีฟอกส์สามารถอธิบายระบบเล็ก ๆ ที่มีสมบัติปฏิสัมพันธ์ของฟังก์ชันคลื่นและอันตรกิริยาแลกเปลี่ยน แต่ยังไม่รวมผลของสหสัมพันธ์ระเบียบวิธีของฮาร์ทรีฟอกส์จึงไม่เหมาะที่จะใช้แก้ปัญหาระบบที่มีจำนวนอิเล็กตรอนมาก ๆ เนื่องจากใช้ทรัพยากรในการคำนวณมากดังนั้นทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (Density Functional Theory) จึงมีความเหมาะสมมากกว่าที่จะใช้แก้ปัญหาระบบหลายอนุภาคในของแข็งเนื่องจากทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นประกอบด้วยพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ที่มีความใกล้เคียงกับระบบจริง

ฟังก์ชันความหนาแน่นเป็นหนึ่งในเทคนิคที่ได้รับความนิยมและประสบความสำเร็จในการแก้ปัญหาระบบหลายอนุภาคซึ่งทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นเป็นระเบียบวิธีที่ใช้กฎพื้นฐานทางฟิสิกส์ แต่มีการประมาณค่าในส่วนของพลังงานแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์โดยฟังก์ชันความหนาแน่นเริ่มจากทฤษฎีบทโฮเฮนเบิร์ก-โคห์น

ทฤษฎีบทโฮเฮนเบิร์ก-โคห์น (Hohenberg-Kohn Theorem)

ทฤษฎีบทโฮเฮนเบิร์ก-โคห์นสำหรับระบบที่มีสถานะพื้น มีทั้งหมด 2 ข้อ คือ

1. สำหรับระบบที่มีอนุภาคที่มีแรงกระทำต่อกันอยู่ภายใต้ศักย์ภายนอก $V_{\text{ext}}(r)$ พลังงานของระบบที่สถานะพื้นจะเป็นฟังก์ชันนัลแบบหนึ่งต่อหนึ่งของความหนาแน่นอิเล็กตรอน $n_0(r)$

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

2. ค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่แท้จริงของระบบเกิดจากค่าพลังงานที่ต่ำสุดของระบบ

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

ทำให้สามารถใช้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนแทนฟังก์ชันคลื่นในการแก้ปัญหасวมการชโรดิงเจอร์ได้

สมการโคห์น-ชาม (Kohn-Sham equation)

จากทฤษฎีบทโฮเซนเบิร์ก-โคห์น โคห์น-ชามเขียนพลังงานรวมของระบบในรูปฟังก์ชันนัลได้

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

โดย T_s คือพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน

U คือพลังงานศักย์ที่ประกอบด้วยอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอนหรือพลังงานฮาร์ตรีและพลังงานศักย์ภายนอกที่มาจากศักย์คูลอมบ์ของนิวเคลียส

E_{xc} คือพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ที่เกิดจากอันตรกิริยาของอิเล็กตรอน

สำหรับพจน์พลังงานจลน์และพลังงานศักย์ของอิเล็กตรอนเป็นพจน์ที่สามารถเขียนได้ในรูปแบบเชิงวิเคราะห์ส่วนผลทุกอย่างที่นอกเหนือจากนั้นจะรวมอยู่ในพจน์พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ซึ่งไม่สามารถหาค่าแม่นยำได้จึงมีการเสนอการประมาณค่าพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ต่าง ๆ ซึ่งจะกล่าวในภายหลัง หลังจากนั้นโคห์นและชามได้หาค่าต่ำสุดของฟังก์ชันนัลของสมการที่ 2.7 จะได้สมการที่มีลักษณะคล้ายกับชโรดิงเจอร์เรียกสมการโคห์น-ชามเขียนได้ดังนี้

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

ซึ่งเป็นการแก้ปัญหาระบบอิเล็กตรอนเดี่ยวที่อยู่ภายใต้ศักย์ยังผล (Effective potential) $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ เท่านั้นโดยพจน์ศักย์ยังผลเขียนอยู่ในรูป

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_{\text{H}}(\vec{r}) + V_{\text{xc}}(\vec{r}) \quad 2.9$$

โดย $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ คือศักย์ภายนอกที่มาจากศักย์คูลอมบ์ของนิวเคลียส

$V_{\text{H}}(\vec{r})$ คือศักย์ที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอนหรือศักย์ฮาร์ตรี

$V_{\text{xc}}(\vec{r})$ คือศักย์ที่เกิดจากการแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์

เมื่อพิจารณาสมการโคห์น-ชามจะพบว่าศักย์ยังผลขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนซึ่งความหนาแน่นของอิเล็กตรอนทราบได้จากฟังก์ชันคลื่น และฟังก์ชันคลื่นคำนวณจากสมการโคห์น-ชามที่ต้องทราบค่าศักย์ยังผลก่อน ดังนั้นจึงใช้วิธีการเซลฟ์คอนซิสแตนท์ฟิลด์ (self-consistent field) ในการแก้ปัญหาสมการโคห์น-ชาม สำหรับระบบของแข็งที่มีลักษณะเป็นคาบ จะใช้ทฤษฎีบทของบลอค (Bloch's theorem) มาพิจารณาซึ่งฟังก์ชันของคลื่นของอิเล็กตรอนจะอยู่ในรูปของผลคูณของคลื่นระนาบ 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 ค่าเจาะจงและฟังก์ชันคลื่น ต้องเป็นไปตามสมการ

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

โดย \vec{G} คือ เวกเตอร์ของโครงผลึกส่วนกลับ (Reciprocal lattice vector) และค่า \vec{G} ที่มากที่สุดเกี่ยวข้องกับพลังงานคัทออฟ (cutoff energy)

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

และฟังก์ชันคลื่นที่มีลักษณะเป็นคาบถูกให้นิยามเป็นผลรวมของเซตฐานคลื่นระนาบ จึงเขียนฟังก์ชันคลื่นได้ในลักษณะ

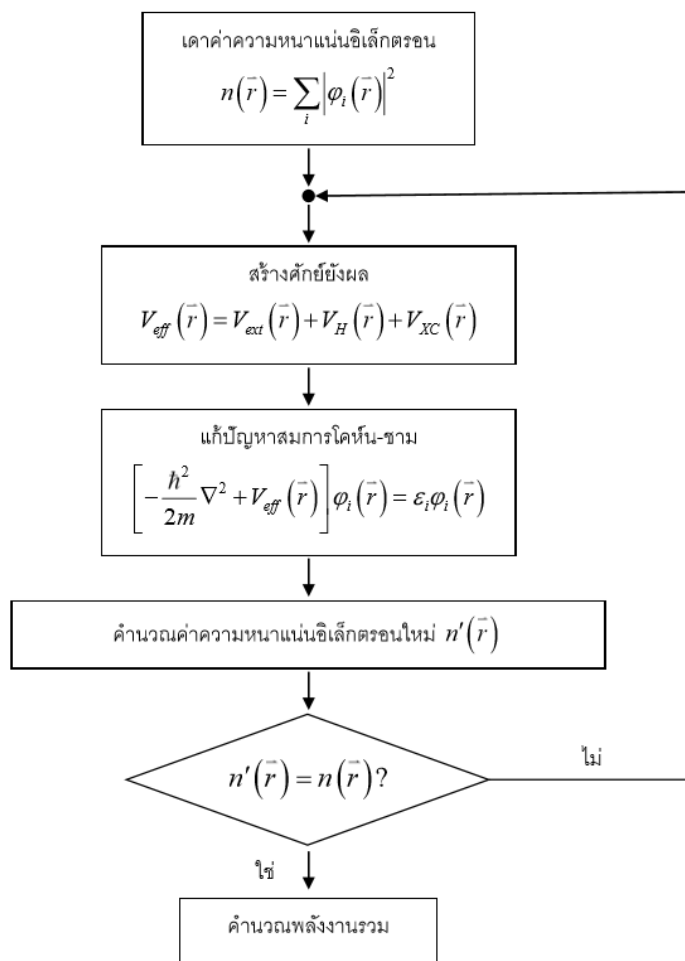
$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_j c_j(\vec{k}) e^{i(\vec{k} + \vec{G}_j)\cdot\vec{r}} \quad 2.13$$

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

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

เพื่อนำไปสร้างศักย์ยังผลในสมการ 2.9 จากนั้นจึงแก้ปัญหสมการโคห์น-ชามในสมการ 2.8 โดยใช้เมทริกซ์ซึ่งจะได้ค่าเจาะจงออกมาและเซตคำตอบของ $\{c\}$ ใหม่จึงนำไปคำนวณหาค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนใหม่ในสมการ 2.14 แล้วเปรียบเทียบความหนาแน่นของอิเล็กตรอนใหม่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเก่าเมื่อความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมีค่าไม่ต่างจากเดิมจะหยุดกระบวนการและความหนาแน่น

ของอิเล็กตรอนนั้นจะเป็นค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่สถานะพื้นหลังจากนั้นจะใช้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนนี้ไปคำนวณหาพลังงานรวมของระบบที่สถานะพื้นในสมการ 2.7 แต่ถ้าเปรียบเทียบความหนาแน่นของอิเล็กตรอนแล้วพบว่าค่าทั้งสองต่างกันจะนำค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนไปสร้างศักย์ยังผลและเข้าสู่กระบวนการทำซ้ำต่อไปจนกว่าค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมีค่าไม่ต่างจากค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในรอบก่อนสามารถแสดงเป็นแผนภาพได้ดังรูปที่ 1[4]



รูปที่ 1 แผนภาพแสดงกระบวนการวิธีเซล์ฟคอนซิสแตนท์ฟิลด์

2.2 โครงสร้างบกพร่องในไททาเนียมไดออกไซด์

ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีความสำคัญทางอุตสาหกรรม ได้ถูกนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายเช่น ในครีมกันแดด, สีทา, ฟิล์ม, ยาสีฟันและตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุกึ่งตัวนำชนิดอื่น ๆ ไททาเนียมไดออกไซด์มีข้อดีหลายประการสำหรับปฏิกิริยาเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงและยังมีความเป็นพิษต่ำ มีความเสถียรภาพทางด้านเคมีและความร้อน แต่อย่างไรก็ตามไททาเนียมไดออกไซด์ สามารถพบความบกพร่องในผลึกได้ ซึ่งจะส่งผลต่อสมรรถนะการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของไททาเนียมไดออกไซด์ในผลึก ภาวะการพร่องออกซิเจน (Oxygen vacancy) ในโลหะออกไซด์เป็นหนึ่งในตัวการที่ทำให้เกิดความบกพร่องของผลึก การหายไปของออกซิเจนสามารถทำหน้าที่เป็นตัวดูดซับที่มีความสำคัญและเป็นตำแหน่งกัมมันต์ (active site) สำหรับการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogenous catalysis) ที่แตกต่างกันซึ่งมีอิทธิพลอย่างมากต่อปฏิกิริยาของออกไซด์โลหะ ในอีกทางการเกิดขึ้นของตำแหน่งออกซิเจนที่ว่างบนไททาเนียมไดออกไซด์ นำไปสู่การสร้างอิเล็กตรอนโดดเดี่ยวหรือเกิด Ti^{3+} ที่ศูนย์กลาง ซึ่งสามารถสร้างชั้นให้อิเล็กตรอนในโครงสร้างอิเล็กตรอนิกซ์ของไททาเนียมไดออกไซด์ นอกจากนี้ตำแหน่งที่ว่างของออกซิเจนจะส่งผลกระทบต่อกระบวนการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนหลุม (electron-hole pairs) ในตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ขึ้นอยู่กับการถ่ายโอนประจุจากอิเล็กตรอนหรือหลุม ผลทางทฤษฎีและการทดลองแสดงให้เห็นว่าอิเล็กตรอนส่วนเกินที่อยู่ในสถานะที่ว่างออกซิเจนมีผลต่อการดูดซับบนพื้นผิวและการเกิดปฏิกิริยาของตัวดูดซับที่สำคัญ เช่น ออกซิเจนหรือน้ำบนไททาเนียมไดออกไซด์[5]

2.3 เอกสารหรืองานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Lei Li และคณะ[6] ได้ศึกษาผลกระทบของการเจือโบรอน (B-doping) ฟอสฟอรัส (P-doping) และโบรอนผสมฟอสฟอรัส (B/P-codoping) ที่มีต่อโครงสร้างแถบพลังงานของไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ที่มีรูปผลึกแบบอนาเทส (anatase) โดยใช้หลักการคำนวณตามทฤษฎีความหนาแน่น (Density functional theory; DFT) ผลการศึกษาพบว่า (ก) การเจืออะตอมโบรอนหรือฟอสฟอรัสเข้าไปในผลึกของ TiO_2 ทำให้โครงสร้างผลึกบริเวณโดยรอบอะตอมโบรอนหรือฟอสฟอรัสเกิดภาวะโคออร์ดิเนชันไม่ครบ (under-coordination effect) แรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมของโครงสร้างบริเวณการเจืออ่อนลง (local bond relaxation) และอิเล็กตรอนถูกตรึงให้อยู่ใกล้กับอะตอมมากขึ้น (core electron entrapment) (ข) ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนบริเวณใกล้กับอะตอมที่เพิ่มขึ้น ทำให้เกิดเป็นชั้นพลังงานแทรกในช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (band gap) ส่งผลให้ผลึก TiO_2 สามารถดูดกลืนแสงในย่านที่มองเห็นได้ (visible light) และลดอัตราการตกกลับของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นด้วยพลังงานแสง (ค) นอกจากนั้น ความหนาแน่นอิเล็กตรอนบริเวณใกล้กับอะตอมที่เพิ่มขึ้น ยังเหนี่ยวนำให้อิเล็กตรอนอิสระ (nonbonding electrons) ในแถบนำไฟฟ้าและแถบวาเลนซ์ของ TiO_2 เกิดสภาพมีขั้ว (polarized) ขึ้น ทำให้ขอบล่างของแถบนำไฟฟ้าเข้าใกล้ขอบบน

ของแถบวาเลนซ์มากขึ้น ส่งผลให้ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานแคบลง และระดับพลังงานฟังก์ชันงาน (working function) ของ TiO_2 ลดลง (ง) ระดับพลังงานฟังก์ชันงานที่ลดลงส่งผลให้อิเล็กตรอนในวงนอกสุดของอะตอมไวปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น (reactive) ผลการวิจัยสามารถนำไปประยุกต์เข้ากับการออกแบบและสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงประสิทธิภาพสูงต่อไป

บทที่ 3

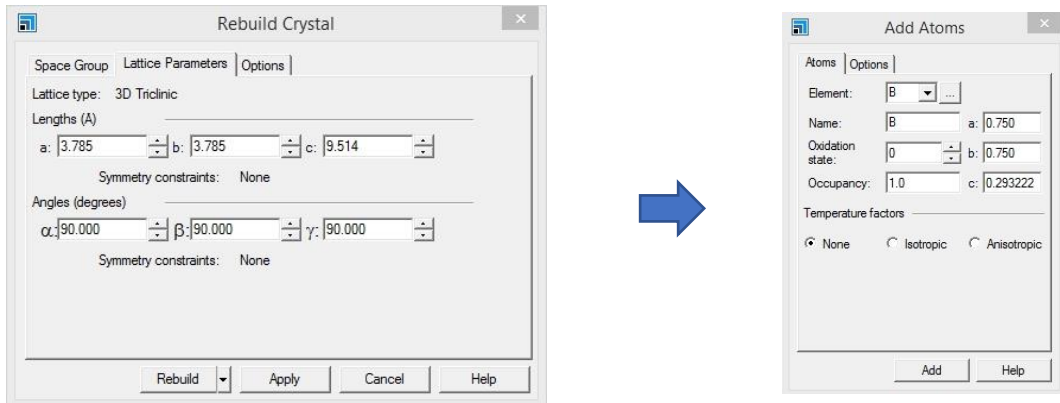
อุปกรณ์และวิธีการดำเนินงาน

อุปกรณ์

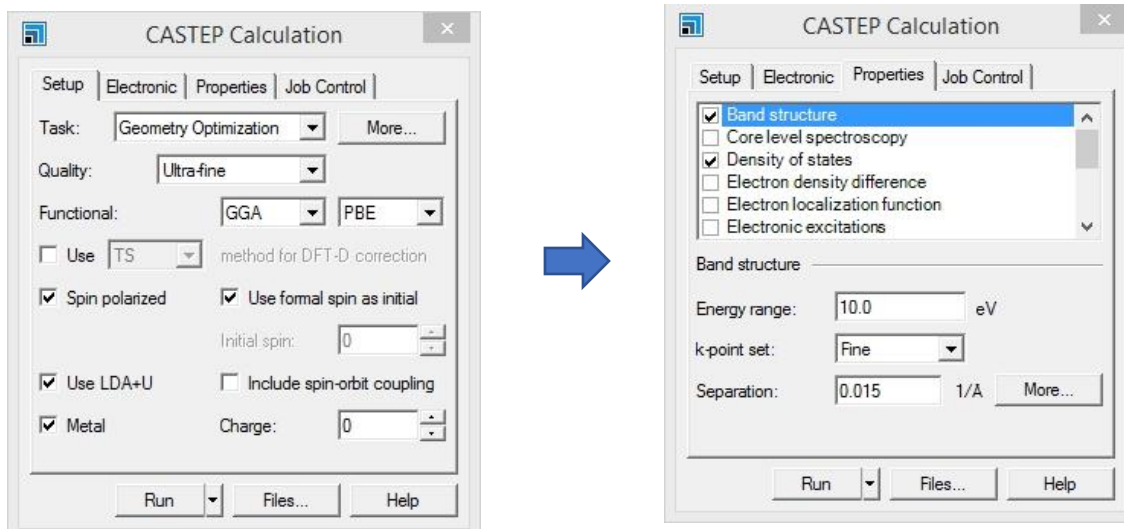
- Software : biovia materials studio castep

วิธีการดำเนินงาน

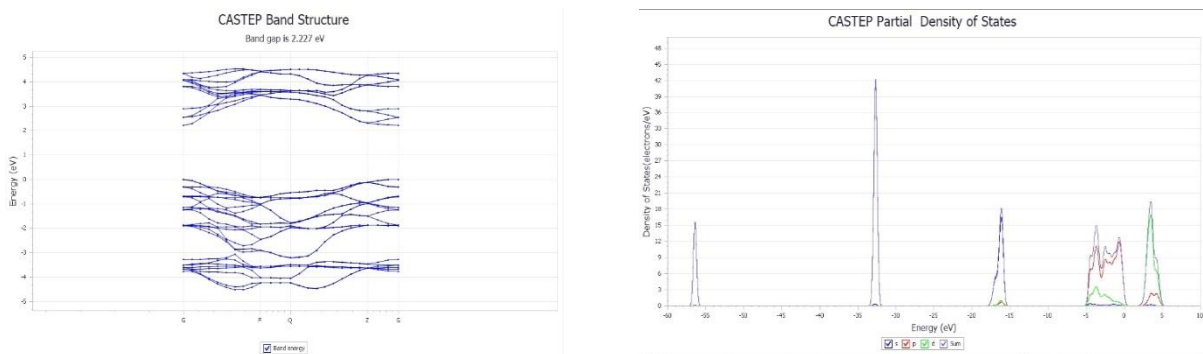
1. สร้างโครงสร้าง ไททานเนียมไดออกไซด์
 - 1.1 กำหนดค่า Lattice parameter ในการสร้างแบบจำลองโครงสร้างไททานเนียมไดออกไซด์อานาเทส
 - 1.2 Add atom ในโครงสร้าง Crystal ที่ทำการสร้างไว้
2. กำหนด Set up การคำนวณของ Software ดังต่อไปนี้
 - 2.1 Task : Geometry Optimization
 - 2.2 Quality : Ultra-fine
 - 2.3 Functional : GGA PBE
 - 2.4 Spin polarized
 - 2.5 Use LDA+U
3. กำหนด Properties การคำนวณของ Software ดังต่อไปนี้
 - 3.1 Band structure
 - 3.2 Density of states
4. เริ่มทำการคำนวณโครงสร้าง, Band structure และ density of states ของโครงสร้างไททานเนียมไดออกไซด์อานาเทส
5. ทำการวิเคราะห์ผลการคำนวณของ Software ดังต่อไปนี้
 - 6.1 โครงสร้างของ ไททานเนียมไดออกไซด์
 - 6.2 โครงสร้าง Band structure ของ ไททานเนียมไดออกไซด์
 - 6.3 โครงสร้าง Density of states ของ ไททานเนียมไดออกไซด์



รูปที่ 2 ขั้นตอนการสร้างโครงสร้าง ไททาเนียมไดออกไซด์ Anatase phase



รูปที่ 3 การกำหนดค่าการคำนวณของ Software



รูปที่ 4 ผลที่ได้จากการคำนวณโดย Software

งานวิจัยนี้ศึกษาโดยการสร้างแบบจำลองด้วย Spin-polarized DFT model ของ CASTEP package ซึ่ง Electron – ionic core interaction ถูกอธิบายด้วย Generalized gradient approximation (GGA) โดย PBE functional โครงสร้างที่เหมาะสมที่สุดของไททาเนียมไดออกไซด์ถูกคำนวณโดย Plane-wave basis และ cutoff energy คือ 380 eV

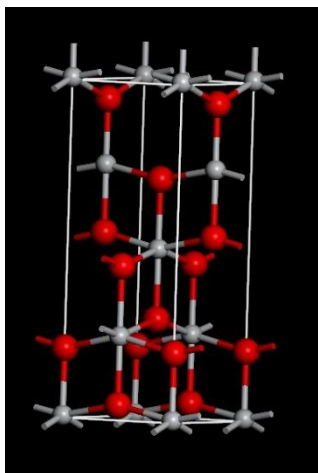
หลังจากโครงสร้างที่เหมาะสมที่สุดของไททาเนียมไดออกไซด์ถูกคำนวณแล้วโครงสร้างนั้นจะถูกนำไปคำนวณหา Electronic structure ดังต่อไปนี้

1. Band structure
2. Density of states

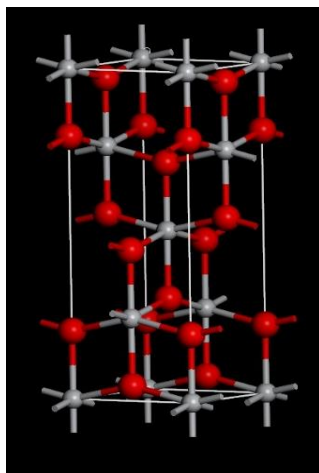
โดยโครงสร้างที่ทำการศึกษาในการวิจัยนี้ได้แก่

1. ไททาเนียมไดออกไซด์อานาเทสแบบบริสุทธิ์
2. ไททาเนียมไดออกไซด์อานาเทสโครงสร้างบกพร่องในโลหะออกไซด์
3. ไททาเนียมไดออกไซด์อานาเทสเจือด้วยโบรอนร้อยละ 8.3 โดยอะตอม
4. ไททาเนียมไดออกไซด์อานาเทสเจือด้วยโบรอนร้อยละ 4.2 โดยอะตอม
5. ไททาเนียมไดออกไซด์อานาเทสเจือด้วยโบรอนร้อยละ 2.1 โดยอะตอม

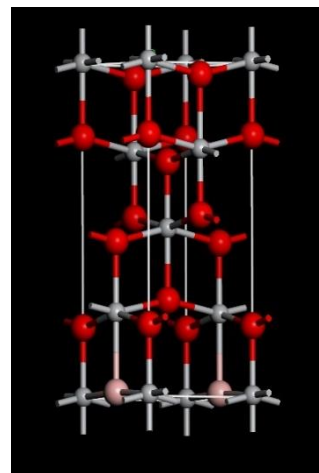
แต่อย่างไรก็ตามค่า Band gap ของสารกึ่งตัวนำที่ได้จากการคำนวณโดย DFT มีค่าที่ไม่สอดคล้องกับค่าความเป็นจริง ดังนั้นการ on-site correction ด้วยวิธีการ GGA+U จึงถูกนำมาใช้ในการคำนวณเพื่อให้ได้ค่า Band gap ที่สอดคล้องกับค่าที่ได้จากการทดลอง [7-8] ซึ่งเห็นได้จากเมื่อค่า $U = 7.50$ eV ถูกนำไปใช้กับอิเล็กตรอนในชั้น 3d ของอะตอมไททาเนียม ค่า Band gap ของไททาเนียมไดออกไซด์ที่คำนวณได้จึงมีค่า 3.154 eV ใกล้เคียงกับค่า Band gap ของไททาเนียมไดออกไซด์ในความเป็นจริง (3.2 eV)



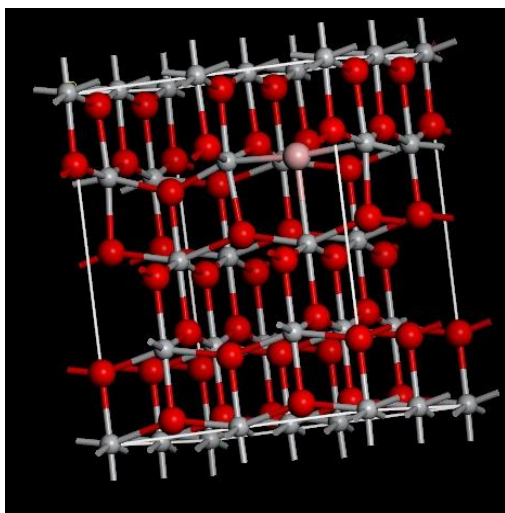
a)



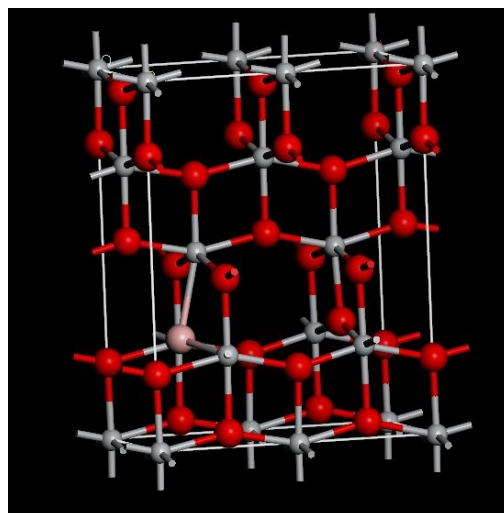
b)



c)



d)



e)

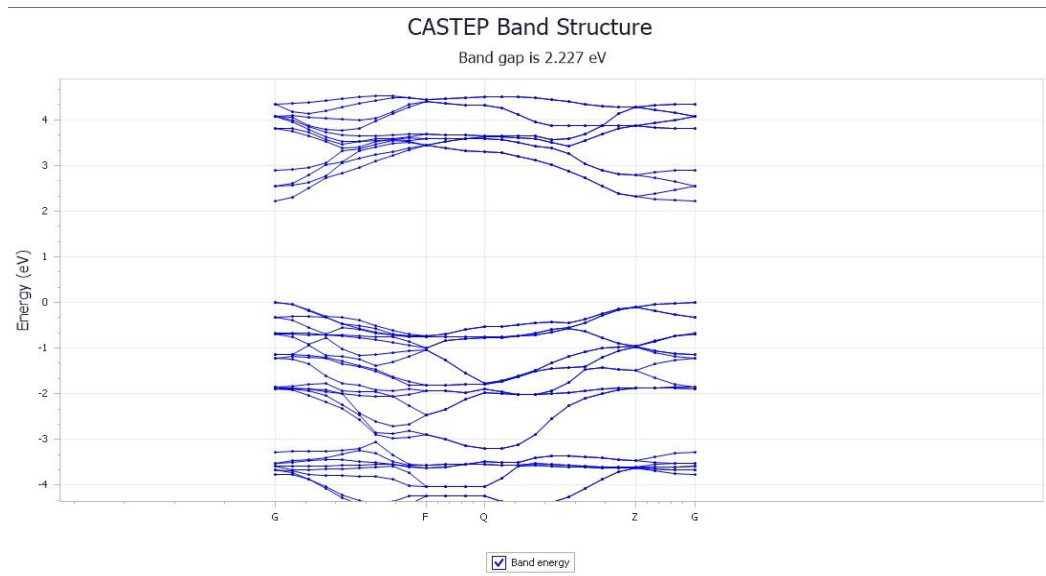
รูปที่ 5 โครงสร้างไททานเนียมไดออกไซด์อนาเทส (a) บริสุทธิ์ (b) โครงสร้างบกพร่องในโลหะออกไซด์ (Oxygen vacancies) (c) เจือด้วยโบรอน 8.3% โดยอะตอม (d) เจือด้วยโบรอน 4.2% โดยอะตอม (e) เจือด้วยโบรอน 2.1% โดยอะตอม

บทที่ 4

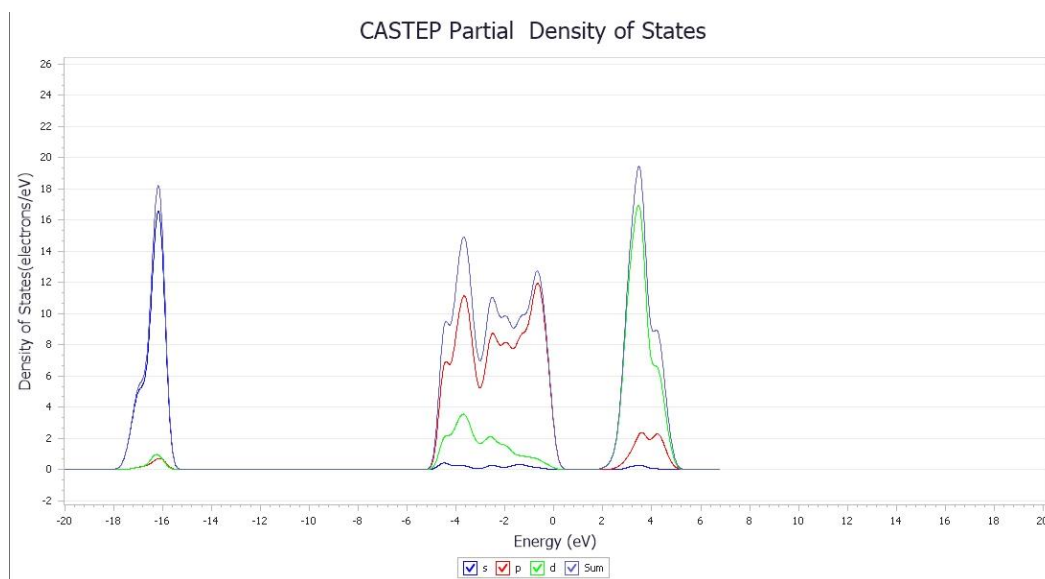
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 ไททานเนียมไดออกไซด์อนาเทสบริสุทธี

4.1.1 ไททานเนียมไดออกไซด์อนาเทสบริสุทธี $U = 0.00$ eV

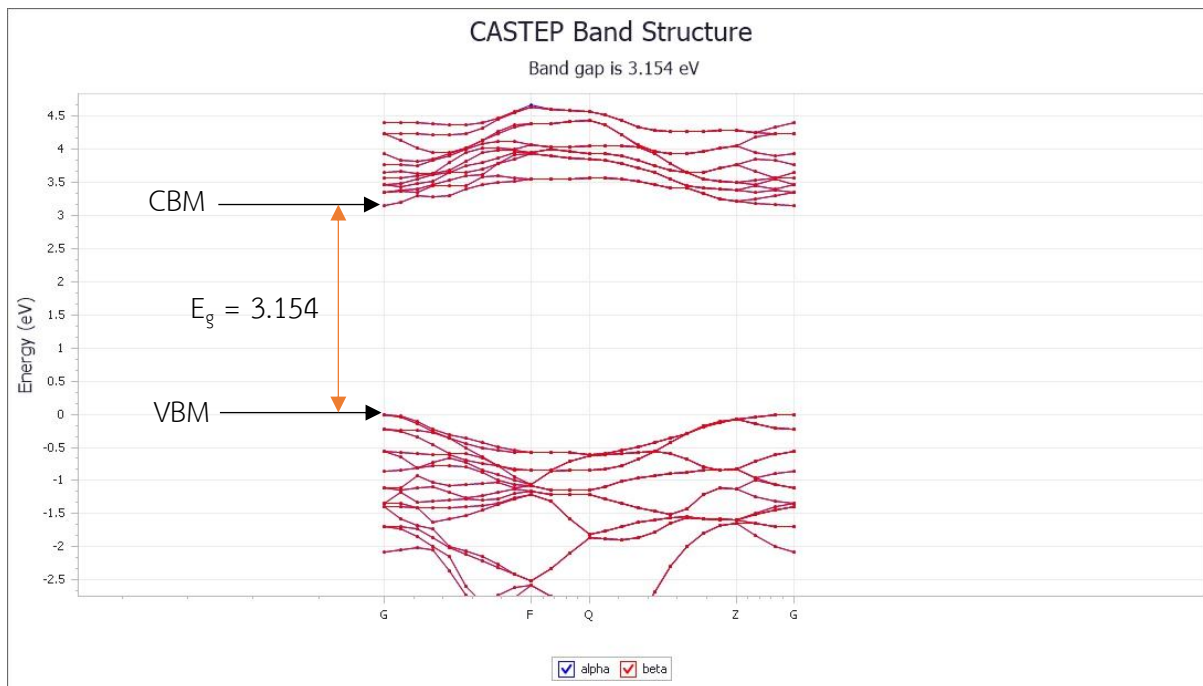


รูปที่ 6 แถบพลังงานของไททานเนียมไดออกไซด์อนาเทสบริสุทธี $U = 0.00$ eV

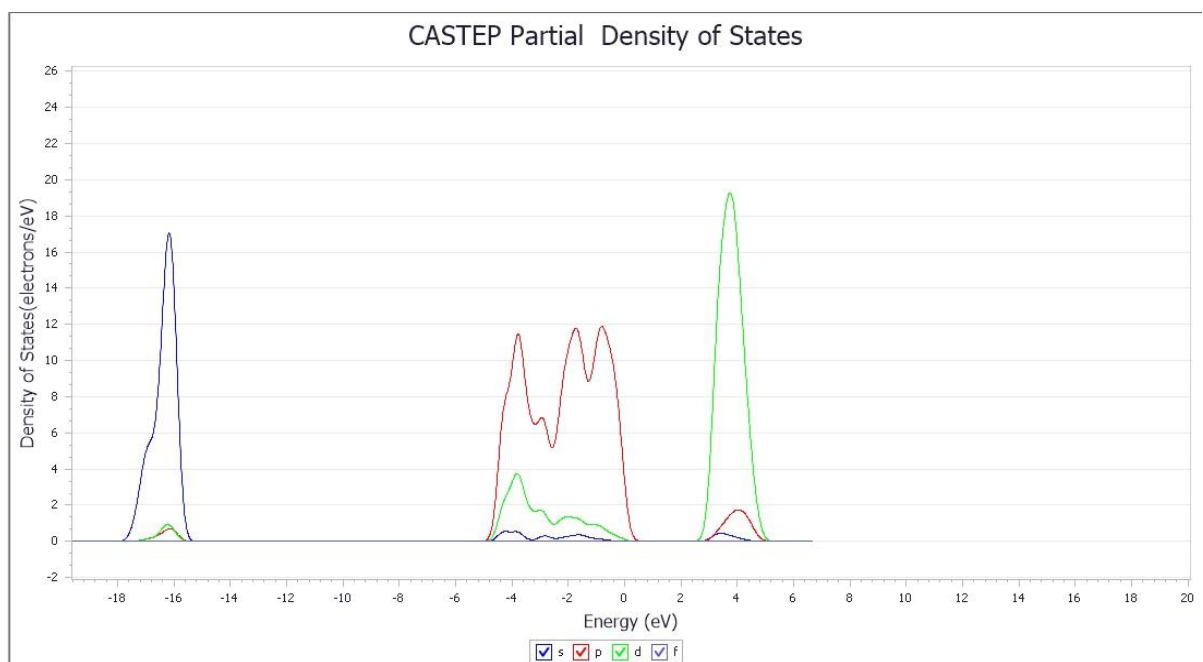


รูปที่ 7 ความหนาแน่นของสถานะพลังงานของไททานเนียมไดออกไซด์อนาเทสบริสุทธี $U = 0.00$ eV

4.1.2 ไททานเนียมไดออกไซด์อนาเทสบริสุทธี U = 7.50 eV



รูปที่ 8 แถบพลังงานของไททานเนียมไดออกไซด์อนาเทสบริสุทธี U = 7.50 eV



รูปที่ 9 ความหนาแน่นของสถานะพลังงานของไททานเนียมไดออกไซด์อนาเทสบริสุทธี U = 7.50 eV

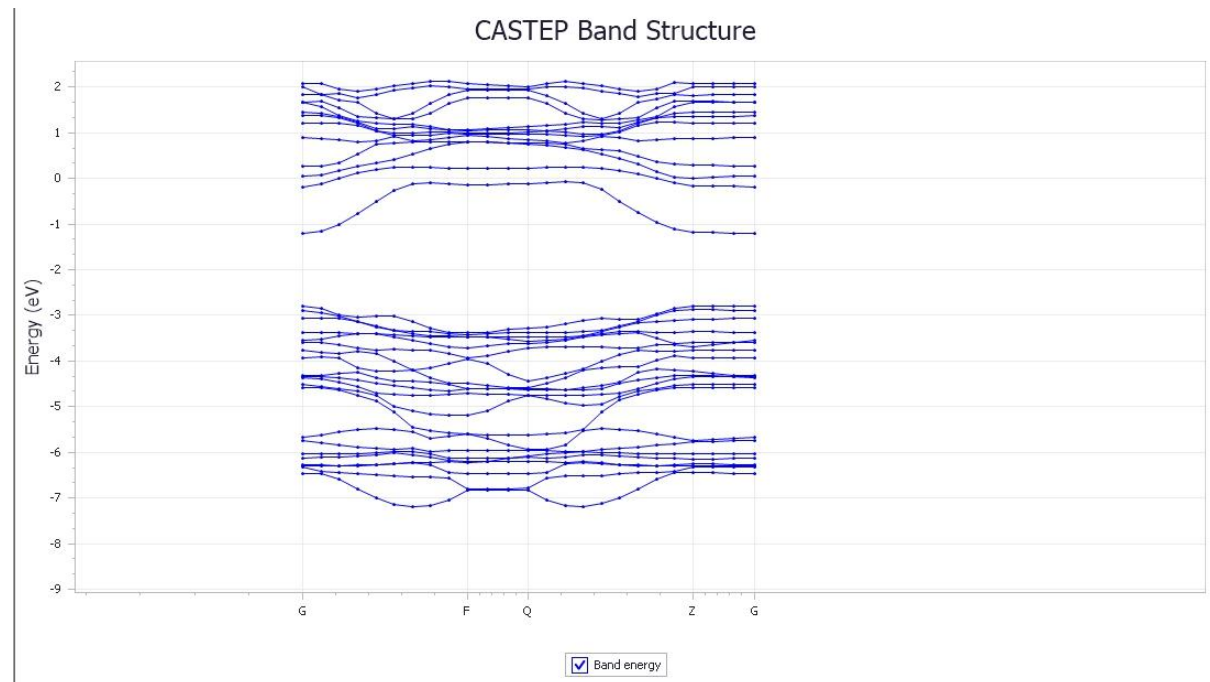
ผลของการปรับปรุงแบบจำลอง plan-wave DFT มาตรฐาน ด้วยวิธี Hubbard correction

โครงสร้างแถบพลังงาน (band structure) ของ ไททานเนียมไดออกไซด์อนาเทสบริสสุทึ่ เปรียบเทียบระหว่างแบบจำลอง plan-wave DFT มาตรฐาน (GGA) และแบบจำลองมาตรฐานที่ผ่านการ on-site correction ด้วยการเติมค่า $U=7.50$ eV (GGA+U7.50) ให้กับอิเล็กตรอนใน Ti 3d ออร์บิทัล พบว่า ช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (band gap) ของ ไททานเนียมไดออกไซด์อนาเทสบริสสุทึ่ มีค่าเป็น 2.227 และ 3.154 eV ตามลำดับ โดยกรณี GGA+U7.50 ให้ค่า band gap ใกล้เคียงกับผลการทดลองจริงมากที่สุด ($E_g = 3.2$ eV)

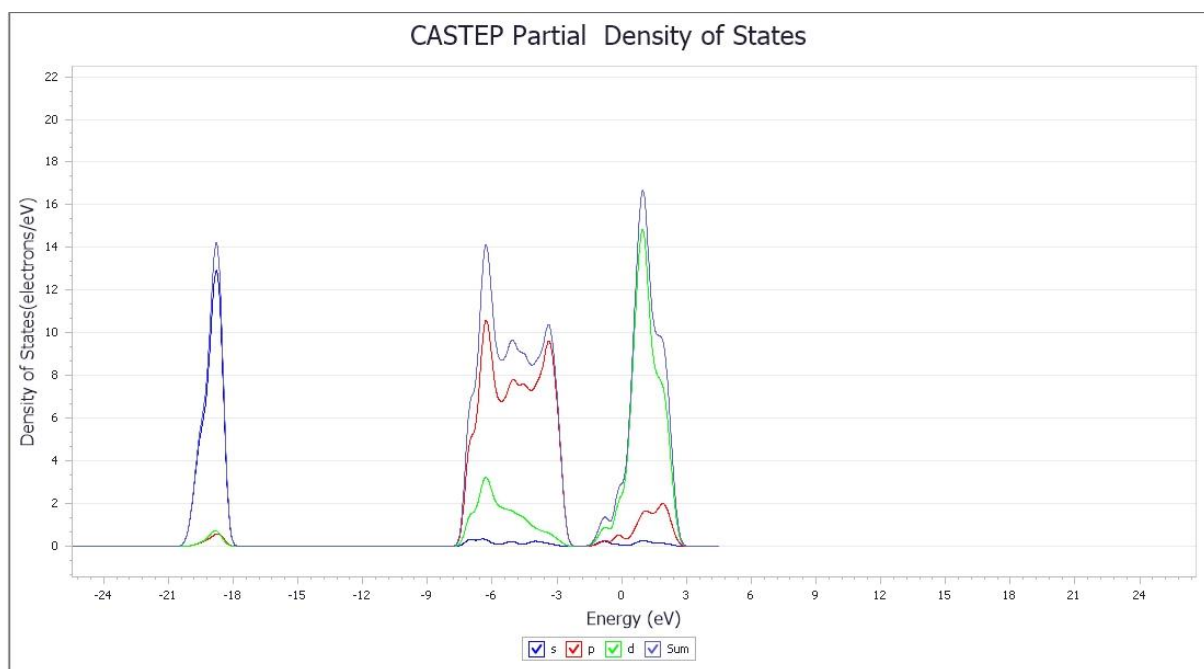
กราฟแสดงความหนาแน่นสถานะเสมือน (PDOS) ของแต่ละอะตอมในโครงสร้างของไททานเนียมไดออกไซด์อนาเทสบริสสุทึ่ กรณี GGA+U7.50 แสดงให้เห็นว่าระดับพลังงานในแถบนำไฟฟ้า (conduction band) ส่วนใหญ่กระจายอยู่บริเวณ Ti 3d ออร์บิทัล ขณะที่ระดับพลังงานในแถบวาเลนซ์ (valence band) ส่วนใหญ่ประกอบด้วย O 2p ออร์บิทัล โดยมี Ti 3d ออร์บิทัลเป็นส่วนประกอบร่วมด้วยในบริเวณช่วงพลังงานต่ำของแถบวาเลนซ์

4.2 ไททานเนียมไดออกไซด์อนาเทสโครงสร้างบกพร่องในโลหะออกไซด์ (Oxygen vacancies)

4.2.1 ไททานเนียมไดออกไซด์อนาเทสโครงสร้างบกพร่องในโลหะออกไซด์ $U = 0.00$ eV



รูปที่ 10 แถบพลังงานของไททานเนียมไดออกไซด์อนาเทสโครงสร้างบกพร่องในโลหะออกไซด์ $U = 0.00$ eV



รูปที่ 11 ความหนาแน่นของไททานเนียมไดออกไซด์อนาเทสสถานะพลังงานของโครงสร้างบกพร่องในโลหะออกไซด์ $U = 0.00$ eV

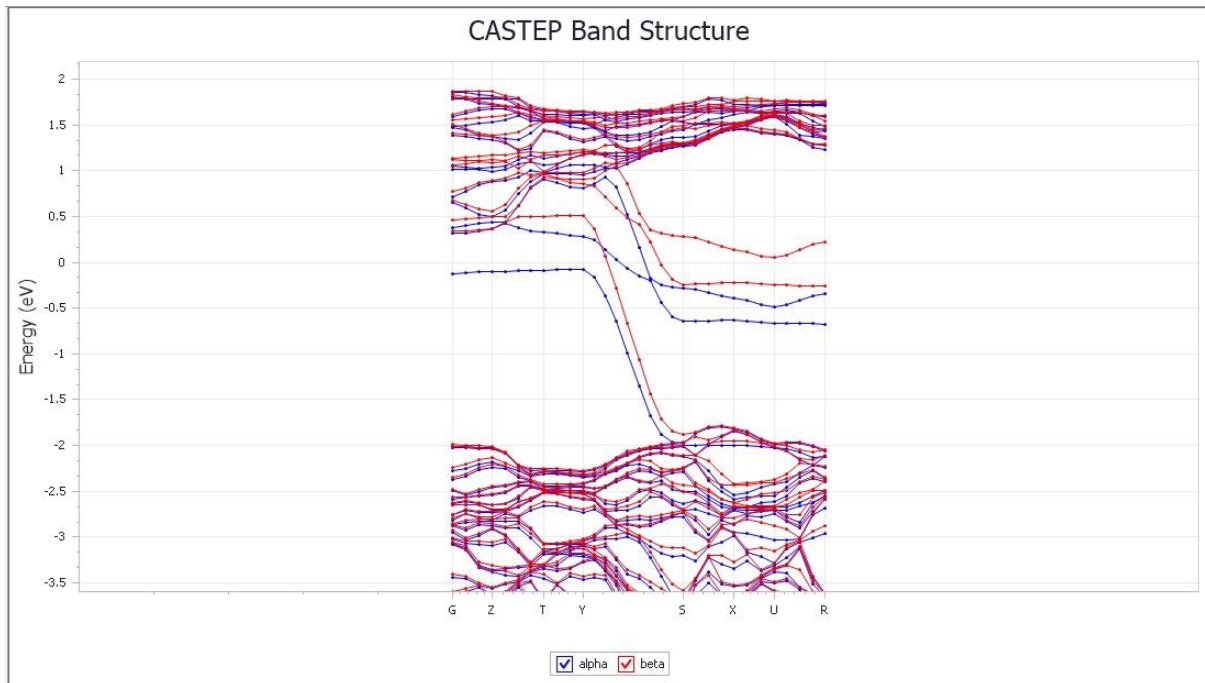
ผลของ Oxygen vacancies ในโครงสร้างผลึกไททาเนียมไดออกไซด์

โครงสร้างแถบพลังงานของไททาเนียมไดออกไซด์อนาเทสบริสทุทธ์ที่มี Oxygen vacancies (non-stoichiometric TiO_2) ที่เกิดจากการดึงอะตอมออกซิเจนออกจากโครงสร้างผลึก พบว่าระดับพลังงานสูงสุดของแถบวาเลนซ์ (VBM) และระดับพลังงานต่ำสุดของแถบนำไฟฟ้า (CBM) ลดต่ำลงเมื่อเทียบกับ VBM และ CBM ของ stoichiometric TiO_2 อีกทั้งช่องว่างระหว่างแถบพลังงานแคบลงด้วย ทั้งนี้เนื่องจากจำนวนอะตอมออกซิเจนในโครงสร้างผลึกไม่ครบตามอัตราส่วนปริมาณสารสัมพันธ์ ทำให้อิเล็กตรอนของ O 2p ออร์บิทัลใน VB หายไป และอิเล็กตรอนที่สร้างพันธะร่วมกับออกซิเจนบางส่วนกลับคืนสู่ Ti 3d ออร์บิทัลใน CB [10]

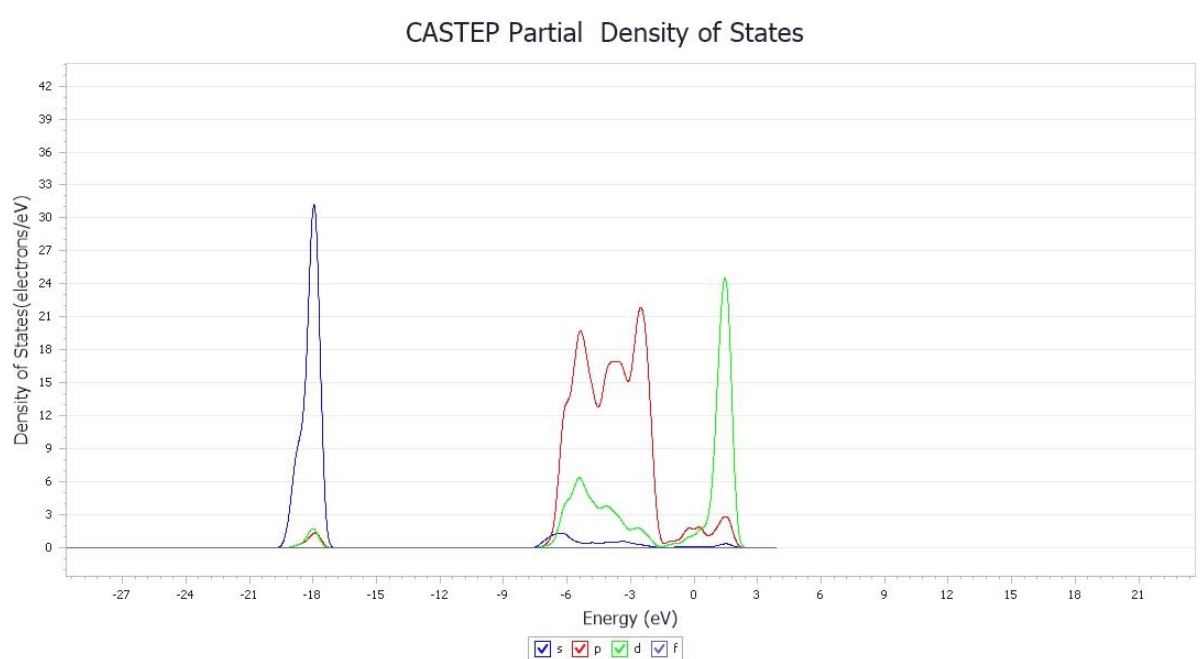
โครงสร้างผลึกไททาเนียมไดออกไซด์ ในภาวะ non-stoichiometric ไม่เสถียรเนื่องจาก Ti(IV) ในโครงสร้างผลึกถูกรีดิวซ์โดยอิเล็กตรอนที่กลับคืนสู่ Ti 3d ออร์บิทัล เกิดเป็น Ti(III) มีสมบัติว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา

4.3 ไททานเนียมไดออกไซด์อนาเทสเจ็ดด้วยโบรอนร้อยละ 4.2

4.3.1 ไททานเนียมไดออกไซด์อนาเทสเจ็ดด้วยโบรอนร้อยละ 4.2 $U = 0.00$ eV

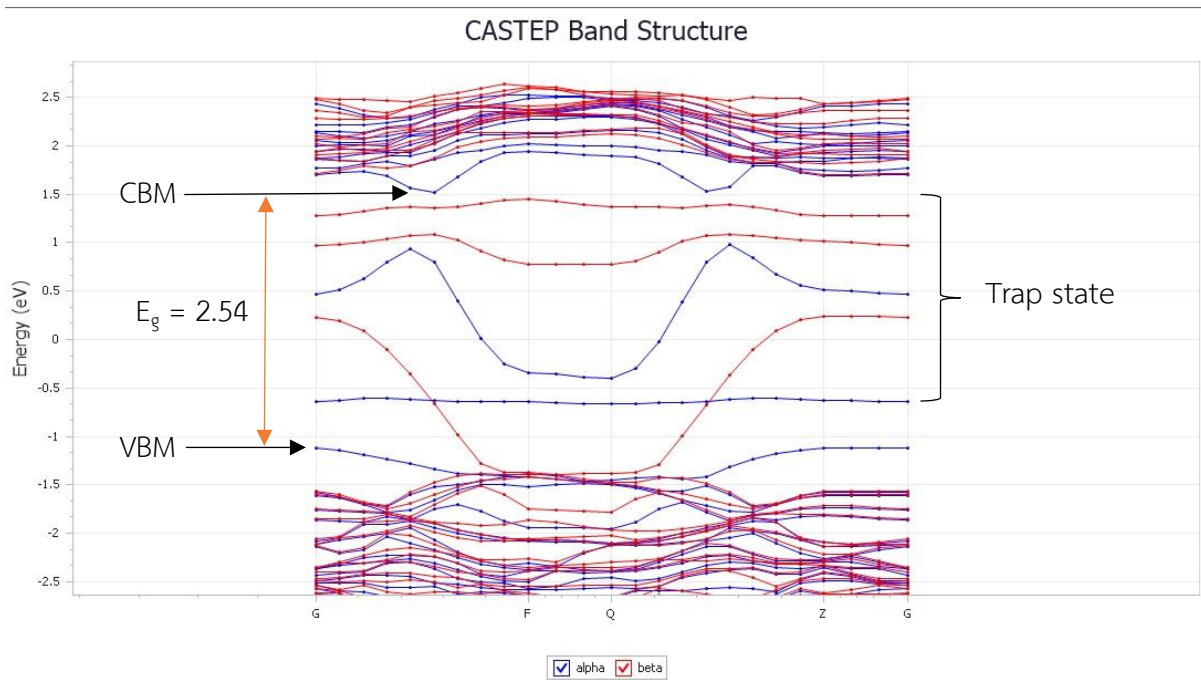


รูปที่ 12 แถบพลังงานของไททานเนียมไดออกไซด์อนาเทสเจ็ดด้วยโบรอนร้อยละ 4.2 โดยอะตอม $U = 0.00$ eV

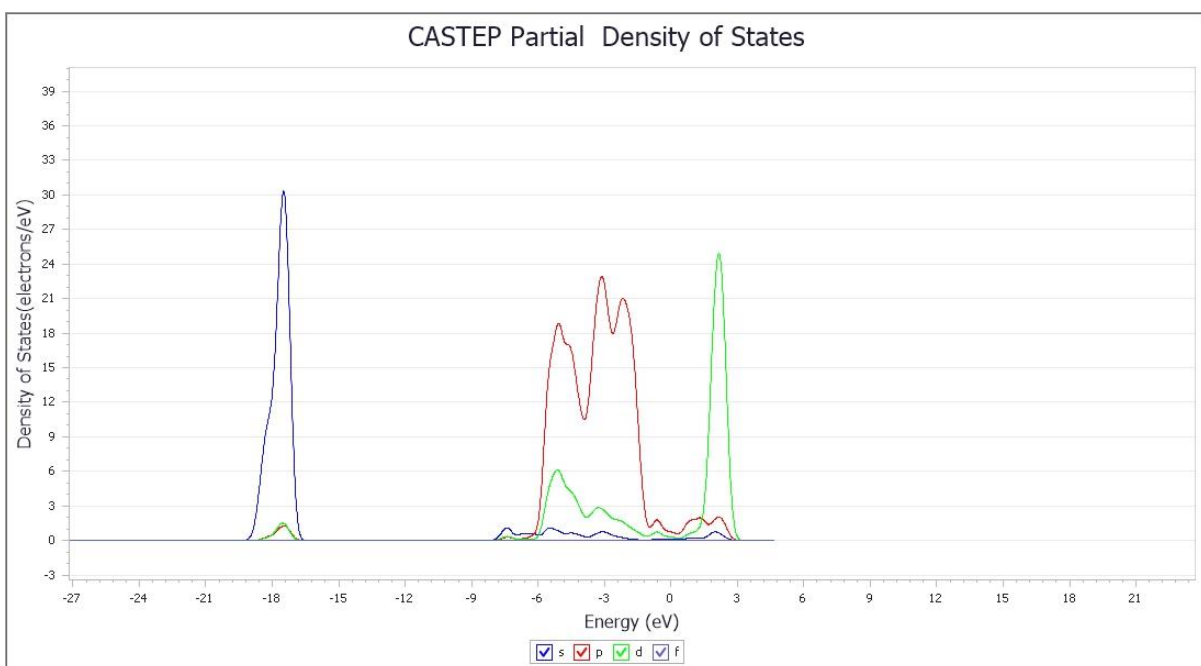


รูปที่ 13 ความหนาแน่นของสถานะพลังงานของไททานเนียมไดออกไซด์อนาเทสเจ็ดด้วยโบรอนร้อยละ 4.2 โดยอะตอม $U = 0.00$ eV

4.3.2 ไททานเนียมไดออกไซด์อนาเทสเจือด้วยโบรอนร้อยละ 4.2 $U = 7.50$ eV



รูปที่ 14 แถบพลังงานของไททานเนียมไดออกไซด์อนาเทสเจือด้วยโบรอนร้อยละ 4.2 โดยอะตอม $U = 7.50$ eV



รูปที่ 15 ความหนาแน่นของสถานะพลังงานของไททานเนียมไดออกไซด์อนาเทสเจือด้วยโบรอนร้อยละ 4.2 โดยอะตอม $U = 7.50$ eV

ผลของการเจือโบรอนร้อยละ 4.2 โดยน้ำหนักเข้าไปในโครงสร้างผลึกไททาเนียมไดออกไซด์

โครงสร้างแถบพลังงานของ ไททาเนียมไดออกไซด์เจือด้วยโบรอนร้อยละ 4.2 โดยอะตอม (GGA+U7.50) เปรียบเทียบกับไททาเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ (GGA+U7.50) พบว่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของ ไททาเนียมไดออกไซด์เจือด้วยโบรอน ลดลงจาก 3.154 eV (กรณีไททาเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์) เหลือ 2.54 eV (รูปที่ 14) และพบว่า การเจือโบรอนทำให้เกิดระดับพลังงานขึ้นในช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน เรียกว่าระดับพลังงานสถานะกัก (trap state) เนื่องจากระดับพลังงานเหล่านี้กักเก็บอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้น (excitation) จากแถบวาเลนซ์ ขณะเดียวกันยังสามารถรองรับอิเล็กตรอนที่ตกกลับ (recombination) จากแถบนำไฟฟ้า มีผลทำให้สมบัติเชิงแสงและเคมีไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไป[7]

นอกจากนั้น การเจืออะตอมของโบรอนในโครงสร้างผลึกของ ไททาเนียมไดออกไซด์ มีผลทำให้ระดับพลังงาน VBM และ CBM ลดต่ำลงอย่างมาก ทำให้ขีดความสามารถการรีดิวซ์และออกซิไดซ์ (reducing/oxidizing ability) เปลี่ยนแปลงไปอย่างมีนัยสำคัญ กล่าวคือไททาเนียมไดออกไซด์เจือด้วยโบรอนเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงกว่า และเป็นตัวรีดิวซ์ที่อ่อนกว่าไททาเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาพบว่าเมื่อไททาเนียมไดออกไซด์เกิดภาวะพร่องออกซิเจน(Oxygen vacancies) พบว่าระดับพลังงานสูงสุดของแถบวาเลนซ์ (VBM) และระดับพลังงานต่ำสุดของแถบนำไฟฟ้า (CBM) ลดต่ำลง และเมื่อ เจือไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยโบรอนร้อยละ 4.2 โดยอะตอม พบว่าพบช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของ ไททาเนียมไดออกไซด์เจือด้วยโบรอน ลดลงจาก 3.154 eV เหลือ 2.54 eV พร้อมทั้งส่งผลทำให้เกิดระดับพลังงานขึ้นในช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน เรียกว่าระดับพลังงานสภาวะกัก (trap state)ผลทำให้สมบัติเชิงแสงและเคมีไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไปและทำให้ระดับพลังงาน VBM และ CBM ลดต่ำลงอย่างมาก โดยไททาเนียมไดออกไซด์เจือด้วยโบรอนเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงกว่า และเป็นตัวรีดิวซ์ที่อ่อนกว่าไททาเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์

5.2 ข้อเสนอแนะ

ควรมีผลการทดลองจริงเพื่อยืนยันความถูกต้องจากผลการจำลองด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density functional theory, DFT)

รายการอ้างอิง

- [1] Traivivatana S., Wangjiraniran W., Junlakarn S., Wansophark N., (2017). Thailand Energy Outlook for the Thailand Integrated Energy Blueprint (TIEB). *Energy Procedia* 138, 399–404.
- [2] Traivivatana S., Wangjiraniran W., (2019). Thailand Integrated Energy Blueprint (TIEB): One Step towards sustainable Energy Sector. *Energy Procedia* 157, 492-497.
- [3] Odabaşı Ç., Yıldırım R., (2017). Performance analysis of perovskite solar cells in 2013–2018 using machine-learning tools. *Nano Energy* 56, 770-791.
- [4] อธิติ บวรรัตน์รักษ์. (2014). การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและสมบัติเชิงกายภาพของวัสดุพื้นฐานโดยเทคนิค สภาวะรุนแรง : รายงานฉบับสมบูรณ์. จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย.
- [5] Pan, X., Yang, M. Q., Fu, X., Zhang, N., & Xu, Y. J. (2013). Defective TiO₂ with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications. *Nanoscale*, 5(9), 3601-3614.
- [6] Li, L., Meng, F., Hu, X., Qiao, L., Sun, C. Q., Tian, H., & Zheng, W. (2016). TiO₂ band restructuring by B and P dopants. *PloS one*, 11(4).
- [7] Allen JP, Watson GW. Occupation matrix control of d- and f-electron localisations using DFT + U. *Phys Chem Chem Phys*. 2014; 16:21016. doi: 10.1039/c4cp01083c PMID: 24832683.
- [8] Finazzi E, Di Valentin C, Pacchioni G, Selloni A. Excess electron states in reduced bulk anatase TiO₂: comparison of standard GGA, GGA+U, and hybrid DFT calculations. *J Chem Phys*. 2008; 129 (15):154113. doi: 10.1063/1.2996362 PMID: 19045182.
- [9] Pathak, S. K., Abate, A., Ruckdeschel, P., Roose, B., Gödel, K. C., Vaynzof, Y., Sepe, A. (2014). Performance and stability enhancement of dye-sensitized and perovskite solar cells by Al doping of TiO₂. *Advanced Functional Materials*, 24(38), 6046-6055.
- [10] Zhu HX, Zhou PX, Li X, Liu JM. Electronic structures and optical properties of rutile TiO₂ with different point defects from DFT+U calculations. *Phys Lett A*. 2014; 378(36):2719–24.
- [11] Nie, X., Zhuo, S., Maeng, G., & Sohlberg, K. (2009). Doping of TiO₂ polymorphs for altered optical and photocatalytic properties. *International Journal of Photoenergy*, 2009.