



การศึกษาเชิงทฤษฎีด้านสมบัติทางอุณหพลศาสตร์และอิเล็กทรอนิกส์ของสารละลายของแข็งซิลิคอน  
ไดฟอสไฟต์อาร์เซไนต์ ( $\text{Si(P}_x\text{As}_{1-x})_2$ ) ด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น



โดย  
นายวิศิษฐ์ โสมโสธร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาฟิสิกส์

มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2565

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

การศึกษาเชิงทฤษฎีด้านสมบัติทางอุณหพลศาสตร์และอิเล็กทรอนิกส์ของสารละลาย  
ของแก๊งซิลิคอนไดฟอสไฟด์อาร์เซไนต์ ( $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{(1-x)})_2$ ) ด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความ  
หนาแน่น



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาฟิสิกส์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญาโทมหาบัณฑิต  
ภาควิชาฟิสิกส์  
มหาวิทยาลัยศิลปากร  
ปีการศึกษา 2565  
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

THEORETICAL STUDY OF THERMODYNAMIC AND ELECTRONIC PROPERTIES  
OF  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  SOLID SOLUTIONS BY USING DENSITY FUNCTIONAL THEORY



By  
MR. Wisit SOMSOROD

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for Master of Science PHYSICS

Department of PHYSICS

Silpakorn University

Academic Year 2022

Copyright of Silpakorn University

หัวข้อ การศึกษาเชิงทฤษฎีด้านสมบัติทางอุณหพลศาสตร์และ  
อิเล็กทรอนิกส์ของสารละลายของแข็งซิลิคอนไดฟอสไฟด์อาร์เซ  
ไนต์ ( $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ ) ด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น  
โดย นายวิศิษฐ์ โสมโสรส  
สาขาวิชา ฟิสิกส์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญาโท  
อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. มนตรี เอี่ยมพนาภิ  
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อรรถนพ เอกธรรววงศ์

---

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร ได้รับพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา  
ตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นรงค์ นิมาพาลี)

พิจารณาเห็นชอบโดย

..... ประธานกรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อิศระ มะศิริ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. มนตรี เอี่ยมพนาภิ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อรรถนพ เอกธรรววงศ์)

..... ผู้ทรงคุณวุฒิภายใน  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชวรัตน์ ศิริวงษ์)

..... ผู้ทรงคุณวุฒิภายนอก  
(ดร. มณฑิ เลี้ยงรักษา)

640720030 : ฟิสิกส์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญาโทบัณฑิต

คำสำคัญ : ซิลิคอนไดฟอสไฟต์, ซิลิคอนไดอาร์เซไนต์, ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น, สารละลายของแข็ง, โครงสร้างผลึกแบบชั้นเดียว

นาย วิศิษฐ์ โสมโสรส: การศึกษาเชิงทฤษฎีด้านสมบัติทางอุณหพลศาสตร์และอิเล็กทรอนิกส์ของสารละลายของแข็งซิลิคอนไดฟอสไฟต์อาร์เซไนต์ ( $\text{Si(P}_x\text{As}_{1-x})_2$ ) ด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. มนตรี เอี่ยมพนากิจ

ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยศึกษาเกี่ยวกับสารละลายของแข็งซิลิคอนไดฟอสไฟต์อาร์เซไนต์ (Silicodiphosphidearsenide,  $\text{Si(P}_x\text{As}_{1-x})_2$ ) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบก้อนผลึกและแบบชั้นเดียว ด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น โดยการนำต้นแบบโครงสร้างผลึกสารละลายคือซิลิคอนไดอาร์เซไนต์มาแทนที่ตำแหน่งอะตอมอาร์เซนิก (Arsenic, สารหนู, As) ด้วยฟอสฟอรัส (Phosphorus, P) ทีละตำแหน่งจนครบทุกรูปแบบที่เป็นไปได้ จากนั้นนำโครงสร้างผลึกที่เป็นไปได้ทั้งหมดไปคำนวณหาพลังงานรวมระบบและความหนาแน่นของสถานะ (density of states, DOS) โดยใช้ศักย์เทียม (pseudo-potential) การประมาณความชันทั่วไปแบบเพอร์ดูวเบิร์กเอิร์นเซอร์ฮอฟ (Perdew-Burke-Ernzerhof generalized gradient approximation, PBE-GGA) การศึกษาความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ทำได้โดยการคำนวณพลังงานที่ใช้ในการผสมจากพลังงานรวมระบบที่คำนวณได้ จากผลการคำนวณพบว่าโครงสร้างผลึกสารละลายของแข็งที่มีโครงสร้างซิลิคอนไดฟอสไฟต์อาร์เซไนต์แบบก้อนผลึกมีรูปแบบที่มีความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ แต่ไม่สามารถคำนวณหารูปแบบโครงสร้างดังกล่าวทั้งหมดได้เนื่องจากรูปแบบโครงสร้างของสารละลายของแข็งที่มีโอกาสเกิดขึ้นได้มีจำนวนมาก และสารละลายของแข็งซิลิคอนไดฟอสไฟต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบชั้นเดียวมีรูปแบบผลึกที่เสถียรและมีโอกาสเกิดขึ้นได้ 2 รูปแบบที่มีโอกาสสังเคราะห์ขึ้นได้ในห้องทดลองคือ  $x = 0.5$  และ  $x = 0.75$  ซึ่งทั้งสองรูปแบบนั้นยังคงมีลักษณะโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกเฟส (orthorhombic phase) และมีช่องว่างแถบพลังงานอยู่กึ่งกลางระหว่างระหว่างซิลิคอนไดฟอสไฟต์และซิลิคอนไดอาร์เซไนต์ ทำให้มีความเป็นไปได้ที่จะนำไปประยุกต์ใช้เป็นเซนเซอร์ตรวจวัดระนาบโพลาริซ์และตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ ในอนาคต

640720030 : Major PHYSICS

Keyword : Silicodiphosphide, Silicondiarsenide, density functional theory (DFT), solid-solution, monolayer crystal structure

MR. Wisit SOMSOROD : Theoretical study of thermodynamic and electronic properties of  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{(1-x)})_2$  solid solutions by using density functional theory Thesis advisor : Assistant Professor Montri Aiempanakit, Ph.D.

In this thesis, the bulk and monolayers orthorhombic phase Silicodiphosphidediarsenide ( $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{(1-x)})_2$ ) solid solution was studied by using density functional theory (DFT). All possible solid-solution crystal structure models were created by replacing arsenic (As) atoms with phosphorus (P) atoms in the orthorhombic Silicondiarsenide crystal model then calculated the total energy ( $E_0$ ) and the density of state (DOS) of the solid-solution model by using Perdew-Burke-Ernzerhof generalized gradient approximation (PBE-GGA) pseudopotential. The thermodynamic stability of solid solutions was studied by calculating the energy of mixing from the total energy. The result suggests there are thermodynamic stable structures for bulk  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{(1-x)})_2$  solid-solution but it cannot find that structure because there are too many possible bulk  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{(1-x)})_2$  solid-solution crystal structures. For the monolayer case, there are 2 thermodynamic stability  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{(1-x)})_2$  solid-solutions ( $x = 0.5$ ,  $x = 0.75$ ) and It is possible to synthesize them in the laboratory. The monolayer  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{(1-x)})_2$  with  $x = 0.5$  and  $x = 0.75$  exhibits an orthorhombic crystal shape and a bandgap that falls between  $\text{SiP}_2$  and  $\text{SiAs}_2$ . It has potential applications in polarized photodetection and catalysis.

## กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร และหอสมุดกลางมหาวิทยาลัยศิลปากร วิทยาเขตพระราชวังสนามจันทร์ในการเอื้อเฟื้อเผื่อแผ่สถานที่สำหรับการศึกษา-วิจัย ขอขอบคุณ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ที่เอื้อเฟื้อสนับสนุนให้ใช้เครื่องคอมพิวเตอร์ ประสิทธิภาพสูงในการคำนวณต่าง ๆ ในงานวิจัยนี้ ขอขอบคุณ Andrew N.G. สำหรับแพลตฟอร์มเพื่อการเรียนรู้สรรพวิชาครบจักรวาลอย่างคอร์สเสียวรา (Coursera) ไปจนถึงความรู้พื้นฐานด้านการวิเคราะห์ข้อมูล ขอขอบคุณ Francesco Sottile และ Lucia Reining สำหรับการศึกษเกี่ยวกับ DFT ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ดร. ประเสริฐ คุณาวัฒน์ไชย สำหรับแหล่งความรู้เกี่ยวกับภาษาไพธอน (Python) ในช่อง PrasertCB ที่ใช้เป็นตัวช่วยประกอบร่างสร้างงานวิจัยนี้ขึ้นมาจาก 0 จนกระทั่งเสร็จสมบูรณ์ ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. มนัส แซ่ด่าน ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ดุจดาว จารุจิตติพันธ์ และ อาจารย์ ดร.อรรวรรณ อัมพร สำหรับความรู้เพิ่มเติมทางด้านอุณหพลศาสตร์และกลศาสตร์เชิงสถิติ ที่ทำให้งานวิจัยนี้สมบูรณ์

นาย วิศิษฐ์ โสมโสรส



## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญรูปภาพ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	1
บทที่ 1 บทนำ (introduction) .....	3
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	3
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย .....	4
1.3 สมมติฐานของการวิจัย.....	5
1.4 ขอบเขตของการวิจัย.....	5
1.5 ความจำกัดของงานวิจัย.....	6
1.6 นิยามศัพท์เฉพาะ.....	6
1.7 ประโยชน์ที่ได้รับ.....	11
บทที่ 2 ทฤษฎีและวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง .....	12
2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง .....	12
2.1.1 ฟังก์ชันนอล (functional).....	12
2.1.2 ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (density functional theory, DFT).....	12
2.1.3 การประมาณของบอร์น-ออปเพินไฮเมอร์ (Born-Oppenheimer approximation) .....	14
2.1.4 ทฤษฎีบทของโฮเฮนเบิร์ก-คอกห์น (Hohenberg – Kohn theorems, HK theorems) .....	15



2.1.5	สมการของคอร์ทซ์ฮาม Kohn-Sham equation (Hohenberg & Kohn, 1964; Kohn & Sham, 1965).....	16
2.1.6	ฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหพันธ์ (exchange correlation functional) .....	20
2.1.6.1	ฟังก์ชันนอลแบบที่ขึ้นตรงกับตำแหน่ง (local functional).....	20
2.1.6.2	ฟังก์ชันนอลแบบกึ่งขึ้นตรงกับตำแหน่ง (semi-local functional).....	22
2.1.6.2.1	การประมาณความชันทั่วไปแบบเพอร์ติวเบิร์กเอิร์นเซอร์ฮอฟ.....	25
2.1.6.3	ฟังก์ชันนอลแบบที่ไม่ขึ้นกับตำแหน่ง (non-local functional).....	27
2.1.6.3.1	ฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์แบบไฮบริดฟังก์ชันนอล HSE.	28
2.2	วรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง .....	29
บทที่ 3	วิธีดำเนินการวิจัย.....	31
3.1	การศึกษา $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ แบบก้อนผลึก.....	31
3.1.1	การหาค่าพารามิเตอร์สำหรับคำนวณด้วยโปรแกรม VASP สำหรับแบบจำลองโครงสร้างผลึก $\text{SiP}_2$ และ $\text{SiAs}_2$ .....	31
3.1.2	การคำนวณหารูปแบบทั้งหมดที่เป็นไปได้ของโครงสร้างผลึกของสารละลายของแข็ง $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ แบบก้อนผลึก.....	31
3.1.3	การหาพลังงานรวมในระบบและโครงสร้างที่มีความเสถียรของแบบจำลองสารละลายของแข็ง $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ แบบก้อนผลึก.....	32
3.1.4	การศึกษาความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ของสารละลายของแข็ง $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ แบบก้อนผลึก .....	32
3.1.5	การตรวจสอบคุณสมบัติทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ของผลึกสารละลายของแข็ง $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ แบบก้อนผลึก.....	32
3.2	การศึกษา $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ แบบชั้นเดียว .....	33
3.2.1	การหาระยะที่น้อยที่สุดที่ไม่มีแรงอันตรกิริยากระทำระหว่างชั้นผลึก.....	33
3.2.2	การหารูปแบบที่เป็นไปได้ทั้งหมดของสารละลายของแข็ง $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ ที่มีโครงสร้างผลึกแบบชั้นเดียว .....	33

3.2.3 การหาพารามิเตอร์ที่ใช้ในการคำนวณของสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบชั้นเดียว..... 33

3.2.4 คำนวณหาค่าพลังงานรวมในระบบของแบบจำลองโครงสร้างผลึกของสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบชั้นเดียว ..... 34

3.2.5 การศึกษาความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ของสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบชั้นเดียว..... 34

3.2.6 การคำนวณหาคุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบชั้นเดียว..... 34

บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล..... 35

4.1 สารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบกึ่งอนผลึก..... 35

4.1.1 การหาค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ สำหรับการคำนวณหาโครงสร้างผลึกที่ผ่อนคลายแล้วและค่าพลังงานรวม  $E_0$ ..... 35

4.1.1.1 ผลการทดสอบการรู้เข้าค่าเคพออยท์และค่าพลังงาน  $E_{\text{cut-off}}$  ของแบบจำลองโครงสร้าง  $\text{SiP}_2$  แบบกึ่งอนผลึก ..... 35

4.1.1.2 ผลการทดสอบการรู้เข้าค่าเคพออยท์และค่าพลังงาน  $E_{\text{cut-off}}$  ของแบบจำลองโครงสร้าง  $\text{SiAs}_2$  แบบกึ่งอนผลึก ..... 38

4.1.2 ผลการผ่อนคลายโครงสร้างผลึกและผลการคำนวณความหนาแน่นของสถานะของ  $\text{SiP}_2$  แบบกึ่งอนผลึก..... 41

4.1.3 ผลการผ่อนคลายโครงสร้างผลึกและผลการคำนวณความหนาแน่นของสถานะของ  $\text{SiAs}_2$  แบบกึ่งอนผลึก..... 45

4.1.4 การคำนวณและการสร้างแบบจำลองโครงสร้างผลึกสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบกึ่งอนผลึกที่เป็นไปได้ทั้งหมด ..... 47

4.1.5 ผลการคำนวณค่าพลังงานรวมและพลังงานในการผสมของระบบ ( $E_0$ ) ของแบบจำลองโครงสร้างสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบกึ่งอนผลึก ..... 49

4.1.6 ผลการผ่อนคลายโครงสร้างผลึกของสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบกึ่งอนผลึก 52

4.1.7 ผลการคำนวณหาช่องว่างแถบพลังงานของสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบกึ่งอนผลึกจากความหนาแน่นของสถานะ ..... 54

4.2 ผลและการวิเคราะห์ผลการคำนวณของสารละลายของแข็ง $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ แบบชั้นเดียว .....	55
4.2.2 ผลการหาค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ สำหรับเตรียมการคำนวณเกี่ยวกับสารละลายของแข็ง $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ แบบชั้นเดียว .....	56
4.2.2.1 ผลการคำนวณหาความหนาแน่นของชั้นสุญญากาศคั่นระหว่างชั้นผลึกที่ทำให้แรงวนเดอวาล์ระหว่างชั้นผลึกมีผลน้อยที่สุด .....	56
4.2.2.1.1 ผลทดสอบความหนาแน่นที่น้อยที่สุดของชั้นสุญญากาศที่ทำให้อันตรกิริยาระหว่างชั้นมีผลน้อยที่สุดของแบบจำลองโครงสร้างผลึก $\text{SiP}_2$ แบบชั้นเดียว .....	56
4.2.2.1.2 ผลทดสอบความหนาแน่นที่น้อยที่สุดของชั้นสุญญากาศที่ทำให้อันตรกิริยาระหว่างชั้นมีผลน้อยที่สุดของแบบจำลองโครงสร้างผลึก $\text{SiAs}_2$ แบบชั้นเดียว .....	58
4.2.2.2 ผลการทดสอบหาค่าเคพออยท์แมชกริดลู่เข้าของแบบจำลองโครงสร้าง $\text{SiP}_2$ และ $\text{SiAs}_2$ แบบชั้นเดียว .....	60
4.2.3 ผลการผ่อนคลายโครงสร้างผลึก $\text{SiP}_2$ แบบชั้นเดียว .....	66
4.2.4 ผลการคำนวณหาค่าพลังงานรวมของแบบจำลองโครงสร้างสารละลายของแข็ง $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ แบบชั้นเดียว .....	69
4.2.5 ผลการผ่อนคลายโครงสร้างผลึก $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ , $x = 0.50$ ที่มีโอกาสสังเคราะห์ขึ้นได้ในห้องทดลอง .....	71
4.2.6 ค่าพลังงาน $E_0$ และผลการผ่อนคลายโครงสร้างผลึก $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ , $x = 0.75$ ที่มีโอกาสสังเคราะห์ขึ้นได้ในห้องทดลอง .....	73
4.2.7 ผลการคำนวณและวิเคราะห์ความหนาแน่นของแต่ละสถานะ (Density of states, DOS) ของสารละลายของแข็ง $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ แบบชั้นเดียว .....	76
บทที่ 5 สรุปและข้อเสนอแนะ .....	80
5.1 สรุป .....	80
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	80
รายการอ้างอิง .....	82



## สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 1 ตัวอย่างโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก .....	6
รูปที่ 2 ผลทดสอบการหาค่าลู่อื่นของเคพอยท์ ( $k_x$ ) ของ $\text{SiP}_2$ แบบกัอนผลึก .....	35
รูปที่ 3 ผลทดสอบการหาค่าลู่อื่นของเคพอยท์ ( $k_y$ ) ของ $\text{SiP}_2$ แบบกัอนผลึก .....	36
รูปที่ 4 ผลทดสอบการหาค่าลู่อื่นของเคพอยท์ ( $k_z$ ) ของ $\text{SiP}_2$ แบบกัอนผลึก .....	36
รูปที่ 5 ผลทดสอบการหาค่าลู่อื่นของเคพอยท์ ( $k_x$ ) ของ $\text{SiAs}_2$ แบบกัอนผลึก .....	38
รูปที่ 6 ผลทดสอบการหาค่าลู่อื่นของเคพอยท์ ( $k_y$ ) ของ $\text{SiAs}_2$ แบบกัอนผลึก .....	38
รูปที่ 7 ผลทดสอบการหาค่าลู่อื่นของเคพอยท์ ( $k_z$ ) ของ $\text{SiAs}_2$ แบบกัอนผลึก .....	39
รูปที่ 8 ผลทดสอบ wave function energy cut-off ( $E_{\text{cut-off}}$ ) convergence test ของ $\text{SiAs}_2$ แบบกัอนผลึก .....	39
รูปที่ 9 โครงสร้างหลังการผ่อนคลายโครงสร้างผลึก $\text{SiP}_2$ แบบกัอนผลึก .....	41
รูปที่ 10 กราฟ density of state ของ $\text{SiP}_2$ แบบกัอนผลึก.....	43
รูปที่ 11 โครงสร้างหลังการผ่อนคลายโครงสร้างผลึก $\text{SiP}_2$ แบบกัอนผลึก .....	45
รูปที่ 12 กราฟ density of state ของ $\text{SiAs}_2$ แบบกัอนผลึก .....	46
รูปที่ 13 ค่าพลังงานรวมของระบบ ( $E_0$ ) ของตัวอย่างสารละลายของแข็ง $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ แบบกัอนผลึก .....	49
รูปที่ 14 ค่าพลังงานในการผสม ( $E_{\text{mixing}}$ ) ของตัวอย่างสารละลายของแข็ง $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ แบบกัอนผลึก.....	51
รูปที่ 15 กราฟแสดงค่าคงตัวผลึกของสารละลายของแข็ง $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ แบบกัอนผลึกที่ผ่านขั้นตอนการผ่อนคลายแล้วเทียบกับ $x$ .....	52
รูปที่ 16 กราฟแสดงมุมภายในของผลึกสารละลายของแข็ง $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ แบบกัอนผลึกที่ผ่านขั้นตอนการผ่อนคลายแล้วเทียบกับ $x$ .....	53
รูปที่ 17 ค่าช่องว่างแถบพลังงานของตัวอย่างสารละลายของแข็ง $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ แบบกัอนผลึกเทียบกับ $x$ .....	54

รูปที่ 18 กราฟแสดงค่า $E_0$ ของโครงสร้าง $SiP_2$ แบบชั้นเดียวที่มีค่าความกว้างของชั้นสุญญากาศหนาต่าง ๆ.....	56
รูปที่ 19 กราฟแสดงค่า $E_0 - E_{\text{maximum}}$ ต่ออะตอมของโครงสร้างผลึก $SiP_2$ แบบชั้นเดียวที่มีค่าความกว้างของชั้นสุญญากาศต่าง ๆ .....	57
รูปที่ 20 กราฟแสดงค่า $E_0$ ของโครงสร้าง $SiAs_2$ แบบชั้นเดียวที่มีค่าความกว้างของชั้นสุญญากาศหนาต่าง ๆ.....	58
รูปที่ 21 กราฟแสดงค่า $E_0 - E_{\text{maximum}}$ ต่ออะตอมของโครงสร้างผลึก $SiAs_2$ แบบชั้นเดียวที่มีค่าความกว้างของชั้นสุญญากาศต่าง ๆ .....	59
รูปที่ 22 ผลทดสอบ wave function energy cut-off ( $E_{\text{cutoff}}$ ) convergence test ของ $SiP_2$ แบบชั้นเดียว.....	62
รูปที่ 23 ผลทดสอบ wave function energy cut-off ( $E_{\text{cutoff}}$ ) convergence test ของ $SiAs_2$ แบบชั้นเดียว .....	65
รูปที่ 24 ผลหลังการผ่อนคลายโครงสร้างผลึกของ $SiP_2$ แบบชั้นเดียว.....	66
รูปที่ 25 ผลหลังการผ่อนคลายโครงสร้างผลึกของ $SiAs_2$ แบบชั้นเดียว.....	68
รูปที่ 26 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงาน $E_0$ เทียบกับ $x$ ต่าง ๆ ของสารละลายของแข็ง $Si(P_xAs_{(1-x)})_2$ แบบชั้นเดียว.....	69
รูปที่ 27 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $E_{\text{mixing}}$ และ $x$ ของสารละลายของแข็ง $Si(P_xAs_{(1-x)})_2$ แบบชั้นเดียว.....	70
รูปที่ 28 ผลหลังการผ่อนคลายโครงสร้างผลึกของ $Si(P_xAs_{(1-x)})_2$ , $x = 0.5$ แบบชั้นเดียวที่มีโอกาสสังเคราะห์ขึ้นได้ในการทดลอง.....	71
รูปที่ 29 ผลหลังการผ่อนคลายโครงสร้างผลึกของ $Si(P_xAs_{(1-x)})_2$ , $x = 0.75$ แบบชั้นเดียวที่มีโอกาสสังเคราะห์ขึ้นได้ในการทดลอง.....	73
รูปที่ 30 ผลการคำนวณ DOS ของสารละลายของแข็ง $Si(P_xAs_{(1-x)})_2$ แบบชั้นเดียวที่มีโอกาสสังเคราะห์ขึ้นได้ในการทดลอง.....	76
รูปที่ 31 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าช่องว่างแถบพลังงาน $E_g$ และ $x$ ของสารละลายของแข็ง $Si(P_xAs_{(1-x)})_2$ แบบชั้นเดียวที่มีโอกาสสังเคราะห์ขึ้นได้ในการทดลอง.....	77

## สารบัญตาราง

ตารางที่ 1 ผลการหาค่าคู่เข้า $E_{\text{cut-off}}$ ของ $\text{SiP}_2$ แบบก้อนผลึก.....	37
ตารางที่ 2 ค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการคำนวณหาพลังงานรวมในระบบของแบบจำลองโครงสร้างสารละลายของแข็ง $\text{SiP}_2$ แบบก้อนผลึก.....	37
ตารางที่ 3 ค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการคำนวณพลังงานรวมในระบบของแบบจำลองโครงสร้างผลึก $\text{SiAs}_2$ แบบก้อนผลึก .....	40
ตารางที่ 4 ค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการคำนวณหาพลังงานรวมและโครงสร้าง $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ หลังจกการผ่อนคลาย (relaxation) ด้วยโปรแกรม VASP .....	40
ตารางที่ 5 ค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการคำนวณ density of state (DOS) $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ ด้วยโปรแกรม VASP .....	40
ตารางที่ 6 ค่าพลังงาน $E_0$ มุมและค่าคงตัวผลึกหลังการผ่อนคลายผลึก $\text{SiP}_2$ แบบก้อนผลึก .....	42
ตารางที่ 7 ค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการคำนวณความหนาแน่นของสถานะของ $\text{SiP}_2$ แบบก้อนผลึก...	44
ตารางที่ 8 สรุปผลที่ได้จากการคำนวณผลความหนาแน่นของสถานะของ $\text{SiP}_2$ แบบก้อนผลึก .....	44
ตารางที่ 9 ค่าพลังงาน $E_0$ มุมและค่าคงตัวผลึกหลังการผ่อนคลายผลึก $\text{SiAs}_2$ แบบก้อนผลึก .....	45
ตารางที่ 10 ตารางแสดงค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการคำนวณ DOS ของ $\text{SiAs}_2$ แบบก้อนผลึก.....	47
ตารางที่ 11 ตารางสรุปผลที่ได้จากการคำนวณผล DOS ของ $\text{SiAs}_2$ แบบก้อนผลึก.....	47
ตารางที่ 12 จำนวนรูปแบบที่เป็นไปได้ (n) ของโครงสร้างผลึกสารละลายของแข็ง $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ แบบก้อนผลึก .....	48
ตารางที่ 13 จำนวนรูปแบบที่เป็นไปได้ (n) ของโครงสร้างผลึกสารละลายของแข็ง $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ แบบชั้นเดียว.....	55
ตารางที่ 14 ผล convergence test ค่า K-point mesh-grid ของ $\text{SiP}_2$ แบบชั้นเดียว .....	60
ตารางที่ 15 ค่าพารามิเตอร์แต่ละชนิดที่ใช้คำนวณโครงสร้างผลึกที่เสถียรและพลังงานรวมในระบบของแบบจำลองโครงสร้างผลึก $\text{SiP}_2$ แบบชั้นเดียว .....	62
ตารางที่ 16 ผล convergence test ค่า K-point mesh-grid ของ $\text{SiAs}_2$ แบบชั้นเดียว .....	63



ตารางที่ 17 ค่าพารามิเตอร์แต่ละชนิดที่ใช้คำนวณโครงสร้างผลึกที่เสถียรและพลังงานรวมในระบบของแบบจำลองโครงสร้างผลึก $\text{SiAs}_2$ แบบชั้นเดียว .....	65
ตารางที่ 18 ค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการคำนวณหา $E_0$ และโครงสร้างที่ผ่อนคลายแล้วของผลึก $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{(1-x)})_2$ แบบชั้นเดียว.....	66
ตารางที่ 19 ค่าพลังงาน $E_0$ มุมและค่าคงตัวผลึกหลังการผ่อนคลายผลึก $\text{SiP}_2$ แบบชั้นเดียว .....	67
ตารางที่ 20 ค่าพลังงาน $E_0$ มุมและค่าคงตัวผลึกหลังการผ่อนคลายผลึก $\text{SiAs}_2$ แบบชั้นเดียว .....	68
ตารางที่ 21 ค่าพลังงาน $E_0$ มุมและค่าคงตัวผลึกหลังการผ่อนคลายผลึก $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{(1-x)})_2$ , $x = 0.50$ แบบชั้นเดียวที่มีโอกาสสังเคราะห์ขึ้นได้ในการทดลอง .....	72
ตารางที่ 22 ค่าพลังงาน $E_0$ มุมและค่าคงตัวผลึกหลังการผ่อนคลายผลึก $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{(1-x)})_2$ , $x = 0.75$ แบบชั้นเดียวที่มีโอกาสสังเคราะห์ขึ้นได้ในการทดลอง .....	74
ตารางที่ 23 ตารางสรุปค่าคงตัวของผลึก มุม และค่าพลังงาน $E_0$ หลังจากการคำนวณโครงสร้างผลึกหลังการผ่อนคลายโครงสร้างของสารละลายของแข็ง $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{(1-x)})_2$ เปรียบเทียบกับ $\text{SiP}_2$ และ $\text{SiAs}_2$ แบบชั้นเดียว .....	75
ตารางที่ 24 ค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการคำนวณ DOS ของสารละลายของแข็ง $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{(1-x)})_2$ แบบชั้นเดียวที่มีโอกาสสังเคราะห์ขึ้นได้ในการทดลอง.....	76
ตารางที่ 25 สรุปค่าผลการคำนวณความหนาแน่นแต่ละสถานะของสารละลายของแข็ง $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{(1-x)})_2$ เปรียบเทียบกับ $\text{SiP}_2$ และ $\text{SiAs}_2$ แบบชั้นเดียว .....	78
ตารางที่ 26 ค่าช่องว่างแถบพลังงานที่คำนวณได้โดยอาศัยฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์แบบต่าง ๆ ที่มีความหนาแน่นของชั้นสุญญากาศต่างกันของแบบจำลองโครงสร้าง $\text{SiP}_2$ แบบชั้นเดียว.....	79



## บทที่ 1 บทนำ (introduction)

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ซิลิคอนไดฟอสไฟด์ (Silicondiphosphide,  $\text{SiP}_2$ ) และซิลิคอนไดอาร์เซไนด์ (Silicondiarsenide,  $\text{SiAs}_2$ ) เป็นสารประกอบกึ่งตัวนำที่เกิดจากธาตุหมู่ 4 และหมู่ 5 (IV-V) ประกอบกัน มีลักษณะผลึกในธรรมชาติอยู่ 2 รูปแบบคือแบบไพไรต์ (pyrite) และแบบออร์โธรอมบิก (orthorhombic) ซึ่งรูปแบบที่มีความน่าสนใจและมีการนำไปศึกษาค้นคว้าและประยุกต์ใช้มากที่สุดคือรูปแบบออร์โธรอมบิก ที่มีลักษณะผลึกไม่สมมาตร (anisotropic) ประกอบไปด้วยชั้นของผลึกเชื่อมระหว่างกันด้วยแรงแวนเดอวาล์ (Van der Waal's interaction force) ทำให้สามารถแยกชั้นออกเป็นชั้นบาง ๆ 1 ชั้นได้ง่าย

$\text{SiP}_2$  แบบออร์โธรอมบิกมีค่าคงตัวผลึก (lattice constant) คือ  $a = 13.64$  อังสตรอม  $b = 10.08$  อังสตรอม และ  $c = 3.51$  อังสตรอม มีความหนาแน่นเท่ากับ  $2.7 \pm 0.2$  กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร โดยแต่ละ 1 หน่วยผลึกจะประกอบไปด้วยโมเลกุล  $\text{SiP}_2$  8 โมเลกุลจับตัวกันเป็นชั้น ชั้นละ 4 โมเลกุลโดยมีแรงแวนเดอวาล์ (Van der Waal force interaction) เป็นตัวยึดระหว่างชั้นเข้าด้วยกัน  $\text{SiP}_2$  เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด P โดยธรรมชาติ โดยมีคุณสมบัติที่อุณหภูมิ 300 เคลวิน ดังต่อไปนี้ มีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าเท่ากับ  $10^7$  โอห์ม เซนติเมตร ตามระนาบ (001) ค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้า ในแนวตั้งฉากกับระนาบมีค่าประมาณ  $10^{11}$  โอห์ม เซนติเมตร ตรวจไม่พบผลกระทบกับปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall's effect) และมีค่าช่องว่างแถบพลังงานเชิงแสง (optical bandgap) 1.89 อิเล็กตรอนโวลต์ สำหรับผลึกที่มีความหนา 30 ไมโครเมตร (SpringThorpe, 1969)

ผลึก  $\text{SiP}_2$  สามารถปลูกขึ้นได้โดยอาศัยวิธีการใช้ฟลักซ์ดีบุก (Sn flux method) โดยใช้สาร Si (5N) P (6N) Sn (5N) และ Gd (3N) ที่มีความบริสุทธิ์สูงในอัตราส่วนโมลาร์ของ Si : P : Sn : Gd อยู่ที่ 1 : 6 : 5 : 0.5 ใส่ลงในหลอดทดลองที่ทำจากแก้วควอตซ์ ปิดผนึกด้วยเปลวไฟออกซิไฮโดรเจน (oxyhydrogen) ภายใต้สุญญากาศที่มีความดันอยู่ที่  $2 \times 10^{-3}$  ปาสคาล จากนั้นนำหลอดแก้วไปให้ความร้อนจนอุณหภูมิเพิ่มไปจนถึง 880 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 ชั่วโมง แล้วเก็บภายใต้อุณหภูมิ 880 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง ลดอุณหภูมิไปยัง 670 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 210 ชั่วโมง นำสารในหลอดทดลองไปปั่นเหวี่ยงเพื่อแยก Sn ออกจากผลึกที่อุณหภูมิ 670 องศาเซลเซียส ก่อนผลึก  $\text{SiP}_2$  ที่ได้จะมีลักษณะรูปร่างคล้ายเข็มและมีผิวหน้าคล้ายกระจก เมื่อนำไปตรวจไม่พบชิ้นส่วนของ Gd ในผลึกเนื่องจาก Gd เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการปลูกผลึก  $\text{SiP}_2$  ที่มีลักษณะผลึกแบบออร์โธรอมบิก (SpringThorpe, 1969; Wang et al., 2021)

$\text{SiAs}_2$  ที่มีลักษณะผลึกเป็นแบบออร์โธโรมบิกมีค่าคงตัวผลึกคือ  $a = 14.53$  อังสตรอม  $b = 10.37$  อังสตรอม และ  $c = 3.636$  อังสตรอม (Klemm & Pirscher, 1941) เมื่อนำโครงสร้างผลึกไปหาคุณสมบัติด้านต่าง ๆ โดยอาศัยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น  $\text{SiAs}_2$  มีความหนาแน่นผลึก 4.614 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร มีค่าช่องว่างแถบพลังงานอยู่ที่ 0.80 อิเล็กตรอนโวลต์ เมื่อใช้ศักย์เทียม (pseudo-potential) แบบการประมาณความชันทั่วไป (generalized gradient approximation, GGA) (Wu & Huang, 2016)

ทั้ง  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$  แบบชั้นเดียวมีความน่าสนใจในการนำมาประยุกต์ใช้ เพราะใช้พลังงานเพียง 0.31 จูลต่อตารางเมตรและ 0.35 จูลต่อตารางเมตรในการแยกชั้นของ  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$  ออกจากก้อนผลึกตามลำดับและยังสามารถปรับแต่งค่าช่องว่างแถบพลังงานได้ง่ายโดยอาศัยวิธีการต่าง ๆ อาทิ การให้ความเค้น (strain) (Bai et al., 2018) และการให้สนามไฟฟ้าสำหรับ  $\text{SiAs}_2$  (Feng et al., 2021)

ในปัจจุบัน  $\text{SiP}_2$  ได้ถูกนำไปประยุกต์ใช้ในส่วนประกอบสำคัญในเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดระนาบโพลาริซชันของแสง (Wang et al., 2021) นอกจากนี้ทั้ง  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$  ยังมีความเป็นไปได้ที่จะถูกนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแยกไฮโดรเจนและออกซิเจนออกจากน้ำโดยอาศัยแสงอาทิตย์ เนื่องจากมีช่องว่างระดับพลังงานที่เหมาะสมเมื่อคำนวณโดยอาศัยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Matta et al., 2018; Shojaei et al., 2020)

เมื่อเราพิจารณาจากโครงสร้างผลึกและคุณสมบัติจากข้อมูลข้างต้นพบว่า  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$  มีความใกล้เคียงกัน ผู้วิจัยจึงสนใจวิจัยเกี่ยวกับคุณสมบัติของสารละลายของแข็งซิลิคอนไดฟอสไฟด์อาร์เซไนด์ ( $\text{Si(P}_x\text{As}_{1-x})_2$ ) ที่เกิดจากการผสมกันของ  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$  ในอัตราส่วนต่าง ๆ โดยอาศัยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น ในการหาคุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ รวมไปถึงความเสถียรภาพที่อุณหภูมิต่าง ๆ ซึ่งอาศัยหลักการทางอุณหพลศาสตร์ เพื่อโอกาสในการประยุกต์ใช้ในด้านต่าง ๆ ต่อไป

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

เพื่อศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของสารละลายของแข็ง  $\text{Si(P}_x\text{As}_{1-x})_2$  เชิงทฤษฎีทั้งแบบที่เป็นก้อนผลึกและแบบชั้นเดียวที่มีโอกาสสังเคราะห์ขึ้นได้ในห้องทดลอง ตั้งแต่รูปทรงผลึก ค่าคงตัวผลึก

คุณสมบัติทางไฟฟ้า โดยหารูปแบบโครงสร้างผลึกสารละลาย  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  ที่มีโอกาสจะสังเคราะห์ขึ้น ได้จากการคำนวณค่าพลังงานที่ใช้ในการผสม ไปจนถึงคุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์อย่างความหนาแน่นของแต่ละสถานะ เพื่อเปิดทางไปสู่การนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่าง ๆ ต่อไป

### 1.3 สมมติฐานของการวิจัย

จากการสร้างแบบจำลองโดยอาศัยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น ทาลักษณะโครงสร้างผลึกและพลังงานรวมของสารละลายของแข็งซิลิคอนไดฟอสไฟต์อาร์เซไนต์ ( $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ ) แบบกึ่งอนผลึกและแบบชั้นเดียว เมื่อนำอะตอมของ P ไปแทนที่ As ในโครงสร้าง  $\text{SiAs}_2$  ที่ค่า x ต่าง ๆ แล้วจะทำให้เกิดผลึกสารละลายของแข็งที่มีลักษณะผลึกใกล้เคียงกับ  $\text{SiP}_2$  หรือ  $\text{SiAs}_2$  เนื่องจากสารทั้งสองมีโครงสร้างผลึกใกล้เคียงกัน

สารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบกึ่งอนผลึกและแบบชั้นเดียวที่ได้มีโครงสร้างผลึกใกล้เคียงกับ  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$  และมีความเสถียรเชิงอุณหพลศาสตร์ในอุณหภูมิห้องและทำให้การเตรียมสารละลายของแข็งทำได้ง่ายกว่าการเตรียม  $\text{SiP}_2$  หรือ  $\text{SiAs}_2$  บริสุทธิ์ เนื่องจากมีความเป็นไปได้ที่ค่าพลังงานในการผสม (energy of mixing,  $E_{\text{mixing}}$ ) จะมีค่าเป็นจำนวนลบ เพื่อสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการเป็นส่วนประกอบหลักของเซนเซอร์ตรวจจับกระแสไฟฟ้าของแสงและด้านอื่น ๆ ได้

### 1.4 ขอบเขตของการวิจัย

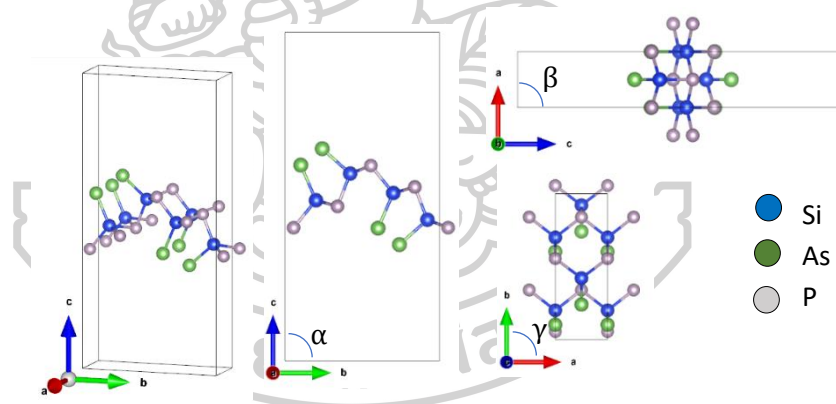
การศึกษานี้มุ่งเน้นไปที่การศึกษาเชิงทฤษฎีด้านสมบัติทางอุณหพลศาสตร์และอิเล็กทรอนิกส์ของสารละลายของแข็งซิลิคอนไดฟอสไฟต์อาร์เซไนต์แบบกึ่งอนผลึก ที่ประกอบไปด้วยโมเลกุลของ  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$  รวมกัน 8 โมเลกุล ในแต่ละ 1 หน่วยผลึก เป็นตัวแทนของกึ่งอนผลึกขนาดใหญ่ และสารละลายของแข็งซิลิคอนไดฟอสไฟต์อาร์เซไนต์แบบชั้นเดียว ที่ประกอบไปด้วย  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$  รวมกัน 4 โมเลกุลต่อชั้นใน 1 หน่วยผลึก โดยอาศัยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นโดยใช้ศักย์เทียมที่ได้จากฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์แบบการประมาณความชันทั่วไปของเพอร์ดีวเบิร์ก-เอิร์นเซอร์ฮอฟ (Perdew–Burke–Ernzerhof’s generalized gradient approximation, PBE-GGA) (Perdew et al., 1996)

## 1.5 ความจำกัดของงานวิจัย

จากการค้นคว้าทำให้ผู้วิจัยทราบว่าศักย์เทียม (Pseudo potential) ที่ให้ผลการคำนวณความหนาแน่นแต่ละสถานะแม่นยำที่สุดคือ PBE (Perdew et al., 1996) ร่วมกับไฮบริดฟังก์ชันนอลแบบเฮย์ด-คูเซเรีย-เอิร์นเซอร์ฮอฟ (Heyd-Scuseria-Ernzerhof hybrid functional, HSE06) (Heyd & Scuseria, 2004) แต่เนื่องจากทรัพยากรเครื่องที่จำกัด ประกอบกับรูปแบบโครงสร้างผลึกที่เป็นไปได้ทั้งหมดมีเป็นจำนวนมากมหาศาล ทำให้การคำนวณให้ครบทุกรูปแบบเพื่อหารูปแบบโครงสร้างผลึกที่มีโอกาสเกิดขึ้นได้มากที่สุดเป็นไปได้ยากภายใต้กรอบเวลาที่กำหนด และยังทำให้ไม่สามารถคำนวณหาความหนาแน่นของแต่ละสถานะที่แม่นยำจากศักย์เทียมและไฮบริดฟังก์ชันนอลดังกล่าวได้ เนื่องจากเวลาในการใช้คำนวณแต่ละครั้งมีจำกัด

## 1.6 นิยามศัพท์เฉพาะ

**ลักษณะผลึกแบบออร์โธโรมบิก** เป็นลักษณะผลึกที่มีรูปทรงแบบปริซึมสี่เหลี่ยมผืนผ้าโดยขนาดของค่าคงตัวผลึก  $a \neq b \neq c$  และมีขนาดของมุมในแต่ละมุมคือ มุม  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



รูปที่ 1 ตัวอย่างโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก

ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (density functional theory, DFT) เป็นทฤษฎีที่ใช้ในการแก้ปัญหาหลายวัตถุ (many body problem) ที่โดยปกติแล้วการจะวัดค่าต่างของระบบที่มีวัตถุหลายชั้น (หรืออนุภาคหลายอนุภาค) รวมอยู่ด้วยกันให้ถูกต้อง จะใช้ตัวปฏิบัติการ (operator) กระทำกับฟังก์ชันคลื่นเพื่อให้ได้ค่าที่ถูกต้อง แต่การหาฟังก์ชันคลื่นของระบบหลายวัตถุนั้นก็ทำได้ยาก จึงมีการคิดค้นวิธีการอื่นในการวัดค่าต่าง ๆ ของระบบหลายวัตถุแทน หนึ่งในวิธีเหล่านั้นคือทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น ซึ่งใช้ค่าความหนาแน่นแทนตัวฟังก์ชันคลื่นแล้วลดทอนพารามิเตอร์ไป

จนถึงพจน์ต่าง ๆ ที่สามารถประมาณได้หรือส่งผลกระทบต่อค่าที่ต้องการวัดน้อยออกไป อาทิ การหมุนรอบตัวเอง (spin) ของอนุภาค พลังงานจลน์ของนิวเคลียส ไปจนถึงอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคในระบบ โดยพลังงานวัดได้จากฟังก์ชันคลื่นเทียมนั้นจะมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับพลังงานที่วัดได้จากฟังก์ชันคลื่นเสมอ ยิ่งฟังก์ชันคลื่นเทียมที่ใช้หาความหนาแน่นสามารถวัดค่าพลังงานได้ต่ำเท่าไรก็หมายความว่าสามารถวัดค่าที่ต้องการได้แม่นยำขึ้นเท่านั้น

**โปรแกรม VASP** หรือ Vienna Ab initio Simulation Package เป็นโปรแกรมที่รันในระบบปฏิบัติการลินุกซ์ (linux) สำหรับการคำนวณหาสมบัติต่าง ๆ เกี่ยวกับระบบหลายอนุภาค โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นในการคำนวณ

**เคพอยท์แมชกริด (K-point mesh-grid)** เป็นค่าที่ระบุไว้ในไฟล์ข้อมูลนำเข้าสู่โปรแกรม VASP ชื่อ KPOINTS ทำหน้าที่ระบุ Bloch vector ที่ใช้ในการแบ่งสุ่มตัวอย่างใน Brillouin zone ซึ่งการคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นจะต้องหาค่าที่เหมาะสมก่อนคำนวณทุกครั้งเพื่อความแม่นยำและประหยัดทรัพยากรในการคำนวณ

**wave function energy cut-off ( $E_{\text{cut-off}}$ , ENCUT)** เป็นค่าพลังงานมากที่สุดของเซตพื้นฐานคลื่นนิ่ง (plain wave basis set) ที่ใช้ในการประกอบเป็นฟังก์ชันคลื่นเทียมเริ่มต้นในการคำนวณหาฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

**convergence test** เป็นวิธีที่ใช้ในการหาค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่ใช้สำหรับการคำนวณทางระเบียบวิธีเชิงตัวเลข โดยการปรับค่าพารามิเตอร์ขาเข้า (input parameter) ที่ต้องการหาค่าเพิ่ม-ลดไปเรื่อย ๆ จนกว่าค่าพารามิเตอร์ขาออก (output parameter) ที่ต้องการ สำหรับในงานวิจัยนี้คือค่าพลังงานรวมของระบบ ( $E_0$ ) มีค่าเปลี่ยนแปลงไปน้อยกว่าเกณฑ์ที่กำหนด ( $10^{-3}$  อิเล็กตรอนโวลต์ต่ออะตอม)

**การผ่อนคลายโครงสร้างผลึก (relaxation)** เป็นกระบวนการที่ใช้ในการหาโครงสร้างผลึกที่มีโอกาสเกิดขึ้นในโลกความเป็นจริง โดยการค่อย ๆ ปรับตำแหน่งของอนุภาคในระบบไปเรื่อย ๆ แล้วคำนวณหาแรงระหว่างอนุภาคและพลังงานรวม จนกว่าค่าพลังงานรวมและแรงที่กระทำกับอนุภาคแต่ละอนุภาคมีค่าเปลี่ยนแปลงน้อยกว่าเกณฑ์ที่กำหนด โครงสร้างผลึกที่ได้จะเป็นโครงสร้างผลึกที่อยู่ในระบบที่ความดันเป็น 0 ปาสคาล



**ความหนาแน่นของสถานะ (Density of state, DOS)** เป็นค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในแต่ละระดับพลังงานของระบบหลายอนุภาค

**ค่าพลังงานระดับเฟอร์มิ (Fermi level energy,  $E_{\text{Fermi}}$ )** เป็นค่าระดับพลังงานสูงสุดที่สามารถพบอิเล็กตรอนเมื่ออุณหภูมิของระบบเท่ากับศูนย์องศาสมบูรณ์ (0 เคลวิน)

**ค่าระดับพลังงานมากที่สุดของแถบพลังงานวาเลนซ์ (Valence band maximum, VBM)** ระดับพลังงานมากที่สุดที่อิเล็กตรอนสามารถบรรจุอยู่ในสภาวะพื้น (Ground state)

**ค่าระดับพลังงานน้อยที่สุดของแถบพลังงานตัวนำ (Conduction band minimum, CBM)** ระดับพลังงานน้อยที่สุดของแถบพลังงานวงนอกที่ทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ไปมาระหว่างอนุภาคได้อย่างอิสระ

**ค่าพลังงานรวมของระบบ (total energy,  $E_0$ )** ค่าพลังงานรวมของระบบที่คำนวณได้จากสมการของชโรดิงเจอร์ (Schrödinger equation) แต่เนื่องจากการคำนวณหาฟังก์ชันคลื่นเพื่อนำมาใช้หาค่าพลังงานรวมของระบบด้วยสมการของชโรดิงเจอร์ทำได้ยาก ในงานวิจัยนี้จึงหมายถึงค่าพลังงานรวมของระบบที่คำนวณได้จากการใช้สมการของคอนชาม (Kohn-Sham's equation) แทน

**สมการของคอน-ชาม (Kohn-Sham equation)** สมการที่ใช้คำนวณหาพลังงานรวมและความหนาแน่นอนุภาคของระบบหลายอนุภาคในสถานะพื้น คิดค้นโดยวอลเตอร์ คอห์น (Walter Kohn) และ เสินหลูจิว (Lu Jeu Sham, 沈呂九) โดยมีที่มาจากสมการของชโรดิงเจอร์แบบไม่ขึ้นกับเวลา (time independent schrodinger's equation) และสมการของฮาร์รี-ฟอกค์ที่เป็นสมการที่ใช้อธิบายระบบที่ไม่มีอันตรกิริยาระหว่างอนุภาค (Kohn & Sham, 1965)

**ฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ (exchange correlation functional)** เป็นฟังก์ชันนอลที่ขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของระบบหลายอนุภาค ฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์เป็นฟังก์ชันนอลที่ใช้เชื่อมโยงระบบหลายอนุภาคแบบไม่มีอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคกับระบบหลายอนุภาคที่มีอันตรกิริยาในโลกความเป็นจริง โดยทั่วไปแล้วเราจะไม่ทราบหน้าที่แน่นอนของฟังก์ชันนอลนี้ จึงมีการประมาณขึ้นโดยอาศัยข้อจำกัด (constraints) ด้วยสมมติฐานต่าง ๆ และจากการประมาณด้วยข้อมูลที่ได้จากการทดลอง (Kohn & Sham, 1965)

**ศักย์เทียมแบบเพอร์ดู-เบิร์ก-เอิร์นเซอร์ฮอฟ (Perdew-Burke-Ernzerhof pseudo-potential)** เป็นไลบรารี (library) ศักย์เทียมของอะตอมแต่ละชนิดที่สร้างขึ้นโดยอาศัยฟังก์ชันนอล

แลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์แบบเพอร์ติวเบิร์กเอิร์นเซอร์ฮอฟ (PBE) ซึ่งเป็นการประมาณความชันทั่วไป (Generalized Gradient Approximation, GGA) รูปแบบหนึ่ง รวมกับการประมาณอันตรกิริยาระหว่างนิวเคลียสและอิเล็กตรอนด้วยวิธีการเพิ่มคลื่นโปรเจคเตอร์ (Projector Augment Wave method, PAW) ใช้ในการคำนวณโดยโปรแกรม VASP

**เอนทัลปี (Enthalpy, H)** ค่าพลังงานที่ใช้ในการสร้างระบบขึ้นมาหนึ่งระบบทางเทอร์โมไดนามิกส์ มีค่าเป็นตามสมการ

$$H = U + PV \quad (1)$$

เมื่อ  $H$  คือเอนทัลปี

$U$  คือพลังงานภายในที่สามารถคำนวณได้จากโปรแกรม VASP

$P$  คือความดันภายในระบบ

$V$  คือปริมาตรของระบบที่พิจารณา

แต่ในงานวิจัยนี้ค่าเอนทัลปีของระบบที่คำนวณได้จะมีค่าเท่ากับพลังงานภายในของระบบ เนื่องจากค่าพลังงานรวมของระบบที่ได้มาจากการคำนวณการผ่อนคลายโครงสร้างผลึกซึ่งถือว่ามีความดันในระบบเท่ากับ 0

**พลังงานที่ใช้ในการผสม (energy of mixing,  $E_{\text{mixing}}$ )** เป็นค่าพลังงานที่สารใช้ในการผสมเป็นเนื้อเดียวกันโดยทั่วไปแล้วมีค่าเป็นจำนวนลบ โดยปกติแล้วการคำนวณหาว่าสารชนิด  $a$  ผสมกับสารชนิด  $b$  แล้วเกิดอะไรขึ้นมักจะคำนวณจากพลังงานอิสระกิบส์ในการผสมดังสมการ

$$G_{\text{mixing}} = H_{\text{mixing}} - TS_{\text{mixing}} \quad (2)$$

เมื่อ  $G_{\text{mixing}}$  คือพลังงานอิสระกิบส์ในการผสม  $T$  คืออุณหภูมิและ  $S_{\text{mixing}}$  คือเอนโทรปีที่เปลี่ยนไปหลังจากผสม

$$H_{\text{mixing}} = H_{\text{ab-solution}} - H_a - H_b \quad (3)$$

เมื่อ  $H_{\text{mixing}}$  คือผลต่างเอนทัลปีที่เกิดจากการผสม

$H_{\text{ab-solution}}$  คือเอนทัลปีของสารละลาย  $ab$

$H_a$  คือเอนทัลปีของสารละลาย a

$H_b$  คือเอนทัลปีของสารละลาย b

ในกรณีที่ค่าพลังงานอิสระกิบส์ในการผสมมีค่ามากกว่า 0 สารละลายจะไม่ผสมเป็นเนื้อเดียวกัน อาจเป็นเม็ดแยกส่วนกันอยู่หรือแยกชั้นกัน หากมีพลังงานอิสระกิบส์ในการผสมมีค่าน้อยกว่า 0 หมายความว่าสารละลายสามารถผสมรวมเป็นเนื้อเดียวกันได้ (Idrissi et al., 2013; Mirzoev et al., 2004)

แต่ในงานวิจัยนี้เป็นผลที่ได้จากการคำนวณด้วยทฤษฎีบทฟังก์ชันนอลความหนาแน่น พลังงานรวมที่ได้จากการคำนวณจะถือว่าเป็นพลังงานภายใน  $U$  และถือว่าระบบที่คำนวณมีอุณหภูมิเป็น 0 องศาสมบูรณ์ และมีความดันในระบบเท่ากับ 0 ดังนั้น สำหรับในงานวิจัยนี้พลังงานภายในของระบบจึงเท่ากับเอนทัลปีและพลังงานอิสระกิบส์ ดังสมการ

$$G = H = U \quad (4)$$

**กฎของเวร์การ์ด (Vegard's law)** (Vegard, 1921; Vegard, 1928)

เป็นกฎที่ใช้อธิบายพารามิเตอร์ต่าง ๆ ของสารละลายของแข็งอาทิ ค่าคงตัวผลึก โดยจะมีลักษณะเป็นสมการเอมไพริคัล (empirical equation) ดังสมการ

$$A_{a_x b_{(1-x)}\text{-solution}} = xA_a + (1-x)A_b \quad (5)$$

เมื่อ  $A_{a_x b_{(1-x)}\text{-solution}}$  คือพารามิเตอร์ A ของสารละลาย  $a_x b_{(1-x)}$

$x$  คืออัตราส่วนของสาร a ในสารละลาย  $a_x b_{(1-x)}$

$A_a$  คือค่าพารามิเตอร์ A ของสารละลาย a

$A_b$  คือค่าพารามิเตอร์ A ของสารละลาย b

**การฟิตกราฟแบบคันทู (Bowling fit)** (Mourad & Czycholl, 2012)

เป็นการประยุกต์กฎของเวร์การ์ดเพื่อใช้อธิบายช่องว่างแถบพลังงานของสารละลายของแข็ง โดยมีสมการดังนี้



$$E_g^{cxd(1-x)\text{-solution}} = xE_g^c + (1-x)E_g^d - x(1-x)b \quad (6)$$

เมื่อ  $E_g^{cxd(1-x)\text{-solution}}$  คือค่าช่องว่างแถบพลังงานของสารละลาย  $c_xd_{(1-x)}$

$x$  คือปริมาณของสาร  $c$

$E_g^c$  คือค่าช่องว่างแถบพลังงานของสาร  $c$

$E_g^d$  คือค่าช่องว่างแถบพลังงานของสาร  $d$

$b$  คือค่าคงตัวใด ๆ ที่ได้จากการพิตรภาพความสัมพันธ์ระหว่าง  $x$  และค่าช่องว่างแถบพลังงาน

### 1.7 ประโยชน์ที่ได้รับ

สารละลายของแข็ง  $\text{Si}(P_x\text{As}_{1-x})_2$  เป็นสารละลายที่มีความเสถียรเชิงอุณหพลศาสตร์เมื่อเทียบกับ  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$  มีโครงสร้างใกล้เคียงกับ  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$  ทำให้มีแนวโน้มที่จะสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นเซนเซอร์ตรวจจับระดับโฟลาริซของแสง และจากค่าช่องว่างแถบพลังงานที่ยังอยู่ในช่วงกึ่งกลางระหว่าง  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$  ทำให้มีความเป็นไปได้ที่จะถูกนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ ในอนาคต

## บทที่ 2 ทฤษฎีและวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1.1 ฟังก์ชันนอล (functional)

รูปแบบความสัมพันธ์แบบหนึ่งคล้ายฟังก์ชันสามารถเขียนแทนได้ด้วย

$$F[f(x)] = a \quad (7)$$

เมื่อ  $F[f(x)]$  ฟังก์ชันนอลของฟังก์ชัน  $f(x)$  และมีค่าเท่ากับจำนวน  $a$  ยกตัวอย่างฟังก์ชันนอลที่พบได้ทั่วไปอาทิ ฟังก์ชันนอลแอคชัน (action,  $S$ ) ซึ่งเป็นฟังก์ชันนอลของลากรางเจียน (Lagrangian,  $L$ ) ที่เป็นฟังก์ชันของตำแหน่งหรือการกระจัด ความเร็ว และเวลาในกลศาสตร์ดั้งเดิม

$$S[L(\vec{x}, \dot{\vec{x}}, t)] = \int_{x_0}^{\vec{x}_f} L(\vec{x}, \dot{\vec{x}}, t) dx \quad (8)$$

#### 2.1.2 ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (density functional theory, DFT)

ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นมีที่มาจากความพยายามในการแก้ปัญหาระบบหลายอนุภาคที่แต่ละอนุภาคมีอันตรกิริยาระหว่างกันโดยอาศัยสมการของชโรดิงเจอร์

$$\hat{H}\Psi = E\Psi = \hat{T}\Psi + \hat{V}(\vec{r})\Psi \quad (9)$$

เมื่อ  $\hat{H}$  แทนตัวดำเนินการฮามิลโตเนียน

$\Psi$  แทนฟังก์ชันคลื่นของระบบ

$\hat{T}$  แทนตัวดำเนินการพลังงานจลน์ของระบบหลายอนุภาค

$\hat{V}(\vec{r})$  แทนพลังงานศักย์ของระบบหลายอนุภาค

ในกรณีของระบบหลายอนุภาคที่แต่ละอนุภาคมีอันตรกิริยาระหว่างกันจะสามารถเขียนสมการของชโรดิงเจอร์เพื่อใช้หาค่าพลังงานของระบบได้ดังนี้

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (10)$$

ฮามิลโตเนียนของระบบหลายอนุภาคที่แต่ละอนุภาคมีอันตรกิริยาระหว่างกันจะประกอบไปด้วยพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน ( $\hat{T}_e$ ) พลังงานจลน์ของนิวเคลียส ( $\hat{T}_N$ ) พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนแต่ละตัวกระทำซึ่งกันและกัน ( $\hat{V}_{ee}$ ) แต่ในบางแหล่งอ้างอิงจะเรียกพลังงานศักย์นี้ว่า

พลังงานศักย์ภายใน (internal potential,  $V_{int}$ ) พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนและนิวเคลียส ( $V_{Ne}$ ) หรือที่นิยมเรียกว่าศักย์ภายนอก (external potential,  $V_{ext}$ ) พลังงานศักย์ระหว่างนิวเคลียส แต่ละตัวกระทำต่อกัน ( $V_{NN}$ ) ดังสมการ

$$E\Psi = \hat{T}_e\Psi + \hat{T}_N\Psi + \hat{V}\Psi \quad (11)$$

$$\hat{V} = \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} \quad (12)$$

$$E\Psi = \hat{T}_e\Psi + \hat{T}_N\Psi + (\hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN})\Psi \quad (13)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=0}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (14)$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{I=0}^N \sum_{J=I+1}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (15)$$

$$\hat{V}_{Ne} = \sum_{i=0}^n \sum_{J=0}^N \frac{eZ_J}{|\vec{r}_i - \vec{R}_J|} \quad (16)$$

$$E\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \Psi - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 \Psi + \left( \sum_{i=0}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I=0}^N \sum_{J=I+1}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \sum_{i=0}^n \sum_{J=0}^N \frac{eZ_J}{|\vec{r}_i - \vec{R}_J|} \right) \Psi \quad (17)$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (18)$$

เมื่อ  $h$  คือค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant)

$m_e$  แทนมวลของอิเล็กตรอน

$M$  แทนมวลของนิวเคลียส  $e$  แทนประจุของอิเล็กตรอน

$Z_I$  แทนประจุของนิวเคลียสตัวที่  $I$

$Z_J$  แทนประจุของนิวเคลียสตัวที่  $J$  โดยที่  $J \neq I$

$\vec{r}_i$  แทนตำแหน่งของอิเล็กตรอนตัวที่  $i$

$\vec{r}_j$  แทนตำแหน่งของอิเล็กตรอนตัวที่  $j$  โดยที่  $j \neq i$

$\vec{R}_I$  แทนตำแหน่งนิวเคลียสตัวที่  $I$

$\vec{R}_J$  แทนตำแหน่งนิวเคลียสตัวที่  $J$  โดยที่  $J \neq I$

จากสมการข้างต้นจะเห็นได้ว่าสมการเชิงอนุพันธ์ของปัญหาในระบบหลายอนุภาคมีความซับซ้อนยากต่อการหาค่าฟังก์ชันคลื่นที่แท้จริง (exact wave function) แม้ว่าจะใช้เครื่องคำนวณที่มีประสิทธิภาพสูงมากในการแก้ปัญหาข้างต้นก็ตาม จึงทำให้ต้องมีการประมาณพจน์ต่าง ๆ เพื่อให้การแก้สมการข้างต้นได้ง่ายขึ้น

### 2.1.3 การประมาณของบอร์น-ออปเพนไฮเมอร์ (Born-Oppenheimer approximation)

เป็นการประมาณค่าของพลังงานจลน์ของนิวเคลียสแต่ละตัวภายใต้สมมติฐานว่าพลังงานจลน์ของนิวเคลียสนั้นมีค่าน้อยมากจากค่าความต่างของมวลนิวเคลียสแต่ละตัวเทียบกับมวลของอิเล็กตรอน (Born & Oppenheimer, 2000) จากสมการของชโรดิงเงอร์ของระบบหลายอนุภาคข้างต้นลดรูปเหลือ

$$E\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\Psi + \left( \sum_{i=0}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I=0}^N \sum_{J=I+1}^N \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} + \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^N \frac{eZ_j}{|\vec{r}_i - R_j|} \right) \quad (19)$$

จากสมการข้างต้นสามารถแยก  $\hat{V}_{NN}$  หรือพลังงานศักย์ระหว่างนิวเคลียสและนิวเคลียสออก จากสมการเนื่องจากเป็นฟังก์ชันที่ไม่ขึ้นกับ  $\vec{r}_i$  และ  $\vec{r}_j$  ได้ดังสมการ

$$E_e\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\Psi + \left( \sum_{i=0}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^N \frac{eZ_j}{|\vec{r}_i - R_j|} \right) \quad (20)$$

$$E_N\Psi = \sum_{I=0}^N \sum_{J=I+1}^N \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (21)$$

โดยที่  $E_e$  คือพลังงานรวมในระบบหลายอนุภาคของอิเล็กตรอน

$E_N$  คือพลังงานรวมในระบบหลายอนุภาคของนิวเคลียสที่มีค่าเป็นค่าคงตัวที่

จากสมการข้างต้นจะเห็นได้ว่าแม้จะมีการประมาณด้วยวิธีการของบอร์น-ออปเพนไฮเมอร์แล้ว ก็ยังคงยากต่อการแก้ปัญหาข้างต้น

#### 2.1.4 ทฤษฎีบทของโฮเฮนเบิร์ก-คอห์น (Hohenberg – Kohn theorems, HK theorems)

ทฤษฎีบทของโฮเฮนเบิร์ก-คอห์นคิดค้นขึ้นโดยปีแอร์ โฮเฮนเบิร์ก (Pierre Hohenberg) และ วอลเตอร์ คอห์น (Walter Kohn) มี 2 ข้อดังนี้

ทฤษฎีบทข้อแรก ระบบหลายอนุภาคใด ๆ ในสถานะพื้นจะมีศักย์ภายนอกอยู่ค่าหนึ่งมี ฟังก์ชันนอลความหนาแน่นที่สอดคล้องเพียงฟังก์ชันนอลเดียวเท่านั้น หรืออาจกล่าวได้ว่าศักย์ ภายนอกเป็นฟังก์ชันนอลของความหนาแน่น

$$V_{Ne} = V_{ext}[n(\vec{r})] \quad (22)$$

$$n(\vec{r}) = n[\Psi(\vec{r})] = \int \Psi^*(\vec{r})\Psi(\vec{r})d\vec{r} \quad (23)$$

โดย

$$\vec{r} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{\sigma}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N \quad (24)$$

$$d\vec{r} = d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n d\vec{\sigma}_1 d\vec{\sigma}_2 \dots d\vec{\sigma}_n d\vec{R}_1 d\vec{R}_2 \dots d\vec{R}_N \quad (25)$$

โดยที่  $n(\vec{r})$  คือฟังก์ชันนอลความหนาแน่นเมื่อ  $\vec{r}_i$  คือเวกเตอร์แทนตำแหน่งของอิเล็กตรอน ตัวที่  $i$  และ  $\vec{\sigma}_i$  แทนสปินของอิเล็กตรอนตัวที่  $i$  ดังนี้  $\vec{r}_i = x_i\hat{i} + y_i\hat{j} + z_i\hat{k}$  และ  $\vec{\sigma}_i = \downarrow, \uparrow$

ซึ่งทฤษฎีบทข้างต้นสามารถพิสูจน์ได้ด้วยกระบวนการรีดักซิโอบเดซุติม (Reductio ad absurdum) ดังนี้

กำหนดให้ ศักย์ภายนอกที่ 1 มีความสัมพันธ์กับศักย์ภายนอกที่ 2 ดังนี้

$$V_{ext}^{(1)} \neq V_{ext}^{(2)} + const. \quad (26)$$

ในกรณีที่ระบบมีจำนวนอิเล็กตรอนและนิวเคลียสเท่ากัน ฮามิลโตเนียนของระบบจะขึ้นอยู่กับ ศักย์ภายนอกเท่านั้น ซึ่งจะสามารถหาค่าพลังงานของระบบได้ดังสมการ

$$H^{(1)} = T + V_{ee} + V_{ext}^{(1)} \rightarrow H_1\Psi = E_1\Psi \quad (27)$$

สำหรับศักย์ภายนอกที่ 1 และ

$$H^{(2)} = T + V_{ee} + V_{ext}^{(2)} \rightarrow H_2\Psi = E_2\Psi \quad (28)$$

สำหรับศักย์ภายนอกที่ 2

เมื่อนำความสัมพันธ์ทั้งสองมาเปรียบเทียบกับกันเพื่อหาความต่างกันของพลังงานศักย์ภายนอก จากสมการทั้งสองจะได้ว่า

$$[H^{(1)} - H^{(2)}] \Psi = [V_{ext}^{(1)} - V_{ext}^{(2)}] \Psi = (E_1 - E_2) \Psi \quad (29)$$

$$V_{ext}^{(1)} = V_{ext}^{(2)} + const. \quad (30)$$

จะเห็นได้ว่ามีความขัดแย้งกับข้อกำหนดที่ได้ตั้งไว้แต่แรก จึงเป็นการพิสูจน์ว่าสมมติฐานที่ว่า ฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (ที่สามารถหาได้จากฟังก์ชันคลื่น) มีค่าศักย์ภายนอกได้เพียงค่าเดียวที่สอดคล้องกันเท่านั้น

ทฤษฎีบทที่สอง พลังงานของระบบสามารถเขียนและนิยามได้ในรูปของฟังก์ชันนอลของความหนาแน่นดังนี้

$$\bar{E} = \int \Psi^*(\vec{r}) \hat{H} \Psi(\vec{r}) d\vec{r} \equiv \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \epsilon \Psi^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d\vec{r} = \int \epsilon n(\vec{r}) d\vec{r} = E[n(\vec{r})] \quad (31)$$

โดยที่สถานะพื้นที่แท้จริง (exact ground state) ของระบบคือสถานะที่มีฟังก์ชันนอลพลังงานในรูปของความหนาแน่นน้อยที่สุด (global minimum) ดังแสดงในสมการที่ 32

$$E_0 = E[n_0(\vec{r})] = \min(E[n_0(\vec{r})]) \quad (32)$$

จากสมการข้างต้นจะสามารถหาค่าพลังงานดังกล่าวได้โดยการหาอนุพันธ์ฟังก์ชันนอลดังนี้

$$\left. \frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \right|_{n(\vec{r})=n_0(\vec{r})} = 0 \quad (33)$$

2.1.5 สมการของคอร์ดินชาม Kohn-Sham equation (Hohenberg & Kohn, 1964; Kohn & Sham, 1965)

เป็นสมการที่มีที่มาจากสมการชโรดิงเจอร์แบบไม่ขึ้นกับเวลาและระบบอนุภาคที่ไม่มีอันตรกิริยาระหว่างอนุภาค (non-interaction time-independent Schrodinger's equation) และสมการของฮาร์ตรี-ฟอกค์ (Hartree-Fock equation)

การสร้างสมการของคอร์ดินชามจะเริ่มจากการเขียนสมการพลังงานรวมของระบบหลายอนุภาคที่ขึ้นกับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนดังนี้

$$E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + V_{ee}[n(\vec{r})] + V_{ext}[n(\vec{r})] \quad (34)$$

กำหนดให้

$$F_{HK}[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + V_{ee}[n(\vec{r})] \quad (35)$$

$F_{HK}[n(\vec{r})]$  คือฟังก์ชันนอลของโฮเซนเบิร์ก-คอห์น (Hohenberg-Kohn functional) หรือที่นิยมเรียกฟังก์ชันนอลสากล (universal functional) คือฟังก์ชันนอลที่อนุมาณว่าว่ามีค่าเท่ากันในทุกระบบที่มีจำนวนนิวเคลียสและอิเล็กตรอนเท่ากัน ในปัญหาหลายอนุภาคเราไม่ทราบหน้าตาของฟังก์ชันนอลสากลนี้เนื่องจากการไม่สามารถหาตำแหน่งของอิเล็กตรอนในระบบไปจนถึงฟังก์ชันคลื่นที่แท้จริงได้ ในการคำนวณพลังงานจลน์ของระบบหลายอนุภาคจึงต้องใช้การประมาณด้วยแบบจำลองระบบหลายอนุภาคที่มีความซับซ้อนน้อยกว่า อาทิ การประมาณพลังงานจลน์ของระบบหลายอนุภาคโดยโทมัสที่ขึ้นกับฟังก์ชันนอลความหนาแน่นยกกำลัง 5/3 (Thomas, 1927)

$$T_{Thomas}[n(\vec{r})] = C_1 \int n(\vec{r})^{5/3} d\vec{r} \quad (36)$$

ไปจนถึงการแทนที่พจน์ดังกล่าวด้วยฟังก์ชันนอลของพลังงานจลน์จากสมการของฮาร์ตรี-ฟอกค์ที่สามารถหาค่าได้แม่นยำกว่าของฟังก์ชันนอลการประมาณพลังงานจลน์ของระบบหลายอนุภาคโดยโทมัส

$$E[n(\vec{r})] = F_{HK}[n(\vec{r})] + V_{ext}[n(\vec{r})] + T_s[n(\vec{r})] - T_s[n(\vec{r})] \quad (37)$$

$$T_s[n(\vec{r})] = \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i(\vec{r}) | \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 | \varphi_i(\vec{r}) \rangle \quad (38)$$

เมื่อ  $|\varphi_i(\vec{r})\rangle$  คือฟังก์ชันคลื่นเทียมของระบบหลายอนุภาคที่แต่ละอนุภาคไม่มีอันตรกิริยากระทำระหว่างกันของออร์บิทัล  $i$  ในสมการของฮาร์ตรี-ฟอกค์ จากสมการข้างต้นจะเห็นได้ว่าพลังงานรวมของระบบหลายอนุภาคจะยังคงเท่าเดิมเพราะเป็นการเพิ่มและลดด้วยพลังงานจลน์จากสมการของฮาร์ตรี-ฟอกค์ ในการคำนวณพลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอนเป็นหนึ่งในปัญหาที่ไม่สามารถแก้ได้โดยตรงจึงต้องมีการประมาณหรือหาค่าด้วยวิธีต่าง ๆ หนึ่งในวิธีที่ได้รับการยอมรับมากที่สุดวิธีหนึ่งคือการประมาณของฮาร์ตรี-ฟอกค์

บวกและลบด้วยพลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอนจากสมการฮาร์ตรี-ฟอกค์ดังสมการ



$$E[n(\vec{r})] = F_{HK}[n(\vec{r})] + V_{ext}[n(\vec{r})] + T_s[n(\vec{r})] - T_s[n(\vec{r})] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (39)$$

$$E_H[n(\vec{r})] = \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (40)$$

$E_H[n(\vec{r})]$  คือพลังงานฮาร์ทรี (Hartree energy) หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งคือพลังงานคูลอมบ์ (Coulomb energy) ระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน จัดรูปสมการดังนี้

$$E[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + V_{ext}[n(\vec{r})] + F_{HK}[n(\vec{r})] - T_s[n(\vec{r})] - \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (41)$$

กำหนดให้

$$E_{XC}[n(\vec{r})] = F_{HK}[n(\vec{r})] - T_s[n(\vec{r})] - \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (42)$$

$$E_{KS}[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + V_{ext}[n(\vec{r})] + E_{XC}[n(\vec{r})] \quad (43)$$

$E_{KS}[n(\vec{r})]$  คือพลังงานของคอร์ท-ฮามหรือพลังงานรวมของระบบที่คำนวณได้จากสมการของคอร์ท-ฮาม  $E_{XC}[n(\vec{r})]$  คือฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ (exchange correlation functional) ที่ประกอบไปด้วยพลังงานศักย์ระหว่างนิวเคลียสกับอิเล็กตรอน ผลต่างของพลังงานจลน์และพลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนแต่ละตัวของระบบที่แต่ละอนุภาคมีอันตรกิริยาระหว่างกันกับของระบบที่ไม่มีอันตรกิริยาระหว่างอนุภาค ผลต่างนี้มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับพลังงานรวมของระบบหลายอนุภาคที่คำนวณได้ แต่มีส่วนสำคัญในการเชื่อมโยงกันระหว่างระบบหลายอนุภาคที่แต่ละอนุภาคไม่มีอันตรกิริยาระหว่างกันกับระบบหลายอนุภาคที่มีอันตรกิริยาระหว่างอนุภาค

ในการจะหาความหนาแน่นมีพลังงานในสถานะพื้นที่น้อยที่สุดจะใช้ตัวคูณลากรางเจียนเพิ่มในสมการแล้วหาอนุพันธ์ของฟังก์ชันนอลพลังงานข้างต้นเทียบกับฟังก์ชันคลื่นเสมือนของออร์บิทัล  $i$  ดังนี้

$$\frac{\delta(E[n(\vec{r})] - \lambda_i(\langle\varphi_i(\vec{r})|\varphi_i(\vec{r})\rangle - 1))}{\delta\langle\varphi_i(\vec{r})|} = 0 \quad (44)$$

เมื่อ

$$\langle\varphi_i(\vec{r})|\varphi_i(\vec{r})\rangle - 1 = 0 \quad (45)$$



ได้ผลลัพธ์เป็นสมการของคอห์น-ชามดังนี้

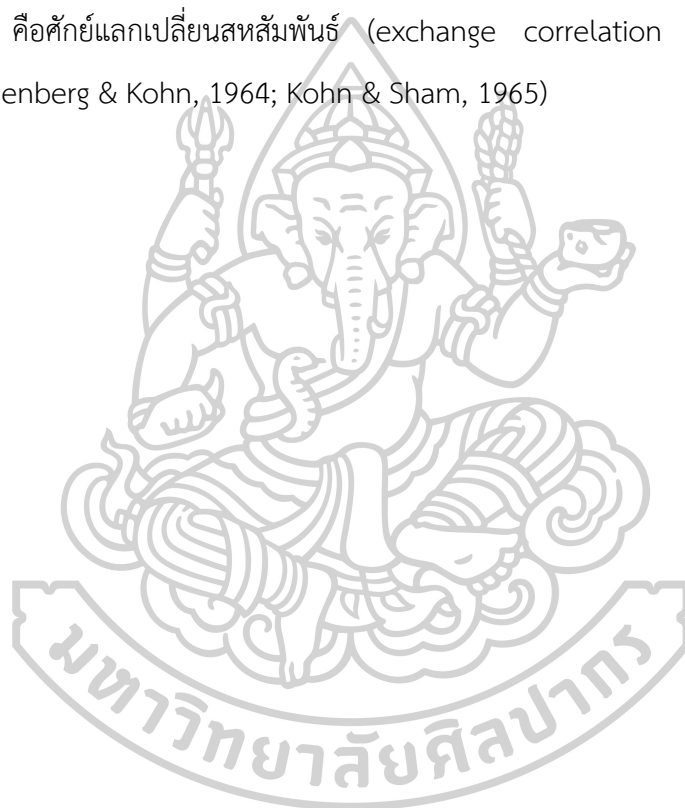
$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \right) |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \lambda_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle \quad (46)$$

$$V_H = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (47)$$

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (48)$$

$V_H$  คือศักย์ของฮาร์ทรี (Hartree potential)

$V_{xc}$  คือศักย์แลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ (exchange correlation potential) ตามลำดับ (Hohenberg & Kohn, 1964; Kohn & Sham, 1965)



### 2.1.6 ฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหพันธ์ (exchange correlation functional)

ศักย์แลกเปลี่ยนสหพันธ์คือส่วนที่เปรียบเสมือนตัวปรับแก้พลังงานศักย์ภายในและพลังงานจลน์ระหว่างพลังงานจลน์และพลังงานศักย์ของสมการคอร์ท-ซามที่ได้จากระบบที่ไม่มีอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนและจากระบบจริง โดยทั่วไปแล้วเราไม่ทราบรูปแบบโครงสร้างของฟังก์ชันนอลนี้ที่แท้จริงและได้มีการประมาณด้วยวิธีต่าง ๆ โดยอาศัยข้อมูลผลการทดลองหรือการใช้ข้อจำกัดในการประมาณฟังก์ชันนอลนี้ขึ้น

ฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหพันธ์แบ่งออกเป็นสองประเภทใหญ่ ๆ ตามวิธีในการสร้างคือ

1. การประมาณแบบเอมไพริคัล (empirical approximation) เสนอขึ้นครั้งแรกโดยเอเซล เบคเค (Axel Becke) ในปี 1997 การสร้างฟังก์ชันนอลโดยการปรับกราฟให้เข้ากับชุดฐานข้อมูลต่าง ๆ อาทิ ฐานข้อมูล G2 ซึ่งประกอบไปด้วย ข้อมูลเอนทัลปีของข้อมูล 148 ข้อมูล ข้อมูลศักย์ไอออนไนซ์ 88 ข้อมูล ข้อมูลความเกี่ยวพันของอิเล็กตรอน (electron affinity) 58 ข้อมูล ข้อมูลความเกี่ยวพันของโปรตอน (proton affinity) กับโมเลกุลอื่น 8 ข้อมูล มีจุดเด่นที่ให้ผลที่แม่นยำ แต่มีข้อจำกัดที่สามารถใช้งานได้เฉพาะกับโครงสร้างและธาตุที่ตรงกับฐานข้อมูลนี้เท่านั้น (Becke, 1997; Schmider & Becke, 1998)
2. การประมาณแบบนอนเอมไพริคัล (non-empirical approximation) เป็นการประมาณขึ้นโดยอาศัยข้อจำกัดต่าง ๆ ในการประมาณมีเอกลักษณ์ที่สามารถประยุกต์ใช้ได้หลากหลายกว้างขวางกว่าแบบเอมไพริคัลแต่ให้ผลที่มีความแม่นยำต่ำกว่า

นอกจากนี้ยังสามารถแบ่งได้อีกตามลักษณะของฟังก์ชันนอลคือ ฟังก์ชันนอลแบบที่ขึ้นตรงกับตำแหน่ง ฟังก์ชันนอลแบบกึ่งขึ้นตรงกับตำแหน่ง และฟังก์ชันนอลแบบไม่ขึ้นกับตำแหน่ง

#### 2.1.6.1 ฟังก์ชันนอลแบบที่ขึ้นตรงกับตำแหน่ง (local functional)

ฟังก์ชันนอลที่อยู่ในกลุ่มนี้คือ การประมาณความหนาแน่นที่ตำแหน่งใด ๆ (local density approximation, LDA) ในกลุ่มนี้นั้นฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหพันธ์ถูกสร้างขึ้นภายใต้ข้อจำกัดที่ว่า ระบบที่พิจารณาเป็นระบบที่มีประจรรวมมีค่าเป็น 0 มีอนุภาคประจุบวกเรียงกันเป็นระเบียบเรียกว่าเจลเลียม (jellium) และมีแก๊สวาเลนซ์อิเล็กตรอน (Valence electron gas) ที่สามารถ

เคลื่อนที่ได้อย่างอิสระรวมตัวกันเป็นแก๊สอิเล็กตรอนที่มีเนื้อเดียวกัน (homogenous electron) มีความหนาแน่นสม่ำเสมอ  $\bar{n}$  สามารถเขียนฟังก์ชันความหนาแน่นของพลังงานที่ขึ้นกับ  $\bar{n}$  ดังนี้

$$\varepsilon^{homo}(\bar{n}) = \frac{E^{homo}}{V} \quad (49)$$

เมื่อ  $\varepsilon^{homo}(\bar{n})$  คือความหนาแน่นพลังงานของแก๊สอิเล็กตรอนที่มีเนื้อเดียวกัน

$E^{homo}$  คือพลังงานทั้งหมดในระบบของแก๊สอิเล็กตรอนที่มีเนื้อเดียวกัน

$V$  คือ ปริมาตรของระบบ

เราสามารถเขียนฟังก์ชันความหนาแน่นของพลังงานรวมของแก๊สอิเล็กตรอนที่มีเนื้อเดียวกันได้ดังนี้

$$\varepsilon^{homo}(\bar{n}) = \varepsilon_{kin}^{homo} + \varepsilon_{XC}^{homo} \quad (50)$$

เมื่อ  $\varepsilon_{kin}^{homo}$  คือความหนาแน่นของพลังงานจลน์ (kinetic energy density) ของแก๊สอิเล็กตรอนที่มีเนื้อเดียวกัน

$\varepsilon_{XC}^{homo}$  คือ ความหนาแน่นของพลังงานแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ (exchange correlation energy density) ของแก๊สอิเล็กตรอนที่มีเนื้อเดียวกัน

พลังงานจลน์ของแก๊สอิเล็กตรอนที่มีเนื้อเดียวกัน ( $E_{kin}^{homo}[\bar{n}]$ ) สามารถประมาณโดยอาศัยวิธีการของโทมัสและเฟอร์มี (Thomas – Fermi method) ได้ดังนี้

$$E_{kin}^{homo}[\bar{n}] = \int \frac{3}{10} (3\pi^2\bar{n})^{\frac{2}{3}} \bar{n} d\vec{r} \quad (51)$$

และสามารถเขียนความหนาแน่นของพลังงานจลน์ของแก๊สอิเล็กตรอนที่มีเนื้อเดียวกันได้ดังนี้

$$\varepsilon_{kin}^{homo}(\bar{n}) = \frac{(3\pi^2\bar{n})^{\frac{5}{3}}}{10\pi^2} \quad (52)$$

ความหนาแน่นของพลังงานแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ของแก๊สอิเล็กตรอนที่มีเนื้อเดียวกันสามารถเขียนได้เป็น

$$\varepsilon_{XC}^{homo}(\bar{n}) = \frac{(3\pi^2\bar{n})^{\frac{4}{3}}}{4\pi^3} + \varepsilon_C^{homo} \quad (53)$$

เมื่อ  $\epsilon_C^{homo}$  คือความหนาแน่นของพลังงานสหสัมพันธ์ (correlation energy density)

จากสมการที่ 53 ฟังก์ชันความหนาแน่นของพลังงานสหสัมพันธ์ ( $\epsilon_C^{homo}$ ) ไม่สามารถหาค่าและรูปแบบของฟังก์ชันได้โดยตรงแต่สามารถประมาณได้ด้วยวิธีต่าง ๆ อาทิควอนตัมมอนติคาร์โล (Quantum Monte Carlo)

การประมาณความหนาแน่นที่ตำแหน่งใด ๆ (LDA) สามารถตีความได้ว่าปริมาตรขนาดเล็กมาก ( $dx dy dz$ ) ที่ตำแหน่งใด ๆ  $\vec{r}$  มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเท่ากันตลอดทั้งปริมาตรที่พิจารณานั้น พลังงานแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์สามารถคำนวณได้จากการอินทิเกรตความหนาแน่นของพลังงานแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ที่เป็นฟังก์ชันของความหนาแน่นตลอดทั้งระบบดังสมการ

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int \epsilon_{xc}^{homo}(n(\vec{r})) d\vec{r} \quad (54)$$

ฟังก์ชันแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์แบบ LDA มีประสิทธิภาพมากพอในการทำนายโครงสร้างผลึก ความยาวพันธะระหว่างอะตอม และเอนทัลปีของระบบ แต่ไม่แม่นยำมากพอในการประยุกต์ใช้เชิงเคมี (Kohn & Sham, 1965)

#### 2.1.6.2 ฟังก์ชันนอลแบบกึ่งขึ้นตรงกับตำแหน่ง (semi-local functional)

เป็นฟังก์ชันนอลที่ขึ้นกับตำแหน่งและค่าความชันหรือกราเดียน (gradient) ของความหนาแน่นรอบ ๆ ตำแหน่งนั้น ฟังก์ชันนอลประเภทนี้มีที่มาจากความพยายามในการปรับปรุงฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์แบบ LDA ให้สามารถประยุกต์ใช้ในด้านต่าง ๆ โดยเฉพาะทางเคมีให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น ฟังก์ชันนอลประเภทนี้สร้างขึ้นภายใต้ข้อจำกัดที่ว่า อิเล็กตรอนแต่ละอิเล็กตรอนจะมีช่องว่างอยู่รอบ ๆ ตัวและจะอยู่ที่ตำแหน่งเดียวกันไม่ได้เนื่องจากปัจจัย 3 ปัจจัยคือ แรงคูลอมบ์แบบดั้งเดิมที่กระทำระหว่างอิเล็กตรอนและอิเล็กตรอนด้วยกัน กฎของเพาลี และจากสหสัมพันธ์ระหว่างอิเล็กตรอน (electron correlation) ทั้งที่มีสปินเดียวกันและมีสปินต่างกัน ฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ในกลุ่มนี้มี 2 ประเภทคือ การประมาณความชันทั่วไป (Generalized Gradient Approximation, GGA) และ การประมาณความชันทั่วไปเมตา (META-GGA) แต่ในงานวิจัยนี้จะกล่าวถึงเฉพาะฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ประเภท GGA ที่ประมาณโดยเพอร์ติวเบิร์กเอิร์นเซอร์ฮอฟ

แนวคิดในการปรับปรุงประสิทธิภาพของฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์แบบ LDA จะเริ่มจากการนิยามความหนาแน่นของคู่อิเล็กตรอนโดย

$$P(\vec{r}, \vec{r}') = N(N-1) \times \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}', 3, \dots, N)|^2 d3 \dots dN \quad (55)$$

โดยที่

$$3, \dots, N = \vec{r}_3, \vec{\sigma}_3, \dots, \vec{r}_N, \vec{\sigma}_N \quad (56)$$

$$d3, \dots, dN = d\vec{r}_3, d\vec{\sigma}_3, \dots, d\vec{r}_N, d\vec{\sigma}_N \quad (57)$$

เมื่อ  $P(\vec{r}, \vec{r}')$  คือความน่าจะเป็นที่จะพบคู่อิเล็กตรอน

$N$  แทนจำนวนอิเล็กตรอนทั้งหมดในระบบ

ความน่าจะเป็นที่จะพบคู่อิเล็กตรอนแบบดั้งเดิมคือ

$$P(\vec{r}, \vec{r}') = n(\vec{r})n(\vec{r}') \quad (58)$$

แต่ในความเป็นจริงแล้วโอกาสที่จะพบคู่อิเล็กตรอนอยู่ในตำแหน่งเดียวกันนั้นเป็นไปได้เนื่องจากอิเล็กตรอนแต่ละตัวจะเว้นระยะห่างซึ่งกันและกันจากเหตุผลข้างต้น จึงเกิดเป็นพื้นที่ช่องว่างระหว่างอิเล็กตรอนหรือโฮล (hole) จึงจำเป็นต้องมีส่วนปรับแก้เพิ่มลงไปในการความน่าจะเป็นที่จะพบคู่อิเล็กตรอนเป็น

$$P(\vec{r}, \vec{r}') = n(\vec{r})n(\vec{r}') + n(\vec{r})n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}') \quad (59)$$

เมื่อ  $n(\vec{r})$  คือโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง  $\vec{r}$

$n(\vec{r}')$  คือโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง  $\vec{r}'$

$n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')$  คือส่วนปรับแก้หรือเรียกอีกชื่อว่าความหนาแน่นแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์โฮล (exchange correlation hole density)

ความหนาแน่นแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์โฮลคือผลรวมของความหนาแน่นแลกเปลี่ยน (exchange hole density) และความหนาแน่นสหสัมพันธ์ (correlation hole density) ดังสมการ

$$n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}') = n_x(\vec{r}, \vec{r}') + n_c(\vec{r}, \vec{r}') \quad (60)$$

เมื่อ  $n_x(\vec{r}, \vec{r}')$  คือความหนาแน่นแลกเปลี่ยนโฮล

$n_c(\vec{r}, \vec{r}')$  คือความหนาแน่นสหสัมพันธ์โฮล

โดยความหนาแน่นแลกเปลี่ยนโฮลและความหนาแน่นสหสัมพันธ์โฮลมีเงื่อนไขดังนี้

$$n_x(\vec{r}, \vec{r}') \leq 0 \quad (61)$$

ในทุก ๆ ตำแหน่ง

$$\int n_x(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r}' = -1 \quad (62)$$

$$\int n_c(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r}' = 0 \quad (63)$$

ทำให้สามารถปรับปรุงฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์แบบ LDA ได้เป็น

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r}) \bar{n}_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (64)$$

เมื่อ  $\bar{n}_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')$  คือค่าเฉลี่ยของความหนาแน่นแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ของโฮล

อย่างไรก็ตามฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ของโฮลที่ประมาณขึ้นดังที่แสดงข้างต้น

ให้ผลการคำนวณได้ไม่ใกล้เคียงกับฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ของโฮลที่แท้จริง ในการปรับปรุงฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์แบบ LDA จะเน้นไปที่การปรับแก้ความหนาแน่นแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ของโฮลเป็นหลัก

จากปัญหาข้างต้นเมื่อนำไปพิจารณาจากโอกาสที่จะพบคู่อิเล็กตรอนแล้ว พบว่าความหนาแน่นของโฮลจะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง  $\vec{r}$  และ  $\vec{r}'$  เป็นหลัก การทราบความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรอบ ๆ จุดที่พิจารณาอาจนำไปสู่การหาค่าของความหนาแน่นแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ของโฮลที่มีความแม่นยำมากขึ้น นำไปสู่การสร้างฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์แบบ GGA ที่เป็นฟังก์ชันนอลกึ่งขึ้นอยู่กับตำแหน่ง (semi-local functional) โดยฟังก์ชันนอลประเภทนี้จะประกอบไปด้วยความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ( $n(\vec{r})$ ) และกราเดียนของความหนาแน่นอิเล็กตรอน ( $\nabla n(\vec{r})$ )

ฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์แบบ GGA สามารถเขียนฟังก์ชันนอลได้ดังนี้

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int \varepsilon_{XC}^{homo}(n(\vec{r})) \cdot F_{XC}(n^\sigma(\vec{r}), \nabla n^\sigma(\vec{r})) d\vec{r} \quad (65)$$

เมื่อ  $F_{XC}$  คือฟังก์ชันแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ที่ขึ้นกับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและกราเดียนของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน

$n^\sigma(\vec{r})$  คือความหนาแน่นสปิน (spin density) ของอิเล็กตรอน ที่ตำแหน่ง  $\vec{r}$

#### 2.1.6.2.1 การประมาณความชันทั่วไปแบบเพอร์ดิเวเบิร์กเอิร์นเซอร์ฮอฟ

หนึ่งในการประมาณความชันทั่วไปที่มีความแม่นยำและนิยมนำมาใช้ในการคำนวณมากที่สุด คือการประมาณความชันทั่วไปแบบเพอร์ดิเวเบิร์กเอิร์นเซอร์ฮอฟ (Perdew-Burke-Ernzerhof generalized gradient approximation, PBE-GGA) ที่ประมาณขึ้นโดยจอห์น พี เพอร์ดิเว (John P. Perdew) คีรอน เบิร์ก (Kieron Burke) และมาเธียส เอิร์นเซอร์ฮอฟ (Matthias Ernzerhof) ในปี 1996

ฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์แบบเพอร์ดิเวเบิร์กเอิร์นเซอร์ฮอฟ ( $E_{XC}^{PBE}[n]$ ) สามารถเขียนได้ในรูปของผลรวมระหว่างฟังก์ชันนอลพลังงานแลกเปลี่ยน (exchange energy functional,  $E_X^{PBE}[n]$ ) และฟังก์ชันนอล พลังงานสหสัมพันธ์ (correlation energy functional,  $E_C^{PBE}[n]$ ) ดังนี้

$$E_{XC}^{PBE}[n] = E_X^{PBE}[n] + E_C^{PBE}[n] \quad (66)$$

ในส่วนของฟังก์ชันนอลพลังงานแลกเปลี่ยนของฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์แบบเพอร์ดิเวเบิร์กเอิร์นเซอร์ฮอฟเขียนได้ดังนี้

$$E_X^{PBE}[n] = \int \varepsilon_x^h(n(\vec{r})) \left[ 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\beta \pi^2 s^2(\vec{r})}{3\kappa}} \right] d^3\vec{r} \quad (67)$$

เมื่อ  $\kappa = 0.804$   $\beta = 0.066725$  และ  $s(\vec{r})$  สามารถนิยามได้โดย

$$s(\vec{r}) = \frac{|\nabla n(\vec{r})|}{2n(\vec{r})k_F(\vec{r})} \quad (68)$$



เมื่อ  $k_F(\vec{r})$  คือเวกเตอร์คลื่นเฟอร์มิที่ตำแหน่งใด ๆ (local Fermi wavevector) ใน 3 มิติ สามารถเขียนได้เป็น

$$k_F(\vec{r}) = (3\pi^2 n(\vec{r}))^{\frac{1}{3}} \quad (69)$$

เมื่อ  $\varepsilon_x^h(n(\vec{r}))$  คือความหนาแน่นของพลังงานแลกเปลี่ยนของแก๊สอิเล็กตรอนสามารถเขียนได้โดย

$$\varepsilon_x^h(n(\vec{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{4}{3}} \quad (70)$$

ในส่วนของฟังก์ชันนอลพลังงานสหสัมพันธ์ของฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์แบบ PBE-GGA สามารถเขียนได้ดังนี้

$$E_C^{PBE}[n] = \int \left[ \varepsilon_c^h(n, \zeta) + nc_0 \Phi^3 \ln \left( 1 + \frac{(1 + At^2) \frac{\beta t^2}{c_0}}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right] d^3\vec{r} \quad (71)$$

โดยที่  $c_0 = 0.031091$

$$t = \frac{|\nabla n|}{2k_s n} \quad (72)$$

เมื่อ  $k_s$  คือเวกเตอร์คลื่นครอบคลุม (screening wave vector) มีค่า

$$k_s = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi}} \quad (73)$$

$$\Phi = \frac{(1 + \zeta)^{\frac{2}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{2}{3}}}{2} \quad (74)$$

$$A = \frac{\frac{\beta}{c_0}}{\exp\left(\frac{-\varepsilon_c(n, \zeta)}{c_0 \Phi^3}\right) - 1} \quad (75)$$

เมื่อ  $\varepsilon_c(n, \zeta)$  คือความหนาแน่นพลังงานสหสัมพันธ์ของแก๊สอิเล็กตรอนแบบเนื้อเดียวกันที่มีความหนาแน่น  $n$  และมีสปินโพลาไรซ์เซชัน (spin polarization)  $\zeta$  และ  $\varepsilon_c(n, \zeta)$  มีค่าสอดคล้องกับ



พลังงานต่ออนุภาค อาทิ  $\epsilon_c^l = n\epsilon_c$  แต่ปัจจุบันยังไม่สามารถหาสูตรสมการที่แน่นอนของ  $\epsilon_c(n, \zeta)$  ได้ (Perdew et al., 1996)

### 2.1.6.3 ฟังก์ชันนอลแบบที่ไม่ขึ้นกับตำแหน่ง (non-local functional)

ฟังก์ชันนอลแบบที่ไม่ขึ้นกับตำแหน่งนำเสนอขึ้นครั้งแรกโดย เอเซล เบคเค (Axel Becke) ในปี 1993 (Becke, 1993) โดยมีแนวคิดหลัก ๆ เป็นการผสมผสานระหว่างฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์แบบกึ่งขึ้นตรงกับตำแหน่งและฟังก์ชันนอลสหสัมพันธ์ที่แท้จริงของโฮล (exact exchange correlation hole functional) ฟังก์ชันนอลรูปแบบนี้ถูกแบ่งออกเป็น 2 ประเภทคือ ไฮบริดฟังก์ชันนอล (hybrid functional) และแบบการประมาณแบบสุ่มเฟส (Random Phase Approximation, RPA-type) แต่ในงานวิจัยนี้จะกล่าวถึงไฮบริดฟังก์ชันนอลเท่านั้น

ฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์แบบไฮบริดฟังก์ชันนอล เกิดจากแนวคิดที่จะปรับค่าคงที่หรือปรับสัดส่วนของฟังก์ชันนอลพลังงานแลกเปลี่ยนและฟังก์ชันนอลพลังงานสหสัมพันธ์ของฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ตั้งแต่ 1 ประเภทขึ้นไป โดยอาศัยชุดข้อมูลต่าง ๆ เพื่อเพิ่มความแม่นยำในการคำนวณมากยิ่งขึ้น ยกตัวอย่างเช่นฟังก์ชันนอลแบบ PBE0 (Becke, 1993) ที่เกิดจากฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนที่แท้จริง (exact exchange energy functional,  $E_X^{exact}$ ) และฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์แบบ GGA ดังสมการ

$$E_{XC}^{hybrid} = \frac{1}{4}E_X^{exact} + \frac{3}{4}E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (76)$$

เมื่อ  $E_X^{GGA}$  คือฟังก์ชันนอลพลังงานแลกเปลี่ยนแบบ GGA

$E_C^{GGA}$  คือฟังก์ชันนอลพลังงานสหสัมพันธ์แบบ GGA

$E_X^{exact}$  คือฟังก์ชันนอลพลังงานแลกเปลี่ยนที่แท้จริงที่มีที่มาจากสมการของฮาร์ทรี่ - ฟอกค์ ดังสมการ

$$E_X^{exact}[n] = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma \uparrow, \downarrow} \sum_{ij}^{occ} \iint \frac{\psi_i^{\sigma*}(\vec{r})\psi_i^{\sigma}(\vec{r}')\psi_j^{\sigma}(\vec{r})\psi_j^{\sigma*}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (77)$$

เมื่อ  $\psi_j^{\sigma}$  ( $\vec{r}$ ) คือฟังก์ชันคลื่นของแต่ละออร์บิทัลในสมการของฮาร์ตรี-ฟอกค์ แต่ในสำหรับการคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นจะใช้ออร์บิทัลที่สามารถคำนวณได้จากสมการของคอห์น-ฮามแทน ซึ่งออร์บิทัลดังกล่าวขึ้นตรงกับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ( $n$ )

### 2.1.6.3.1 ฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์แบบไฮบริดฟังก์ชันนอล HSE

เป็นฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ที่คิดค้นขึ้นโดย โจเคน เฮย์ด (Jochen Heyd) กัสตาโว อี คูเซเรีย (Gustavo E. Scuseria) มาเธียส เอิร์นเซอร์ฮอฟ (Matthias Ernzerhof) ในปี 2003 มีโครงสร้างของฟังก์ชันนอลประกอบไปด้วยฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ที่แท้จริงจากสมการของฮาร์ตรี-ฟอกค์และฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์แบบ GGA-PBE ดังสมการ

$$E_{XC}^{HSE} = \alpha E_X^{HF, SR} + (1 - \alpha) E_X^{PBE, SR, \mu} + E_X^{PBE, LR, \mu} + E_C^{PBE} \quad (78)$$

เมื่อ  $\alpha$  คืออัตราส่วนของฟังก์ชันแลกเปลี่ยนระหว่างฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนของสมการฮาร์ตรี-ฟอกค์ และฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนแบบ PBE-GGA

$E_X^{HF, SR}$  คือฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนของสมการฮาร์ตรี-ฟอกค์

$E_X^{PBE, SR, \mu}$  คือองค์ประกอบระยะสั้นของฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนแบบ PBE-GGA (PBE exchange functional short-range component)

$E_X^{PBE, LR, \mu}$  คือองค์ประกอบระยะยาวของฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนแบบ PBE-GGA (PBE exchange functional long-range component)

ในกรณีที่  $\mu$  เข้าใกล้ 0 ฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ประเภทนี้จะลดรูปเป็นฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์แบบ PBE0 แต่ถ้า  $\mu$  เข้าใกล้  $\infty$  ฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์จะลดรูปเป็นฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์แบบ PBE-GGA (Heyd & Scuseria, 2004)

## 2.2 วรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

สารกึ่งตัวนำ  $\text{SiAs}_2$  แบบออร์ธอโรมบิกเฟส [Pbam] ถูกสังเคราะห์ขึ้นครั้งแรกในห้องทดลองโดย Von Wilhelm Klemm และคณะในปี 1941 โดยมีค่าคงตัวผลึก  $a$   $b$   $c$  เท่ากับ 3.636 10.37 และ 14.53 อังสตรอม ตามลำดับ (Klemm & Pirscher, 1941) ต่อมา T. Wadsten ได้สังเคราะห์  $\text{SiAs}$  ได้สำเร็จในปี 1965 แล้วศึกษาเกี่ยวกับสารกึ่งตัวนำ  $\text{AB}$  และ  $\text{AB}_2$  ( $A = \text{Si, Ge}$  และ  $B = \text{P, As}$ ) ที่สังเคราะห์โดยการนำสารตัวอย่างธาตุที่มีความบริสุทธิ์สูงบรรจุลงในหลอดแก้ว จากนั้นนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงราว 900 องศาเซลเซียส จะได้สารที่มีโครงสร้างผลึกแบบออร์ธอโรมบิก โดยจะประกอบไปด้วยชั้นของผลึกประกบกันด้วยพันธะอ่อน ๆ แต่ในขณะนั้น (ปี 1967 (Wadsten, 1967)) ยังไม่มีใครสามารถสังเคราะห์สาร  $\text{SiP}_2$  ได้ในปี 1967 ต่อมาในปี 1968 A. J. SpringThorpe ได้สังเคราะห์สาร  $\text{SiP}_2$  ที่มีโครงสร้างผลึกแบบออร์ธอโรมบิก [Pbam] ได้สำเร็จด้วยวิธีการผสมธาตุ  $\text{Mg Si P}$  และ  $\text{Sn}$  เกรดสำหรับทำเซมิคอนดักเตอร์ในปริมาณที่เพียงพอ เพื่อให้ได้สารละลาย  $\text{MgSiP}_2$  ความเข้มข้น 20 โมลเปอร์เซ็นต์และดีบุกที่ถูกหลอมละลายอยู่ แล้วนำไปปิดผนึกในหลอดแก้วซิลิกาในสุญญากาศ นำหลอดแก้วไปให้ความร้อนโดยเพิ่มอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียสต่อชั่วโมงจนอุณหภูมิเพิ่มขึ้นไปจนถึง 1,150 องศาเซลเซียส ทิ้งไว้ 6 ชั่วโมง แล้วลดอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อชั่วโมง  $\text{SiP}_2$  ที่สังเคราะห์ได้มีค่าคงตัวผลึก  $a = 13.97$  อังสตรอม  $b = 10.08$  อังสตรอม  $c = 3.51$  อังสตรอมตามลำดับและมีค่าช่องว่างแถบพลังงานเชิงแสงเท่ากับ 1.89 อิเล็กตรอนโวลต์ (SpringThorpe, 1969) หลังจากนั้น Xiang Zhang et al. ได้สังเคราะห์  $\text{SiP}_2$  ที่มีโครงสร้างผลึกแบบออร์ธอโรมบิก (Pnma) โดยใช้วิธีการฟลักซ์ดีบุก (Sn flux method) ในปี 2014 โดยอาศัยแกโดลิเนียม (gadolinium) เป็นมินิเอรอลไลเซอร์ (mineralizer) ภายในหลอดแก้วซิลิกา ได้ผลึก  $\text{SiP}_2$  ที่มีค่าคงตัวผลึก  $a$   $b$   $c$  เป็น 10.0908 3.43 13.998 อังสตรอมตามลำดับ และมีค่าช่องว่างแถบพลังงานเชิงแสงเท่ากับ 1.45 อิเล็กตรอนโวลต์ นอกจากนี้ยังได้คำนวณแบบจำลองโครงสร้าง  $\text{SiP}_2$  ด้วยโปรแกรม CASTEP ด้วยศักย์แลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์แบบ GGA ใช้พลังงานตัดออก (Energy cut-off) เท่ากับ 550 eV และค่าคลาดเคลื่อนแถบพลังงานที่ยอมรับได้ (Band energy tolerance) เท่ากับ  $1 \times 10^{-5}$  อิเล็กตรอนโวลต์ พบว่าช่องว่างแถบพลังงานของแบบจำลองโครงสร้าง  $\text{SiP}_2$  (Pnma) นี้เป็นช่องว่างแบบโดยอ้อมและมีความกว้างอยู่ที่ 1.236 อิเล็กตรอนโวลต์ (Zhang et al., 2014)

เนื่องจากการค้นพบกราฟีน (Graphene) โดย Novoselov K. S. et al. ในปี 2004 (Geim & Novoselov, 2007; Novoselov et al., 2004; Novotortsev et al., 2009) ทำให้

โครงสร้างผลึกแบบชั้นเดียวหลายโครงสร้าง ได้รับความสนใจในการหาเอกลักษณ์และคุณสมบัติต่าง ๆ เพื่อนำมาประยุกต์ใช้ในด้านต่าง ๆ รวมไปถึง  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$  ที่มีลักษณะโครงสร้างผลึกประกอบไปด้วยชั้นของผลึกจำนวนมากเชื่อมต่อกันด้วยแรงแวนเดอวาลล์ (Vann der Waal interaction force)

ในปี 2018 Sri Kasi Matta ได้ศึกษาเกี่ยวกับ  $\text{SiP}_2$  ที่มีโครงสร้างแบบออร์ธอโรมบิก (Pbam) ชั้นเดียว โดยอาศัยทฤษฎีฟังก์ชันนอล โดยการเพิ่มชั้นสุญญากาศระหว่างชั้นผลึกมากกว่า 15 อังสตรอมและใช้ฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสพหัมพันธ์แบบ GGA-PBE ในการศึกษาโครงสร้าง แล้วเพิ่มฟังก์ชันนอลเพิ่มเติมแบบ HSE และชุดโปรแกรม Wannier 90 โดยโปรแกรม VASP พบว่ามีค่าช่องว่างแถบพลังงานเท่ากับ 2.25 อิเล็กตรอนโวลต์ ในขณะที่แบบผลึกก่อนมีค่าช่องว่างแถบพลังงานเท่ากับ 1.89 อิเล็กตรอนโวลต์ และสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการแยกออกซิเจน ไฮโดรเจนออกจากน้ำได้ ในปีเดียวกัน (Matta et al., 2018) Shouyan bai et al. พบว่า  $\text{SiAs}$  และ  $\text{SiAs}_2$  ที่มีรูปทรงผลึกแบบออร์ธอโรมบิกชั้นเดียวสามารถปรับจูนช่องว่างแถบพลังงานได้ด้วยการให้ความเค้นกับตัวผลึก ต่อมาในปี 2020 (Bai et al., 2018) Yu Xu et al. ได้ใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นพบว่า  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$  แบบออร์ธอโรมบิก (Pbam) ชั้นเดียวมีคุณสมบัติเป็นสารเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric) (Xu et al., 2020) ในปีเดียวกัน Fazel Shojaei et al. ได้พบว่า  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$  แบบผลึกชั้นเดียวที่ลอกจากผลึกแบบออร์ธอโรมบิกมีค่าความคล่องตัวของพาหะสูง โดย  $\text{SiP}_2$  มีค่าความคล่องตัวพาหะสำหรับอิเล็กตรอน - โฮลอยู่ที่ 2,117.45 ตารางเซนติเมตรต่อโวลต์วินาที ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) และ 8.22 ตารางเซนติเมตรต่อโวลต์วินาทีตามแนวยาวของผลึกเดี่ยว 222.71 ตารางเซนติเมตรต่อโวลต์วินาทีและ 9,636.54 ตารางเซนติเมตรต่อโวลต์วินาทีตามแนวสั้นของผลึกเดี่ยว  $\text{SiAs}_2$  ค่าความคล่องตัวพาหะสำหรับอิเล็กตรอน - โฮลอยู่ที่ 339.75 ตารางเซนติเมตรต่อโวลต์วินาทีและ 29.53 ตารางเซนติเมตรต่อโวลต์วินาทีตามแนวยาวของผลึกเดี่ยว 131,881.01 ตารางเซนติเมตรต่อโวลต์วินาทีและ 7,977.12 ตารางเซนติเมตรต่อโวลต์วินาทีตามแนวสั้นของผลึกเดี่ยว เหมาะสมกับการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแยกออกซิเจน ไฮโดรเจนออกจากน้ำที่มีค่า pH = 7 ในปี 2021 (Shojaei et al., 2020) Leihao Feng พบว่า  $\text{SiAs}_2$  และ  $\text{GeAs}_2$  สามารถปรับแต่งช่องว่างแถบพลังงานได้โดยการให้สนามไฟฟ้าภายนอกแก่ตัวผลึก (Feng et al., 2021) Ziming Wang et al. ได้สังเคราะห์  $\text{SiP}_2$  รูปทรงผลึกแบบออร์ธอโรมบิก (Pbam) ด้วยเทคนิคฟลักซ์ตีบุก (Sn flux method) แล้วลอกชั้นผลึก 1 ชั้นมาสร้างเป็นเซนเซอร์ตรวจจับระดับโพลาไรซ์ของแสง จากคุณสมบัติความไม่สมมาตรของโครงสร้างผลึก  $\text{SiP}_2$  แบบออร์ธอโรมบิก (Pbam) ชั้นเดียว (Wang et al., 2021)

### บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาโครงสร้างผลึกของแข็งซิลิคอนไดฟอสไฟด์อาร์เซไนต์เชิงทฤษฎี โดยอาศัยผลที่ได้จากการคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นจากโปรแกรม VASP เป็นหลักโดยเปรียบเทียบผลที่ได้กับรายงานการวิจัยฉบับอื่น

งานวิจัยนี้จะถูกแบ่งออกเป็นสองส่วน ส่วนแรกเป็นการวิเคราะห์แบบจำลองโครงสร้างสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบเป็นก้อนผลึก (bulk) โดยตัวอย่างแบบจำลองโครงสร้างที่ศึกษาจะประกอบไปด้วย ชั้นของผลึก 2 ชั้น แต่ละชั้นจะประกอบไปด้วยอะตอมของซิลิคอน 4 อะตอมและอะตอมของฟอสฟอรัสรวมกับสารหนูรวมกัน 8 อะตอมประกอบกันเป็น 1 หน่วยผลึก

ส่วนที่สองจะเป็นการวิเคราะห์แบบจำลองโครงสร้างสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบชั้นเดียว โดยจะประกอบไปด้วยอะตอมของซิลิคอน 4 อะตอมและอะตอมของฟอสฟอรัสรวมกับสารหนูรวมกัน 8 อะตอมประกอบกันเป็น 1 หน่วยผลึก

#### 3.1 การศึกษา $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ แบบก้อนผลึก

3.1.1 การหาค่าพารามิเตอร์สำหรับคำนวณด้วยโปรแกรม VASP สำหรับแบบจำลองโครงสร้างผลึก  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$

การศึกษา  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบก้อนผลึกจะเริ่มจากการหาค่าพารามิเตอร์ขาเข้าต่าง ๆ สำหรับการป้อนเข้าไปประมวลผลโดยโปรแกรม VASP โดยจะประกอบไปด้วยค่าเคพอยท์แมชกริด และค่า  $E_{\text{cutoff}}$  โดยการทดสอบหาการลู่เข้าของพลังงานรวมในระบบของแบบจำลอง  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$  ด้วยการแปรค่าพารามิเตอร์ที่ต้องการทดสอบ จนกว่าค่าพลังงานรวมของระบบที่ได้จากการคำนวณด้วยโปรแกรม VASP จะเปลี่ยนแปลงน้อยกว่า 0.001 อิเล็กตรอนโวลต์ต่ออะตอมเมื่อเทียบกับค่าพารามิเตอร์ที่มากกว่าหรือค่าพารามิเตอร์สุดขีด

3.1.2 การคำนวณหารูปแบบทั้งหมดที่เป็นไปได้ของโครงสร้างผลึกของสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบก้อนผลึก

การหารูปแบบที่เป็นไปได้ทั้งหมดของแบบจำลองโครงสร้างผลึกสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบก้อนผลึก 1 หน่วยทำได้โดยการแทนที่อะตอมสารหนูในแบบจำลองโครงสร้างผลึก  $\text{SiAs}_2$  ด้วยอะตอมฟอสฟอรัสที่ละตำแหน่งจนครบทุกรูปแบบที่เป็นไปได้ แต่เนื่องจากการสังเคราะห์ด้วยโปรแกรม VASP นั้นจำเป็นต้องเขียนชุดคำสั่งและไฟล์ขาเข้าเพื่อให้โปรแกรมคำนวณผลลัพธ์ ซึ่งการพิมพ์ด้วยมือสร้างไฟล์ที่มีลักษณะเฉพาะเป็นจำนวน 100 ไฟล์นั้นทำได้ยาก เสี่ยงต่อการผิดพลาดในการป้อนข้อมูลที่ทำให้โปรแกรมไม่ทำงาน หรือคำนวณผิดพลาดได้ง่าย ผู้วิจัยจึงออกแบบโปรแกรม



สำหรับสร้างไฟล์ดังกล่าวโดยเฉพาะด้วยภาษาไพธอน (Python) เพื่อใช้ในการคำนวณรูปแบบที่เป็นไปได้ทั้งหมดของโครงสร้างผลึกสารละลายและสร้างไฟล์โครงสร้างเหล่านั้น ในรูปแบบโครงสร้างไฟล์เดียวกัน แล้วระบุเอกลักษณ์ของแต่ละรูปแบบด้วยหมายเลขลำดับและอัตราส่วนระหว่างจำนวนอะตอม P และ As

### 3.1.3 การหาพลังงานรวมในระบบและโครงสร้างที่มีความเสถียรของแบบจำลองสารละลายของแข็ง $\text{Si(P}_x\text{As}_{1-x})_2$ แบบก้อนผลึก

หลังจากที่ได้ค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่จำเป็นต่อการคำนวณด้วยโปรแกรม VASP แล้วผู้วิจัยจะเริ่มคำนวณโครงสร้างของผลึกสารละลายของแข็ง  $\text{Si(P}_x\text{As}_{1-x})_2$  ที่มีความเสถียรมากที่สุดโดยการผ่อนคลายโครงสร้างผลึก (relaxation) แล้วหาพลังงานรวมในระบบของโครงสร้างสารละลายของแข็ง  $\text{Si(P}_x\text{As}_{1-x})_2$  ที่ผ่อนคลายแล้ว โดยใช้ค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากขั้นตอน 3.1.2 และใช้ศักย์เทียม (pseudo-potential) ของแต่ละธาตุที่ได้จากแบบการประมาณความชันทั่วไปแบบเพอร์ดีว-เบิร์ก-เอิร์นเซอร์ฮอฟ (Perdew-Burke-Ernzerhof generalized gradient approximation, PBE-GGA) (Perdew et al., 1996) ร่วมกับส่วนแก้ไขพลังงานจากการกระจายของแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals dispersion energy-correction) DFT-D3 (Grimme et al., 2010; Grimme et al., 2011)

### 3.1.4 การศึกษาความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ของสารละลายของแข็ง $\text{Si(P}_x\text{As}_{1-x})_2$ แบบก้อนผลึก

ทำโดยการคำนวณหาพลังงานที่ใช้ผสมโดยใช้พลังงานรวมในระบบที่คำนวณได้จากโปรแกรม VASP จากนั้นหาโครงสร้างที่มีความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์เมื่อเปรียบเทียบกับ  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$  โดยการลากเส้นตรงจากจุด (0, 0) ไปยังจุดที่มีค่าพลังงานในการผสมต่ำที่สุด แล้วลากจากจุดนั้นไปยังจุด (1, 0) ตรวจสอบเส้นที่ลาก หากมีจุดที่มีตำแหน่งต่ำกว่าเส้นให้ลากจากจุดปลายระหว่าง 2 เส้นไปยังจุดนั้น ทุกจุดที่เส้นตรงนี้ลากผ่านคือจุดที่มีค่าพลังงานในการผสมของสารละลายของแข็งต่ำที่สุดและมีโอกาสที่จะปรากฏขึ้นเมื่อสังเคราะห์ขึ้นในการทดลอง (Bartel, 2022)

### 3.1.5 การตรวจสอบคุณสมบัติทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ของผลึกสารละลายของแข็ง $\text{Si(P}_x\text{As}_{1-x})_2$ แบบก้อนผลึก

เมื่อได้แบบจำลองโครงสร้างผลึกที่เสถียรที่สุดแล้วจะนำไปคำนวณหาความหนาแน่นของสถานะ (density of states, DOS) โดยการเพิ่มค่าเคพอยท์แมกกริดมากขึ้นจากเดิมจำนวนหนึ่ง และเปลี่ยนรูปแบบการเกลี่ยศักย์ (smearing) จากแบบเกาส์เซียน (gaussian) เป็นแบบเททราฮีดรอน

(tetrahedral) (Blöchl et al., 1994) จากนั้นคำนวณซ้ำอีกรอบด้วยโปรแกรม VASP ผลที่ได้จากการคำนวณคือความหนาแน่นของสถานะ ค่าระดับพลังงานเฟอร์มิ (Fermi energy level) ค่าขีดจำกัดบนของแถบพลังงานวาเลนซ์ (valence band maximum, VBM) ค่าขีดจำกัดล่างของแถบพลังงานตัวนำ (conduction band minimum, VBM)

### 3.2 การศึกษา $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ แบบชั้นเดียว

#### 3.2.1 การหาระยะที่น้อยที่สุดที่ไม่มีแรงอันตรกิริยาระหว่างชั้นผลึก

การศึกษา  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบชั้นเดียวซึ่งจะเริ่มจากระยะที่น้อยที่สุดที่แรงอันตรกิริยาระหว่างผลึกแต่ละชั้น อาทิ แรงแวนเดอวาลส์ไม่มีผลกับแบบจำลอง โดยการเพิ่มชั้นสุญญากาศที่มีความหนาต่าง ๆ ไปยังแบบจำลองโครงสร้างผลึก  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$  แบบชั้นเดียวที่เตรียมไว้แล้วนำไปคำนวณด้วยโปรแกรม VASP จนกว่าค่าที่ได้มีการเปลี่ยนแปลงน้อยกว่า  $10^{-3}$  อิเล็กตรอนโวลต์ต่ออะตอม เมื่อเทียบกับค่าที่มากกว่าถัดไปหรือค่าพารามิเตอร์ที่มีค่ามากที่สุดเท่าที่สามารถใช้ค่านั้นคำนวณได้ เลือกค่าความหนาของชั้นสุญญากาศที่ได้แล้วเพิ่มความหนาของชั้นสุญญากาศอีก 2 อังสตรอม เพื่อป้องกันการหลุดตัวของชั้นสุญญากาศขณะคำนวณหาโครงสร้างผลึกที่เสถียรของสารละลาย  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบชั้นเดียวที่ไม่ทราบระยะ แล้วให้ถือว่าความหนาของชั้นสุญญากาศที่คำนวณได้เป็นระยะที่น้อยที่สุดที่แรงแวนเดอวาลส์ที่กระทำระหว่างชั้นแต่ละชั้นจะมีผล

#### 3.2.2 การหารูปแบบที่เป็นไปได้ทั้งหมดของสารละลายของแข็ง $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ ที่มีโครงสร้างผลึกแบบชั้นเดียว

รูปแบบที่เป็นไปได้ทั้งหมดของสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  1 หน่วยผลึกสามารถหาได้โดยการแทนที่อะตอมสารหนูในแบบจำลองอนุภาคของ  $\text{SiAs}_2$  ที่ปรับเพิ่มชั้นสุญญากาศเรียบร้อยแล้วด้วยอะตอมฟอสฟอรัสทุกรูปแบบที่มีโอกาสเกิดขึ้นได้ ในขั้นตอนนี้จะใช้โปรแกรมภาษาไพธอนสร้างไฟล์ขาเข้าสำหรับคำนวณด้วยโปรแกรม VASP

#### 3.2.3 การหาพารามิเตอร์ที่ใช้ในการคำนวณของสารละลายของแข็ง $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ แบบชั้นเดียว

ค่าพารามิเตอร์ที่ใช้คำนวณด้วยโปรแกรม VASP ประกอบไปด้วยค่าเคพอยท์แมกซ์กริดและค่าพลังงาน  $E_{\text{cut-off}}$  ของฟังก์ชันคลื่นเทียม ซึ่งสามารถคำนวณโดยการหาค่าลู่อเข้าของพลังงานรวมในระบบของแบบจำลองโครงสร้าง  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$  แบบชั้นเดียว จากนั้นนำค่าที่ได้มาเปรียบเทียบเลือกใช้ค่าที่มากกว่าที่ได้จากการคำนวณทั้ง  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$  แบบชั้นเดียว



### 3.2.4 คำนวณหาค่าพลังงานรวมในระบบของแบบจำลองโครงสร้างผลึกของสารละลายของแข็ง $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ แบบชั้นเดียว

ด้วยการคำนวณโครงสร้างที่เสถียรมากที่สุดโดยการผ่อนคลายโครงสร้างผลึก และหาพลังงานรวมในระบบของแบบจำลองโครงสร้างผลึก  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบชั้นเดียว คล้ายคลึงกับแบบก่อนผลึกแต่ในกรณีของโครงสร้างสารแบบชั้นเดียวจำเป็นต้องคำนึงถึงความหนาของชั้นสุญญากาศที่คั่นระหว่างชั้นของผลึกในแบบจำลองด้วย ในกรณีที่แบบจำลองมีการหดตัวของชั้นสุญญากาศมากกว่าค่าที่หาได้จากขั้นตอนที่ 3.2.1 จะต้องเพิ่มความหนาของชั้นนี้กับแบบจำลองโครงสร้าง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบชั้นเดียวทั้งหมดแล้วคำนวณขั้นตอนนี้ใหม่ เนื่องจากพลังงานรวมของระบบอาจมีค่าที่เปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างชั้นของผลึก  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  ค่าความหนาของชั้นผลึกของแบบจำลองโครงสร้าง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบชั้นเดียว หาได้โดยการหาผลต่างของค่า  $z$  ในเวกเตอร์ระบุตำแหน่งของอะตอมในพิกัดคาร์ทีเซียน (Cartesian) ระหว่างอะตอมที่มีค่านี้อันมากที่สุดและน้อยที่สุด

### 3.2.5 การศึกษาความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ของสารละลายของแข็ง $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ แบบชั้นเดียว

การศึกษาความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ของสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  ทำได้โดยการคำนวณหาพลังงานที่ใช้ในการผสมของแบบจำลองโครงสร้างผลึกของสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบชั้นเดียวแล้วนำมาพล็อตกราฟหาโครงสร้างที่มีค่าพลังงานในการผสมต่ำที่สุด คล้ายคลึงกับขั้นตอน 3.1.4

### 3.2.6 การคำนวณหาคุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของสารละลายของแข็ง $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ แบบชั้นเดียว

การศึกษาคุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  ทำด้วยการนำแบบจำลองโครงสร้างผลึกสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  ที่ผ่อนคลายแล้วมาคำนวณหาความหนาแน่นของสถานะด้วยโปรแกรม VASP โดยเริ่มจากการเพิ่มค่าเคพอยท์แมชกริดในแต่ละแนวแกนจำนวนหนึ่ง และเปลี่ยนรูปแบบการเกลี่ยคีย์เป็นแบบเทรารีตรอนแล้วคำนวณซ้ำ คล้ายคลึงกับขั้นตอนที่ 3.1.5

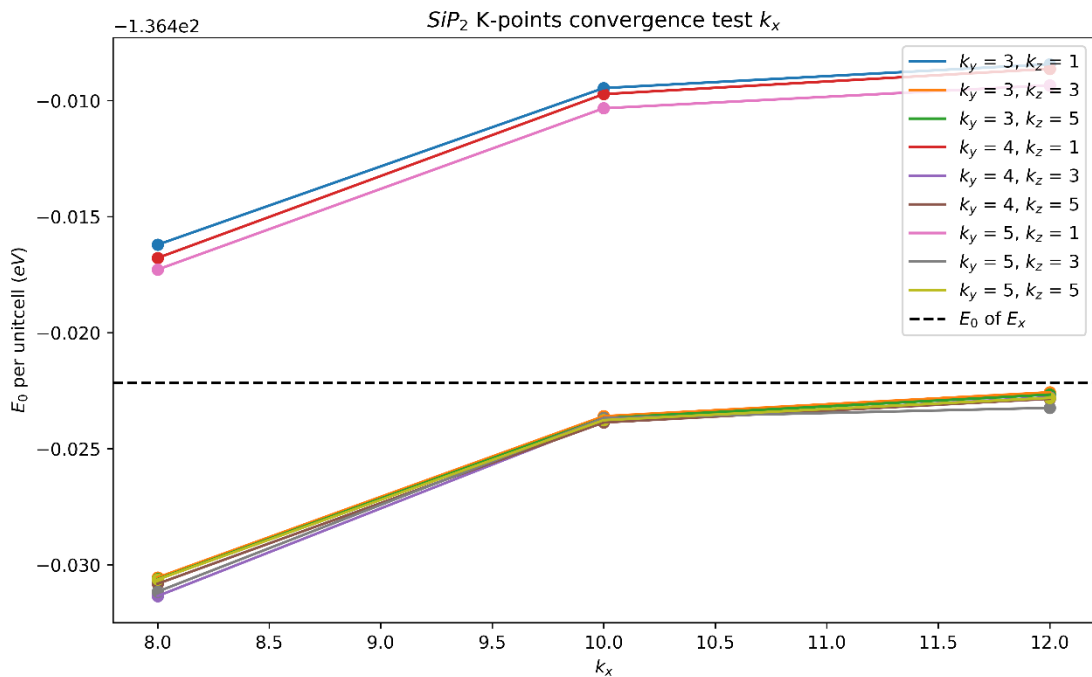
## บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

### 4.1 สารละลายของแข็ง $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ แบบกึ่งอนผลึก

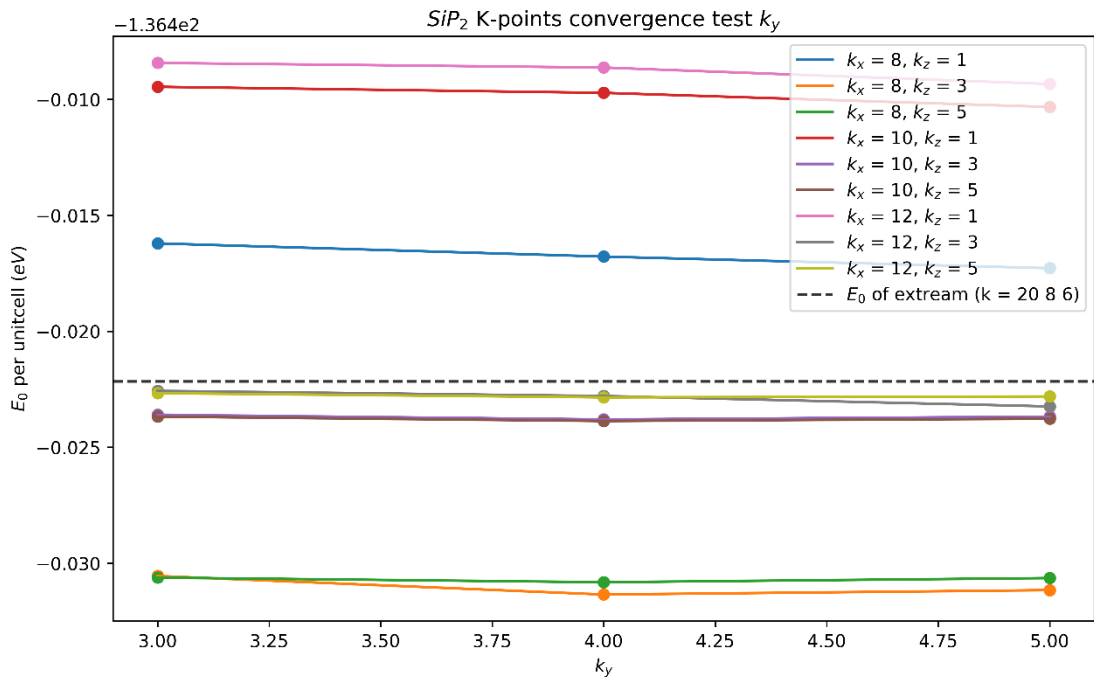
4.1.1 การหาค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ สำหรับการคำนวณหาโครงสร้างผลึกที่ผ่อนคลายแล้วและค่าพลังงานรวม  $E_0$

การหาค่าพารามิเตอร์แต่ละค่าที่จะใช้ในการป้อนเข้าสู่โปรแกรม VASP เพื่อใช้ในการคำนวณหาโครงสร้างผลึกที่ผ่อนคลายที่สุดและหาค่า  $E_0$  ซึ่งประกอบไปด้วยค่าเคพอยท์แมชกริด ( $k_x$ ,  $k_y$ ,  $k_z$ ) และค่า  $E_{\text{cut-off}}$

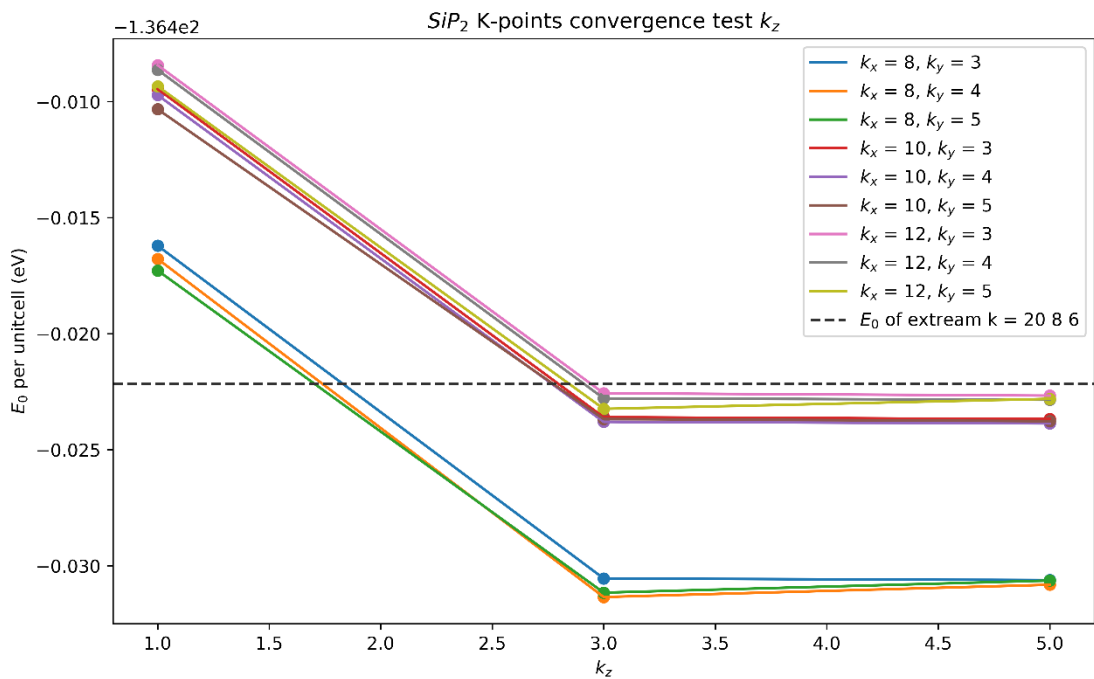
#### 4.1.1.1 ผลการทดสอบการลู่เข้าค่าเคพอยท์และค่าพลังงาน $E_{\text{cut-off}}$ ของแบบจำลองโครงสร้าง $\text{SiP}_2$ แบบกึ่งอนผลึก



รูปที่ 2 ผลทดสอบการหาค่าลู่เข้าของเคพอยท์ ( $k_x$ ) ของ  $\text{SiP}_2$  แบบกึ่งอนผลึก



รูปที่ 3 ผลทดสอบการหาค่าลู่เข้าของเคพอยท์ ( $k_y$ ) ของ  $SiP_2$  แบบกึ่งอนผลึก



รูปที่ 4 ผลทดสอบการหาค่าลู่เข้าของเคพอยท์ ( $k_z$ ) ของ  $SiP_2$  แบบกึ่งอนผลึก

ตารางที่ 1 ผลการหาค่าลู่อเข้า  $E_{\text{cut-off}}$  ของ  $\text{SiP}_2$  แบบก้อนผลึก

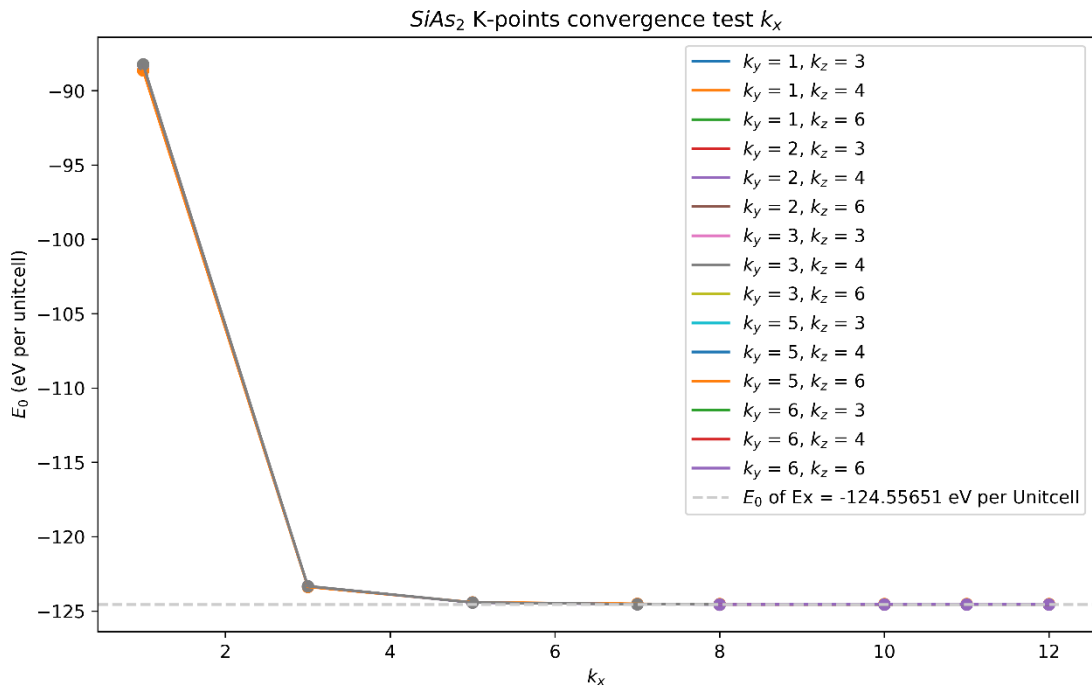
$E_{\text{cut-off}}$ [eV]	$E_0$ [eV]	$E_0 - E_{0\_extreme}$ [eV]	$E_0 - E_{0\_extreme}$ per atom [eV]
400	-136.42427	0.00656	2.73E-04
500	-136.42625	0.00458	1.91E-04
550	-136.42714	0.00369	1.54E-04
600	-136.42923	0.0016	6.67E-05
650	-136.43047	0.00036	1.50E-05
700	-136.43083	0	0.00E+00

ตารางที่ 2 ค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการคำนวณหาพลังงานรวมในระบบของแบบจำลองโครงสร้างสารละลายของแข็ง  $\text{SiP}_2$  แบบก้อนผลึก

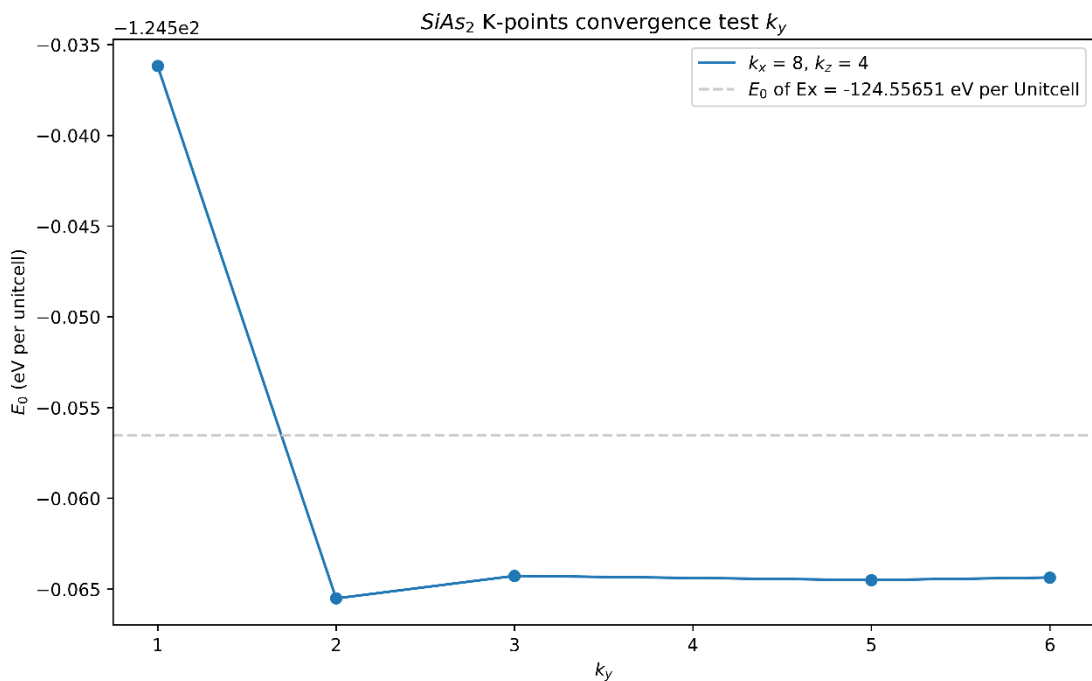
ชื่อพารามิเตอร์	ค่าพารามิเตอร์
$k_x$	10
$k_y$	3
$k_z$	4
$E_{\text{cut-off}}$ [eV]	400

จากรูปที่ 2 3 4 และตารางที่ 1 ทำให้สามารถหาค่าพารามิเตอร์ที่น้อยที่สุดในการคำนวณหาพลังงานรวมในระบบของแบบจำลองโครงสร้าง  $\text{SiP}_2$  แบบก้อนผลึกตามที่แสดงในตารางที่ 2

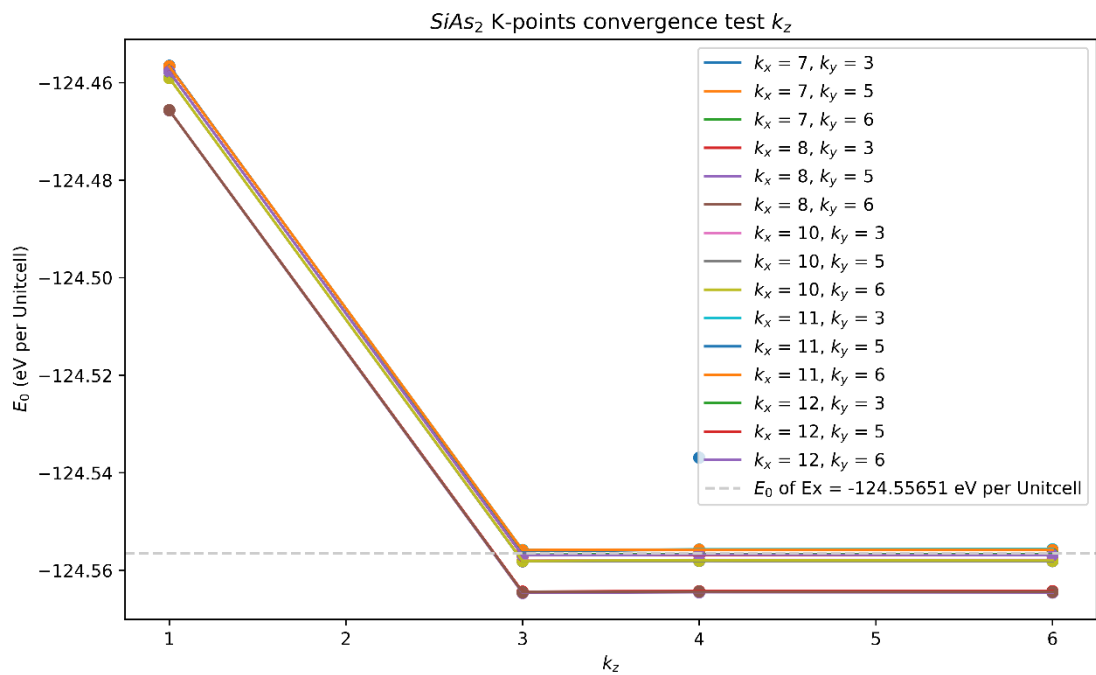
4.1.1.2 ผลการทดสอบการรู้เข้าค่าเคพอยท์และค่าพลังงาน  $E_{cut-off}$  ของแบบจำลอง  
โครงสร้าง  $SiAs_2$  แบบก้อนผลึก



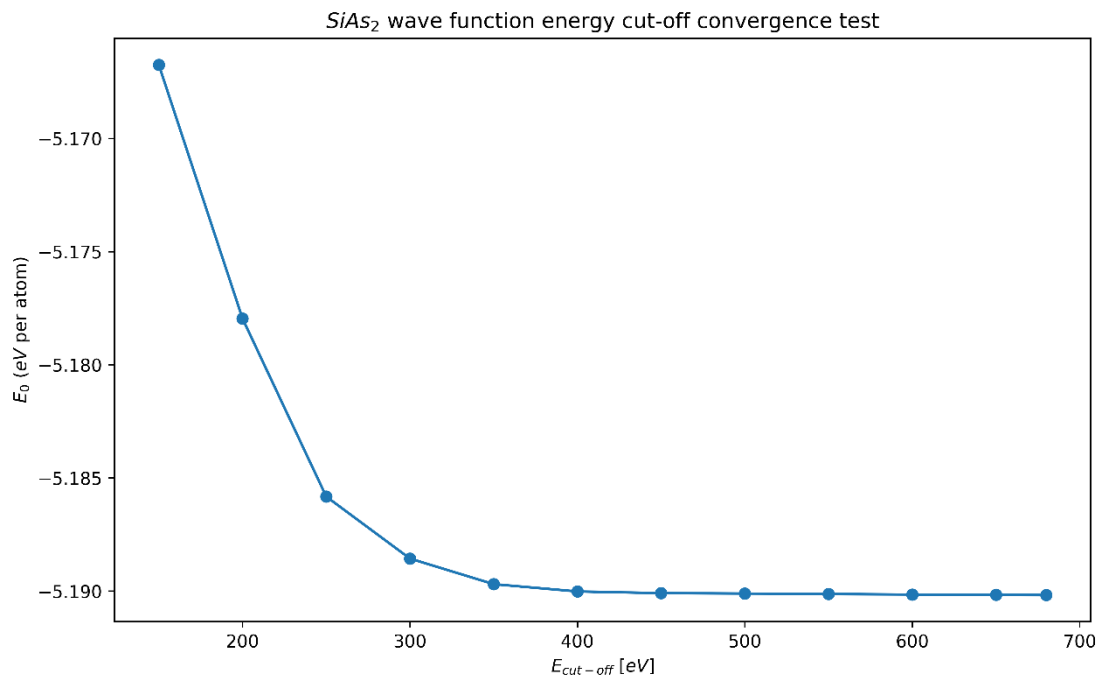
รูปที่ 5 ผลทดสอบการหาค่ารู้เข้าของเคพอยท์ ( $k_x$ ) ของ  $SiAs_2$  แบบก้อนผลึก



รูปที่ 6 ผลทดสอบการหาค่ารู้เข้าของเคพอยท์ ( $k_y$ ) ของ  $SiAs_2$  แบบก้อนผลึก



รูปที่ 7 ผลทดสอบการหาค่าลู่เข้าของเคพอยท์ ( $k_z$ ) ของ SiAs<sub>2</sub> แบบก้อนผลึก



รูปที่ 8 ผลทดสอบ wave function energy cut-off ( $E_{cut-off}$ ) convergence test ของ SiAs<sub>2</sub> แบบก้อนผลึก

จากผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 5 6 7 และ 8 สามารถหาค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับคำนวณพลังงานรวมในระบบของสารละลายของแข็ง  $\text{SiAs}_2$  แบบก้อนผลึกดังที่ได้ระบุไว้ในตารางที่ 3 ดังนี้

ตารางที่ 3 ค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการคำนวณพลังงานรวมในระบบของแบบจำลองโครงสร้างผลึก  $\text{SiAs}_2$  แบบก้อนผลึก

ชื่อพารามิเตอร์	ค่าพารามิเตอร์
$k_x$	8
$k_y$	4
$k_z$	4
$E_{\text{cut-off}}$ [eV]	400

จากตารางที่ 2 และ 3 ข้างต้นผู้วิจัยจึงได้เปรียบเทียบค่าพารามิเตอร์แต่ละสารแล้วเลือกค่าพารามิเตอร์สำหรับการคำนวณของสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{(1-x)})_2$  ดังแสดงในตารางที่ 4

ตารางที่ 4 ค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการคำนวณหาพลังงานรวมและโครงสร้าง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{(1-x)})_2$  หลังจากการผ่อนคลาย (relaxation) ด้วยโปรแกรม VASP

ชื่อพารามิเตอร์	ค่าพารามิเตอร์
$k_x$	10
$k_y$	4
$k_z$	4
$E_{\text{cut-off}}$ [eV]	400

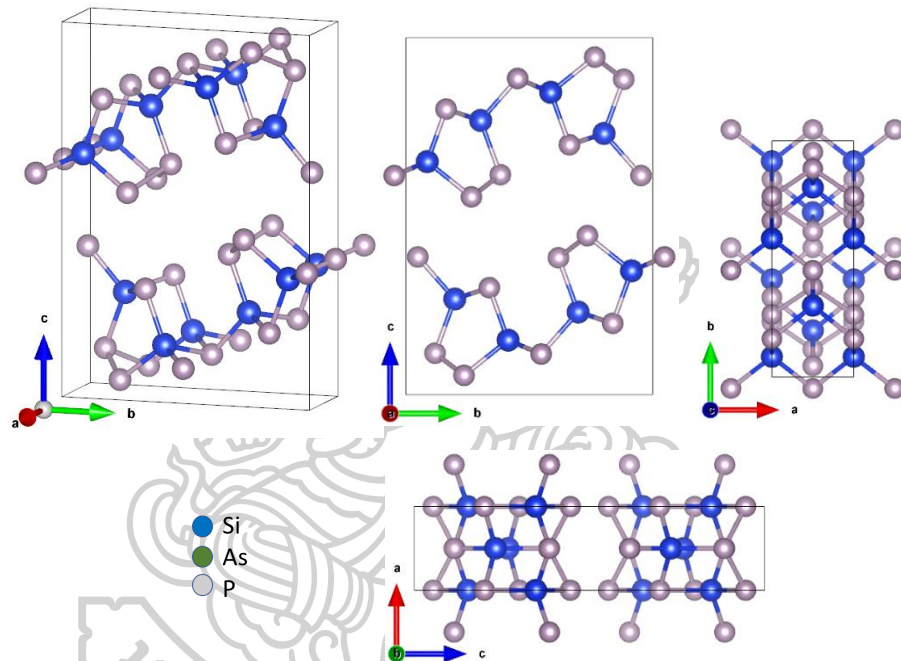
ตารางที่ 5 ค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการคำนวณ density of state (DOS)  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{(1-x)})_2$  ด้วยโปรแกรม VASP

ชื่อพารามิเตอร์	ค่าพารามิเตอร์
$k_x$	12
$k_y$	6
$k_z$	6
$E_{\text{cut-off}}$ [eV]	400



เมื่อได้ค่าพารามิเตอร์ที่จำเป็นในการคำนวณแล้วผู้วิจัยได้นำค่าดังกล่าวไปคำนวณหาโครงสร้างผลึกที่ผ่อนคลายของ  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$  และค่าพลังงานรวมของระบบได้ผลการคำนวณดังแสดงในรูปที่ 9 และตารางที่ 6 ต่อไปนี้

#### 4.1.2 ผลการผ่อนคลายโครงสร้างผลึกและผลการคำนวณความหนาแน่นของสถานะของ $\text{SiP}_2$ แบบก้อนผลึก



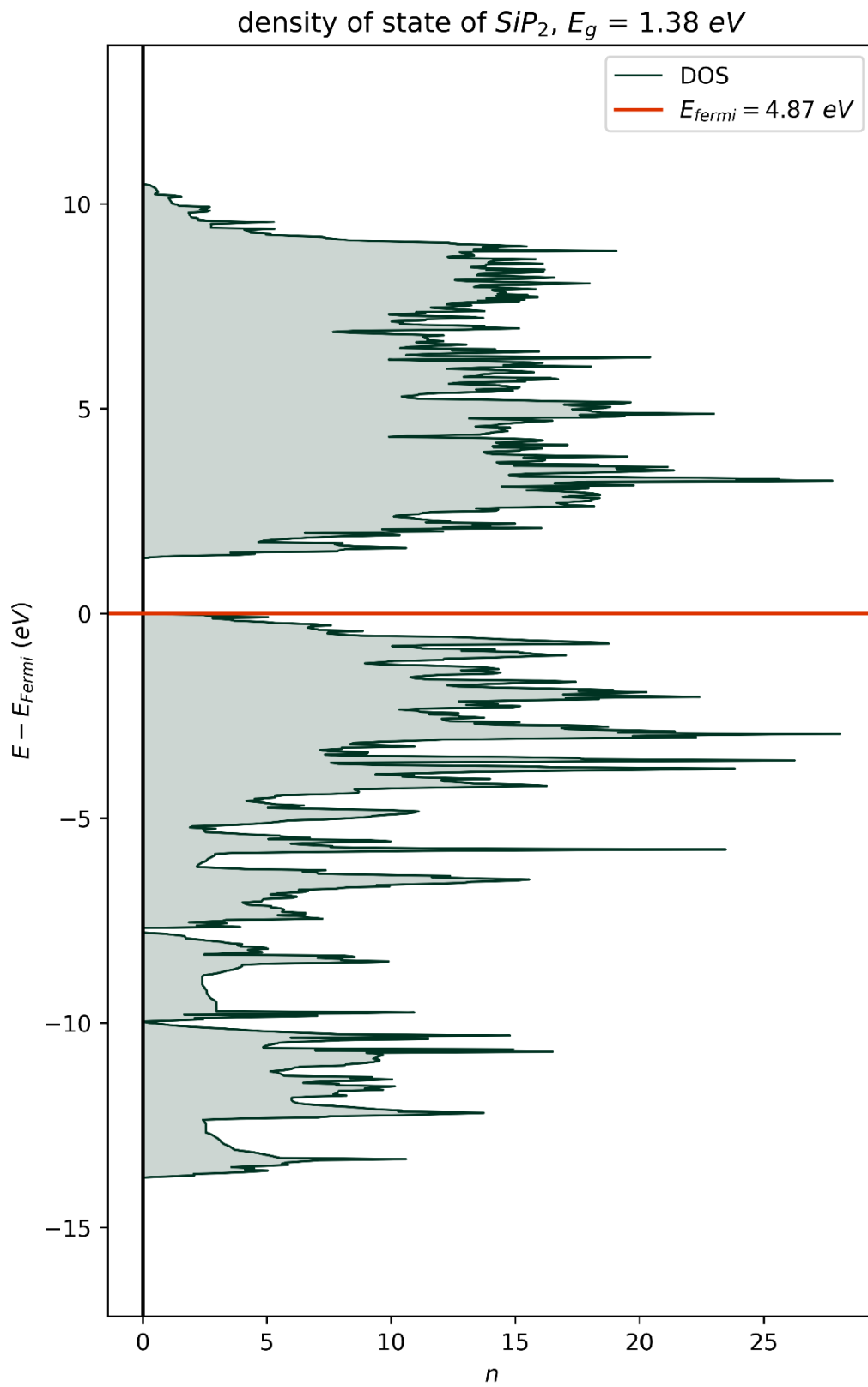
รูปที่ 9 โครงสร้างหลังการผ่อนคลายโครงสร้างผลึก  $\text{SiP}_2$  แบบก้อนผลึก

ตารางที่ 6 ค่าพลังงาน  $E_0$  มุมและค่าคงตัวผลึกหลังการพ่นคล้ายผลึก  $\text{SiP}_2$  แบบก้อนผลึก

	ค่าที่ได้จากการคำนวณ	ค่าที่ได้จากการทดลอง (SpringThorpe, 1969)	ค่าที่ได้จากการทดลอง (Wadsten, 1967)
a [Å]	3.44	3.51	3.51
b [Å]	9.97	20.06	1.08
c [Å]	14.48	13.64	13.97
$\alpha$ [degree]	90	90	90
$\beta$ [degree]	90	90	90
$\gamma$ [degree]	90	90	90
$E_0$ [eV]	-136.78	ไม่มีข้อมูล	ไม่มีข้อมูล
$E_0$ per atom [eV]	-5.70	ไม่มีข้อมูล	ไม่มีข้อมูล

จากตารางที่ 6 ค่าคงที่ผลึกที่วัดโดย A. J. SpringThorpe ในปี 1960 เป็นค่าที่วัดได้โดยอาศัยภาพถ่ายจากรังสีเอ็กซ์ ค่าที่ได้ในแนวแกน b อาจมีค่าเป็นสองเท่าของค่าที่วัดได้จริง เมื่อเทียบกับค่าคงที่ผลึกที่วัดโดย T. Wadsten (Wadsten, 1967)

หลังจากได้โครงสร้างผลึกที่เสถียรที่สุดจากขั้นตอนการพ่นคล้ายโครงสร้าง นำแบบจำลองโครงสร้างผลึกของ  $\text{SiP}_2$  แบบก้อนผลึกและค่าพารามิเตอร์ที่แสดงในตารางที่ 7 ไปหาความหนาแน่นแต่ละสถานะได้ผลการคำนวณดังที่แสดงในรูปที่ 10



รูปที่ 10 กราฟ density of state ของ  $SiP_2$  แบบกึ่งอนผลึก

ตารางที่ 7 ค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการคำนวณความหนาแน่นของสถานะของ SiP<sub>2</sub> แบบกึ่งอณาลึก

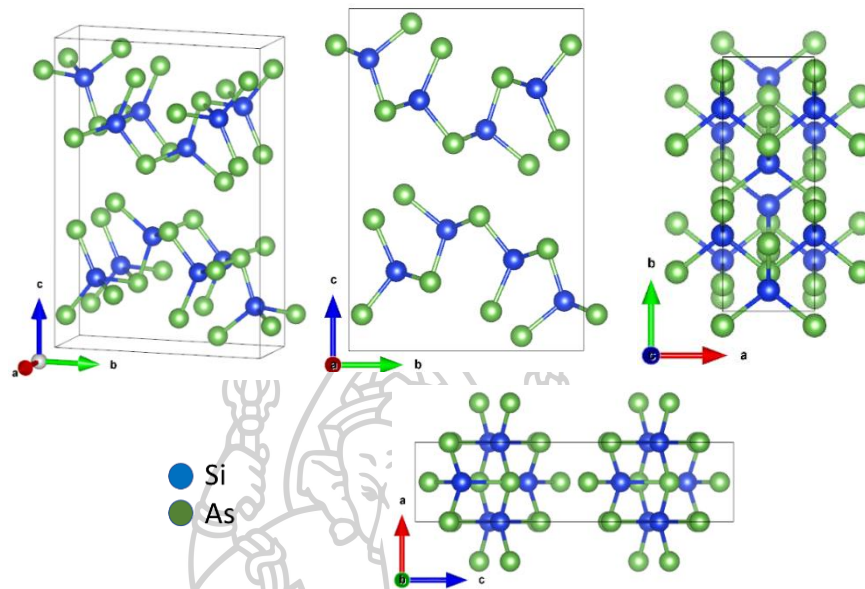
Pseudo-potential type	PBE - GGA
$k_x$	10
$k_y$	6
$k_z$	4
$E_{\text{cut-off}}$ [eV]	400

ตารางที่ 8 สรุปผลที่ได้จากการคำนวณผลความหนาแน่นของสถานะของ SiP<sub>2</sub> แบบกึ่งอณาลึก

VBM [eV]	4.85
CBM [eV]	6.23
$E_g$ [eV]	1.38
$E_{\text{Fermi}}$ [eV]	4.87

เมื่อเปรียบเทียบผลการคำนวณในตารางที่ 8 พบว่าค่าช่องว่างแถบพลังงานที่ได้ไม่ใกล้เคียงกับผลที่ได้จากการทดลองวัดค่าช่องว่างแถบพลังงานเชิงแสง (optical bandgap) ของ SiP<sub>2</sub> ซึ่งอยู่ที่ 1.89 อิเล็กตรอนโวลต์ (SpringThorpe, 1969) เนื่องจากฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ที่งานวิจัยนี้ใช้ในการคำนวณคือ PBE-GGA จากการคำนวณจะเห็นได้ว่า PBE-GGA มีความแม่นยำในการหาตำแหน่งและระยะห่างระหว่างอะตอมได้ดี แต่ไม่ได้ออกแบบมาให้ใช้สำหรับการคำนวณหาระดับพลังงานที่แท้จริงของผลึกสาร SiP<sub>2</sub>

#### 4.1.3 ผลการผ่อนคลายโครงสร้างผลึกและผลการคำนวณความหนาแน่นของสถานะของ $\text{SiAs}_2$ แบบกึ่งอนผลึก

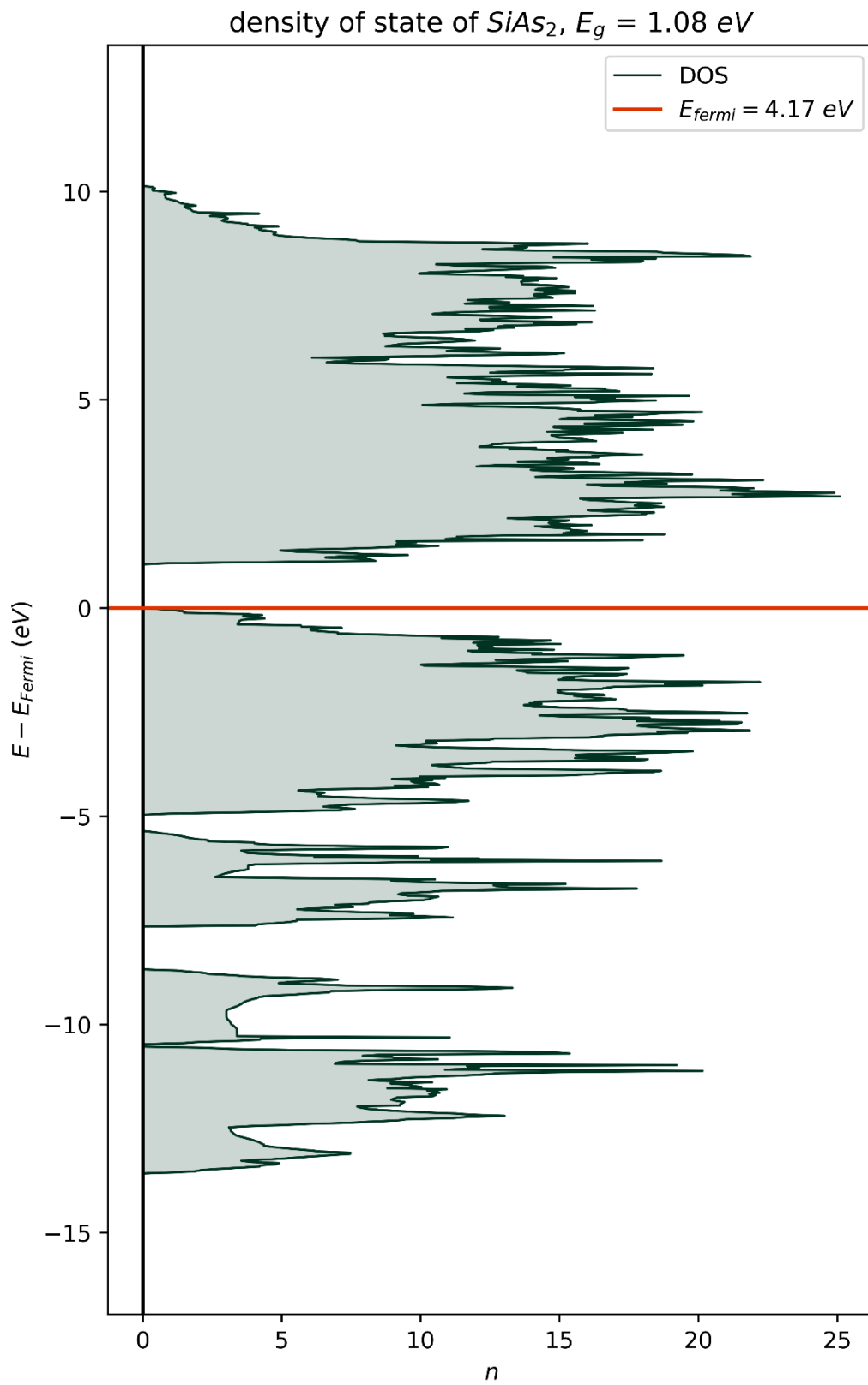


รูปที่ 11 โครงสร้างหลังการผ่อนคลายโครงสร้างผลึก  $\text{SiP}_2$  แบบกึ่งอนผลึก

ตารางที่ 9 ค่าพลังงาน  $E_0$  มุมและค่าคงตัวผลึกหลังการผ่อนคลายผลึก  $\text{SiAs}_2$  แบบกึ่งอนผลึก

	ค่าที่ได้จากการคำนวณ	ค่าที่ได้จากการทดลอง (Wadsten, 1967)
a [Å]	3.68	3.636
b [Å]	10.22	10.37
c [Å]	14.87	14.53
$\alpha$ [degree]	90	90
$\beta$ [degree]	90	90
$\gamma$ [degree]	90	90
$E_0$ [eV]	-124.63	ไม่มีข้อมูล
$E_0$ per atom [eV]	-5.19	ไม่มีข้อมูล

หลังจากได้แบบจำลองโครงสร้างผลึกที่เสถียรจากการผ่อนคลายโครงสร้างผลึก ดังแสดงในรูปที่ 11 และตารางที่ 9 จะเห็นได้ว่าค่าคงตัวผลึกของ  $\text{SiAs}_2$  ที่คำนวณได้มีค่าใกล้เคียงกับผลการทดลอง การคำนวณความหนาแน่นของสถานะทำได้โดยการนำโครงสร้างผลึกที่ได้จากกระบวนการผ่อนคลายผลึกไปคำนวณซ้ำโดยใช้ค่าพารามิเตอร์ตามที่แสดงไว้ในตารางที่ 10



รูปที่ 12 กราฟ density of state ของ  $\text{SiAs}_2$  แบบกึ่งนำผลึก

ตารางที่ 10 ตารางแสดงค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการคำนวณ DOS ของ  $\text{SiAs}_2$  แบบกึ่งอนผลึก

Pseudo-potential type	PBE - GGA
$k_x$	12
$k_y$	6
$k_z$	6
$E_{\text{cut-off}}$ [eV]	400

ตารางที่ 11 ตารางสรุปผลที่ได้จากการคำนวณผล DOS ของ  $\text{SiAs}_2$  แบบกึ่งอนผลึก

VBM [eV]	4.15
CBM [eV]	5.23
$E_g$ [eV]	1.08
$E_{\text{Fermi}}$ [eV]	4.17

รูปที่ 12 และตารางที่ 11 คือผลการคำนวณความหนาแน่นของสถานะโดยใช้ฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์แบบ PBE-GGA เมื่อเปรียบเทียบกับค่าช่องว่างแถบพลังงานที่มีในรายงานไว้ใน MaterialProject.com ซึ่งคำนวณโดยอาศัยฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์แบบ PBE-GGA อยู่ที่ 0.89 อิเล็กตรอนโวลต์ (MaterialProject ID : mp-978553) (Jain et al., 2013) พบว่าค่าที่ได้แตกต่างกัน อาจมีสาเหตุมาจากการคำนวณโดยใช้ศักย์เทียมหรือฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ต่างชนิดกัน

#### 4.1.4 การคำนวณและการสร้างแบบจำลองโครงสร้างผลึกสารละลายของแข็ง $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ แบบกึ่งอนผลึกที่เป็นไปได้ทั้งหมด

ผู้วิจัยได้หารูปแบบที่เป็นไปได้ทั้งหมดของโครงสร้างที่เป็นไปได้และสร้างไฟล์ขาเข้า (input file) POSCAR ที่ใช้ระบุตำแหน่งอนุภาคและแบบจำลองโครงสร้างผลึกสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบกึ่งอนผลึกด้วยโปรแกรมภาษา Python โดยมีจำนวนรูปแบบโครงสร้างของสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  ทั้งหมดดังนี้

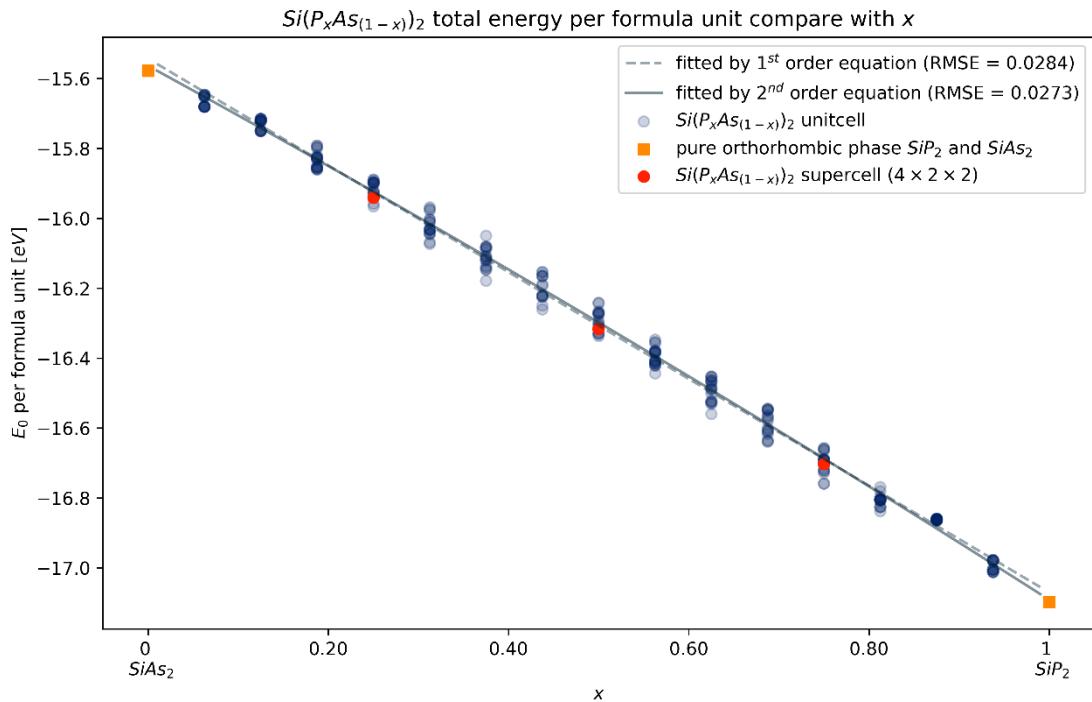


ตารางที่ 12 จำนวนรูปแบบที่เป็นไปได้ ( $n$ ) ของโครงสร้างผลึกสารละลายของแข็ง  $Si(P_xAs_{1-x})_2$  แบบ  
ก้อนผลึก

x	P	As	n
0	0	16	1
0.0625	1	15	16
0.125	2	14	120
0.1875	3	13	560
0.25	4	12	1820
0.3125	5	11	4368
0.375	6	10	8008
0.4375	7	9	11440
0.5	8	8	12870
0.5625	9	7	11440
0.625	10	6	8008
0.6875	11	5	4368
0.75	12	4	1820
0.8125	13	3	560
0.875	14	2	120
0.9375	15	1	16
1	16	0	1
Total			65536

จากตารางที่ 12 ทำให้ทราบว่าหากหาสมบัติของสารละลายของแข็งทั้งหมดที่เป็นไปได้  
จำเป็นต้องใช้โมเดลโครงสร้างจำนวนมากผู้วิจัยจึงสุ่มเลือกตัวอย่าง  $x$  ละ 20 รูปแบบ เพื่อดูการ  
กระจายตัวของ  $E_{\text{mixing}}$  ของแต่ละ  $x$

4.1.5 ผลการคำนวณค่าพลังงานรวมและพลังงานในการผสมของระบบ ( $E_0$ ) ของแบบจำลองโครงสร้างสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบก้อนผลึก



รูปที่ 13 ค่าพลังงานรวมของระบบ ( $E_0$ ) ของตัวอย่างสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบก้อนผลึก

จากผลการคำนวณพลังงานรวมในระบบให้ผลดังรูปที่ 13 จะสังเกตได้ว่า เมื่อค่า  $x$  เพิ่มขึ้นค่าพลังงานรวมของระบบจะลดลง การกระจายตัวของจุดรอบ ๆ เส้นแสดงให้เห็นว่าพลังงานรวมของสารละลายของแข็งไม่ได้ประกอบไปด้วยพลังงานของสารที่นำมาผสมเพียงอย่างเดียว แต่ยังมีพลังงานในการผสมรวมอยู่ด้วย เมื่อนำค่าพลังงานรวมในระบบที่คำนวณได้จากตัวอย่างแบบจำลองของสารละลายของแข็งไปคำนวณหาพลังงานที่ใช้ในการผสมตามสมการที่ 79 (Bartel, 2022; Mirzoev et al., 2004) ได้ผลดังรูปที่ 14

$$E_{mixing}^{\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2} = \frac{E_0^{\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2}}{n_{\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2}} - \frac{E_0^{\text{SiP}_2}}{n_{\text{SiP}_2}} - \frac{E_0^{\text{SiAs}_2}}{n_{\text{SiAs}_2}} \quad (79)$$

เมื่อ  $E_{mixing}^{\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2}$  คือพลังงานในการผสมต่อหน่วยโมเลกุล

$E_0^{Si(P_xAs_{(1-x)})_2}$  คือพลังงานรวมของระบบ  $Si(P_xAs_{(1-x)})_2$  และ

$n_{Si(P_xAs_{(1-x)})_2}$  คือจำนวนโมเลกุลของสารละลาย  $Si(P_xAs_{(1-x)})_2$

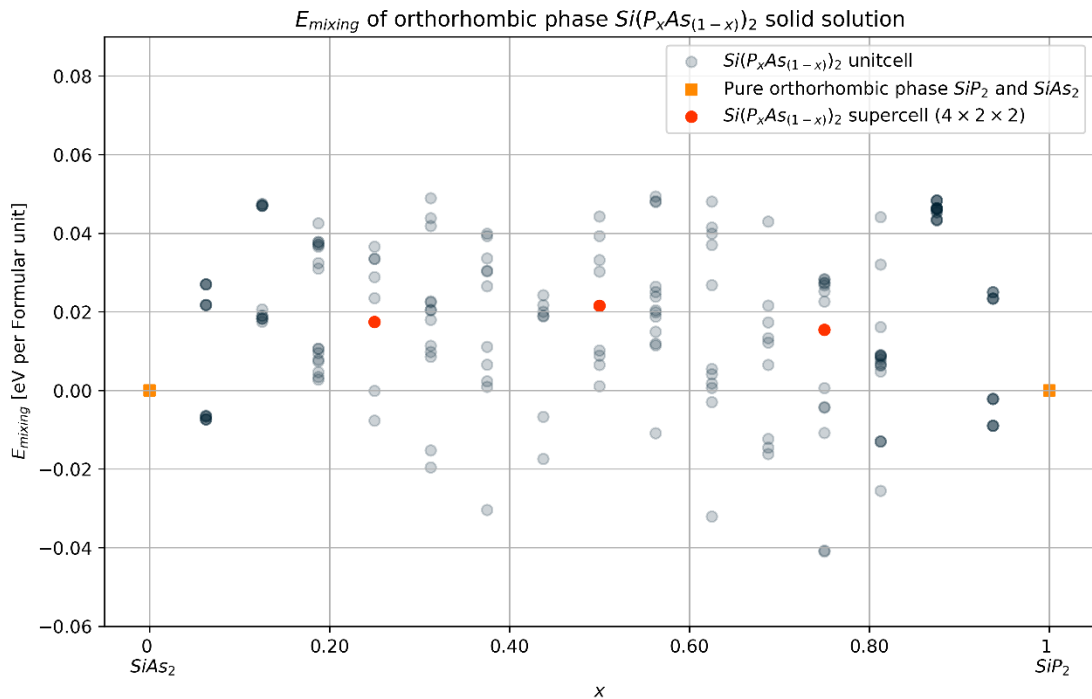
$E_0^{SiP_2}$  คือพลังงานรวมของ  $SiP_2$

$n_{SiP_2}$  คือจำนวนโมเลกุลของ  $SiP_2$

$E_0^{SiAs_2}$  คือพลังงานรวมของ  $SiAs_2$

$n_{SiAs_2}$  คือจำนวนโมเลกุลของ  $SiAs_2$



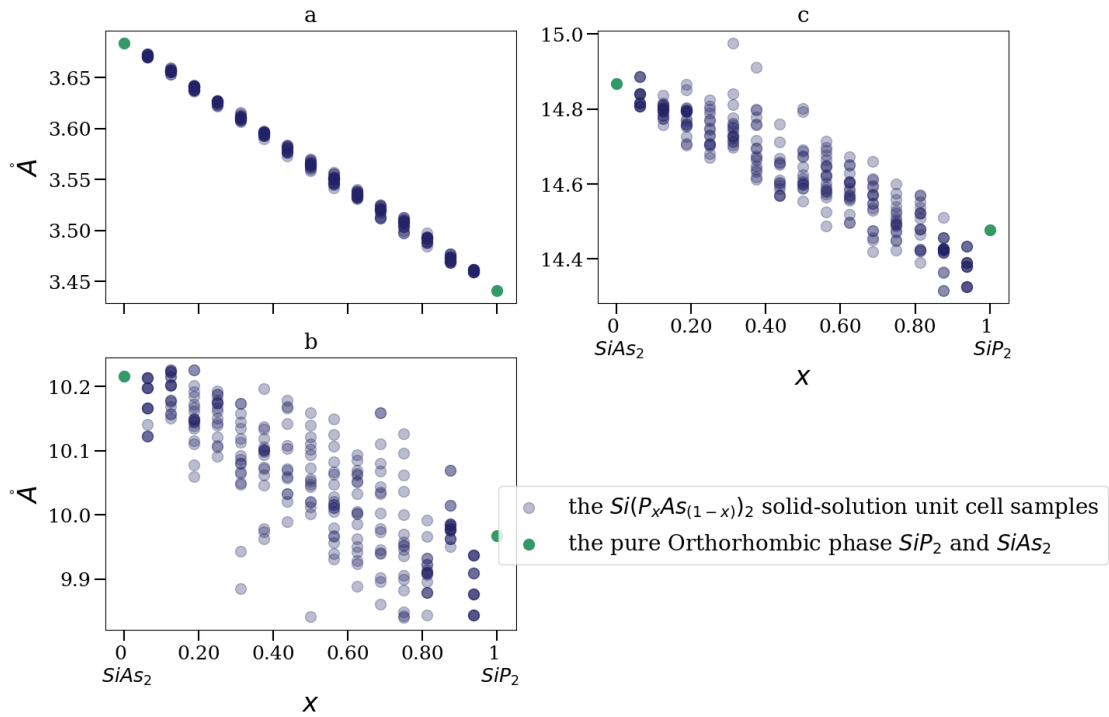


รูปที่ 14 ค่าพลังงานในการผสม ( $E_{\text{mixing}}$ ) ของตัวอย่างสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบก้อนผลึก

จุดสีแดงในรูป 13 และรูป 14 เป็นตัวแทนของแบบจำลองเซลล์ขนาดใหญ่ของสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  ขนาด  $4 \times 2 \times 2$  หน่วยผลึกที่เกิดจากการสุ่มแทนที่ตำแหน่งของอะตอมสารหนูด้วยอะตอมฟอสฟอรัส ในอัตราส่วน 0.25 0.50 และ 0.75 ของจำนวนอะตอมสารหนูทั้งหมด จะเห็นว่าพลังงานในการผสมมีค่ามากกว่า 0 ในทางทฤษฎีอุณหพลศาสตร์แล้วรูปแบบโครงสร้างทั้ง 3 แบบมีโอกาสเกิดขึ้นได้ แต่น้อยมากเมื่อเทียบกับจุดที่มีค่าพลังงานในการผสมต่ำที่สุดของแต่ละอัตราส่วนการผสม

ในรูปที่ 13 และรูปที่ 14 ที่แสดงกราฟค่า  $E_0$  และ  $E_{\text{mixing}}$  เทียบกับ  $x$  จะเห็นว่า มีตัวอย่างรูปแบบโครงสร้างผลึกสารละลายของแข็งหลายรูปแบบที่มีค่าพลังงานในการผสมต่ำกว่า 0 แต่ด้วยจำนวนรูปแบบที่เป็นไปได้ทั้งหมดของรูปแบบโครงสร้างผลึกสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  ที่มีจำนวนมากถึง 65536 รูปแบบทำให้การหารูปแบบที่มีค่าพลังงานต่ำที่สุดในแต่ละ  $x$  จากการคำนวณด้วยโปรแกรม VASP ทำได้ยาก ใช้เวลา และทรัพยากรเครื่องจำนวนมาก ผู้วิจัยจึงปรับเปลี่ยนเพิ่มการค้นหาโครงสร้าง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบชั้นเดียวที่มีความเสถียร ซึ่งสามารถทำได้ครอบคลุมครบทุกกรณีที่มีโอกาสเกิดขึ้นได้ (แสดงในหัวข้อ 4.2)

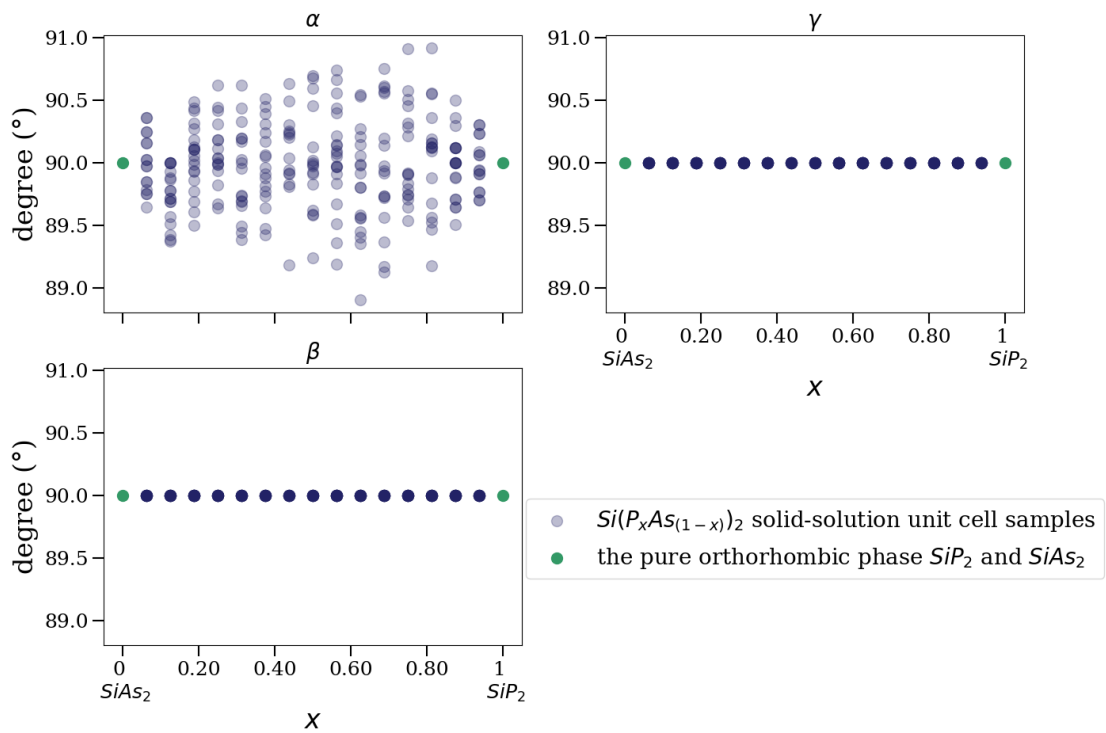
#### 4.1.6 ผลการผ่อนคลายนโครงสร้างผลึกของสารละลายของแข็ง $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ แบบก้ำอนผลึก



รูปที่ 15 กราฟแสดงค่าคงตัวผลึกของสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบก้ำอนผลึกที่ผ่านขั้นตอนการผ่อนคลายนแล้วเทียบกับ  $x$

รูปที่ 15 แสดงถึงผลกระทบที่เกิดขึ้นเมื่อมีการแทนที่อะตอมสารหนูด้วยอะตอมฟอสฟอรัสในผลึกของ  $\text{SiAs}_2$  จะเห็นได้ว่าค่าคงตัวผลึก  $a$   $b$  และ  $c$  มีค่าลดลงเมื่อเทียบกับ  $x$  แบบเป็นเชิงเส้น

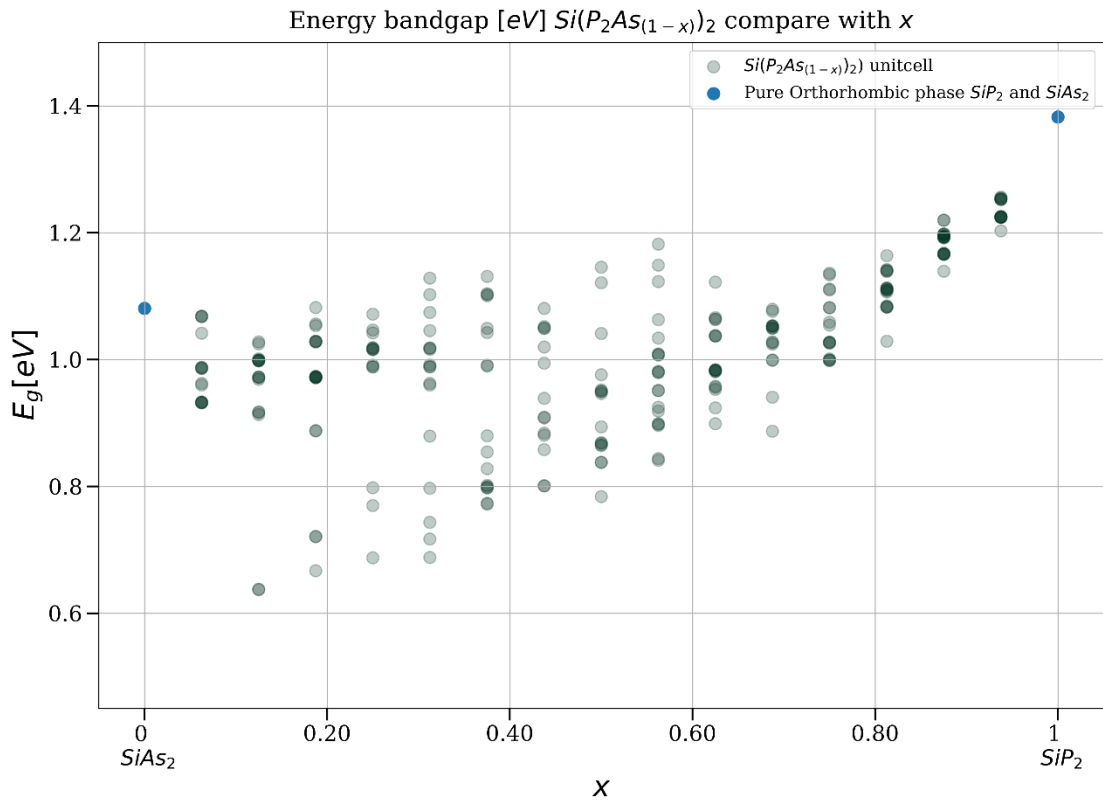
จากรูปที่ 15 จะยังสามารถสังเกตได้ว่ามีบางโครงสร้างของสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  ที่มีค่าคงตัวผลึก  $b$  และ  $c$  น้อยกว่าของ  $\text{SiP}_2$  บริสุทธิ์อย่างชัดเจน



รูปที่ 16 กราฟแสดงมุมภายในของผลึกสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบก้อนผลึกที่ผ่านขั้นตอนการผ่อนคลายผลึกแล้วเทียบกับ  $x$

ในรูปที่ 16 แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงลักษณะรูปร่างของผลึกเมื่อมีการแทนที่อะตอมสารหนูในแบบจำลองโครงสร้างผลึก  $\text{SiAs}_2$  ด้วยอะตอมฟอสฟอรัส จะสังเกตได้ว่ามุมภายในผลึก  $\alpha$  มีค่าเปลี่ยนไปอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเปรียบเทียบกับมุม  $\beta$  และ  $\gamma$  ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงมุมภายในผลึกที่เกิดจากขนาดของอะตอมที่ต่างกันของ P และ As

4.1.7 ผลการคำนวณหาช่องว่างแถบพลังงานของสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบก๊อ  
ผลึกจากความหนาแน่นของสถานะ



รูปที่ 17 ค่าช่องว่างแถบพลังงานของตัวอย่างสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบก๊อผลึกเทียบกับ  $x$

จากรูปที่ 17 จะเห็นได้ว่าค่าช่องว่างแถบพลังงานของแบบจำลองโครงสร้างผลึกสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  มีการกระจายตัวและการเกาะกลุ่มกันแบบค่อนข้างไม่เป็นเชิงเส้นและไม่เป็นไปตามกฎของเวอร์การ์ตและไม่สามารถอธิบายได้ด้วยการพิตกราฟแบบคั่นธนู อาจมีสาเหตุมาจากตัวอย่างแบบจำลองโครงสร้างผลึกของสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบก๊อผลึกที่ประกอบไปด้วยชั้นของผลึก 2 ชั้นที่ต่างกัน ฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ที่ใช้ในการคำนวณไม่เหมาะสมสำหรับการคำนวณด้านนี้ และจุดแต่ละจุดที่นำมาพิตกราฟไม่ใช่โครงสร้างที่เสถียรที่สุดในเชิงอุณหพลศาสตร์เมื่อเปรียบเทียบกับ  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$



## 4.2 ผลและการวิเคราะห์ผลการคำนวณของสารละลายของแข็ง $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{(1-x)})_2$ แบบชั้นเดียว

### 4.2.1 ผลการคำนวณรูปแบบโครงสร้างที่เป็นไปได้ทั้งหมดของผลึกสารละลายของแข็ง $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{(1-x)})_2$ แบบชั้นเดียว

ตารางที่ 13 จำนวนรูปแบบที่เป็นไปได้ ( $n$ ) ของโครงสร้างผลึกสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{(1-x)})_2$  แบบชั้นเดียว

x	P	As	n
0	0	8	1
0.125	1	7	8
0.25	2	6	28
0.375	3	5	56
0.5	4	4	70
0.625	5	3	56
0.75	6	2	28
0.875	7	1	8
1	8	0	1
Total			256

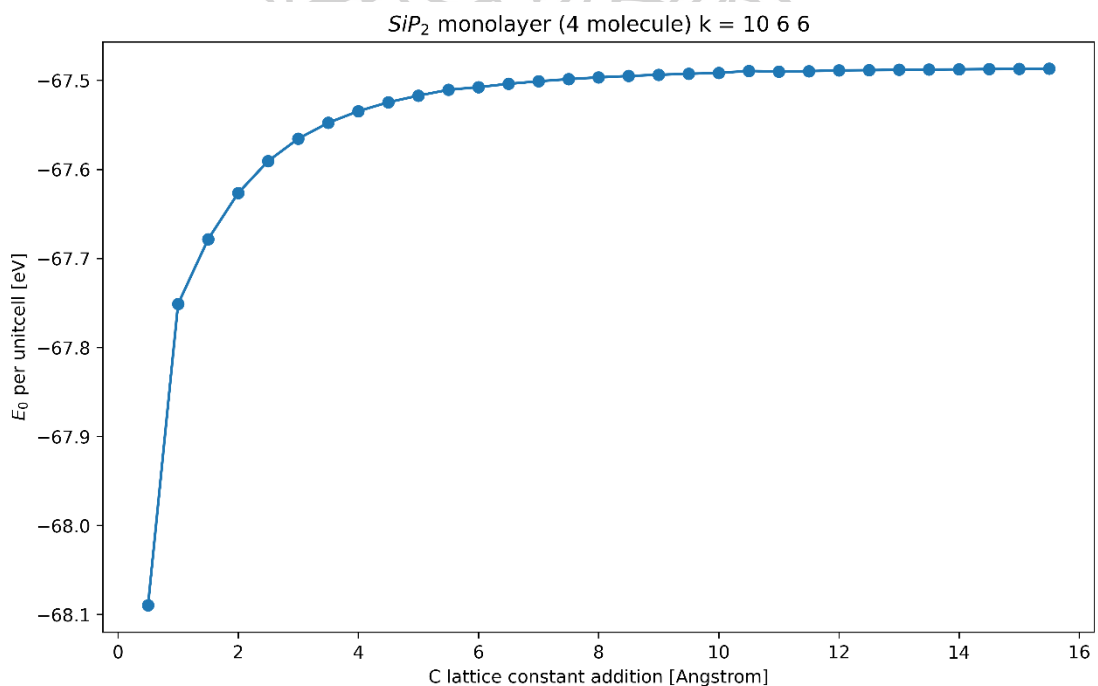
จากตารางที่ 13 จะเห็นได้ว่าจำนวนรูปแบบโครงสร้างของสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{(1-x)})_2$  แบบชั้นเดียว 1 หน่วยผลึกซึ่งประกอบไปด้วยโมเลกุลสาร 4 โมเลกุลนั้นมีเพียง 256 รูปแบบ

#### 4.2.2 ผลการหาค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ สำหรับเตรียมการคำนวณเกี่ยวกับสารละลายของแข็ง $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ แบบชั้นเดียว

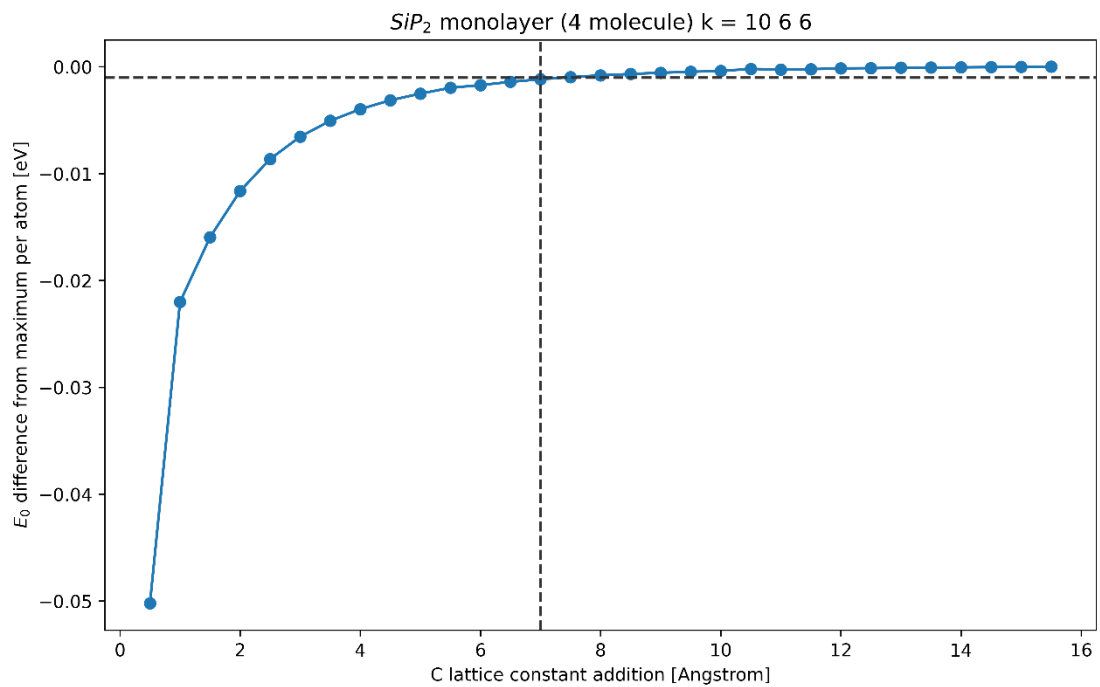
##### 4.2.2.1 ผลการคำนวณหาความหนาชั้นสุญญากาศชั้นระหว่างชั้นผลึกที่ทำให้แรงวนเดอวาล์ระหว่างชั้นผลึกมีผลน้อยที่สุด

ในการคำนวณเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกแบบชั้นเดียวหรือพื้นผิวโครงสร้างจะต้องเพิ่มชั้นของสุญญากาศเข้าไปในแบบจำลองโครงสร้างเพื่อลดอันตรกิริยาต่าง ๆ ระหว่างชั้นผลึกแต่ละชั้นในกรณีที่ใช้เซตพื้นฐานที่ใช้ประกอบขึ้นมาเป็นฟังก์ชันคลื่นเทียมคือคลื่นนิ่ง ผู้วิจัยได้ใช้ค่าเคพออยท์แมชกริดเป็น  $10 \ 6 \ 6$  และค่า  $E_{\text{cut-off}}$  เป็น 400 อิเล็กตรอน เป็นค่าพารามิเตอร์เริ่มต้นในการหาความหนาของชั้นสุญญากาศระหว่างชั้นผลึกของแบบจำลอง  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$  แบบชั้นเดียวที่เหมาะสมดังนี้

##### 4.2.2.1.1 ผลทดสอบความหนาที่น้อยที่สุดของชั้นสุญญากาศที่ทำให้อันตรกิริยาระหว่างชั้นมีผลน้อยที่สุดของแบบจำลองโครงสร้างผลึก $\text{SiP}_2$ แบบชั้นเดียว



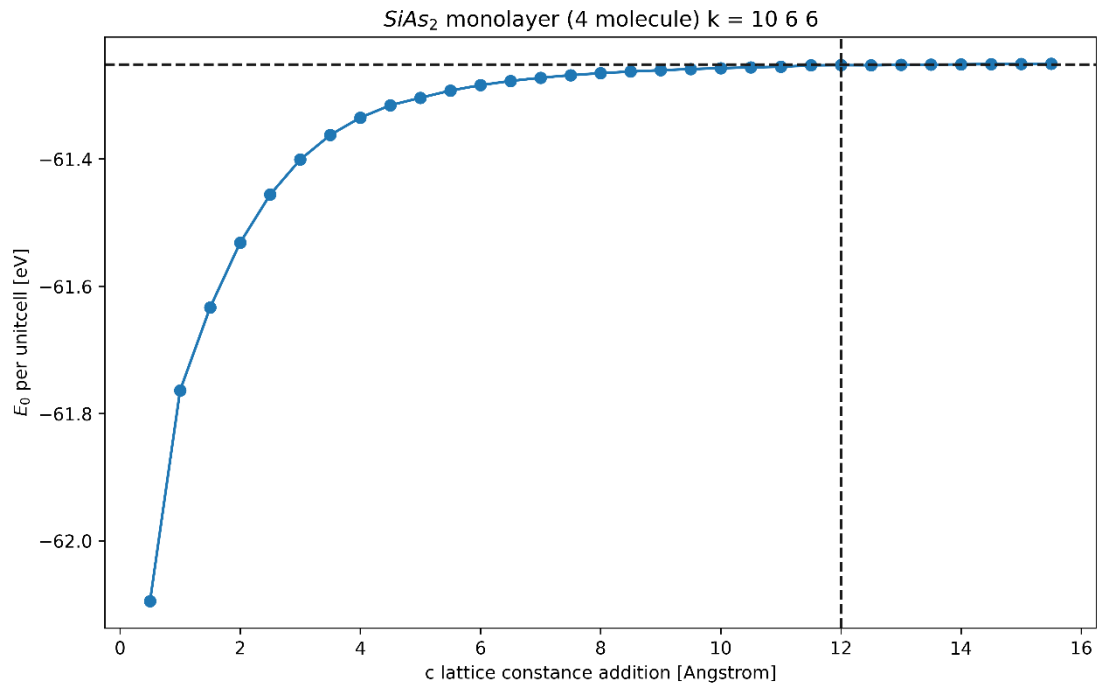
รูปที่ 18 กราฟแสดงค่า  $E_0$  ของโครงสร้าง  $\text{SiP}_2$  แบบชั้นเดียวที่มีค่าความกว้างของชั้นสุญญากาศหนาต่าง ๆ



รูปที่ 19 กราฟแสดงค่า  $E_0 - E_{maximum}$  ต่ออะตอมของโครงสร้างผลึก  $SiP_2$  แบบชั้นเดียวที่มีค่าความกว้างของชั้นสุญญากาศต่าง ๆ

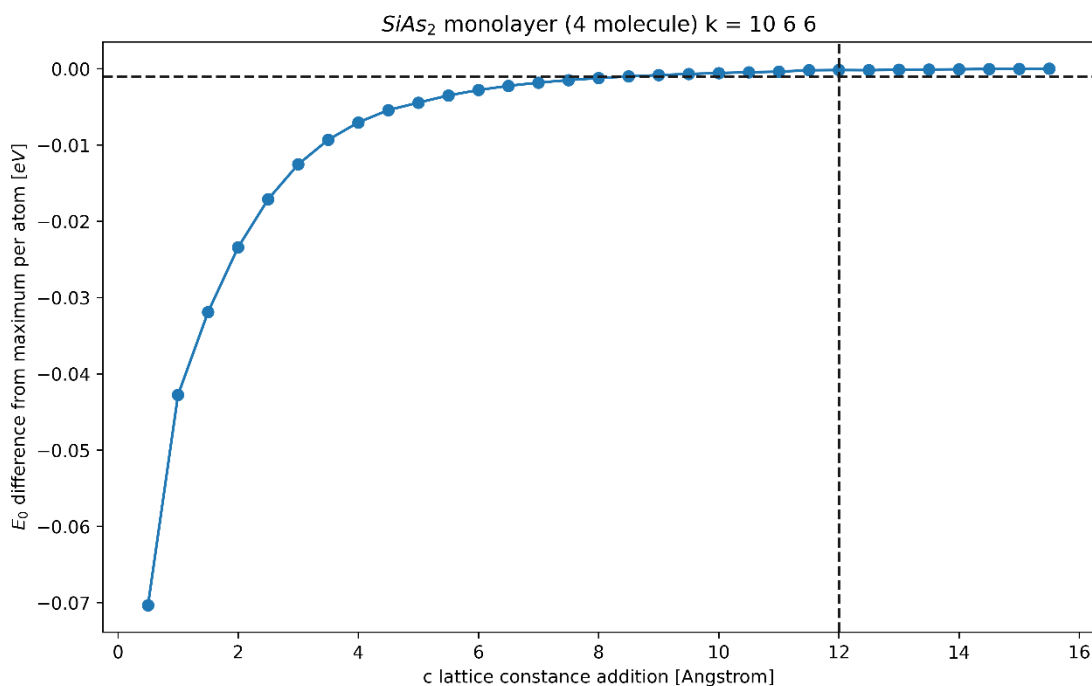
จากรูปที่ 18 และ 19 จะเห็นได้ว่าค่าพลังงานรวมของผลึกต่ออะตอมของแบบจำลอง  $SiP_2$  แบบชั้นเดียวเปลี่ยนแปลงน้อยกว่า 1 มิลลิอิเล็กตรอนโวลต์ต่ออะตอมตั้งแต่ความหนาของชั้นสุญญากาศมากกว่า 7 อังสตรอมเป็นต้นไป

4.2.2.1.2 ผลทดสอบความหนาที่น้อยที่สุดของชั้นสุญญากาศที่ทำให้อันตรกิริยาระหว่างชั้นมีผลน้อยที่สุดของแบบจำลองโครงสร้างผลึก  $\text{SiAs}_2$  แบบชั้นเดียว



รูปที่ 20 กราฟแสดงค่า  $E_0$  ของโครงสร้าง  $\text{SiAs}_2$  แบบชั้นเดียวที่มีค่าความกว้างของชั้นสุญญากาศหนาต่าง ๆ





รูปที่ 21 กราฟแสดงค่า  $E_0 - E_{\text{maximum}}$  ต่ออะตอมของโครงสร้างผลึก SiAs<sub>2</sub> แบบชั้นเดียวที่มีค่าความกว้างของชั้นสูญญากาศต่าง ๆ

จากรูปที่ 20 และ 21 จะเห็นได้ว่าระดับความหนาของชั้นสูญญากาศที่น้อยที่สุดที่ทำให้แรงอันตรกิริยาระหว่างชั้นของแบบจำลองโครงสร้างผลึก SiAs<sub>2</sub> มีผลน้อยที่สุดอยู่ที่ประมาณ 7 อังสตรอม (ดังแสดงในรูปที่ 21)

แต่เนื่องจากผู้วิจัยต้องการลดแรงอันตรกิริยาระหว่างชั้นให้น้อยที่สุด เพื่อป้องกันการหลุดระหว่างการผ่อนคลายโครงสร้างผลึกของสารละลายของแข็ง Si(P<sub>x</sub>As<sub>(1-x)</sub>)<sub>2</sub> ผู้วิจัยจึงเลือกความหนาของชั้นสูญญากาศที่ใช้คั่นกลางแต่ละชั้นของผลึกในแบบจำลองที่ความหนาตั้งแต่ 12 อังสตรอมเป็นต้นไป (ดังแสดงในรูปที่ 18 และ 20) ซึ่งจะเห็นได้ว่าค่าพลังงานรวมในระบบของแบบจำลองโครงสร้าง SiP<sub>2</sub> และ SiAs<sub>2</sub> แบบชั้นเดียวมีการเปลี่ยนแปลงพลังงานน้อยมากเมื่อเทียบกับค่าสูงสุดที่คำนวณได้ของแต่ละแบบจำลอง จากนั้นบวกเพิ่มไปอีก 2 อังสตรอมเพื่อป้องกันการหลุดตัวของโครงสร้างสารละลายของแข็ง Si(P<sub>x</sub>As<sub>(1-x)</sub>)<sub>2</sub> เมื่อนำแบบจำลองโครงสร้างดังกล่าวไปคำนวณหาโครงสร้างที่น่าจะเกิดขึ้นได้โดยการผ่อนคลายโครงสร้างผลึก รวมแล้วเป็น 14 อังสตรอม

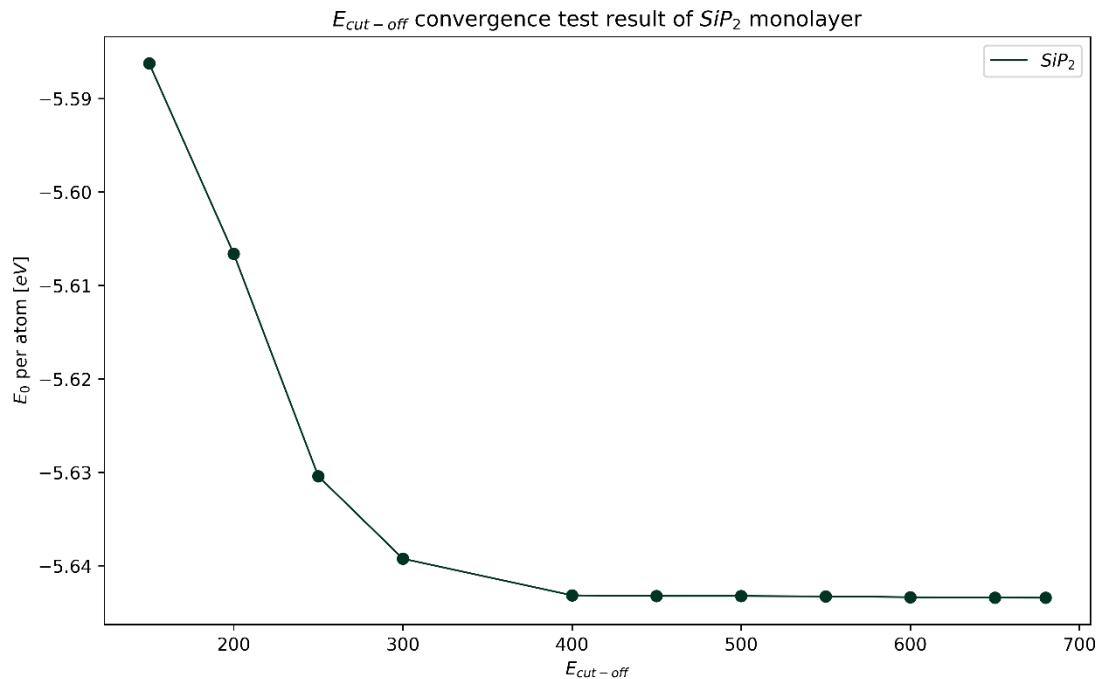
4.2.2.2 ผลการทดสอบหาค่าเคพออยท์แมชกริดคู่เข้าของแบบจำลองโครงสร้าง  $SiP_2$   
และ  $SiAs_2$  แบบชั้นเดียว

ตารางที่ 14 ผล convergence test ค่า K-point mesh-grid ของ  $SiP_2$  แบบชั้นเดียว

$k_x$	$k_y$	$k_z$	$E_0$	$\Delta E$	$\Delta E$ per atoms
3	3	1	-66.958139	0.770664	0.064222
3	3	3	-66.958466	0.770337	0.064195
3	4	1	-66.959395	0.769408	0.064117
3	4	3	-66.958632	0.770171	0.064181
3	5	1	-66.959403	0.7694	0.064117
3	5	3	-66.958659	0.770144	0.064179
3	7	1	-66.95919	0.769613	0.064134
3	7	3	-66.958468	0.770335	0.064195
5	3	1	-67.653501	0.075302	0.006275
5	3	3	-67.65365	0.075153	0.006263
5	4	1	-67.653805	0.074998	0.00625
5	4	3	-67.653719	0.075084	0.006257
5	5	1	-67.653863	0.07494	0.006245
5	5	3	-67.65152	0.077283	0.00644
5	7	1	-67.653858	0.074945	0.006245
5	7	3	-67.651833	0.07697	0.006414
6	3	1	-67.757295	-0.028492	-0.002374
6	3	3	-67.755129	-0.026326	-0.002194
6	4	1	-67.757351	-0.028548	-0.002379
6	4	3	-67.755033	-0.02623	-0.002186
6	5	1	-67.757445	-0.028642	-0.002387
6	5	3	-67.75518	-0.026377	-0.002198
6	7	1	-67.757291	-0.028488	-0.002374
6	7	3	-67.755072	-0.026269	-0.002189
7	3	1	-67.717427	0.011376	0.000948

7	3	3	-67.715294	0.013509	0.001126
7	4	1	-67.717614	0.011189	0.000932
7	4	3	-67.715298	0.013505	0.001125
7	5	1	-67.71788	0.010923	0.00091
7	5	3	-67.715561	0.013242	0.001104
7	7	1	-67.717723	0.01108	0.000923
7	7	3	-67.715483	0.01332	0.00111
8	3	1	-67.732329	-0.003526	-0.000294
8	3	3	-67.732207	-0.003404	-0.000284
8	4	1	-67.732449	-0.003646	-0.000304
8	4	3	-67.732332	-0.003529	-0.000294
8	5	1	-67.732401	-0.003598	-0.0003
8	5	3	-67.732273	-0.00347	-0.000289
8	7	1	-67.732244	-0.003441	-0.000287
8	7	3	-67.732143	-0.00334	-0.000278
10	3	1	-67.728879	-0.000076	-0.000006
10	3	3	-67.728844	-0.000041	-0.000003
10	4	1	-67.729116	-0.000313	-0.000026
10	4	3	-67.728965	-0.000162	-0.000014
10	5	1	-67.729088	-0.000285	-0.000024
10	5	3	-67.726805	0.001998	0.000167
10	7	1	-67.729153	-0.00035	-0.000029
10	7	3	-67.728803	0	0





รูปที่ 22 ผลทดสอบ wave function energy cut-off ( $E_{cutoff}$ ) convergence test ของ  $SiP_2$  แบบชั้นเดียว

จากรูปที่ 22 และตารางที่ 14 ค่าเคพอยท์แมกซ์ริตและค่าพลังงาน  $E_{cut-off}$  สำหรับการผ่อนคลายโครงสร้างผลึกและคำนวณหาพลังงานรวมในระบบของแบบจำลองโครงสร้างผลึก  $SiP_2$  แบบชั้นเดียว ได้ดังตารางที่ 15

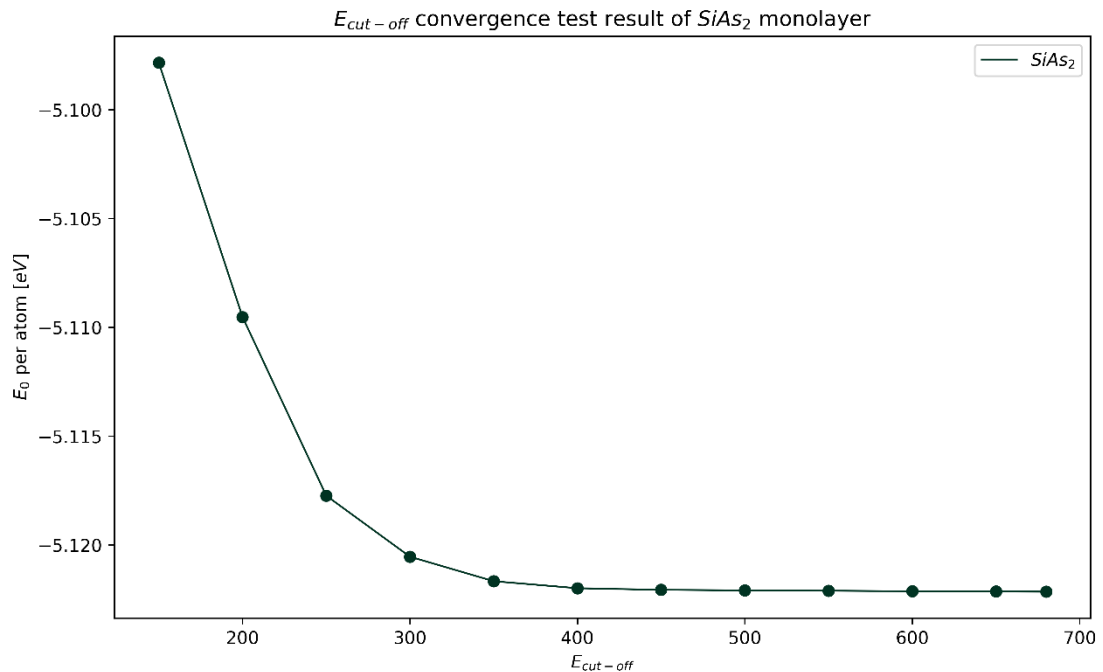
ตารางที่ 15 ค่าพารามิเตอร์แต่ละชนิดที่ใช้คำนวณโครงสร้างผลึกที่เสถียรและพลังงานรวมในระบบของแบบจำลองโครงสร้างผลึก  $SiP_2$  แบบชั้นเดียว

ชื่อพารามิเตอร์	ค่าพารามิเตอร์
$k_x$	7
$k_y$	3
$k_z$	1
$E_{cut-off}$ [eV]	400

ตารางที่ 16 ผล convergence test ค่า K-point mesh-grid ของ SiAs<sub>2</sub> แบบชั้นเดียว

$k_x$	$k_y$	$k_z$	$E_0$	$\Delta E$	$\Delta E$ per atoms
3	3	1	-60.791115	0.685153	5.71E-02
3	3	3	-60.791082	0.685186	5.71E-02
3	4	1	-60.790835	0.685433	5.71E-02
3	4	3	-60.79077	0.685498	5.71E-02
3	5	1	-60.790898	0.68537	5.71E-02
3	5	3	-60.790866	0.685402	5.71E-02
3	7	1	-60.790921	0.685347	5.71E-02
3	7	3	-60.790893	0.685375	5.71E-02
5	3	1	-61.403343	0.072925	6.08E-03
5	3	3	-61.403276	0.072992	6.08E-03
5	4	1	-61.40325	0.073018	6.08E-03
5	4	3	-61.403247	0.073021	6.09E-03
5	5	1	-61.403313	0.072955	6.08E-03
5	5	3	-61.403304	0.072964	6.08E-03
5	7	1	-61.403328	0.07294	6.08E-03
5	7	3	-61.403321	0.072947	6.08E-03
6	3	1	-61.504233	-0.027965	-2.33E-03
6	3	3	-61.504251	-0.027983	-2.33E-03
6	4	1	-61.504169	-0.027901	-2.33E-03
6	4	3	-61.504176	-0.027908	-2.33E-03
6	5	1	-61.504437	-0.028169	-2.35E-03
6	5	3	-61.50445	-0.028182	-2.35E-03
6	7	1	-61.504364	-0.028096	-2.34E-03
6	7	3	-61.504376	-0.028108	-2.34E-03
7	3	1	-61.463398	0.01287	1.07E-03
7	3	3	-61.463395	0.012873	1.07E-03
7	4	1	-61.463341	0.012927	1.08E-03
7	4	3	-61.46333	0.012938	1.08E-03

7	5	1	-61.463325	0.012943	1.08E-03
7	5	3	-61.463372	0.012896	1.07E-03
7	7	1	-61.463338	0.01293	1.08E-03
7	7	3	-61.463331	0.012937	1.08E-03
8	3	1	-61.480239	-0.003971	-3.31E-04
8	3	3	-61.480228	-0.00396	-3.30E-04
8	4	1	-61.480073	-0.003805	-3.17E-04
8	4	3	-61.480072	-0.003804	-3.17E-04
8	5	1	-61.48025	-0.003982	-3.32E-04
8	5	3	-61.480235	-0.003967	-3.31E-04
8	7	1	-61.480216	-0.003948	-3.29E-04
8	7	3	-61.480212	-0.003944	-3.29E-04
10	3	1	-61.476327	-0.000059	-4.92E-06
10	3	3	-61.476316	-0.000048	-4.00E-06
10	4	1	-61.476171	0.000097	8.08E-06
10	4	3	-61.476164	0.000104	8.67E-06
10	5	1	-61.476287	-0.000019	-1.58E-06
10	5	3	-61.476287	-0.000019	-1.58E-06
10	7	1	-61.476273	-0.000005	-4.17E-07
10	7	3	-61.476268	0	0.00E+00



รูปที่ 23 ผลทดสอบ wave function energy cut-off ( $E_{\text{cutoff}}$ ) convergence test ของ  $\text{SiAs}_2$  แบบชั้นเดียว

ตารางที่ 17 ค่าพารามิเตอร์แต่ละชนิดที่ใช้คำนวณโครงสร้างผลึกที่เสถียรและพลังงานรวมในระบบของแบบจำลองโครงสร้างผลึก  $\text{SiAs}_2$  แบบชั้นเดียว

ชื่อพารามิเตอร์	ค่าพารามิเตอร์
$k_x$	8
$k_y$	3
$k_z$	1
$E_{\text{cut-off}}$ [eV]	400

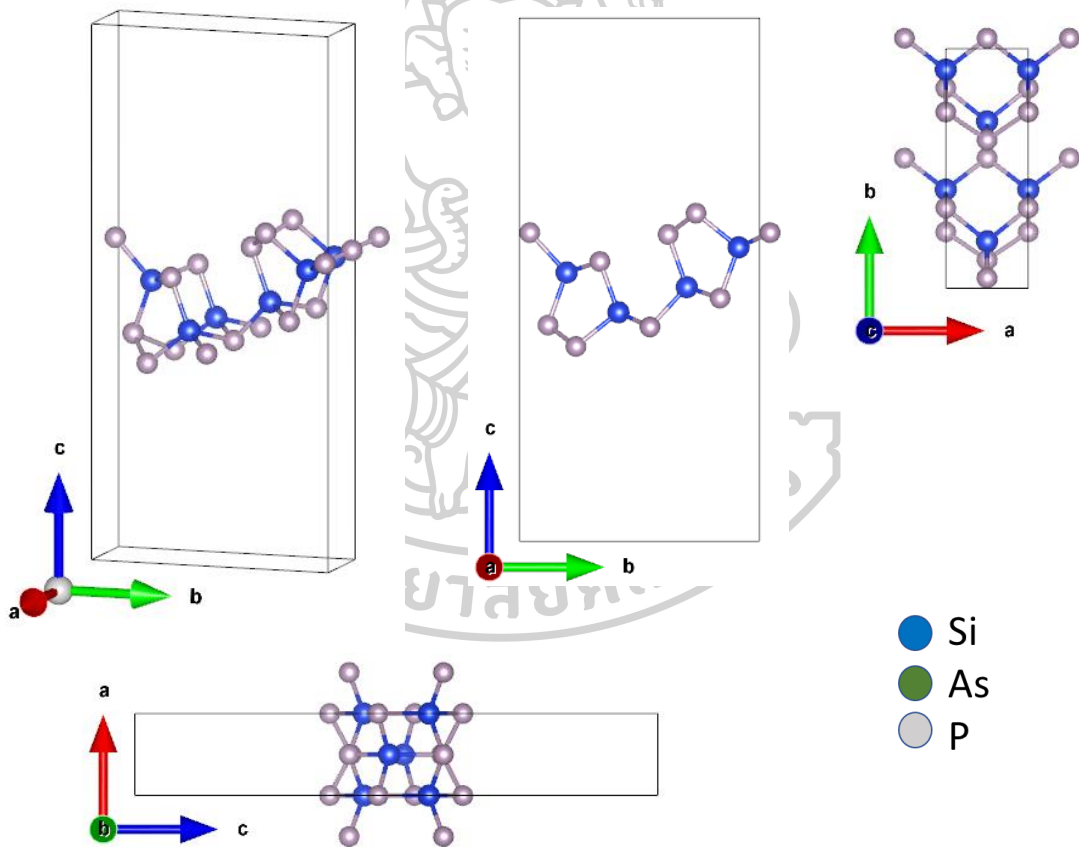
จากรูปที่ 23 และตารางที่ 16 ทำให้เราทราบค่าเคพอยท์แมกกริดและค่าพลังงาน  $E_{\text{cut-off}}$  สำหรับการผ่อนคลายโครงสร้างผลึกและหาค่าพลังงานรวมในระบบของแบบจำลองโครงสร้าง  $\text{SiAs}_2$  แบบชั้นเดียวดังที่แสดงในตารางที่ 17

จากตารางที่ 15 และ 17 ข้างต้นจะได้ค่าพารามิเตอร์สำหรับการคำนวณหาค่าพลังงานรวมระบบและการผ่อนคลายโครงสร้างผลึก  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{(1-x)})_2$  แบบชั้นเดียวดังแสดงในตารางที่ 18

ตารางที่ 18 ค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการคำนวณหา  $E_0$  และโครงสร้างที่ผ่อนคลายแล้วของผลึก  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{(1-x)})_2$  แบบชั้นเดียว

ชื่อพารามิเตอร์	ค่าพารามิเตอร์
vacuum slab thickness [Å]	14
$k_x$	8
$k_y$	3
$k_z$	1
$E_{\text{cut-off}}$ [eV]	400

#### 4.2.3 ผลการผ่อนคลายโครงสร้างผลึก $\text{SiP}_2$ แบบชั้นเดียว

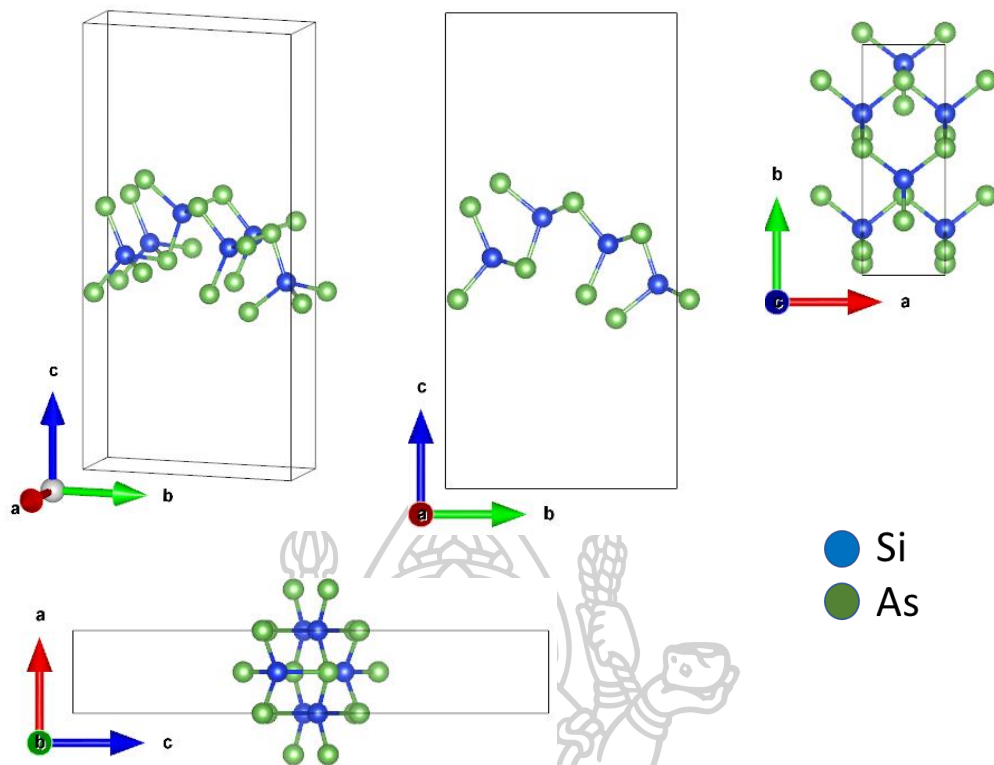


รูปที่ 24 ผลหลังการผ่อนคลายโครงสร้างผลึกของ  $\text{SiP}_2$  แบบชั้นเดียว

ตารางที่ 19 ค่าพลังงาน  $E_0$  มุมและค่าคงตัวผลึกหลังการผ่อนคลายผลึก  $\text{SiP}_2$  แบบชั้นเดียว

$\text{SiP}_2$ monolayer		
	ค่าที่ได้จากการคำนวณ	ค่าที่ได้จากการทดลอง (Wadsten, 1967; Wang et al., 2021)
a [Å]	3.67	3.436
b [Å]	10.28	10.08
Layer thickness [Å]	6.02	7.3
$\alpha$ [degree]	90	90
$\beta$ [degree]	90	90
$\gamma$ [degree]	90	90
$E_0$	-61.52	ไม่มีข้อมูล
$E_0$ per atoms	-5.13	ไม่มีข้อมูล

รูปที่ 24 และตารางที่ 19 คือผลการผ่อนคลายโครงสร้างผลึก  $\text{SiP}_2$  แบบชั้นเดียว เมื่อเปรียบเทียบผลที่ได้จากการคำนวณกับผลที่ได้จากการทดลองแล้วจะเห็นได้ว่าค่าความหนาของผลึกที่คำนวณได้ (6.02 อังสตรอม) มีค่าน้อยกว่าค่าที่วัดได้จากการทดลอง (7.3 อังสตรอม) โดยอาศัยภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์เชิงแสง (optical microscopy) และกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic force microscope, AFM) โดย Ziming Wang อาจเป็นผลมาจากชั้นสูญญากาศระหว่างผลึกของ  $\text{SiP}_2$  แต่ละชั้น ( $13.97 - 7.3 = 6.9$  อังสตรอม) (Wadsten, 1967; Wang et al., 2021)



รูปที่ 25 ผลหลังการผ่อนคลายโครงสร้างผลึกของ  $\text{SiAs}_2$  แบบชั้นเดียว

ตารางที่ 20 ค่าพลังงาน  $E_0$  มุมและค่าคงตัวผลึกหลังการผ่อนคลายผลึก  $\text{SiAs}_2$  แบบชั้นเดียว

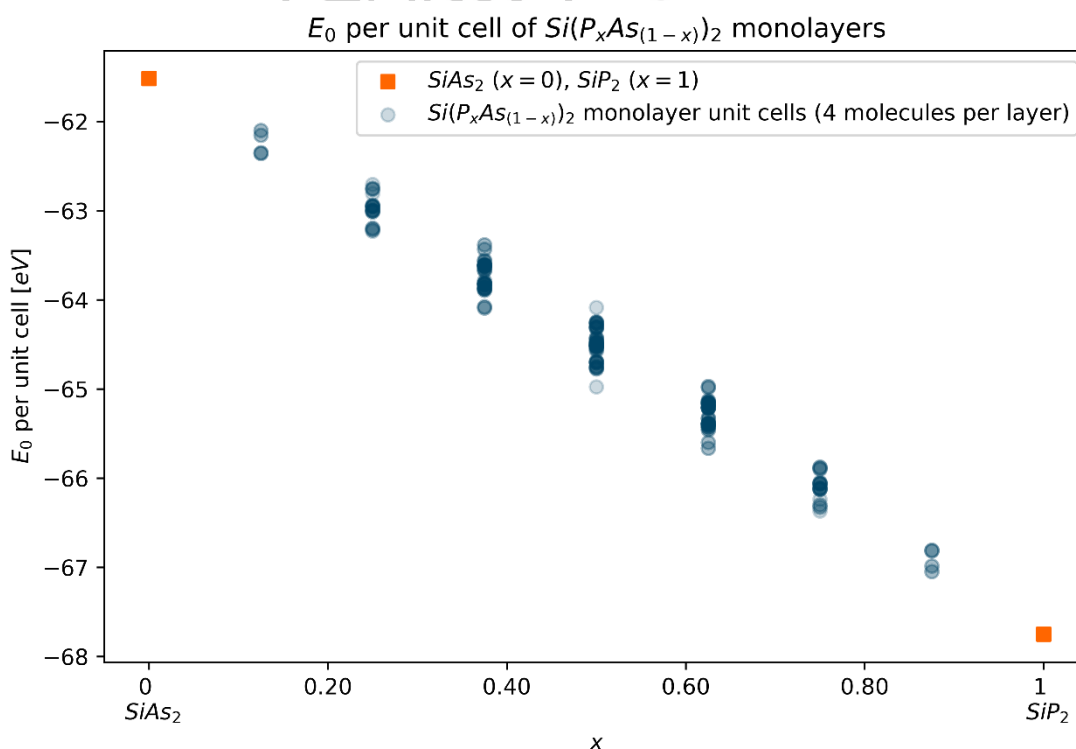
$\text{SiAs}_2$ monolayer		
	ค่าที่ได้จากการคำนวณ	ค่าที่ได้จากการทดลอง (Wadsten, 1967)
a [Å]	3.67	3.636
b [Å]	10.28	10.37
Layer thickness [Å]	6.02	ไม่มีข้อมูล
$\alpha$ [degree]	90	90
$\beta$ [degree]	90	90
$\gamma$ [degree]	90	90
$E_0$	-61.52	ไม่มีข้อมูล
$E_0$ per atoms	-5.13	ไม่มีข้อมูล



ผลการผ่อนคลายแบบจำลองโครงสร้างผลึก  $\text{SiAs}_2$  แบบชั้นเดียวแสดงดังรูปที่ 25 และตารางที่ 20 จะสังเกตเห็นว่าค่าคงตัวผลึก  $a$  และ  $b$  มีค่าใกล้เคียงกับค่าที่วัดได้จากการทดลอง

#### 4.2.4 ผลการคำนวณหาค่าพลังงานรวมของแบบจำลองโครงสร้างสารละลายของแข็ง $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ แบบชั้นเดียว

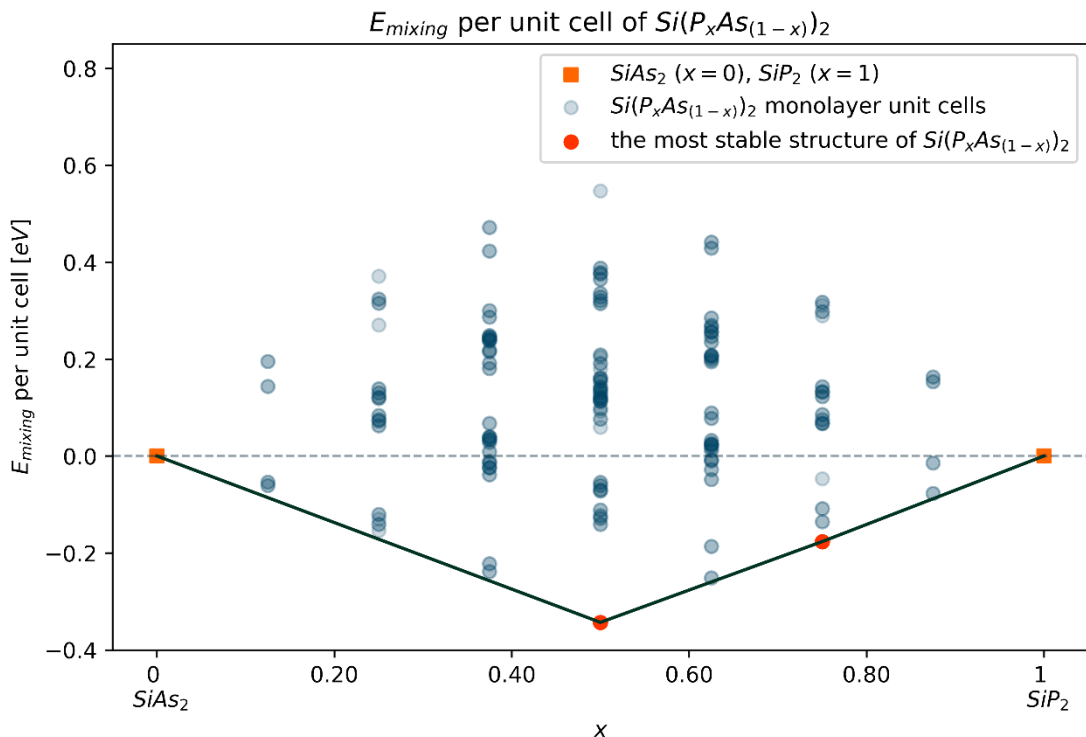
หลังจากที่ได้โครงสร้างผลึกและค่าพลังงาน  $E_0$  ของ  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$  แบบชั้นเดียวแล้วผู้วิจัยได้นำโครงสร้างทั้งสองมาสร้างแบบจำลองโครงสร้างผลึกสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบชั้นเดียวโดยการสลับอะตอมจาก As ไปเป็นอะตอม P ในโครงสร้างผลึก  $\text{SiAs}_2$  แบบชั้นเดียวในจำนวนต่าง ๆ จนครบทุกรูปแบบที่เป็นไปได้ทั้งหมด 256 รูปแบบ (รวม  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$ ) จากนั้นนำมาหาผ่อนคลายโครงสร้างผลึกและหาค่าพลังงาน  $E_0$  ของโครงสร้างผลึกที่ผ่อนคลายแล้ว นำมาพล็อตกราฟ  $E_0$  เปรียบเทียบกับ  $x$  ได้ผลตามรูปที่ 26



รูปที่ 26 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงาน  $E_0$  เทียบกับ  $x$  ต่าง ๆ ของสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบชั้นเดียว

นำค่าพลังงานรวมของระบบ  $E_0$  มาหาค่าพลังงานที่ใช้ในการผสมโดยใช้สมการที่ 79 เพื่อวิเคราะห์ความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์

ได้กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานในการผสมของสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  เปรียบเทียบกับ  $x$  ดังรูปที่ 27

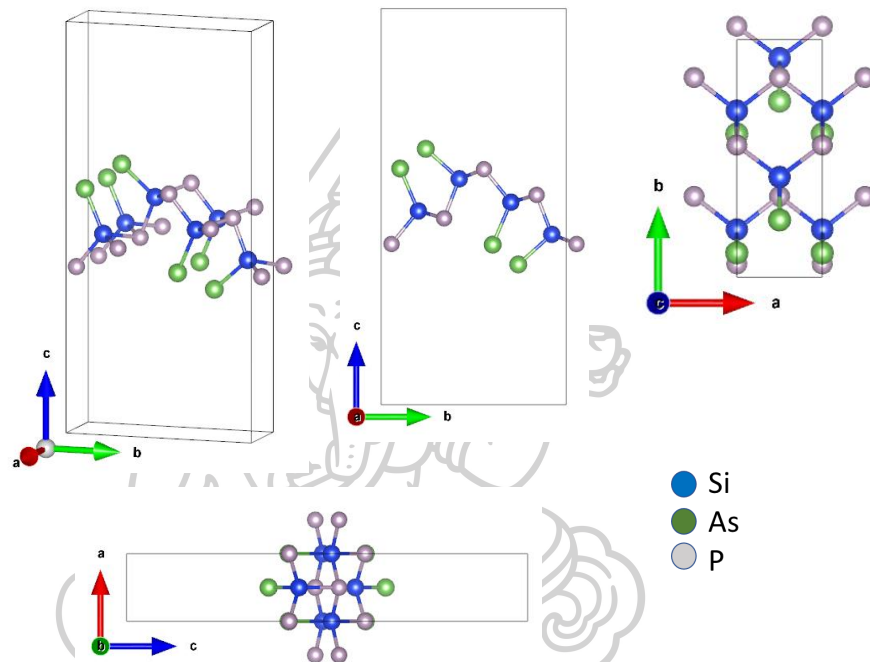


รูปที่ 27 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $E_{\text{mixing}}$  และ  $x$  ของสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบชั้นเดียว

จากกราฟในรูปที่ 27 จะเห็นได้ว่ามีโครงสร้างหลายรูปแบบที่มีค่าพลังงานในการผสมน้อยกว่า 0 หมายความว่าเมื่อสังเคราะห์สารละลายของแข็งขึ้นในการทดลอง ผู้วิจัยได้ลากเส้นจากจุดที่มีค่าพลังงานในการผสมต่ำที่สุดในกราฟ ไปยังจุด (0, 0) และจุด (0, 1) ซึ่งจากเส้นพลังงานในการผสมที่ต่ำที่สุดนี้ทำให้ทราบได้ว่าเมื่อมีการสังเคราะห์สารละลาย  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  ที่มีค่า  $x$  เป็นค่าอื่น ๆ สารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  จะเกิดการแยกตัวกันเป็นสารผสม 2 ใน 4 ชนิดที่เสถียรกว่าได้ ( $\text{SiP}_2$   $\text{SiAs}_2$   $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  ที่  $x = 0.50$  และ  $x = 0.75$ ) ขึ้นอยู่กับค่า  $x$  ที่ใช้ในการสังเคราะห์สารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  (Christensen et al., 1997; Idrissi et al., 2013; Mirzoev et al., 2004)

4.2.5 ผลการผ่อนคลายนโครงสร้างผลึก  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ ,  $x = 0.50$  ที่มีโอกาสสังเคราะห์ขึ้นได้ในห้องทดลอง

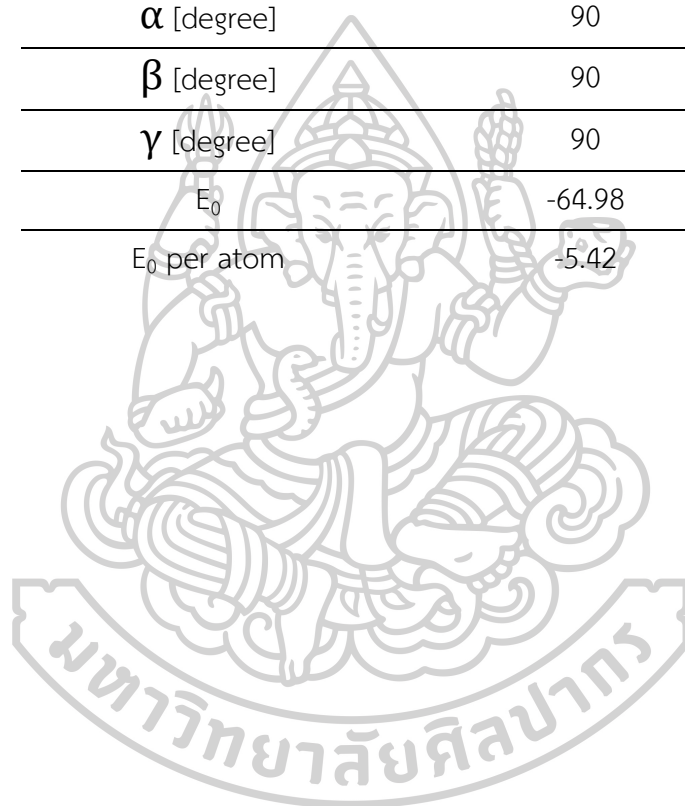
จากผลการคำนวณหาค่าพลังงานผสมในรูปที่ 27 ผู้วิจัยจึงสนใจศึกษาเฉพาะ  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  ที่  $x = 0.5$  และ  $x = 0.75$  ที่มีโอกาสปรากฏขึ้นเมื่อสังเคราะห์สารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  เท่านั้น



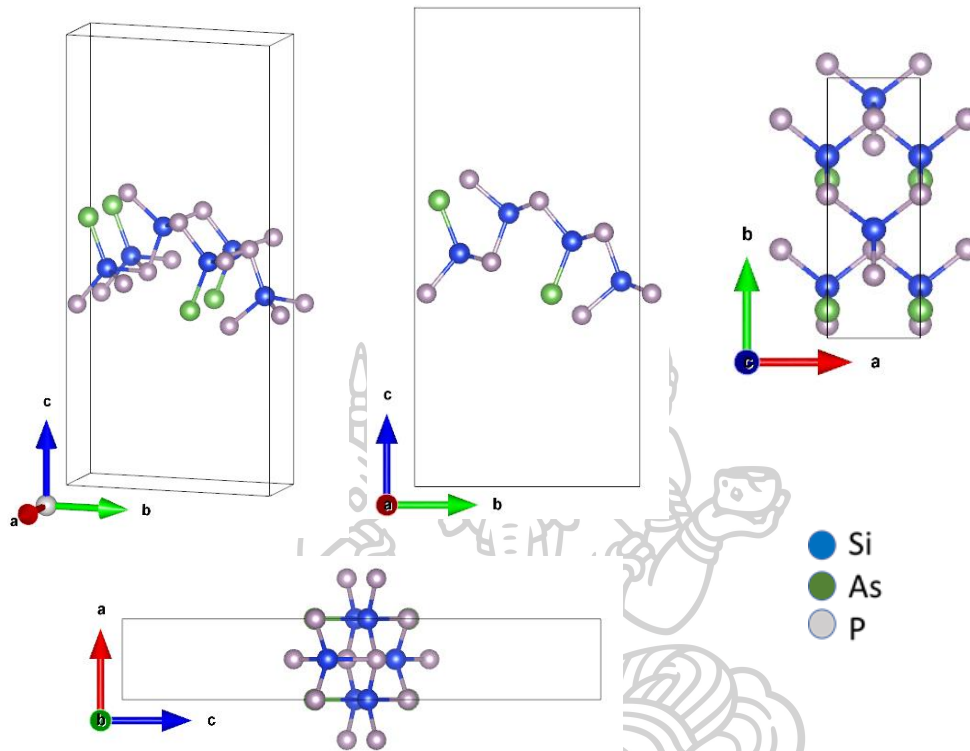
รูปที่ 28 ผลหลังการผ่อนคลายนโครงสร้างผลึกของ  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ ,  $x = 0.5$  แบบชั้นเดียวที่มีโอกาสสังเคราะห์ขึ้นได้ในการทดลอง

ตารางที่ 21 ค่าพลังงาน  $E_0$  มุมและค่าคงตัวผลึกหลังการฟ่อนคลายผลึก  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{(1-x)})_2$ ,  $x = 0.50$   
แบบชั้นเดียวที่มีโอกาสสังเคราะห์ขึ้นได้ในการทดลอง

$\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{(1-x)})_2$ , $x = 0.50$ monolayer	
a [Å]	3.56
b [Å]	9.90
Layer thickness [Å]	6.17
$\alpha$ [degree]	90
$\beta$ [degree]	90
$\gamma$ [degree]	90
$E_0$	-64.98
$E_0$ per atom	-5.42



4.2.6 ค่าพลังงาน  $E_0$  และผลการผ่อนคลายโครงสร้างผลึก  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ ,  $x = 0.75$  ที่มีโอกาส  
 สั้เคราะห์ขึ้นได้ในห้องทดลอง

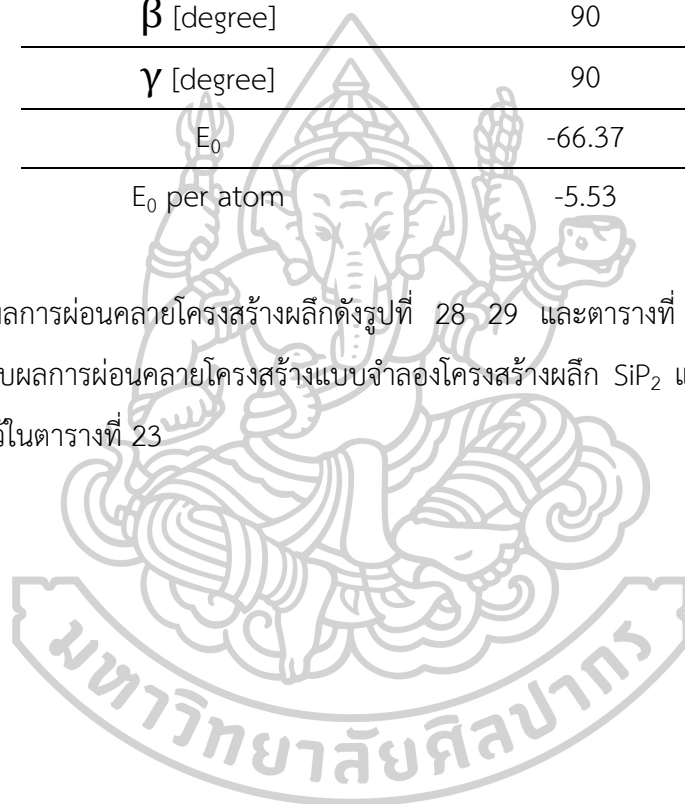


รูปที่ 29 ผลหลังการผ่อนคลายโครงสร้างผลึกของ  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ ,  $x = 0.75$  แบบชั้นเดียวที่มีโอกาส  
 สั้เคราะห์ขึ้นได้ในการทดลอง

ตารางที่ 22 ค่าพลังงาน  $E_0$  มุมและค่าคงตัวผลึกหลังการพ่นเคลือบฟิล์ม  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ ,  $x = 0.75$  แบบชั้นเดียวที่มีโอกาสสังเคราะห์ขึ้นได้ในการทดลอง

$\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ , $x = 0.75$ monolayer	
a [Å]	3.51
b [Å]	9.84
Layer thickness [Å]	5.93
$\alpha$ [degree]	90
$\beta$ [degree]	90
$\gamma$ [degree]	90
$E_0$	-66.37
$E_0$ per atom	-5.53

จากผลการพ่นเคลือบโครงสร้างผลึกดังรูปที่ 28-29 และตารางที่ 21-22 สามารถนำไปเปรียบเทียบกับผลการพ่นเคลือบโครงสร้างแบบจำลองโครงสร้างผลึก  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$  แบบชั้นเดียวได้ดังที่แสดงไว้ในตารางที่ 23



ตารางที่ 23 ตารางสรุปค่าคงตัวของผลึก มุม และค่าพลังงาน  $E_0$  หลังจากการคำนวณโครงสร้างผลึก หลังการผ่อนคลายโครงสร้างของสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{(1-x)})_2$  เปรียบเทียบกับ  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$  แบบชั้นเดียว

	$\text{SiAs}_2$	$\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{(1-x)})_2$		$\text{SiP}_2$
		$x = 0.50$	$x = 0.75$	
a [Å]	3.67	3.55	3.51	3.44
b [Å]	10.28	9.90	9.84	10.05
Layer thickness [Å]	6.02	6.17	5.93	5.58
$\alpha$ [degree]	90	90	90	90
$\beta$ [degree]	90	90	90	90
$\gamma$ [degree]	90	90	90	90

จากตารางที่ 23 จะเห็นได้ว่าโครงสร้างผลึกของสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{(1-x)})_2$ ,  $x = 0.5, 0.75$  ที่มีโอกาสสังเคราะห์ขึ้นได้ด้วยการทดลองนั้นยังคงเป็นรูปทรงแบบออร์โธโรมบิก (มุม  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  และ  $a \neq b \neq c$ ) ค่าคงตัวผลึก a มีค่าแปรผันตรงตาม x แต่ค่าความหนาของชั้นผลึกตาม (ตามแนวค่าคงตัวผลึก c) จะมีค่าใกล้เคียงกับ  $\text{SiAs}_2$  และค่าคงตัวผลึก b สารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{(1-x)})_2$ ,  $x = 0.5, 0.75$  จะมีค่าน้อยกว่า  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$

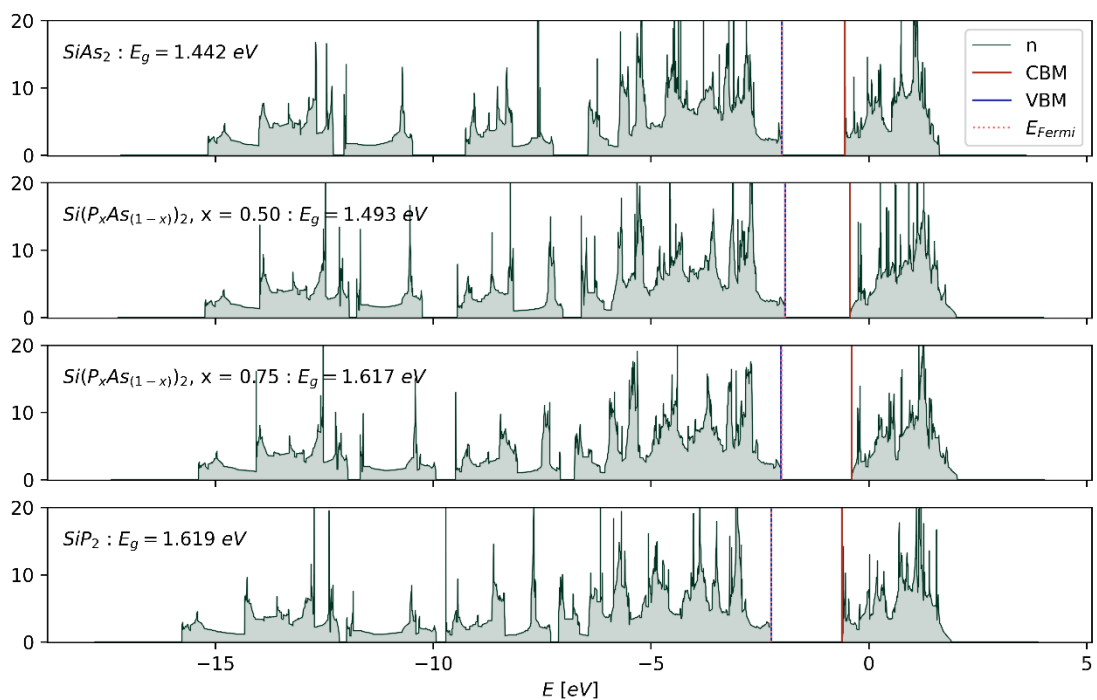


#### 4.2.7 ผลการคำนวณและวิเคราะห์ความหนาแน่นของแต่ละสถานะ (Density of states, DOS) ของสารละลายของแข็ง $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$ แบบชั้นเดียว

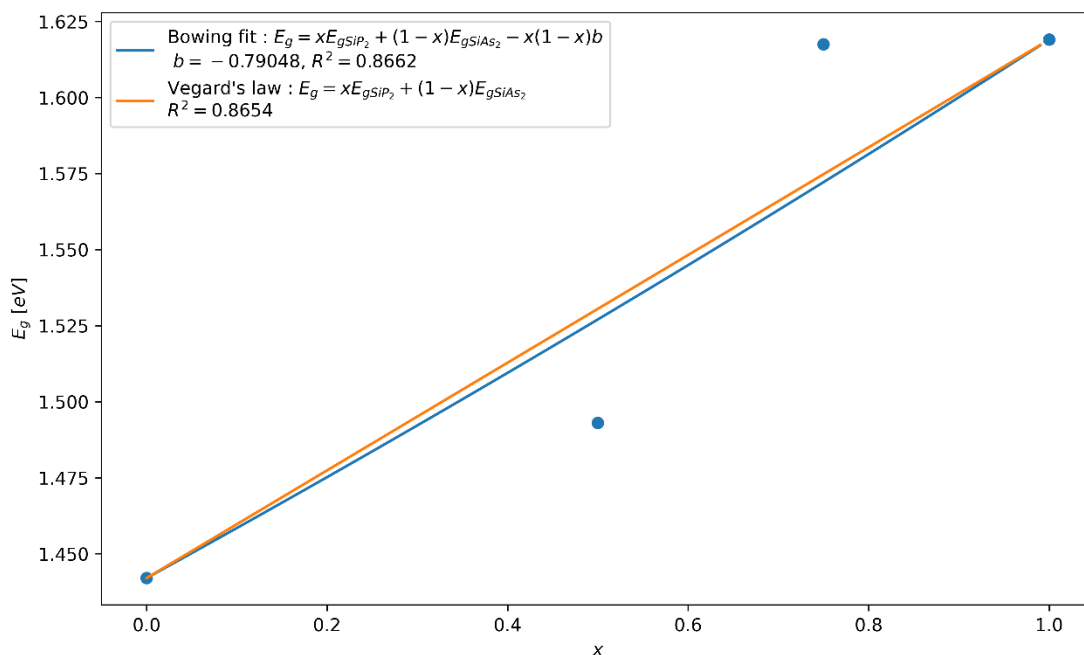
พารามิเตอร์ที่ใช้ในการคำนวณความหนาแน่นของสถานะสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  ด้วยศักย์เทียมแบบ PBE-GGA แสดงในตารางที่ 24 ดังนี้

ตารางที่ 24 ค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการคำนวณ DOS ของสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบชั้นเดียวที่มีโอกาสสังเคราะห์ขึ้นได้ในการทดลอง

Pseudo-potential type	PBE - GGA
$k_x$	12
$k_y$	10
$k_z$	1
$E_{\text{cut-off}}$ [eV]	400



รูปที่ 30 ผลการคำนวณ DOS ของสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบชั้นเดียวที่มีโอกาสสังเคราะห์ขึ้นได้ในการทดลอง



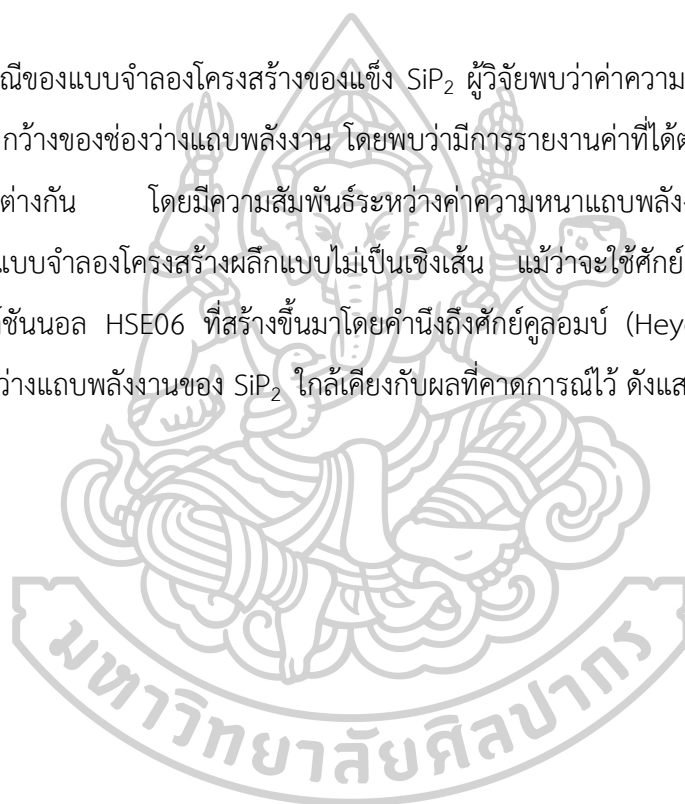
รูปที่ 31 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าช่องว่างแถบพลังงาน  $E_g$  และ  $x$  ของสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{(1-x)})_2$  แบบชั้นเดียวที่มีโอกาสสังเคราะห์ขึ้นได้ในการทดลอง

จากผลการคำนวณหาความหนาแน่นของสถานะ  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{(1-x)})_2$  โดยใช้ศักย์เทียมแบบ PBE-GGA ดังแสดงในรูปที่ 30-31 และสรุปค่าในตารางที่ 25 ทำให้ทราบว่าสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{(1-x)})_2$ ,  $x = 0.50$  และ  $x = 0.75$  มีค่า  $E_{\text{Fermi}}$  มากกว่าค่า VBM เล็กน้อยเช่นเดียวกับ  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$  สารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{(1-x)})_2$  ที่ได้มีค่า VBM มากกว่า  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$  มีค่า CBM มากกว่า  $\text{SiAs}_2$  เมื่อนำค่าช่องว่างแถบพลังงานมาวิเคราะห์ด้วยกฎของวิการ์ดได้ค่า  $R^2 = 0.8654$  และการฟิตกราฟแบบคั่นรูปพบว่าได้  $b = -0.79048$  และได้ค่า  $R^2 = 0.8662$  จากกราฟข้างต้นจะเห็นได้ว่า  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{(1-x)})_2$ ,  $x = 0.75$  นั้นมีค่าช่องว่างแถบพลังงานใกล้เคียงกับ  $\text{SiP}_2$  มากแต่มีค่า VBM และ CBM อยู่สูงกว่า  $\text{SiP}_2$  ทั้งคู่

ตารางที่ 25 สรุปค่าผลการคำนวณความหนาแน่นแต่ละสถานะของสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  เปรียบเทียบกับ  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$  แบบชั้นเดียว

	$\text{SiAs}_2$	$\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2,$		$\text{SiP}_2$
		$x = 0.50$	$x = 0.75$	
VBM	-0.55	-0.43	-0.39	-0.62
CBM	-1.99	-1.93	-2.01	-2.24
$E_{\text{Fermi}}$	-1.99	-1.92	-2.01	-2.24
$E_g$	1.44	1.49	1.62	1.61

ในกรณีของแบบจำลองโครงสร้างของแข็ง  $\text{SiP}_2$  ผู้วิจัยพบว่าค่าความหนาแน่นของชั้นสุญญากาศมีผลต่อค่าความกว้างของช่องว่างแถบพลังงาน โดยพบว่าการรายงานค่าที่ได้ต่างกันเมื่อความหนาแน่นของชั้นสุญญากาศต่างกัน โดยมีความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นแถบพลังงานกับความหนาแน่นของชั้นสุญญากาศในแบบจำลองโครงสร้างผลึกแบบไม่เป็นเชิงเส้น แม้ว่าจะใช้ศักย์เทียมแบบ PBE ร่วมกับไฮบริดฟังก์ชันนอล HSE06 ที่สร้างขึ้นมาโดยคำนึงถึงศักย์คูลอมบ์ (Heyd & Scuseria, 2004) และให้ค่าช่องว่างแถบพลังงานของ  $\text{SiP}_2$  ใกล้เคียงกับผลที่คาดการณ์ไว้ ดังแสดงในตารางที่ 26



ตารางที่ 26 ค่าช่องว่างแถบพลังงานที่คำนวณได้โดยอาศัยฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสลับกันแบบต่าง ๆ ที่มีความหนาของชั้นสุญญากาศต่างกันของแบบจำลองโครงสร้าง SiP<sub>2</sub> แบบชั้นเดียว

ฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสลับกันที่ใช้คำนวณและส่วนปรับแก้พลังงานเนื่องจากแรงแวนเดอวาลส์	ความหนาของชั้นสุญญากาศระหว่างชั้นผลึก SiP <sub>2</sub> (อังสตรอม)	ค่าช่องว่างแถบพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์)
PBE-GGA	25	1.63 (Yang et al., 2023)
PBE-GGA + HSE06 + DFT-D3	15	2.25 (Wang et al., 2021)
PBE-GGA + HSE06 + DFT-D3	15	2.30 (Shojaei et al., 2020)
PBE-GGA + HSE06 + DFT-D3	15	2.23 (Zhang et al., 2016)
PBE-GGA + HSE06 + DFT-D3	ไม่ระบุ	2.23 (Xu et al., 2020)
PBE-GGA + HSE06 + DFT-D3	15	2.63 (Matta et al., 2018)
PBE-GGA	22	1.65 (Barhoumi et al., 2022)
PBE-GGA + vdW (ไม่ระบุชื่อส่วนปรับแก้พลังงานเนื่องจากแรงแวนเดอวาลส์ที่ใช้)	22	1.81 (Barhoumi et al., 2022)
PBE-GGA + HSE06	22	2.95 (Barhoumi et al., 2022)

## บทที่ 5 สรุปและข้อเสนอแนะ

### 5.1 สรุป

จากการศึกษาสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบกึ่งอนผลึกและแบบชั้นเดียวเชิงทฤษฎี พบว่า โครงสร้างผลึกสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบกึ่งอนผลึกมีโอกาสเกิดขึ้นได้และมีรูปแบบโครงสร้างที่มีความเสถียรเชิงอุณหพลศาสตร์เมื่อเทียบกับ  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$  แบบกึ่งอนผลึก แต่เนื่องจากข้อจำกัดต่าง ๆ จึงไม่สามารถหารูปแบบโครงสร้างดังกล่าวได้ในงานวิจัยนี้

สารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบชั้นเดียวมีรูปแบบโครงสร้างที่มีความเสถียรเมื่อเทียบกับ  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$  แบบชั้นเดียวสองรูปแบบคือที่  $x = 0.5$  และ  $x = 0.75$  ในกรณีที่สังเคราะห์สารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  ที่  $x$  มีค่าอื่น ๆ จะเกิดสารผสมที่ประกอบไปด้วยเฟส 2 ใน 4 เฟสซึ่งประกอบไปด้วย  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$   $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  ที่  $x = 0.5$  และที่  $x = 0.75$

สารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  ที่  $x = 0.5$  และ  $x = 0.75$  มีลักษณะผลึกเป็นแบบออร์ธอโรมบิกเหมือนกับ  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$  มีค่าคงตัวผลึก  $a$  ลดลงแบบแปรผันตรงกับค่า  $x$  เมื่อค่า  $x$  มากขึ้น แต่มีค่าคงตัวผลึก  $b$  น้อยกว่า  $\text{SiP}_2$  แบบชั้นเดียว ทำให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นเซนเซอร์ตรวจจับระนาบโพลารไรซ์ของแสงได้

จากการศึกษาคุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  ที่  $x = 0.5$  และ  $x = 0.75$  พบว่ามีค่า VBM มากกว่า  $\text{SiP}_2$  และมีค่าช่องว่างแถบพลังงานเป็นไปตามกฎของวีการด์คือ มีค่าช่องว่างแถบพลังงานมากขึ้นเมื่อ  $x$  มากขึ้น นอกจากนี้สารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  ที่  $x = 0.75$  มีค่าช่องว่างแถบพลังงานใกล้เคียงกับ  $\text{SiP}_2$  แบบชั้นเดียว ทำให้เป็นตัวเลือกหนึ่งในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีด้วยแสง อาทิ ปฏิกิริยาแยกไฮโดรเจนและออกซิเจนออกจากรน้ำได้

### 5.2 ข้อเสนอแนะ

เนื่องจากในงานวิจัยนี้มีเวลาและทรัพยากรเครื่องคอมพิวเตอร์ประสิทธิภาพสูงจำกัด จึงทำให้ไม่สามารถคำนวณได้ครบทุกรูปแบบโครงสร้างผลึกและคำนวณหาความหนาแน่นของแต่ละสถานะในส่วนของสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบกึ่งอนผลึกได้ แต่จากผลที่ได้จากการคำนวณโครงสร้างผลึกแบบชั้นเดียวหากเลือกเฉพาะแบบจำลองโครงสร้างผลึกที่มีค่าพลังงานในการผสมต่ำกว่า 0 (ดังแสดงในรูปที่ 27) เป็นส่วนประกอบในการสร้างแบบจำลองโครงสร้างผลึก  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบกึ่งอน

ผลึกแทนที่การคำนวณหาโครงสร้างผลึกที่เสถียรโดยการผ่อนคลายโครงสร้างผลึก แล้วนำไปคำนวณพลังงานรวมในระบบทุกรูปแบบที่เป็นไปได้ จะสามารถลดจำนวนโครงสร้างผลึกที่มีความเป็นไปได้ที่จะปรากฏเมื่อสังเคราะห์ขึ้นจริงเหลือประมาณ 6000 รูปแบบซึ่งมีความเป็นไปได้ในการคำนวณหาโครงสร้างของสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  แบบก่อนผลึกที่เสถียรเมื่อเทียบกับ  $\text{SiP}_2$  และ  $\text{SiAs}_2$  และมีโอกาสปรากฏเมื่อมีการสังเคราะห์ขึ้น

ในงานวิจัยนี้ไม่สามารถการคำนวณหาความหนาแน่นของแต่ละสถานะที่แม่นยำโดยอาศัยฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์แบบ PBE-GGA ร่วมกับไฮบริดฟังก์ชันนอล HSE06 ได้เนื่องจากกำลังและเวลาในการประมวลผลของเครื่องคอมพิวเตอร์ประสิทธิภาพสูงมีอยู่อย่างจำกัด กราฟแสดงความหนาแน่นของสถานะที่แสดงในงานวิจัยนี้ รวมไปถึงค่าช่องว่างแถบพลังงานจึงไม่ใช่ผลที่แท้จริง แต่สามารถใช้ทำนายแนวโน้มของค่าช่องว่างแถบพลังงานของสารละลายของแข็ง  $\text{Si}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})_2$  ที่  $x = 0.5$  และ  $x = 0.75$  แบบขั้นเดียวที่มีโอกาสสังเคราะห์ขึ้นได้



## รายการอ้างอิง

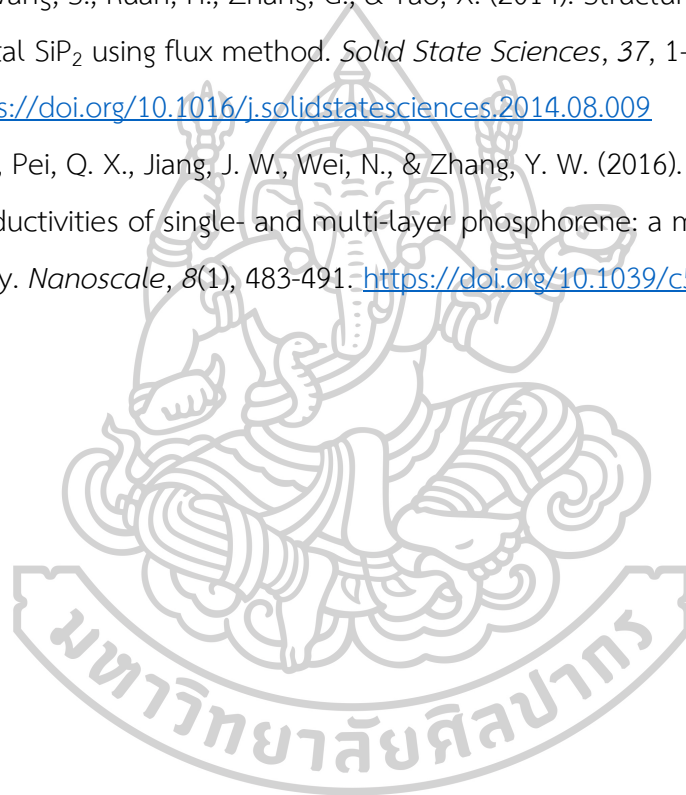
- Bai, S., Niu, C. Y., Yu, W., Zhu, Z., Cai, X., & Jia, Y. (2018). Strain Tunable Bandgap and High Carrier Mobility in SiAs and SiAs<sub>2</sub> Monolayers from First-Principles Studies. *Nanoscale Res Lett*, 13(1), 404. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2809-6>
- Barhoumi, M., Said, I., Sfina, N., Al-Saleem, N. K., & Ghib, T. (2022). A DFT study of the electronic and optical properties of four 2D thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 286. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126158>
- Bartel, C. J. (2022). Review of computational approaches to predict the thermodynamic stability of inorganic solids. *Journal of Materials Science*, 57(23), 10475-10498.
- Becke, A. D. (1993). A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *The Journal of Chemical Physics*, 98(2), 1372-1377.
- Becke, A. D. (1997). Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals. *The Journal of Chemical Physics*, 107(20), 8554-8560.
- Blöchl, P. E., Jepsen, O., & Andersen, O. K. (1994). Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 49(23), 16223.
- Born, M., & Oppenheimer, R. (2000). On the quantum theory of molecules. In *Quantum Chemistry: Classic Scientific Papers* (pp. 1-24). World Scientific.
- Christensen, A., Ruban, A., Stoltze, P., Jacobsen, K. W., Skriver, H. L., Nørskov, J. K., & Besenbacher, F. (1997). Phase diagrams for surface alloys. *Physical Review B*, 56(10), 5822.
- Feng, L., Zhang, X., & Xiang, G. (2021). Electric field tunable bandgap and anisotropic high carrier mobility in SiAs<sub>2</sub>/GeAs<sub>2</sub> lateral heterostructure. *Computational Materials Science*, 198. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110697>
- Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature materials*, 6(3), 183-191.
- Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., & Krieg, H. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics*, 132(15), 154104.



- Grimme, S., Ehrlich, S., & Goerigk, L. (2011). Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of computational chemistry*, *32*(7), 1456-1465.
- Heyd, J., & Scuseria, G. E. (2004). Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the Heyd–Scuseria–Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional. *The Journal of Chemical Physics*, *121*(3), 1187-1192.
- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, *136*(3B), B864.
- Idrissi, A., Polok, K., Barj, M., Marekha, B., Kiselev, M., & Jedlovszky, P. (2013). Free energy of mixing of acetone and methanol: a computer simulation investigation. *J Phys Chem B*, *117*(50), 16157-16164. <https://doi.org/10.1021/jp405090j>
- Jain, A., Ong, S. P., Hautier, G., Chen, W., Richards, W. D., Dacek, S., Cholia, S., Gunter, D., Skinner, D., & Ceder, G. (2013). Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL materials*, *1*(1), 011002.
- Klemm, W., & Pirscher, P. (1941). Über Siliciumarsenide. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, *247*(3), 211-220.
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, *140*(4A), A1133.
- Matta, S. K., Zhang, C., Jiao, Y., O'Mullane, A., & Du, A. (2018). Versatile two-dimensional silicon diphosphide (SiP<sub>2</sub>) for photocatalytic water splitting. *Nanoscale*, *10*(14), 6369-6374. <https://doi.org/10.1039/C7NR07994J>
- Mirzoev, A., Yalalov, M., & Mirzaev, D. (2004). Calculation of the energy of mixing for the Fe-Cr alloys by the first-principles methods of computer simulation. *Phys. Met. Metallogr.*, *97*(4), 315-322.
- Mourad, D., & Czycholl, G. (2012). Theory of band gap bowing of disordered substitutional II–VI and III–V semiconductor alloys. *The European Physical Journal B*, *85*, 1-13.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D.-e., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, *306*(5696), 666-669.

- Novotortsev, V. M., Marenkin, S. F., Koroleva, L. I., Kupriyanova, T. A., Fedorchenko, I. V., Szymczak, R., Kilanski, L., Domuchowski, V., & Kochura, A. V. (2009). Magnetic and electric properties of manganese-doped ZnSiAs<sub>2</sub>. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 54(9), 1350-1354.  
<https://doi.org/10.1134/s0036023609090022>
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- Schmider, H. L., & Becke, A. D. (1998). Optimized density functionals from the extended G2 test set. *The Journal of Chemical Physics*, 108(23), 9624-9631.
- Shojaei, F., Mortazavi, B., Zhuang, X., & Azizi, M. (2020). Silicon diphosphide (SiP<sub>2</sub>) and silicon diarsenide (SiAs<sub>2</sub>): Novel stable 2D semiconductors with high carrier mobilities, promising for water splitting photocatalysts. *Materials Today Energy*, 16. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2019.100377>
- SpringThorpe, A. (1969). The preparation of single crystal orthorhombic SiP<sub>2</sub>. *Materials Research Bulletin*, 4(2), 125-128.
- Thomas, L. H. (1927). I. The kinematics of an electron with an axis. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 3(13), 1-22.
- Vegard, L. (1921). Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome. *Zeitschrift für Physik*, 5(1), 17-26.
- Vegard, L. (1928). Z. für Kristallogr. *Cryst. Mater*, 67, 239-259.
- Wadsten, T. (1967). Crystal structures OF SiP<sub>2</sub> SiAs<sub>2</sub> and GeP. In (Vol. 21, pp. 593-&): MUNKSGAARD INT PUBL LTD 35 NORRE SOGADE, PO BOX 2148, DK-1016 COPENHAGEN ....
- Wang, Z., Luo, P., Han, B., Zhang, X., Zhao, S., Wang, S., Chen, X., Wei, L., Yang, S., Zhou, X., Wang, S., Tao, X., & Zhai, T. (2021). Strong In-Plane Anisotropic SiP<sub>2</sub> as a IV-V 2D Semiconductor for Polarized Photodetection. *ACS Nano*, 15(12), 20442-20452. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c08892>
- Wu, P., & Huang, M. (2016). Stability, bonding, and electronic properties of silicon and germanium arsenides. *physica status solidi (b)*, 253(5), 862-867.  
<https://doi.org/10.1002/pssb.201552598>

- Xu, Y., Li, Z., He, C., Li, J., Ouyang, T., Zhang, C., Tang, C., & Zhong, J. (2020). Intrinsic piezoelectricity of monolayer group IV–V MX<sub>2</sub>: SiP<sub>2</sub>, SiAs<sub>2</sub>, GeP<sub>2</sub>, and GeAs<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters*, 116(2). <https://doi.org/10.1063/1.5135950>
- Yang, J., Zhou, W., Chen, C., Zhang, J., Qu, H., Ji, Y., Tao, L., Wu, Z., Zeng, H., & Zhang, S. (2023). Extreme Anisotropic Dispersion and One-Dimensional Confined Electrons in 2-D SiP<sub>2</sub> FETs With High Transmission Coefficients. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 70(3), 1330-1337. <https://doi.org/10.1109/ted.2022.3232756>
- Zhang, X., Wang, S., Ruan, H., Zhang, G., & Tao, X. (2014). Structure and growth of single crystal SiP<sub>2</sub> using flux method. *Solid State Sciences*, 37, 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2014.08.009>
- Zhang, Y. Y., Pei, Q. X., Jiang, J. W., Wei, N., & Zhang, Y. W. (2016). Thermal conductivities of single- and multi-layer phosphorene: a molecular dynamics study. *Nanoscale*, 8(1), 483-491. <https://doi.org/10.1039/c5nr05451f>





## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	Wisit Somsorod
วัน เดือน ปี เกิด	29 April 1998
สถานที่เกิด	Pathiu Chumphon
วุฒิการศึกษา	Bachelor of Science (Physics) at Silpakorn university.
ที่อยู่ปัจจุบัน	48 m.1 Talesub Pathiu Chumphon 86160
ผลงานตีพิมพ์	-
รางวัลที่ได้รับ	รางวัลชมเชย การนำเสนอเรื่อง "การศึกษาเชิงทฤษฎีของความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์และสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของสารละลายของแข็งซิลิคอนไดฟอสไฟด์ไดอาร์เซไนต์แบบชั้นเดียวโดยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น" CSTI-MJU 2023 จังหวัดเชียงใหม่ ประเทศไทย

