

การระบุโครงสร้างผลึกและอิเล็กทรอนิกส์ของสารประกอบทวิภาค
โคบอลต์เหล็กฟอสเฟตโดยใช้การคำนวณแบบเฟิสต์พริન્ซิเพิล
และสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์

STRUCTURAL AND ELECTRONIC IDENTIFICATION OF BINARY
Co-Fe PHOSPHATE COMPOUNDS: FIRST-PRINCIPLES CALCULATIONS
AND X-RAYS ABSORPTION SPECTROSCOPY



วิทยานิพนธ์นี้สำหรับการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2559

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกรใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

STRUCTURAL AND ELECTRONIC IDENTIFICATION OF BINARY
Co-Fe PHOSPHATE COMPOUNDS: FIRST-PRINCIPLES CALCULATIONS
AND X-RAYS ABSORPTION SPECTROSCOPY



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

2016

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2016

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการใช้งานเท่านั้น เมื่อผู้ใดได้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การระบุโครงสร้างผลึกและอิเล็กทรอนิกส์ของสารประกอบ
ทวิภาคโคบอลต์เหล็กฟอสเฟตโดยใช้การคำนวณแบบ
เฟิสต์พริ้นซิเพิลและสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์

นักศึกษา

นายปฐมพงษ์ ฤกษ์สมมุส

รหัสประจำตัว

52670157

ปริญญา

ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชา

นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

พ.ศ.

2559

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ผศ.ดร.ปิติพร ถนนอมงาม

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

ผศ.ดร.กนกนันทน์ ภาชีรักษ์

บทคัดย่อ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นการระบุสมบัติโครงสร้างผลึกและอิเล็กทรอนิกส์ของสารประกอบประเภทฟอสเฟตเชิงซ้อน 2 กลุ่ม กลุ่มแรกประกอบด้วยสาร $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, และสารประกอบใหม่ทวิภาค $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ กลุ่มที่สองประกอบด้วยสาร $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, และสารประกอบใหม่ทวิภาค $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ ในรายงานก่อนหน้านี้นพบข้อมูลการศึกษาน้อยมากเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกทางทฤษฎี โครงสร้างเฉพาะที่ โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ และสมบัติทางไฟฟ้าของสารเหล่านี้ งานนี้ใช้เทคนิคการคำนวณแบบเฟิสต์พริ้นซิเพิลและสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ ผลลัพธ์ทางทฤษฎีของสารถูกคำนวณและเปรียบเทียบกับข้อมูลทางการทดลอง พบว่าผลโครงสร้างผลึกแบบหน่วยเซลล์เฟสเดียวจากการรีแลกซ์ยอมรับได้ดีกับผลการทดลอง ผลึกโมโนคลีนิก $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ทางทฤษฎี $a = 7.32 \text{ \AA}$ และ 7.31 \AA , $b = 10.01 \text{ \AA}$ และ 10.15 \AA , $c = 5.38 \text{ \AA}$ และ 5.43 \AA , และค่ามุมผลึก $\beta = 94.88^\circ$ และ 95.71° ตามลำดับ ผลึกโมโนคลีนิก $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ และ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ทางทฤษฎี $a = 11.99 \text{ \AA}$ และ 12.23 \AA , $b = 8.33 \text{ \AA}$ และ 8.53 \AA , $c = 10.15 \text{ \AA}$ และ 9.84 \AA , และค่ามุมผลึก $\beta = 118.51^\circ$ และ 118.67° ตามลำดับ ผลจำลองทางทฤษฎีระบุว่าสาร $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ จัดเป็นสารประกอบชนิดทวิภาคจากผลการฟิตย่าน EXAFS ผลการใช้พารามิเตอร์การฟิตเดียวกันพบว่าแบบจำลองโครงสร้างผลึกเฟสเดียว $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ให้ผลการฟิตสเปกตรัมทางทฤษฎีเข้ากันได้กับสเปกตรัมการทดลองของสาร $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ตามลำดับ แต่ไม่สามารถให้ผลที่ดีเมื่อทำการฟิตกับสเปกตรัมการทดลองของสารทวิภาค ในขณะที่การฟิตโดยใช้แบบจำลองโครงสร้างผลึกเฟสทวิภาคแบบ Co:Fe เท่ากับ 1:1 ให้ผลความเข้ากันระหว่างสเปกตรัมทางทฤษฎีกับการทดลองของสาร $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ ได้ดีกว่าแบบจำลองเฟสเดียว ซึ่งแสดงถึงความเข้ากันได้ดีระหว่างโครงสร้างผลึกภายในสารประกอบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทวิภาคและผลการพิตพบอะตอมโคบอลต์ 50% อยู่ในตำแหน่งของโลหะไอออนบวก โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของสารประกอบถูกศึกษาผ่านการคำนวณโครงสร้างแถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะสปินโพลาไรซ์ พบว่าสาร $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ จัดเป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำประเภทแม่เหล็กเฟอร์โร มีค่าช่องว่างแถบพลังงานแบบไม่ตรงขนาด 0.52 eV และ 0.57 eV ตามลำดับ ในขณะที่ผลการคำนวณสาร $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ และ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ บ่งชี้ถึงพฤติกรรมของสารแม่เหล็ก ผลอิเล็กทรอนิกส์แสดงให้เห็นว่าสมบัติการนำไฟฟ้าของสารประกอบทั้ง 4 ชนิด ดังกล่าวเกิดจากพฤติกรรมของอิเล็กตรอนส่วนใหญ่เฉพาะภายในชั้นสถานะออบิทัล Co_{3d} และ Fe_{3d} ซึ่งโลหะประจุบวกนี้อยู่บนพื้นฐานโครงสร้างเพสแปดหน้า MO_6 เมื่อ $\text{M} = \text{Co}^{2+}$ และ Fe^{2+}

คำสำคัญ: โครงสร้างผลึก, โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์, $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, โคบอลต์ไฮโคเรตตระฟอสเฟต, เหล็กไฮโคเรตตระฟอสเฟต, $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ทวิภาคโคบอลต์เหล็กไฮโคเรตตระฟอสเฟต



Thesis Title	Structural and Electronic Identification of Binary Co-Fe Phosphate Compounds: First-Principles Calculations and X-rays Absorption Spectroscopy
Student	Mr.Pathompong Rerksompus
Student ID.	52670157
Degree	Doctor of Philosophy
Program	Nanoscience and Nanotechnology
Year	2016
Thesis Advisor	Asst.Prof.Dr.Pitiporn Thanomngam
Thesis Coadvisor	Asst.Prof.Dr.Kanoknan Phacheerak

ABSTRACT

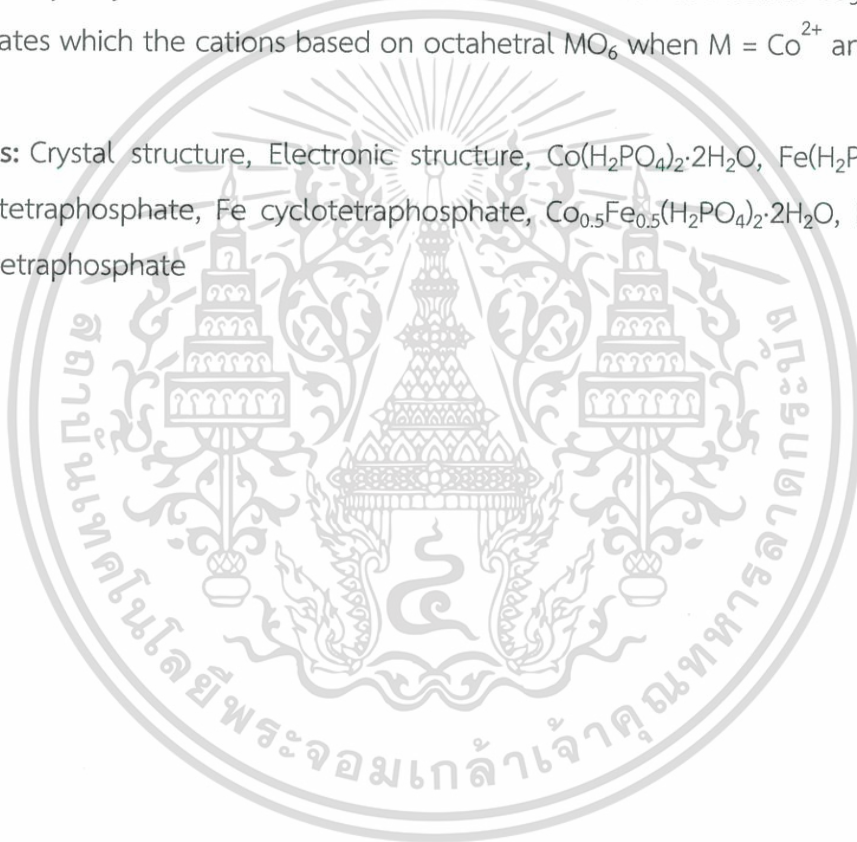
This thesis aims to identify structural and electronic properties of two groups of complex phosphate compounds. The first group consists of $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and new binary $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The second group consists of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, and new binary $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$. In previous reports there are very few studies on theoretical crystal, local and electronic structure, and electrical properties of these compounds. This research was performed using the first principles calculations and X-rays absorption spectroscopy techniques. The theoretical results were calculated and compared with experimental data. The structural results of monophasic unit cell from relaxation process are in good agreement with their experimental results. Monoclinic $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ show calculated lattice parameters of $a = 7.32 \text{ \AA}$ and 7.31 \AA , $b = 10.01 \text{ \AA}$ and 10.15 \AA , $c = 5.38 \text{ \AA}$ and 5.43 \AA , and $\beta = 94.88^\circ$ and 95.71° respectively. Monoclinic $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ and $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ show calculated lattice parameters of $a = 11.99 \text{ \AA}$ and 12.23 \AA , $b = 8.33 \text{ \AA}$ and 8.53 \AA , $c = 10.15 \text{ \AA}$ and 9.84 \AA , and $\beta = 118.51^\circ$ and 118.67° respectively. Theoretical simulated results indicated that $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ are binary compounds from EXAFS fitting results. Fitting results using same parameters found that monophasic structural model of $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ give theoretical spectrum compatible to their experimental spectrum but do not give good results when fitting with experimental spectrum of binary compounds.

In addition, spectrum fitting with binary models of Co:Fe = 1:1 are more compatible

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

to experimental spectrum of $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ than the monophasic models. The fitting result showed structural compatible of the compounds with 50% of cobalt. Electronic structure of all compounds in this work was studied via calculation of spin polarized band structure and density of states. It was found that $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ are ferromagnetic semiconductor materials with indirect band gaps of 0.52 eV and 0.57 eV respectively while calculated $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ and $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ exhibit magnetism behaviors. In addition, the electronic results showed that electrical conductivity of the four compounds is dominated by major electron behavior of their cations such as internal Co_{3d} and Fe_{3d} orbital states which the cations based on octahedral MO_6 when $\text{M} = \text{Co}^{2+}$ and Fe^{2+} .

Keywords: Crystal structure, Electronic structure, $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Co cyclotetraphosphate, Fe cyclotetraphosphate, $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Binary Co-Fe cyclotetraphosphate



กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สามารถสำเร็จลุล่วงได้เป็นอย่างดี ด้วยคำแนะนำและคำปรึกษาจาก ผศ.ดร.ปิติพร วัฒนอมงาม และ ผศ.ดร.กนกนันท์ ภาชีรักษ์ ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์และอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ตามลำดับ ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบคุณ ผศ.ดร.บรรจง บุญชม อาจารย์ภาควิชาเคมี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง สำหรับคำแนะนำ ข้อมูลการทดลอง รวมถึงคำปรึกษาต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาวิจัย

ขอขอบคุณ คณาจารย์คณะกรรมการสอบทุกท่านเป็นอย่างสูง สำหรับการสอบหัวข้อและเค้าโครงวิทยานิพนธ์ และการสอบวิทยานิพนธ์ รวมถึงคำแนะนำเพื่อปรับปรุงการศึกษาวิจัย

ขอขอบคุณ ทูสนับสนุนการศึกษาระดับปริญญาโทและเอก จากศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ (Thailand Center of Excellence in Physics; ThEP Center)

ขอขอบคุณ คณาจารย์ภายในวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาให้แก่ข้าพเจ้า

ขอขอบคุณ เพื่อน ๆ พี่ ๆ น้อง ๆ ในสาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี คณะวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุกคนที่ให้คำแนะนำต่าง ๆ

สุดท้ายนี้ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา และคนในครอบครัวของข้าพเจ้าเป็นอย่างสูง รวมทั้งกำลังใจจากบุคคลอื่นซึ่งไม่ได้กล่าวถึง สำหรับการสนับสนุนในทุกเรื่องทำให้สามารถทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้เป็นอย่างดี

ปฐมพงษ์ ฤกษ์สมมุส

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	i
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	iii
กิตติกรรมประกาศ	v
สารบัญ	vi
สารบัญตาราง	x
สารบัญรูป	xi
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความสำคัญของการศึกษาวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษาวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของการศึกษาวิจัยและการเผยแพร่ผลงานวิชาการ	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการศึกษาวิจัย	4
1.5 องค์ประกอบหลักภายในวิทยานิพนธ์	5
บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	
2.1 การศึกษาสมบัติของผลึก	7
2.1.1 การศึกษาโครงสร้างผลึก	7
2.1.2 แลตทิซในปริภูมิส่วนกลับ	9
2.1.3 การระบุ Brillouin zone ภายในโครงสร้างผลึก	10
2.2 ทฤษฎีแถบพลังงานของอิล็กตรอน	12
2.2.1 ระดับพลังงานของอิล็กตรอน	12
2.2.2 การเกิดแถบพลังงานของอิล็กตรอน	13
2.2.3 การพิจารณาแถบพลังงานในรูปแบบบ่อศักย์	14
2.2.4 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานและตัวเลขคลื่นของอิล็กตรอน	17
2.2.5 แถบพลังงานของตัวนำ ฉนวน และสารกึ่งตัวนำ	19
2.3 ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น	21
2.3.1 อันตรกิริยาระหว่างอิล็กตรอนกับนิวเคลียส	21
2.3.2 การอธิบายระบบหลายอนุภาคโดยใช้สมการชโรดิงเงอร์	22
2.3.3 อันตรกิริยาทางคูโลมบ์ในสสารควบแน่น	24

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.3.4 หลักการพื้นฐานของทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น	25
2.3.5 ทฤษฎี Hohenberg–Kohn	25
2.3.6 หลักการของ Exchange และ Correlation	26
2.3.7 วิธีการประมาณค่าแบบ LDA, GGA, และ PBE	27
2.3.8 เบซิสเซตคลื่นระนาบและคลื่นแบบ Projector Augmented	28
2.4 สเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์	29
2.4.1 รังสีเอ็กซ์และการคัดเลือกพลังงานจากแสงซินโครตรอน	29
2.4.2 การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของอะตอม	31
2.4.3 หลักการของสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์	32
2.4.4 สเปกตรัม XAS และการวิเคราะห์โครงสร้างย่าน XANES	34
2.4.5 การวิเคราะห์โครงสร้างย่าน EXAFS และการแปลงแบบฟูเรียร์	40
2.5 โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์	41
2.6 สภาพแม่เหล็กแบบเฟอร์โรและพารา	42
2.6.1 สภาพแม่เหล็กแบบเฟอร์โร	42
2.6.2 สภาพแม่เหล็กแบบพารา	43
บทที่ 3 วิธีดำเนินการศึกษาวิจัย	
3.1 สารประกอบในการศึกษาวิจัยและการเตรียมข้อมูลวิเคราะห์	44
3.2 การคำนวณทางทฤษฎีโดยใช้เทคนิควิธีเฟสฟังก์ชัน	46
3.2.1 วิธีการคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น	47
3.2.2 ขั้นตอนคำนวณโครงสร้างผลึกทางทฤษฎีที่เหมาะสม	48
3.2.3 ขั้นตอนคำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์	49
3.3 ขั้นตอนคำนวณเพื่อจำลองสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์	52
3.4 การวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์	52
3.4.1 วิธีการทดลองการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์	52
3.4.2 ขั้นตอนคำนวณการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์	53
3.4.3 ขั้นตอนวิเคราะห์ย่าน EXAFS ของสารประกอบใหม่ทวิภาค	54
3.5 ตัวอย่างทดลองวัดสเปกตรัมการดูดกลืนแสงย่านอัลตราไวโอเล็ต-วิซีเบิล	57

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

บทที่ 4 ผลการศึกษาวิจัยและการอภิปราย

4.1 สมบัติผลึกของสารประกอบประเภทโลหะเดี่ยว	58
4.1.1 ผลการระบุโครงสร้างผลึกของสาร $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	58
4.1.1.1 ลักษณะโครงสร้างผลึก	58
4.1.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก	60
4.1.2 ผลการระบุโครงสร้างผลึกของสาร $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ และ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	63
4.1.2.1 ลักษณะโครงสร้างผลึก	64
4.1.2.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก	67
4.1.3 ผลการระบุความสัมพันธ์โครงสร้างผลึกที่มีโลหะเดี่ยวนิตเดียวกัน	69
4.2 สมบัติผลึกของสารประกอบประเภทโลหะทรานซิชัน	70
4.2.1 ผลการระบุโครงสร้างผลึกของสาร $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	72
4.2.1.1 การระบุลักษณะโครงสร้างผลึกโดยใช้วิธีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ ผ่านการพิตยาน EXAFS	74
4.2.2 ผลการระบุโครงสร้างผลึกของสาร $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$	76
4.2.2.1 การระบุลักษณะโครงสร้างผลึกโดยใช้วิธีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ ผ่านการพิตยาน EXAFS	78
4.3 สมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของสารประกอบ	81
4.3.1 ผลการระบุโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของสาร $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	81
4.3.1.1 โครงสร้างแถบพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic band structure)	81
4.3.1.2 ความหนาแน่นของสถานะ (Density of states)	84
4.3.2 ผลการระบุโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของสาร $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ และ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	89
4.3.2.1 โครงสร้างแถบพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic band structure)	89
4.3.2.2 ความหนาแน่นของสถานะ (Density of states)	91
4.3.2.3 ผลการวัดสมบัติการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ต-วิชิเบิล ของสาร $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	95

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 5 สรุปผลการศึกษาวิจัย	97
ข้อเสนอแนะจากการศึกษาวิจัย	99
เอกสารอ้างอิง	100
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก. ผลงานตีพิมพ์ระดับนานาชาติและการนำเสนอในที่ประชุมวิชาการ	105
ภาคผนวก ข. ข้อมูลเกี่ยวกับวิธีการศึกษาวิจัย	125
ภาคผนวก ค. ข้อมูลเกี่ยวกับผลการศึกษาวิจัย	128
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	141



สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 ระยะเวลาของการศึกษาวิจัยซึ่งสัมพันธ์กับขอบเขตแผนงาน	4
2.1 เวกเตอร์การเลื่อนตำแหน่งพหุนาม $T(n)$ ของโครงผลึกชนิดต่าง ๆ	9
3.1 ข้อมูลค่าพารามิเตอร์โครงสร้างผลึกที่ได้จากผลการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์	45
3.2 ข้อมูลการทดลอง XAS ของสารประกอบในงานศึกษาวิจัยนี้	53
4.1 ผลค่าพารามิเตอร์การรีแลกซ์ DHP เทียบกับแบบจำลองผลึกด้วยสัดส่วน Co:Fe = 1:1	73
4.2 ผลค่าแฟกเตอร์ R การพิทการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co ในกรณีต่าง ๆ เพื่อวิเคราะห์สารชนิดทวิภาค $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	74
4.3 ผลค่าพารามิเตอร์การพิทการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co และ Fe ระหว่างสารชนิดทวิภาค $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ กับแบบจำลองกรณี Co:Fe = 1:1	76
4.4 ผลค่าพารามิเตอร์การรีแลกซ์ CTP เทียบแบบจำลองผลึกด้วยสัดส่วน Co:fe = 1:1	78
4.5 ผลค่าแฟกเตอร์ R การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co ในกรณี ต่าง ๆ เพื่อวิเคราะห์สารชนิดทวิภาค $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$	79
4.6 ผลค่าพารามิเตอร์การพิทการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co และ Fe ระหว่างสารชนิดทวิภาค $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ กับแบบจำลองกรณี Co:Fe = 1:1	81

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 แลตทิซ 7 กลุ่ม ในระบบผลึก 3 มิติ	8
2.2 แลตทิซ Bravais 14 รูปแบบ ในระบบผลึก 3 มิติ	8
2.3 (a) แลตทิซส่วนกลับแบบลูกบาศก์ใน 2 มิติ (b) พื้นที่แรงงาคือ 1 st Brillouin zone ของแลตทิซส่วนกลับใน 2 มิติแบบรูปสี่เหลี่ยมด้านขนาน	11
2.4 แลตทิซผลึก 1 มิติ และแลตทิซส่วนกลับของผลึก 1 มิติ \vec{a} และ \vec{b} ซึ่งเป็นเวกเตอร์การเลื่อนของแลตทิซผลึกและแลตทิซส่วนกลับ ตามลำดับ	11
2.5 ตัวอย่าง Brillouin zone สำหรับโครงสร้างผลึกแบบต่าง ๆ ใน 3 มิติ	12
2.6 วงโคจรของอิเล็กตรอน (a) อะตอมเดี่ยว ๆ (b) อะตอมสองอะตอมที่อยู่ใกล้กันและมีปฏิริยาต่อกัน (c) เมื่อเข้าใกล้กันมากขึ้น (d) ในผลึกของแข็ง	13
2.7 ลักษณะบ่งชี้ของอะตอมในกรณีต่าง ๆ (a) เมื่ออะตอมอยู่เดี่ยว ๆ หรือห่างกันมาก (b) ขณะถูกนำเข้ามาอยู่ใกล้กันและเริ่มมีปฏิริยาต่อกัน (c) หลังจากเข้าใกล้กันและมีปฏิริยาต่อกัน ทำให้เกิดการแยกของระดับพลังงาน	15
2.8 (a) การแยกระดับพลังงานกรณี 3 อะตอม (b) การเกิดแถบพลังงานในผลึกของแข็ง	16
2.9 ลักษณะแถบพลังงานของแข็งที่ 0 K (a) วัสดุโลหะ (b) วัสดุฉนวนและสารกึ่งตัวนำ	17
2.10 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงาน (E) และค่าตัวเลขคลื่น (k) ของอิเล็กตรอนในผลึก	17
2.11 เปรียบเทียบความสัมพันธ์ $E-k$ ของอิเล็กตรอนอิสระและอิเล็กตรอนในผลึกของแข็ง	18
2.12 การเกิดแถบพลังงานแบบที่มีอิเล็กตรอนเต็มเต็มบางส่วน (a) เนื่องจาก E_g มีค่าน้อย ๆ (b) เนื่องจากแถบพลังงานซ้อนกัน หรือ $E_g = 0$	19
2.13 แผนภาพแสดงแนวคิดของ Hohenberg-Kohn ซึ่งเทียบเคียงกับสมการของชโรดิงเงอร์ เมื่อ $V_{ext}(r)$ คือค่าพลังงานศักย์, $\psi_0(\{r\})$ คือฟังก์ชันคลื่นเพื่อวิเคราะห์ทุกสถานะของระบบ, $\psi_0(\{r\})$ คือฟังก์ชันคลื่น ณ สถานะพื้นของระบบ และ $n_0(r)$ คือความหนาแน่น ณ สถานะพื้น	25
2.14 แผนภาพเงื่อนไขการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ด้วยผลึกของแข็ง วงกลมสีดำหมายถึงอะตอมที่เรียงตัวอยู่บนระนาบผลึก เส้นสีฟ้าหมายถึงรังสีเอ็กซ์	30
2.15 ค่า Bandpass ของผลึก InSb(111), Ge(220), และ Si(111) สำหรับคัดเลือกพลังงานโฟตอนในช่วงประมาณ 2000 eV ถึง 7000 eV คำนวณจากทฤษฎีการเลี้ยวเบนของดาวิน (Darwin theory and dynamic diffraction)	30

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.16 (a) กลไกของกระบวนการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่ทำให้อะตอมอยู่ในสถานะกระตุ้น (b) กลไกของกระบวนการเปล่งแสงรังสีเอ็กซ์แบบเรืองแสง (c) กลไกของกระบวนการเปล่งแสงออยเจียอเล็กตรอนที่ทำให้อะตอมกลับคืนสู่สถานะปกติ	31
2.17 การวัดสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (a) แบบโหมดการทะลุผ่าน (b) แบบโหมดการเรืองแสง (c-d) แบบโหมดกระแสอิเล็กตรอน	33
2.18 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในชั้น K ของอะตอม Mn ของสารประกอบ Mn_2O_3 ซึ่งแสดงทั้งโครงสร้าง ย่าน XANES และ EXAFS	34
2.19 แผนผังการย้ายสถานะพลังงานอิเล็กตรอนในอะตอมที่ถูกกระตุ้นด้วยรังสีเอ็กซ์โครงสร้างที่เป็นยอดสูงในสเปกตรัมย่าน XANES หรือที่เรียกว่า White line เกิดจากการย้ายอิเล็กตรอนไปยังสถานะที่ว่างในชั้นวาเลนซ์ สำหรับโครงสร้างถัดมาเป็นการย้ายอิเล็กตรอนไปยังสถานะพลังงาน Rydberg และสถานะพลังงานต่อเนื่องในรูปแสดงตำแหน่งของพลังงานเริ่มต้น (Ionization energy, E_0) ของคลื่นโฟโตอิเล็กตรอน	35
2.20 สเปกตรัมย่าน XANES ของอะตอมซัลเฟอร์ (S) ในสารมาตรฐานชนิดต่าง ๆ ตำแหน่งที่ถูกแสดงด้วยลูกศรเป็นตำแหน่งของขอบการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของสเปกตรัมซึ่งมีความสัมพันธ์กับเลขออกซิเดชันของอะตอมซัลเฟอร์	36
2.21 ความสัมพันธ์ระหว่างเลขออกซิเดชันของซัลเฟอร์และขอบการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของซัลเฟอร์ในสารมาตรฐานของรูปที่ 2-20	37
2.22 สเปกตรัมย่าน XANES บริเวณขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Cr ในสารแคลเซียมโครเมต ($Ca_3Cr_2O_{10}$, $Ca_{10}Cr_5O_{25}$, $Ca_5Cr_3O_{12}$) และสาร (Cr metal, Cr_2O_3 , $CaCrO_4$)	37
2.23 สเปกตรัม XAS ของเหล็ก (Fe) ที่เป็นแผ่นโลหะฟิล์มบาง (ความหนา 7 ไมโครเมตร) ซึ่งแสดงให้เห็นโครงสร้างย่าน EXAFS ที่เกิดจากการแทรกสอดของคลื่นโฟโตอิเล็กตรอนจากการกระเจิงกับอะตอมเหล็กในโลหะ	39
2.24 รูปซ้ายคือสเปกตรัม XAS ของ Te ในผลึก CdTe รูปกลางคือสเปกตรัม EXAFS ก่อนการแปลงฟูเรียร์ และรูปขวาคือสเปกตรัม EXAFS หลังทำการแปลงฟูเรียร์แล้วโครงสร้างย่าน EXAFS เมื่อถูกแปลงเป็นฟังก์ชันที่ขึ้นกับตัวแปร R จะแสดงโครงสร้างการกระจายตัวแบบชั้นอะตอม โครงสร้างนี้ใช้วิเคราะห์พันธะ จำนวนอะตอม และชนิดอะตอมรอบข้างได้	41
3.1 แผนภาพแสดงวิธีคำนวณแบบ SCF ของโปรแกรม VASP	47

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.2 ตัวอย่างโครงสร้างผลึกแบบเซลล์ใหญ่ขนาด 84 อะตอม ของผลึกโมโนคลินิก $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ สำหรับคำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ในงานนี้ ซึ่งจัดอยู่ในสเปซกรุป $P2_1/n$	51
3.3 ตัวอย่างโครงสร้างผลึกแบบหน่วยเซลล์ขนาด 72 อะตอม ของผลึกโมโนคลินิก $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ สำหรับคำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ในงานนี้ ซึ่งจัดอยู่ในสเปซกรุป $C2/c$	51
3.4 ตัวอย่างของวิธีกำหนด Sphere ที่ขอบการดูดกลืน Co ซึ่งใช้การสร้างมาจากโครงสร้างผลึกทางทฤษฎีโดยตรง	54
3.5 ฟังก์ชันการสั่นของสัญญาณย่าน EXAFS ที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co แสดงตัวอย่างแบบสเปซ k ที่ใช้ในการพิเคราะห์การทดลอง $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (เส้นกราฟสีน้ำเงิน) กับการคำนวณแบบสัดส่วน Co:Fe เท่ากับ 1:1 (เส้นกราฟสีแดง)	56
4.1 โครงสร้างผลึกโมโนคลินิกสเปซกรุป $P2_1/n$ ของสาร $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ จากการคำนวณทางทฤษฎีที่เหมาะสม โดยใช้หนึ่งหน่วยเซลล์ 42 อะตอม ประกอบด้วย Co, H, O, และ P จำนวน 2, 16, 20, และ 4 อะตอม ตามลำดับ	59
4.2 โครงสร้างผลึกโมโนคลินิกสเปซกรุป $P2_1/n$ ของสาร $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ จากการคำนวณทางทฤษฎีที่เหมาะสม โดยใช้หนึ่งหน่วยเซลล์ 42 อะตอม ประกอบด้วย Fe, H, O, และ P จำนวน 2, 16, 20, และ 4 อะตอม ตามลำดับ	60
4.3 ผลการวัดสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ทางทฤษฎีของผลึกโมโนคลินิก $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เปรียบเทียบกับตำแหน่งยอดแหลมจากการคำนวณ	61
4.4 ผลการคำนวณสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ทางทฤษฎีของผลึก $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ แสดงสัญญาณที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co พลังงาน 7,709 eV	61
4.5 ผลการวัดสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ทางการทดลองของผลึก $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ แสดงสัญญาณที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co พลังงาน 7,709 eV	62
4.6 ผลการคำนวณสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ทางทฤษฎีของผลึกโมโนคลินิก $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	62
4.7 ผลการคำนวณสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ทางทฤษฎีของผลึก $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ แสดงสัญญาณที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Fe พลังงาน 7,112 eV	63
4.8 โครงสร้างผลึกโมโนคลินิกสเปซกรุป $C2/c$ ของ $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ จากการคำนวณทางทฤษฎีที่เหมาะสม โดยใช้หนึ่งหน่วยเซลล์ 72 อะตอม ประกอบด้วย Co, O, และ P จำนวน 8, 48, และ 16 อะตอม ตามลำดับ	64

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.9 โครงสร้างเฟสวงแหวนแบบสมมาตรศูนย์กลางของสาร $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ซึ่งสร้างพันธะระหว่างทรงสี่หน้าแบบ PO_4 จำนวน 4 กลุ่ม และระยะระหว่างอะตอม P และ O จากการคำนวณทางทฤษฎี	65
4.10 โครงสร้างเฟสแปดหน้าแบบไม่สมดุลของอะตอม Co ของสาร $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ Co(I)O_6 และ Co(II)O_6 และระยะระหว่างอะตอม Co และ O จากการคำนวณทางทฤษฎี	65
4.11 โครงสร้างผลึกจากการคำนวณทางทฤษฎีที่เหมาะสมของสาร $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (a) โครงสร้างผลึกโมนอคลีนิกสเปกตรัม $C2/c$ โดยใช้หน่วยเซลล์ 72 อะตอม ประกอบด้วย Fe, O, และ P จำนวน 8, 48, และ 16 อะตอม ตามลำดับ (b) โครงสร้างเฟสวงแหวนสมมาตรศูนย์กลางและระยะระหว่างอะตอม P และ O (c) โครงสร้างเฟสแปดหน้าแบบไม่สมดุลของอะตอม Fe (Fe(I)O_6 และ Fe(II)O_6) และระยะระหว่างอะตอม Fe และ O	66
4.12 ผลการวัดสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ทางทฤษฎีของผลึกโมนอคลีนิก $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ เปรียบเทียบกับตำแหน่งยอดแหลมจากการคำนวณ	67
4.13 ผลการคำนวณสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ทางทฤษฎีของผลึก $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ แสดงสัญญาณที่ขอการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co พลังงาน 7,709 eV	67
4.14 ผลการวัดสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ทางการทดลองของผลึก $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ แสดงสัญญาณที่ขอการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co พลังงาน 7,709 eV	68
4.15 ผลการคำนวณสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ทางทฤษฎีของผลึกโมนอคลีนิก $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ และ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	68
4.16 ผลการคำนวณสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ทางทฤษฎีของผลึก $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ แสดงสัญญาณที่ขอการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Fe พลังงาน 7,112 eV	69
4.17 สเปกตรัม XANES ที่ขอการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม (a) Co ในสาร $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, และ $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ แสดงด้วยเส้นกราฟสีน้ำเงินแดง เขียว และม่วง ตามลำดับ (b) Fe ในสาร $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ แสดงด้วยเส้นกราฟสีน้ำเงิน และแดง ตามลำดับ	71
4.18 ฟังก์ชันการสั่นของสัญญาณย่าน EXAFS แบบสเปซ k เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลอง (exp.) และผลการจำลอง (theo.) ทั้งหมดของสารในกลุ่มไอออนลบ $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ ที่ขอการดูดกลืนชั้น K ของ (a) Co (b) Fe	73

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.19	
ผลการฟิตสเปกตรัม EXAFS ที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co ระหว่างผลการทดลองสาร $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ กับผลการคำนวณกรณีแทนอะตอม Fe ด้วย $\text{Co}:\text{Fe} = 1:1$ ลงใน Co แบบ 1 ตำแหน่งสมดุลง แสดงเป็นฟังก์ชันการสั่นแบบ (a) สเปซ R (b) สเปซ q75	
4.20	
ฟังก์ชันการสั่นของสัญญาณย่าน EXAFS แบบสเปซ k เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลอง (exp.) และผลการจำลอง (theo.) ทั้งหมดของสารในกลุ่มไอออนลบ $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ ที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของ (a) Co (b) Fe77	
4.21	
ผลการฟิตสเปกตรัม EXAFS ที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co ระหว่างผลการทดลองสาร $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ กับผลการคำนวณกรณีแทนอะตอม Fe ด้วย $\text{Co}:\text{Fe} = 1:1$ ลงใน Co แบบ 2 ตำแหน่งไม่สมดุลงที่ I แสดงเป็นฟังก์ชันการสั่นแบบ (a) สเปซ R (b) สเปซ q80	
4.22	
ผลการฟิตสเปกตรัม EXAFS ที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co ระหว่างผลการทดลองสาร $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ กับผลการคำนวณกรณีแทนอะตอม Fe ด้วย $\text{Co}:\text{Fe} = 1:1$ ลงใน Co แบบ 2 ตำแหน่งไม่สมดุลงที่ II แสดงเป็นฟังก์ชันการสั่นแบบ (a) สเปซ R (b) สเปซ q80	
4.23	
โครงสร้างแถบพลังงานอิเล็กทรอนิกส์สปีนโพลาริซ์และความหนาแน่นของสถานะแบบรวมของผลึกโมโนคลีนิก $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เมื่อกราฟเส้นจุดและเส้นทึบแสดงถึงอิเล็กตรอนกรณีสปีนหลักและสปีนรอง ตามลำดับ83	
4.24	
โครงสร้างแถบพลังงานอิเล็กทรอนิกส์สปีนโพลาริซ์และความหนาแน่นของสถานะแบบรวมของผลึกโมโนคลีนิก $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เมื่อกราฟเส้นจุดและเส้นทึบแสดงถึงอิเล็กตรอนกรณีสปีนหลักและสปีนรอง ตามลำดับ83	
4.25	
ความหนาแน่นของสถานะแบบรวมและแบบบางส่วนสปีนโพลาริซ์ของ $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) แสดงสถานะ Co, O, และ P (b) แสดงเฉพาะสถานะ Co_{4s} , Co_{4p} , และ Co_{3d} (c) แสดงเฉพาะสถานะ O_{2s} และ O_{2p} กรณีสปีนหลักและสปีนรองถูกแสดงให้ความหนาแน่นของสถานะมีค่าบวกและลบ ตามลำดับ และจุด E_F ถูกคำนวณเท่ากับ 0 eV แสดงตามเส้นประแนวตั้ง85	
4.26	
ความหนาแน่นของสถานะแบบรวมและแบบบางส่วนสปีนโพลาริซ์ของ $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) แสดงสถานะ Fe, O, และ P (b) แสดงเฉพาะสถานะ Fe_{4s} , Fe_{4p} , และ Fe_{3d} (c) แสดงเฉพาะสถานะ O_{2s} และ O_{2p} กรณีสปีนหลักและสปีนรองถูกแสดงให้ความหนาแน่นของสถานะมีค่าบวกและลบ ตามลำดับ และจุด E_F ถูกคำนวณเท่ากับ 0 eV แสดงตามเส้นประแนวตั้ง88	

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.27 โครงสร้างแถบพลังงานอิเล็กทรอนิกส์สปินโพลาริซ์และความหนาแน่นของสถานะแบบรวมของผลึกโมโนคลีนิก $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ เมื่อกราฟเส้นจุดและเส้นทึบแสดงถึงอิเล็กทรอนิกส์สปินหลักและสปินรอง ตามลำดับ	90
4.28 โครงสร้างแถบพลังงานอิเล็กทรอนิกส์สปินโพลาริซ์และความหนาแน่นของสถานะแบบรวมของผลึกโมโนคลีนิก $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ เมื่อกราฟเส้นจุดและเส้นทึบแสดงถึงอิเล็กทรอนิกส์สปินหลักและสปินรอง ตามลำดับ	91
4.29 ความหนาแน่นของสถานะแบบรวมและแบบบางส่วนสปินโพลาริซ์ของสาร $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (a) แสดงสถานะ Fe, O, และ P (b) แสดงเฉพาะสถานะ Co_{4s} , Co_{4p} , และ Co_{3d} (c) แสดงเฉพาะสถานะ O_{2s} และ O_{2p} กรณีสปินหลักและสปินรองถูกแสดงให้ ความหนาแน่นของสถานะมีค่าบวกและลบ ตามลำดับ และจุด E_F ถูกคำนวณเท่ากับ 0 eV แสดงตามเส้นประแนวตั้ง	92
4.30 ความหนาแน่นของสถานะแบบรวมและแบบบางส่วนสปินโพลาริซ์ของสาร $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (a) แสดงสถานะ Fe, O, และ P (b) แสดงเฉพาะสถานะ Fe_{4s} , Fe_{4p} , และ Fe_{3d} (c) แสดงเฉพาะสถานะ O_{2s} และ O_{2p} กรณีสปินหลักและสปินรองถูกแสดงให้ ความหนาแน่นของสถานะมีค่าบวกและลบ ตามลำดับ และจุด E_F ถูกคำนวณเท่ากับ 0 eV แสดงตามเส้นประแนวตั้ง	94
4.31 ผลการวัดสเปกตรัมการสะท้อนแสงย่านอัลตราไวโอเล็ต-วิชิเบิล $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	96
4.32 ผลการคำนวณช่องว่างแถบพลังงาน $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ จากสเปกตรัมการดูดกลืนแสงย่านอัลตราไวโอเล็ต-วิชิเบิล แบ่งการคำนวณช่องว่างพลังงาน (a) แบบตรง และ (b) แบบไม่ตรง	96

บทที่ 1

บทนำ

ความก้าวหน้าทางวิทยาศาสตร์หลากหลายสาขามีส่วนสำคัญในการพัฒนาให้ชีวิตคนไทยมีความสะดวกสบายมากยิ่งขึ้น หนึ่งในการพัฒนาที่ส่งผลโดยตรงต่อสังคมนั้นคือการลงทุนและส่งเสริมการศึกษาวิจัยทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีในประเทศไทย วิทยานิพนธ์นี้ถือเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาวิจัยทางวิทยาศาสตร์ขั้นสูงทางนาโนฟิสิกส์ที่ผู้เขียนมีความมุ่งมั่นเพื่อศึกษาเกี่ยวกับสมบัติสำคัญของวัสดุที่มีประโยชน์และสามารถประยุกต์ใช้งานได้จริง และต่อไปนี่คือรายละเอียดทั้งหมดของการศึกษาดังกล่าวซึ่งถูกเขียนเรียบเรียงไว้อย่างสมบูรณ์ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

1.1 ความสำคัญของการศึกษาวิจัย

ในโลกยุคปัจจุบันเป็นที่ยอมรับโดยทั่วกันทั้งในทางวิชาการและสังคมทั่วไปว่า วิทยาศาสตร์ทางด้านสาขานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี (เทคโนโลยีนาโน) ได้เข้ามามีบทบาทอย่างสูงในปัจจัยการอุปโภคและบริโภคในชีวิตประจำวันของมนุษย์ เนื่องจากศาสตร์นี้เป็นเทคโนโลยีที่มีการพัฒนาอย่างรวดเร็ว ต่อเนื่องจากอดีตสู่ปัจจุบันเพื่อไปสู่อนาคต สามารถประยุกต์ใช้งานได้จริงร่วมกับอีกหลากหลายสาขาวิชาชีพ เช่น การเกษตร อุตสาหกรรม การแพทย์ วิศวกรรม และวิทยาศาสตร์ทุกสาขา เป็นต้น ความก้าวหน้าทางนาโนเทคโนโลยีนี้มีส่วนสำคัญทำให้เกิดการศึกษาวิจัยและพัฒนางานทางด้านวิทยาศาสตร์ที่ลึกซึ้งในระดับอะตอมและอิเล็กตรอนมากขึ้นตามไปด้วย เพราะการศึกษาสมบัติของวัสดุหรือสารประกอบในเชิงอนุภาคนั้นสามารถพัฒนานวัตกรรมไปสู่การสร้างเครื่องมือหรืออุปกรณ์ที่มีประสิทธิภาพสูงขึ้นด้วยคุณสมบัติทางนาโนวิทยานั้น ๆ และมีจุดเริ่มต้นมาจากความรู้ความเข้าใจในพฤติกรรมของอะตอมและอิเล็กตรอนของสารเหล่านั้นเป็นพื้นฐาน หรือแม้กระทั่งสารเคมีชนิดต่าง ๆ ที่นำไปใช้ทางการเกษตรเพื่อเพิ่มผลผลิต พัฒนายารักษาโรค และอื่น ๆ อีกมากมายล้วนมีพื้นฐานจากธาตุที่เป็นส่วนประกอบในสาร ดังนั้นการศึกษสมบัติของผลึกจึงสามารถช่วยลดต้นทุนในการผลิตได้อีกทางหนึ่ง

การศึกษาวิจัยทางฟิสิกส์ซึ่งเป็นศาสตร์พื้นฐานของวิทยาศาสตร์ทุกสาขาที่เจาะลึกในระดับโมเลกุล อะตอม และอิเล็กตรอนของธาตุหรือสารประกอบนั้น ในทางการทดลองได้มีการพัฒนาเทคนิคและวิธีการต่าง ๆ มาอย่างต่อเนื่อง หนึ่งในเครื่องมือที่ได้รับการยอมรับมากที่สุดทางวิชาการเพื่อตรวจวิเคราะห์โครงสร้างผลึกในระดับอะตอมหรือระดับนาโนคือเทคนิคการดุกกลืนรังสีเอ็กซ์ และในความเป็นจริงการพัฒนาผลการทดลองให้มีประสิทธิภาพสูงสุดนั้นจำเป็นอย่างยิ่งต้องอาศัยผลการคำนวณทางทฤษฎี เพื่อตรวจวิเคราะห์สมบัติที่สำคัญบางประการที่การทดลองทำได้ยากหรืออธิบายด้วยการวัดไม่ได้ รวมทั้งสามารถช่วยลดระยะเวลาและต้นทุนที่เสียไปโดยไม่จำเป็นในการทดลองได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ด้วยเทคโนโลยีในปัจจุบันสามารถใช้เครื่องคำนวณที่มีประสิทธิภาพสูงร่วมกับทฤษฎีทางวิทยาศาสตร์ เพื่อสร้างแบบจำลองของโครงสร้างผลึกรวมทั้งทำนายสมบัติต่าง ๆ ของสารประกอบได้อย่างถูกต้อง

เหล่านักวิทยาศาสตร์ได้ค้นพบสารกลุ่มหนึ่งซึ่งมีสมบัติที่น่าสนใจจากการประยุกต์ใช้งานได้อย่างหลากหลาย สังเคราะห์ได้ง่ายและรวดเร็ว จึงสามารถดึงดูดความสนใจและแรงจูงใจในการศึกษา มากขึ้น นั่นคือสารประกอบเชิงซ้อน $M(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ เมื่อ $M = Cu, Mg, Mn, Co, Fe, Ni, Zn,$ และ Cd [1-3, 8-11] ซึ่งมีพื้นฐานมาจากสารตระกูลฟอสเฟตแต่มีสมบัติการนำไปใช้ที่แตกต่างกันไปตามธาตุ M ทั้งการใช้ทำปุ๋ยหมัก ซุปเปอร์ฟอสเฟต สบู่ วัสดุชีวภาพ อาหารสัตว์ สารเคลือบกระดูก และฟัน ตัวเร่งปฏิกิริยา วัสดุแม่เหล็ก ตัวนำยิ่งยวด และวัสดุไฟฟ้าเฟอร์โร นอกจากนี้ผลจากการสังเคราะห์ที่ความร้อนสูงค่าหนึ่งสามารถทำให้เกิดโครงสร้างผลึกประเภทสลายตัว (Decomposition) เพราะสูญเสียโมเลกุลของน้ำในผลึก (Dehydration) เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน $M_2P_4O_{12}$ เมื่อ $M = Cu, Mg, Mn, Co, Fe, Ni, Zn,$ และ Cd [4-7, 9-10] และพบว่าโครงสร้างผลึกของสารกลุ่มนี้มีความเสถียรมากกว่าสารกลุ่มแรก ทำให้สามารถประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายในอุตสาหกรรมวัสดุ เซรามิก สารเรืองแสง สารเคลือบรักษาผิวโลหะ สารไดอิเล็กทริก สารถนอมอาหาร เซลล์เชื้อเพลิง สารสีย้อม และผงซักฟอก จากสมบัติที่โดดเด่นและกว้างขวางของสารประกอบทั้งสองกลุ่มใหญ่ ทำให้การศึกษาวิจัยนี้มีแรงจูงใจและมุ่งเป้าหมายไปที่กลุ่มสารชนิดหนึ่งซึ่งแสดงสมบัติพิเศษและน่าสนใจทางวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรที่มีความสำคัญมากต่องานทางด้านวัสดุศาสตร์ อิเล็กทรอนิกส์ และอุตสาหกรรม อันมีองค์ประกอบของเหล็ก (Fe) และโคบอลต์ (Co) ซึ่งเป็นธาตุโลหะเด่นที่แสดงถึงความเป็นสารแม่เหล็ก

สำหรับกลุ่มสาร $Co(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Fe(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, และสารประกอบใหม่ทวิภาค $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ สามารถประยุกต์ใช้งานทางด้านแม่เหล็กเฟอร์โร แม่เหล็กพารา อุปกรณ์แม่เหล็ก ตัวเก็บข้อมูล ตัวเร่งปฏิกิริยา สารป้องกันน้ำเสีย ไฟฟ้าเฟอร์โร/เพียโซ และเซรามิก [9-13, 16] ส่วนอีกกลุ่มสาร $Co_2P_4O_{12}$, $Fe_2P_4O_{12}$, และสารประกอบใหม่ทวิภาค $CoFeP_4O_{12}$ สามารถประยุกต์ใช้งานทางด้านสีย้อมที่ไม่เป็นพิษ สารเปล่งแสง สารป้องกันการกัดกร่อน แบตเตอรี่ สารไฟฟ้าเฟอร์โร อุปกรณ์เก็บข้อมูล ตัวเร่งปฏิกิริยา สารกำจัดน้ำเสีย สารแม่เหล็ก ตัวนำยิ่งยวด ปุ๋ยหมัก และเซรามิกอินทรีย์ [9-10, 14-17, 20-21] และโดยเฉพาะสารประกอบที่เป็นชนิดโลหะทวิภาค $CoFe$ นั้นจะแสดงสมบัติที่น่าสนใจอันเกิดจากคุณสมบัติผสมของชนิดโลหะเดี่ยว จากรายงานก่อนหน้านี้นี้พบว่าสารประกอบฟอสเฟตเชิงซ้อนทั้ง 2 กลุ่มนี้ ถูกการศึกษาในวิธีการสังเคราะห์ ลักษณะความเป็นผลึก สมบัติทางเคมี ทางกายภาพ ทางแสง และสมบัติอื่น ๆ อย่างไรก็ตามไม่พบข้อมูลการศึกษาที่สำคัญเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกทางทฤษฎี (Theoretical crystal structure) โครงสร้างเฉพาะที่ (Local structure) สมบัติอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic property) และการนำไฟฟ้า (Conductivity) ซึ่งพบในงานวิจัยเผยแพร่ก่อนหน้านี้น้อยมาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังนั้นข้อเสนอในการศึกษาวิจัยนี้คือการระบุโครงสร้างผลึก (Crystal structure) และโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic structure) ของสาร $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, และ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ และสารใหม่ทวิภาค $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ โดยใช้วิธีการคำนวณแบบเฟิสต์พริ้นซิเพิล (First-Principles calculations) บนพื้นฐานทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density functional theory) และเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (X-rays absorption) รวมถึงเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-rays diffraction) โครงสร้างผลึกทุกกรณีถูกศึกษาผ่านการคำนวณแบบรีแลกซ์อย่างสมบูรณ์ (Full relaxation) โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของผลึกถูกศึกษาผ่านการคำนวณโครงสร้างแถบพลังงาน (Band structure) และความหนาแน่นของสถานะ (Density of states) สเปกตรัมการดูดกลืนและการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ถูกคำนวณจากการจำลองโครงสร้างผลึกและเปรียบเทียบกับผลการทดลอง การศึกษาวิจัยนี้มีเป้าหมายหลักเพื่อการอธิบายโครงสร้างเฉพาะที่ (Local structure) ตำแหน่งของอะตอม (Coordinate) ลักษณะแถบพลังงาน (Energy band) สมบัติการนำไฟฟ้า (Electrical property) ตลอดจนสมบัติแม่เหล็กของวัสดุที่น่าสนใจเหล่านี้เป็นสำคัญ

1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษาวิจัย

เพื่อพัฒนาและช่วยสนับสนุนการสังเคราะห์วัสดุที่มีโครงสร้างผลึกของฟอสเฟตเชิงซ้อนประเภท $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ เมื่อ $\text{M} = \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Zn}$, และ Cd ได้อย่างมีประสิทธิภาพต่อการนำไปประยุกต์ใช้งาน โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารประกอบ $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, และ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ซึ่งให้คุณสมบัติที่สำคัญทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ ไฟฟ้าแสง และแม่เหล็ก รวมถึงสารประกอบทวิภาค $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ ที่ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อนำคุณสมบัติดังกล่าวไปใช้ประโยชน์ได้ดียิ่งขึ้น ซึ่งผลการใช้เทคนิคการคำนวณแบบเฟิสต์พริ้นซิเพิลและการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์สามารถระบุตำแหน่งโครงสร้างเฉพาะที่ของเหล่าไอออนต่าง ๆ ภายในโครงสร้างผลึกได้อย่างถูกต้อง รวมทั้งสามารถระบุสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของสารประกอบ และเพื่อต่อยอดไปสู่กระบวนการสังเคราะห์วัสดุประเภทสารประกอบทวิภาคของกลุ่มสารฟอสเฟตได้อีกมากมาย อีกทั้งช่วยประหยัดเวลาและลดต้นทุนในการทดลองได้ดี

1.3 ขอบเขตของการศึกษาวิจัยและการเผยแพร่ผลงานวิชาการ

- แผนงานที่ 1 ระบุโครงสร้างผลึกทางทฤษฎีของสาร $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, และ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น ซึ่งอาศัยข้อมูลโครงสร้างผลึกพื้นฐานมาจากการทดลอง
- แผนงานที่ 2 คำนวณสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์และการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของสาร $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, และ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ เพื่อใช้วิเคราะห์เปรียบเทียบกับผลการวัดจากการทดลอง
- แผนงานที่ 3 ระบุโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของสาร $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, และ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น
- แผนงานที่ 4 ทดลองวัดสเปกตรัมการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ต-วิชิเบิลของสารตัวอย่าง $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ เพื่อใช้วิเคราะห์เปรียบเทียบกับผลการคำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์
- แผนงานที่ 5 ทดลองวัดสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่าง $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, และ $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ เพื่อใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก
- แผนงานที่ 6 ระบุโครงสร้างผลึกของสารประกอบใหม่ทวิภาค $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ โดยใช้เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ ซึ่งอาศัยผลการวิเคราะห์ระหว่างการคำนวณและการทดลอง
- แผนงานที่ 7 รวบรวมผลการศึกษาค้นคว้าความรู้ใหม่ของงานวิจัย นำส่งผลงานเพื่อขอรับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ รวมทั้งนำเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

ตารางที่ 1-1 ระยะเวลาของการศึกษาวิจัยซึ่งสัมพันธ์กับขอบเขตแผนงาน

การศึกษาวิจัย	ระยะเวลาที่ดำเนินการ									
	ปีที่ 1 (พ.ศ. 2552 - 2553)		ปีที่ 2 (พ.ศ. 2553 - 2554)		ปีที่ 3 (พ.ศ. 2554 - 2555)		ปีที่ 4 (พ.ศ. 2555 - 2556)		ปีที่ 5 (พ.ศ. 2556 - 2557)	
	พ.ย. - มี.ค.	มิ.ย. - ต.ค.	พ.ย. - มี.ค.	มิ.ย. - ต.ค.	พ.ย. - มี.ค.	มิ.ย. - ต.ค.	พ.ย. - มี.ค.	มิ.ย. - ต.ค.	พ.ย. - มี.ค.	ส.ค. - ธ.ค.
แผนงานที่ 1										
แผนงานที่ 2										
แผนงานที่ 3										
แผนงานที่ 4										
แผนงานที่ 5										
แผนงานที่ 6										
แผนงานที่ 7									ประชุมวิชาการ	ตีพิมพ์ I
										ตีพิมพ์ II

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการศึกษาวิจัย

- (i) สามารถอธิบายโครงสร้างผลึกของสาร $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, และ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ได้อย่างถูกต้องสมบูรณ์ นำเชื่อถือ ยอมรับได้ดีระหว่างผลการคำนวณทางทฤษฎีและผลการวัดจากการทดลอง ซึ่งถือเป็นการศึกษาด้วยทฤษฎีครั้งแรก
- (ii) สามารถอธิบายโครงสร้างผลึกของของสาร $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ โดยใช้วิธีการคำนวณร่วมกับการวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ ซึ่งถือเป็นการศึกษาในระดับอะตอมครั้งแรกสำหรับกลุ่มสารนี้
- (iii) สามารถอธิบายสมบัติอิเล็กทรอนิกส์สาร $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, และ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ซึ่งเป็นหนึ่งในการศึกษาวิจัยเบื้องต้นที่สำคัญเกี่ยวกับการประยุกต์ใช้งานด้านอิเล็กทรอนิกส์ ไฟฟ้า แสง และแม่เหล็กของกลุ่มสารประกอบดังกล่าว ซึ่งถือเป็นการศึกษาครั้งแรกโดยใช้เทคนิคการคำนวณ
- (iv) สามารถนำผลการศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกและอิเล็กทรอนิกส์ของเหล่าสารประกอบในงานนี้ ไปประยุกต์ใช้ในการศึกษากลุ่มสารอื่น ๆ ซึ่งมีโครงสร้างผลึกชนิดเดียวกันแต่มีโลหะไอออนบวกต่างกันไปตามการประยุกต์ใช้งาน
- (v) สามารถใช้เทคนิคการคำนวณแบบเฟสดีฟรินซิเพิลและการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ระบุโครงสร้างผลึกและอิเล็กทรอนิกส์ของสารประกอบเชิงซ้อนได้ ซึ่งจะเป็นประโยชน์ในการศึกษาสารอื่นต่อ ยอดสู่การพัฒนานวัตกรรมด้านวิทยาศาสตร์รวมถึงนาโนเทคโนโลยี
- (vi) มีทักษะความรู้ความเข้าใจอย่างลึกซึ้งเกี่ยวกับงานที่ศึกษาวิจัย มีหลักการศึกษาวิจัยที่ดี มีการคิดวิเคราะห์ที่เป็นเหตุเป็นผล มีการวางแผนงาน และมีการสรุปองค์ความรู้ใหม่ที่ครอบคลุมในงานซึ่งยังไม่พบการศึกษาก่อนหน้านี้

1.5 องค์ประกอบหลักภายในวิทยานิพนธ์

- (i) บทแรกคือบทนำเกี่ยวกับที่มาของการศึกษาวิจัย ประกอบด้วย
 - ความสำคัญ
 - วัตถุประสงค์
 - ขอบเขตแผนงานและระยะเวลา
 - ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ
 - องค์ประกอบในวิทยานิพนธ์
- (ii) บทที่สองคือการอธิบายทฤษฎีพื้นฐานที่ใช้ในการศึกษาวิจัย ประกอบด้วย
 - การศึกษาสมบัติของผลึก
 - ทฤษฎีแถบพลังงาน
 - ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์
 - โครงสร้างอเล็กทรอนิกส์
 - สภาพแม่เหล็กแบบเฟอร์โรและพารา
- (iii) บทที่สามคือการอธิบายแนวทางการศึกษาวิจัย ประกอบด้วย
- การเตรียมข้อมูลการวิเคราะห์สารประกอบในงาน
 - วิธีการคำนวณด้วยเทคนิคเฟสท์พริ้นซิเพิลด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น
 - ขั้นตอนคำนวณสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์
 - ขั้นตอนวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ทั้งการทดลองและการคำนวณ
 - ตัวอย่างการทดลองศึกษาสมบัติทางแสง
- (iv) บทที่สี่คือการแสดงผลการศึกษาวิจัย วิเคราะห์และอธิบายองค์ความรู้ใหม่ ประกอบด้วย
- ผลการระบุโครงสร้างผลึก ค่าคงที่แลตทิซ ค่ามุมผลึก โครงสร้างเฉพาะที่ ความยาวพันธะ ตำแหน่งอะตอมทางทฤษฎี
 - ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารชนิดทวิภาคโดยใช้เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์
 - ผลการระบุโครงสร้างลักษณะแถบพลังงาน ความหนาแน่นสถานะอเล็กทรอนิกส์ ชนิดวัสดุ การนำไฟฟ้าและแม่เหล็ก
- (v) บทสุดท้ายคือส่วนสรุปการศึกษาวิจัย ประกอบด้วย
- สรุปองค์ความรู้ใหม่
 - ข้อเสนอแนะ
- (vi) ภาคผนวก
- ผลงานตีพิมพ์และการนำเสนอผลงาน
 - ข้อมูลเพิ่มเติมคำอธิบายวิทยานิพนธ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

ในกระบวนการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ซึ่งเกี่ยวข้องกับอะตอมและอิเล็กตรอน เช่น สมบัติของโครงสร้างผลึกและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น อาศัยความรู้ความเข้าใจในพื้นฐานทางทฤษฎีที่ได้รับการยอมรับ ถูกต้อง น่าเชื่อถือ ครอบคลุม และเกี่ยวข้องโดยตรงกับงานที่กำลังจะศึกษาวิจัยเรื่องนั้น ๆ อย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ บทนี้จึงกล่าวถึงทฤษฎีทางฟิสิกส์ที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาวิจัยในวิทยานิพนธ์นี้ ดังนี้

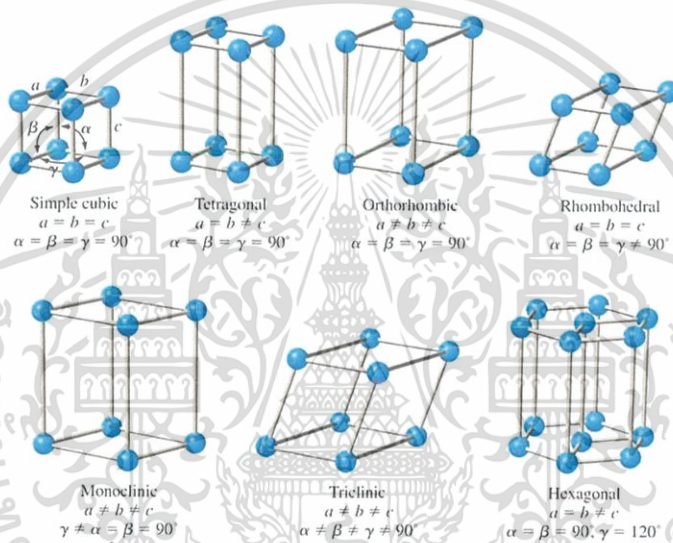
2.1 การศึกษาสมบัติของผลึก

2.1.1 การศึกษาโครงสร้างผลึก

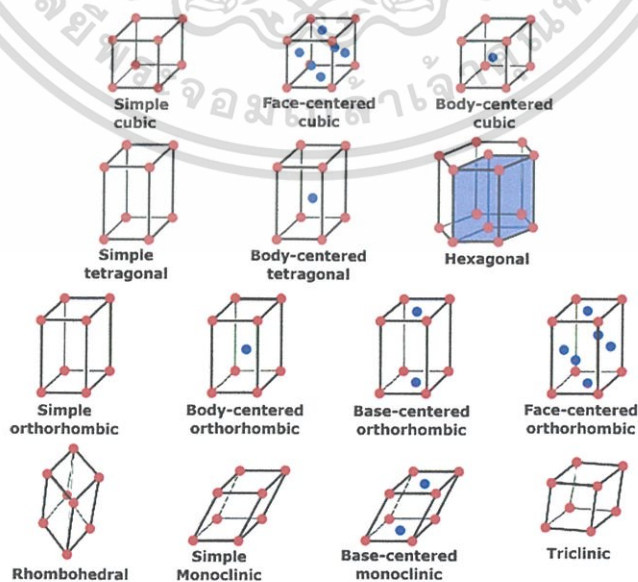
การศึกษาโครงสร้างผลึกในทางฟิสิกส์ เคมี ธรณีวิทยา และวัสดุศาสตร์ ส่วนใหญ่เริ่มจากการศึกษาโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์และต่อมาได้ใช้เทคนิคอาศัยการเลี้ยวเบนคลื่นสสาร (Matter wave diffraction) ได้แก่ การเลี้ยวเบนอิเล็กตรอน (Electron diffraction) และการเลี้ยวเบนนิวตรอน (Neutron diffraction) ซึ่งองค์ความรู้ที่ได้จากการศึกษาผลึกด้วยเทคนิคเหล่านี้สามารถช่วยอธิบายและควบคุมพฤติกรรมต่าง ๆ ของผลึกได้ เช่น การเกิดนิวเคลียส (Nucleation) การเติบโตของผลึก (Crystal growth) หรือการเปลี่ยนแปลงเฟสผลึก (Phase transformation) รวมทั้งศึกษาสมบัติทางกายภาพต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับโครงสร้างผลึกดังกล่าว องค์ความรู้ใหม่ ๆ เกี่ยวกับผลึก ประกอบกับความก้าวหน้าทางด้านเทคนิค เครื่องมือ และอุปกรณ์ต่าง ๆ มีส่วนช่วยให้เราสามารถสังเคราะห์ผลึกที่มีคุณสมบัติเหมาะสมกับสภาพการใช้งานวัสดุ เนื่องจากผลึกที่มีอยู่ตามธรรมชาตินั้นมีจำนวนไม่มากนักที่ให้คุณสมบัติเหมาะสมกับการประยุกต์ใช้งานตามที่ต้องการ ตัวอย่างการสังเคราะห์ผลึก เช่น นักฟิสิกส์และวิศวกรอิเล็กทรอนิกส์ทำการปลูกผลึกเดี่ยวของซิลิกอน (Si) เพื่อนำไปใช้ในการผลิตอุปกรณ์ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ (Microelectronics device) ประสิทธิภาพสูง นักโลหวิทยาใช้กระบวนการทางโลหะกรรมเพื่อปรับแต่งลักษณะของเกรนผลึกในชิ้นส่วนวิศวกรรมที่ทำจากโลหะผสมโดยมีวัตถุประสงค์หลักคือปรับปรุงคุณสมบัติทางกลและทางกายภาพของชิ้นส่วนที่ทำจากโลหะผสมชนิดนั้น เป็นต้น

แลตทิซ (Lattice) 2 ชนิดถูกสร้างขึ้นมาเพื่อใช้ศึกษาผลึกของแข็ง ได้แก่ แลตทิซในปริภูมิจริง (Real space lattice) หรือเรียกว่าแลตทิซผลึก (Crystal lattice) และแลตทิซในปริภูมิส่วนกลับ หรือมักจะเรียกสั้น ๆ ว่าแลตทิซส่วนกลับ (Reciprocal lattice) แลตทิซแต่ละแบบจะมีประโยชน์ต่อการศึกษาผลึกในด้านที่แตกต่างกัน แลตทิซผลึกเหมาะสำหรับการอธิบายคุณสมบัติของผลึกในปริภูมิจริง เช่น ความสมมาตรของผลึก ตำแหน่งของอะตอม และระนาบ เป็นต้น ส่วนแลตทิซส่วนกลับจะมีเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประโยชน์มากในการศึกษาการเลี้ยวเบนของคลื่นที่ผ่านผลึก ตลอดจนการคำนวณระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในผลึก เช่น ทฤษฎีแถบพลังงาน เป็นต้น โครงสร้างส่วนที่เล็กที่สุดในระบบผลึกที่สามารถเรียงตัวแบบซ้ำกันอยู่ต่างกันอย่างต่อเนื่องเรียกว่า หน่วยเซลล์ (Unit cell) ทางทฤษฎีการกำหนดหน่วยเซลล์ทำได้ไม่จำกัด แต่ปกติแล้วจะเลือกหน่วยเล็กที่สุดที่เป็นไปได้และมีความสมมาตรค่อนข้างสูง ในระบบผลึก 3 มิติ ค่าแลตทิซพารามิเตอร์คือขนาดของเวกเตอร์ \vec{a} , \vec{b} , และ \vec{c} และมุม α , β , และ γ ซึ่งเป็นมุมระหว่างเวกเตอร์ต่าง ๆ ซึ่งได้ถูกแสดงรวมกับการจัดกลุ่มแลตทิซที่สามารถแบ่งได้ 7 กลุ่ม ได้แก่ Simple cubic, Tetragonal, Orthorhombic, Rhombohedral, Monoclinic, Triclinic, และ Hexagonal ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แลตทิซ 7 กลุ่ม ในระบบผลึก 3 มิติ [26]



รูปที่ 2.2 แลตทิซ Bravais 14 รูปแบบ ในระบบผลึก 3 มิติ [27]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.1 เวกเตอร์การเลื่อนตำแหน่งปริมิทีฟ $T(n)$ ของโครงสร้างผลึกชนิดต่าง ๆ

ชนิดของโครงสร้างผลึก	Translation vector
Simple cubic	$\vec{a}_1 = (1, 0, 0)$
	$\vec{a}_2 = (0, 1, 0)$
	$\vec{a}_3 = (0, 0, 1)$
Face center cubic	$\vec{a}_1 = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
	$\vec{a}_2 = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$
	$\vec{a}_3 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$
Body center cubic	$\vec{a}_1 = (-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
	$\vec{a}_2 = (\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
	$\vec{a}_3 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$
Hexagonal	$\vec{a}_1 = (1, 0, 0)$
	$\vec{a}_2 = (\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$
	$\vec{a}_3 = (0, 0, c/a)$

เมื่อปริมาตรของปริมิทีฟเซลล์สามารถหาได้จากสมการที่ (2.1)

$$V_c = |\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3| \quad (2.1)$$

จากตารางที่ 2.1 หากต้องการพิจารณาผลึกที่มีการจัดเรียงอย่างเป็นระเบียบทั้งหมดนั้นสามารถทำได้ยาก ดังนั้นจึงนิยมพิจารณาเฉพาะเซลล์ที่เล็กที่สุดซึ่งสามารถแทนที่ผลึกได้ทั้งหมดที่เรียกว่าปริมิทีฟเซลล์ (Primitive cell) และการสร้างโครงสร้างผลึกจากการใช้สมบัติความสมมาตรและการเลื่อนตำแหน่ง (Translation) สามารถให้นิยามได้ตามสมการ

$$T(n) \equiv T(n_1, n_2, \dots) = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + \dots \quad (2.2)$$

เมื่อตัวแปร $a_i, i = 1, 2, 3, \dots, d$ และตัวแปร d คือจำนวนมิติของโครงสร้างผลึก และ $n = n_1, n_2, \dots, n_d$ มีค่าเป็นจำนวนเต็มในแต่ละมิตินั้นๆ

2.1.2 แลตทิซในปริภูมิส่วนกลับ

แลตทิซในปริภูมิส่วนกลับคือปริภูมิที่มีพิกัดเป็นส่วนกลับระยะทาง สร้างจากการแปลง (Transformation) จากปริภูมิที่มีพิกัดเป็นระยะทางไปเป็นปริภูมิที่มีพิกัดเป็นส่วนกลับของระยะทาง

Real space crystal lattice \rightarrow Reciprocal space lattice

ตัวอย่างแลตทิซส่วนกลับของโครงสร้างผลึกที่มีหน่วยเซลล์ที่กำหนดโดยเวกเตอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\vec{b}_1 = \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad \vec{b}_2 = \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad \vec{b}_3 = \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (2.3)$$

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (2.4)$$

สมการที่ (2.3) จะใช้ในงานทางผลึกวิทยา ส่วนสมการทางขวาซึ่งมีเทอม 2π จะใช้โดยนักฟิสิกส์เพื่อให้แลตทิซส่วนกลับมีมิติตรงกับมิติของเวกเตอร์คลื่น

สำหรับจุดแลตทิซใด ๆ ในแลตทิซส่วนกลับจะเป็นจุดปลายของเวกเตอร์

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{a}_1 + k\vec{a}_2 + l\vec{a}_3 \quad (2.5)$$

เมื่อ h, k, l เป็นจำนวนเต็ม ซึ่ง hkl เป็นตำแหน่งของจุดปลายเวกเตอร์เวกเตอร์ตามสมการที่ (2.6) คือเวกเตอร์แลตทิซส่วนกลับสังเกตว่าหน่วยของเวกเตอร์ของสมการที่ (2.3-2.5) เป็นส่วนกลับของความยาว ซึ่งเป็นที่มาของชื่อ “แลตทิซส่วนกลับ”

โดยนิยามจะได้ความสัมพันธ์ระหว่างปริมิทีฟเวกเตอร์ (Primitive vectors) ของแลตทิซในปริภูมิจริงและแลตทิซส่วนกลับ คือ

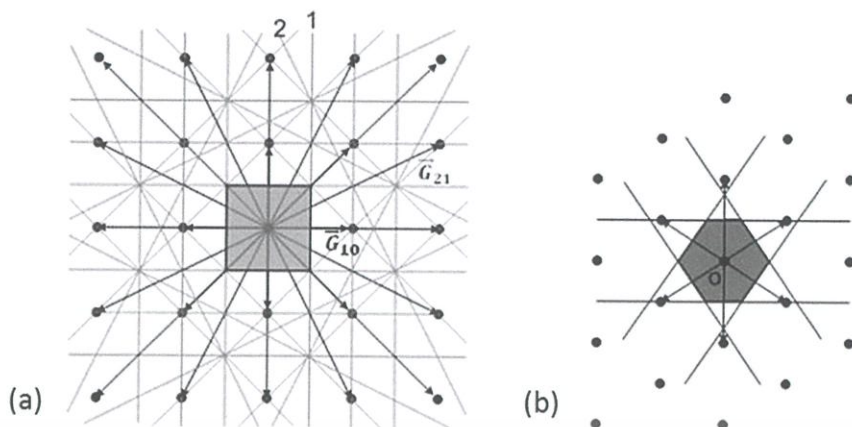
$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = \delta_{ij} \quad (2.6)$$

เมื่อ $i, j = 1, 2, 3$

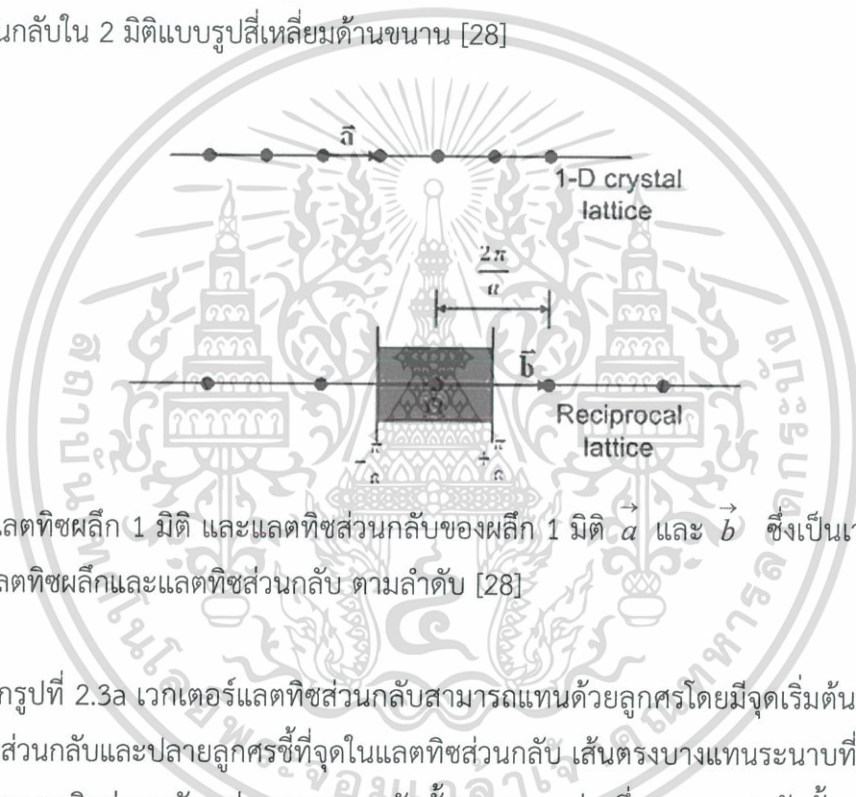
2.1.3 การระบุ Brillouin zone ภายในโครงสร้างผลึก

Brillouin zone คือขอบเขตการอธิบายโครงสร้างผลึกตามแบบปริมิทีฟเซลล์ในระบบของแลตทิซส่วนกลับ ซึ่งมีความหมายเช่นเดียวกับเซลล์แบบ Wigner-Seitz ในระบบของแลตทิซจริงนั่นเอง ซึ่งสามารถสร้างแลตทิซส่วนกลับให้มีมิติตรงกับมิติของเวกเตอร์คลื่น (Wave vector space หรือเรียกสั้น ๆ ว่า K-space) เมื่อเลือกเวกเตอร์ใด ๆ ซึ่งมีจุดเริ่มต้นที่จุดกำเนิดแล้วสร้างระนาบที่ตั้งฉากและแบ่งครึ่งเวกเตอร์ของระนาบเหล่านี้ จะเป็นส่วนหนึ่งของการกำหนดขอบเขต (Zone boundary) ในปริภูมิแลตทิซส่วนกลับ ปริมาตรที่เล็กที่สุดรอบจุดกำเนิดซึ่งล้อมรอบด้วยระนาบซึ่งตัดแบ่งครึ่งเวกเตอร์แลตทิซส่วนกลับนั้น (ส่วนใหญ่มักเป็นระยะสั้นที่สุดไม่เกินลำดับที่ 2) จะเป็นหน่วยเซลล์แบบ Wigner-Zeit ในปริภูมิแลตทิซส่วนกลับ ที่เรียกว่า 1st Brillouin zone ซึ่งจะใช้ในการคำนวณโครงสร้างแถบพลังงานของคลื่นแลตทิซ (โฟนอน) และอิเล็กตรอนในผลึก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

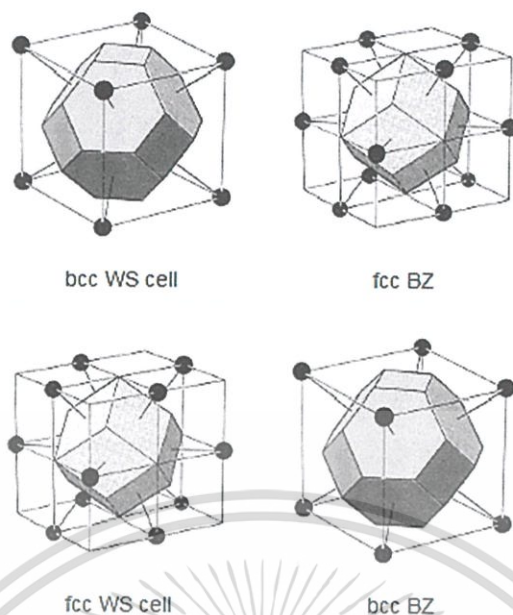


รูปที่ 2.3 (a) แลตทิซส่วนกลับแบบลูกบาศก์ใน 2 มิติ (b) พื้นที่แรเงาคือ 1^{st} Brillouin zone ของแลตทิซส่วนกลับใน 2 มิติแบบรูปสี่เหลี่ยมด้านขนาน [28]



รูปที่ 2.4 แลตทิซผลึก 1 มิติ และแลตทิซส่วนกลับของผลึก 1 มิติ \vec{a} และ \vec{b} ซึ่งเป็นเวกเตอร์การเลื่อนของแลตทิซผลึกและแลตทิซส่วนกลับ ตามลำดับ [28]

จากรูปที่ 2.3a เวกเตอร์แลตทิซส่วนกลับสามารถแทนด้วยลูกศรโดยมีจุดเริ่มต้นที่จุดกำเนิดของแลตทิซส่วนกลับและปลายลูกศรชี้ที่จุดในแลตทิซส่วนกลับ เส้นตรงบางแทนระนาบที่ตัดแบ่งครึ่งเวกเตอร์ของแลตทิซส่วนกลับ เช่น ระนาบ 1 ตัดตั้งฉากและแบ่งครึ่ง ระนาบ 2 ตัดตั้งฉากและแบ่งครึ่ง เป็นต้น พื้นที่ส่วนที่แรเงาเป็นพื้นที่เล็กที่สุดรอบจุดกำเนิดที่ถูกปิดล้อมด้วยระนาบแบ่งครึ่งและตั้งฉากกับเวกเตอร์แลตทิซส่วนกลับ คือ 1^{st} Brillouin zone สำหรับการสร้าง 1^{st} Brillouin zone ของแลตทิซส่วนกลับแบบสี่เหลี่ยมด้านขนานใน 2 มิติ และ 1 มิติ ดังรูปที่ 2.3b และ 2.4 ตามลำดับ



รูปที่ 2.5 ตัวอย่าง Brillouin zone สำหรับโครงสร้างผลึกแบบต่าง ๆ ใน 3 มิติ [29]

2.2 ทฤษฎีแถบพลังงานของอิเล็กตรอน

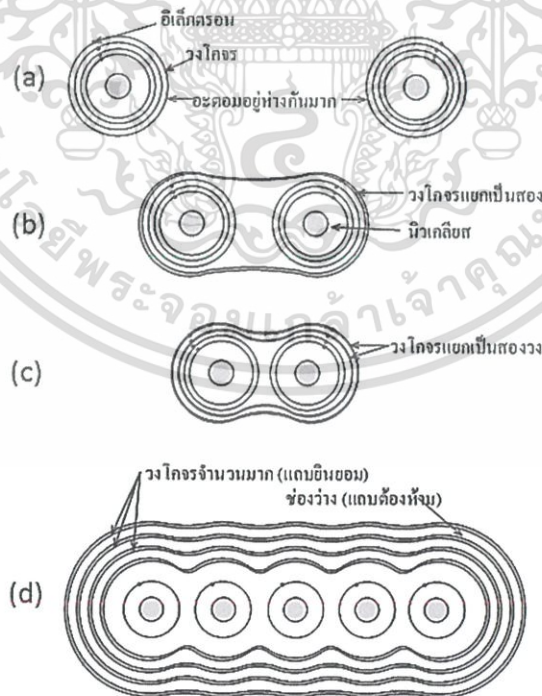
2.2.1 ระดับพลังงานของอิเล็กตรอน

จากทฤษฎีอะตอมจะเห็นว่าในอะตอมเดี่ยว ๆ อิเล็กตรอนจะโคจรอยู่รอบ ๆ นิวเคลียส โดยในแต่ละวงโคจรหมายถึงระดับพลังงาน (Energy level) อิเล็กตรอนที่มีพลังงานน้อยสุดหรือระดับพลังงานต่ำสุดจะโคจรอยู่ใกล้นิวเคลียสมากที่สุด ระดับพลังงานนี้ถูกเรียกว่า “ระดับพลังงานสถานะพื้น” (Ground state energy level) หรือตรงกับสถานะควอนตัม $n = 1$ อิเล็กตรอนที่มีระดับพลังงานสูงกว่านี้ จะโคจรอยู่ในชั้นที่ห่างออกไปเป็นชั้น ๆ จนถึงชั้นที่อยู่นอกสุด ซึ่งเรียกว่า “ระดับวาเลนซ์” (Valence level) และอิเล็กตรอนที่อยู่ในระดับวาเลนซ์นี้จะมีพลังงานมากที่สุด และถูกเรียกว่า “อิเล็กตรอนวาเลนซ์” (Valence electron) ในโลหะทั่ว ๆ ไปอิเล็กตรอนวาเลนซ์ของโลหะถูกพิจารณาว่าเป็น “อิเล็กตรอนอิสระ” (Free electron) กล่าวคืออิเล็กตรอนเหล่านี้จะไม่ถูกยึดไว้ที่อะตอมหนึ่งอะตอมใดโดยเฉพาะ สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระภายในโลหะ และที่สำคัญคืออิเล็กตรอนเหล่านี้สามารถนำไฟฟ้าได้ แต่สำหรับอิเล็กตรอนวาเลนซ์ของฉนวนและสารกึ่งตัวนำจะมีสภาพไม่เป็นอิสระ และยังไม่สามารถนำไฟฟ้าได้

อิเล็กตรอนทุกตัวในอะตอมจะถูกกำหนดสถานะด้วยกลุ่มตัวเลขควอนตัม (Quantum number) ซึ่งมีทั้งหมด 4 ตัว บางครั้งเรียกว่า “สถานะควอนตัม” (Quantum state) เรานิยามพิจารณาว่า อิเล็กตรอนผู้ครอบครอง (Occupied electron) สถานะควอนตัมนั้น ๆ และที่สถานะควอนตัมใด ๆ อาจมีอิเล็กตรอนเข้าไปครอบครองหรือไม่ก็ได้ นั่นคือบางสถานะอาจเป็นที่ว่าง

2.2.2 การเกิดแถบพลังงานของอิเล็กตรอน

ในกรณีผลึกของแข็งซึ่งมีอะตอมจำนวนมากมาย และเข้ามาอยู่ใกล้ชิดติดกัน กระทั่งอาจมีปฏิกิริยาภายในต่อกันได้ เช่น พิจารณาอะตอมสองอะตอมที่เข้ามาอยู่ใกล้ ๆ กันกระทั่งมีปฏิกิริยาต่อกัน โดยวงโคจรของอิเล็กตรอนชั้นนอกสุดของอะตอมทั้งสองอาจเหลื่อมล้ำหรือทับซ้อนกัน ดังนั้นจะทำให้อิเล็กตรอนของทั้งสองอะตอมต้องปรับวงโคจรใหม่เพื่อไม่ให้เกิดการทับซ้อนกันขึ้น ซึ่งคือการเกิด “การแยกของระดับพลังงาน” (Splitting of energy level) จากระดับเดียว ๆ เป็นสองระดับในกรณีสองอะตอม เพื่อที่จะให้โอกาสแก่อิเล็กตรอนของสองอะตอมสามารถอยู่ในระดับพลังงานที่แตกต่างกันได้ และในกรณี N อะตอม ระดับพลังงานในแต่ละอะตอมจะแยกออกเป็น N ระดับเพื่อให้อิเล็กตรอนของทุกอะตอมสามารถมีระดับพลังงานที่ไม่ซ้ำซ้อนกัน ระดับพลังงานที่แยกออกมาจำนวนมากนี้จะมีค่าใกล้เคียงกันมาก จนทำให้ดูคล้ายกับว่าเป็นระดับพลังงานที่มีค่าเรียงติดกันอย่างต่อเนื่องเป็นช่วง ๆ หรือเป็นแถบ ๆ และเรียกช่วงพลังงานนี้ว่า “แถบพลังงานยินยอม” (Allowed energy band) ซึ่งบางครั้งเรียกว่า “แถบยินยอม” (Allowed band) และแถบยินยอมของสารแต่ละชนิดอาจมีจำนวนหลายแถบได้ อย่างไรก็ตามในแถบยินยอมจะมีระดับพลังงานที่อิเล็กตรอนสามารถเข้าไปอยู่ได้ แต่อาจจะมีอิเล็กตรอนอยู่หรือไม่ก็ได้ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับเงื่อนไขอื่น ๆ อีก เช่น ชนิดของวัสดุ เป็นต้น แต่ละแถบยินยอมจะถูกกั้นด้วย “แถบต้องห้าม” (Forbidden band) ซึ่งหมายถึงช่วงพลังงานที่อิเล็กตรอนไม่สามารถมีได้ เนื่องจากไม่มีสถานะควอนตัมที่เป็นไปได้



รูปที่ 2.6 วงโคจรของอิเล็กตรอน (a) อะตอมเดี่ยว ๆ (b) อะตอมสองอะตอมที่อยู่ใกล้กันและมีปฏิกิริยาต่อกัน (c) เมื่อเข้าใกล้กันมากขึ้น (d) ในผลึกของแข็ง [30]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังนั้นอิเล็กตรอนในสารจึงถูกพิจารณาว่าเคลื่อนที่อยู่ภายในแถบนิยมนเท่านั้น สารที่ต่างชนิดกันจะมีลักษณะแถบพลังงานที่แตกต่างกัน เช่น มีขนาดความกว้างของแถบพลังงานแตกต่างกัน เป็นต้น จากลักษณะของแถบพลังงานของสาร เราสามารถจำแนกวัสดุทางไฟฟ้าและอธิบายคุณสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุต่าง ๆ นั้นได้เป็นอย่างดี

นอกจากนี้แล้ว เนื่องจากอิเล็กตรอนในผลึกของแข็งเคลื่อนที่อยู่ภายในสนามพลังงานศักย์ของแลตทิซ ซึ่งมีลักษณะเป็นศักย์แบบคาบ (Periodic potential) ดังนั้นจึงมีคุณสมบัติและพฤติกรรมที่แตกต่างไปจากอิเล็กตรอนอิสระ หรืออิเล็กตรอนซึ่งเคลื่อนที่ในสุญญากาศ

2.2.3 การพิจารณาแถบพลังงานในรูปแบบบ่อศักย์

ในกรณีนี้เราจะพิจารณาว่าแต่ละอะตอมเปรียบเสมือนบ่อศักย์หนึ่งมิติ หรือ Potential well โดยมีอิเล็กตรอนถูกกักอยู่ภายในบ่อศักย์นี้ ในภาวะปกติอิเล็กตรอนในอะตอมไม่สามารถออกไปนอกบ่อศักย์ได้เพราะอิเล็กตรอนมีพลังงานค่าลบ คือถูกผนังของบ่อศักย์ (Potential wall) หรือผนังบ่อกั้นไว้ ผนังบ่อนี้บางครั้งเรียกว่า “กำแพงศักย์” (Potential barrier) ลักษณะของบ่อศักย์หนึ่งมิติดังกล่าวแสดงได้ดังรูปที่ 2.7a และพลังงานศักย์ของอิเล็กตรอนที่ระดับต่าง ๆ ซึ่งอยู่ห่างจากนิวเคลียสเป็นระยะ r ที่จะเป็น แสดงด้วยสมการที่ (2.7)

$$P.E = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.7)$$

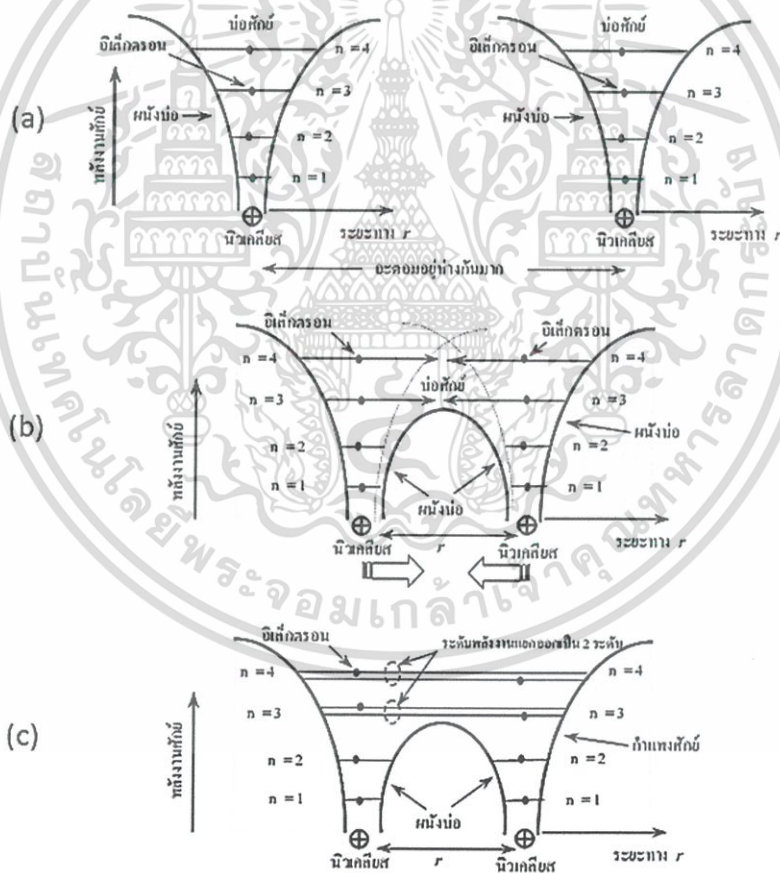
จากสมการที่ (2.7) พบว่าอิเล็กตรอนทุกตัวในอะตอมมีค่าพลังงานเป็นลบ ซึ่งหมายความว่าอิเล็กตรอนเหล่านี้ถูกยึดไว้ด้วยนิวเคลียสและถูกกักอยู่ภายในบ่อศักย์ ในสภาพที่ไม่เป็นอิสระ อิเล็กตรอนที่อยู่ใกล้นิวเคลียสมากที่สุดจะเป็นอิเล็กตรอนที่มีพลังงานน้อยที่สุด (มีค่าเป็นลบมากที่สุด) หรือคืออิเล็กตรอนที่อยู่ชั้นล่างสุดของบ่อศักย์ ส่วนอิเล็กตรอนที่อยู่ห่างออกไปจากนิวเคลียสจะมีค่าพลังงานสูงขึ้น (มีค่าเป็นลบน้อยลง) หมายถึงอิเล็กตรอนซึ่งอยู่ในระดับพลังงานที่สูงถัดขึ้นมายังบริเวณปากบ่อศักย์ ถ้าเป็นอะตอมของธาตุชนิดเดียวกันลักษณะของบ่อศักย์จะเหมือนกันทุกประการ และมีอิเล็กตรอนที่มีระดับพลังงานที่เท่ากันอยู่ในทุกอะตอม

ถ้าอะตอมอยู่เดี่ยว ๆ หรือที่อยู่ห่างไกลจากอะตอมอื่น ๆ จะไม่เกิดมีปฏิกิริยาหรือผลกระทบระหว่างอะตอม ดังนั้นลักษณะของบ่อศักย์จะเหมือนกันและเป็นปกติ ดังรูปที่ 2.9a แต่เมื่ออะตอมเข้ามาอยู่ใกล้กันมาก ๆ เช่น ในกรณีของผลึกของแข็ง จะทำให้เกิดมีปฏิกิริยาต่อกันโดยบ่อศักย์ทั้งสองจะรวมเข้าด้วยกันเป็นบ่อเดียว และความสูงของผนังบ่อศักย์หรือกำแพงศักย์ด้านที่อยู่ติดกันจะรวมกันเป็นผนังร่วมภายในใหม่ และจะมีขนาดลดลงหรือต่ำลงกว่าเดิมทำให้อิเล็กตรอนจากบ่อศักย์ทั้งสอง ที่มีระดับพลังงานที่สูงกว่ากำแพงศักย์นี้มีโอกาสที่จะเคลื่อนที่ออกจากบ่อศักย์บ่อหนึ่งไปยังอีกบ่อหนึ่งได้ ดังรูปที่ 2.7b และจะสังเกตเห็นได้ว่าอิเล็กตรอนที่ระดับพลังงาน $n = 3$ และ $n = 4$ ของอะตอมทั้ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารทบทวนวิชาสำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่ไปใช้ประโยชน์ทางการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

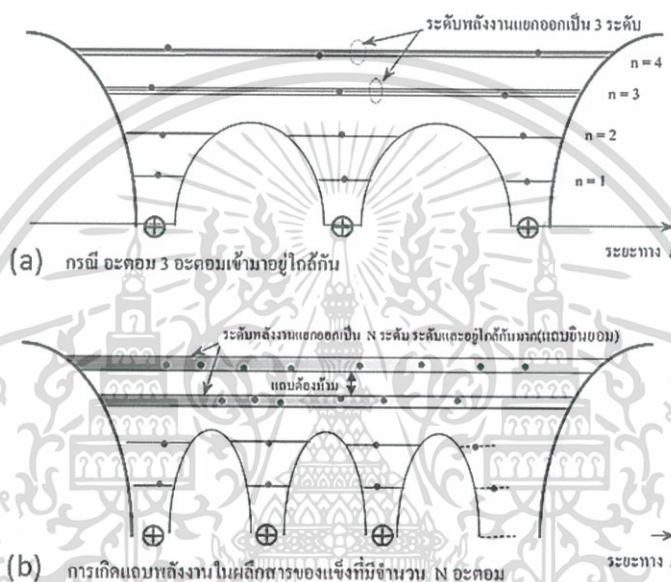
สองมีโอกาสที่จะเคลื่อนที่จากอะตอมหนึ่งไปยังอีกอะตอมหนึ่งได้ เนื่องจากอิเล็กตรอนที่ระดับนี้มีพลังงานเท่ากัน และมีค่าสูงกว่าพลังงานของผนังบ่อศักย์ แต่จากหลักการห้ามซ้อนของเพาลีตามทฤษฎีควอนตัม อิเล็กตรอนทุกตัวในระบบเดียวกันจะต้องมีระดับพลังงานที่แตกต่างกัน ดังนั้นระดับพลังงานเดิมคือระดับ $n = 3$ และ $n = 4$ จะเกิดการแตกแยกของระดับพลังงานออกเป็นสองระดับ (ในกรณีสองอะตอม) เพื่อให้อิเล็กตรอนของทั้งสองอะตอมสามารถที่จะอยู่ในอะตอมเดียวกันได้โดยไม่ขัดแย้งกับทฤษฎีควอนตัม เพราะต่างเป็นระดับพลังงานที่ไม่เหมือนกัน ดังรูปที่ 2.7c อย่างไรก็ตามสำหรับอิเล็กตรอนที่มีระดับพลังงานค่าต่ำกว่ากำแพงศักย์ร่วม เช่น ที่ระดับ $n = 1$ และ $n = 2$ ดังรูปที่ 2.7c จะยังคงมีสถานะภาพเช่นเดิมไม่เปลี่ยนแปลง และอิเล็กตรอนเหล่านี้จะไม่สามารถออกไปจากอะตอมเดิมได้ เพราะมีกำแพงศักย์กั้นอยู่ ระดับพลังงานนี้จึงไม่มีการแยกเกิดขึ้น แต่ถ้าอะตอมทั้งสองเข้ามาอยู่ใกล้กันมากขึ้น กำแพงศักย์ร่วมจะมีขนาดลดลงเรื่อย ๆ และในที่สุดอาจทำให้เกิดการแยกของระดับพลังงานที่ระดับพลังงานชั้นต่ำ ๆ



รูปที่ 2.7 ลักษณะบ่อศักย์ของอะตอมในกรณีต่าง ๆ (a) เมื่ออะตอมอยู่เดี่ยว ๆ หรือห่างกันมาก (b) ขณะถูกนำเข้ามาอยู่ใกล้กันและเริ่มมีปฏิกิริยาต่อกัน (c) หลังจากเข้ามาใกล้กันและมีปฏิกิริยาต่อกัน ทำให้เกิดการแยกของระดับพลังงาน [30]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

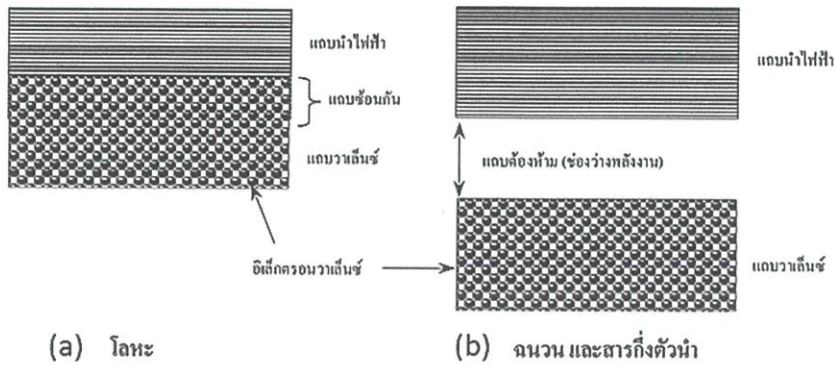
นอกจากนี้ ถ้าหากจำนวนอะตอมที่มีปฏิกริยาต่อกันมีจำนวน 3 อะตอม ระดับพลังงานที่แยกออกมาใหม่จะมีจำนวน 3 ระดับ ดังรูปที่ 2.8a และโดยความเป็นจริงในผลึกของแข็งจะมีจำนวนอะตอมมากมายที่เข้ามาอยู่ใกล้กันโดยเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ มีระยะห่างระหว่างอะตอมคงที่ค่าหนึ่ง (L) ซึ่งเรียกว่า “ค่าคงตัวแลตทิซ” (Lattice constant) และเมื่อมีปฏิกริยาภายในต่อกัน จะทำให้เกิดการแยกของระดับพลังงานจำนวนมากมายัง ดังรูปที่ 2.8b และระดับพลังงานเหล่านี้มีค่าใกล้เคียงกันมาก จึงดูคล้ายกับเป็นระดับที่กระจายติดกันอย่างต่อเนื่องจนมีสภาพเป็นแถบพลังงานซึ่งเรียกว่า แถบนิยยอม กระจายอยู่เป็นแถบ ๆ โดยมีแถบต้องห้ามกันเป็นช่วง ๆ



รูปที่ 2.8 (a) การแยกระดับพลังงานกรณี 3 อะตอม (b) การเกิดแถบพลังงานในผลึกของแข็งที่มีจำนวน N อะตอม [30]

แถบนิยยอมที่อยู่ด้านบนสุดหรือแถบนิยยอมที่อยู่ด้านล่างสุดถูกเรียกว่า “แถบการนำ” (Conduction band) และแถบนิยยอมชั้นถัดเข้ามาหรือชั้นนอกสุดที่มีอิเล็กตรอนอยู่ถูกเรียกว่า “แถบวาเลนซ์” (Valence band) ซึ่งมีอิเล็กตรอนวาเลนซ์ครอบครองอยู่ แถบพลังงานทั้งสองถูกกันด้วยแถบต้องห้ามซึ่งในฉนวนและสารกึ่งตัวนำที่ 0 K แถบนำไฟฟ้าจะเป็นแถบที่ว่างเปล่าไม่มีอิเล็กตรอนอยู่ ส่วนแถบวาเลนซ์จะมีอิเล็กตรอนอยู่เต็มทุกสถานะ อิเล็กตรอนเหล่านี้จึงไม่สามารถนำไฟฟ้าได้ต่างจากโลหะซึ่งเป็นตัวนำไฟฟ้า แถบนำไฟฟ้าและแถบวาเลนซ์จะอยู่ใกล้กันมาก แต่ส่วนใหญ่จะซ้อนกันอยู่ทำให้ไม่มีแถบต้องห้ามกันอยู่เลย ดังนั้นแม้ที่ 0 K แถบนำไฟฟ้าของโลหะจะมีอิเล็กตรอนอยู่แต่ไม่เต็มทุกสถานะ ทำให้มีสถานะที่ว่างปรากฏอยู่ด้วย อิเล็กตรอนเหล่านี้จึงสามารถนำไฟฟ้าได้ ดังรูปที่ 2.9 นอกจากนี้อิเล็กตรอนวาเลนซ์ของฉนวนและสารกึ่งตัวนำถูกพิจารณาว่ามีพลังงานเป็นค่าลบ ซึ่งหมายความว่าไม่ใช่เป็นอิเล็กตรอนอิสระและไม่สามารถนำไฟฟ้าได้ ต่างจากพวกโลหะที่ถูกพิจารณาว่าอิเล็กตรอนวาเลนซ์มีสภาพเป็นอิเล็กตรอนอิสระ สามารถเคลื่อนที่ไปมาในโลหะและนำไฟฟ้าได้

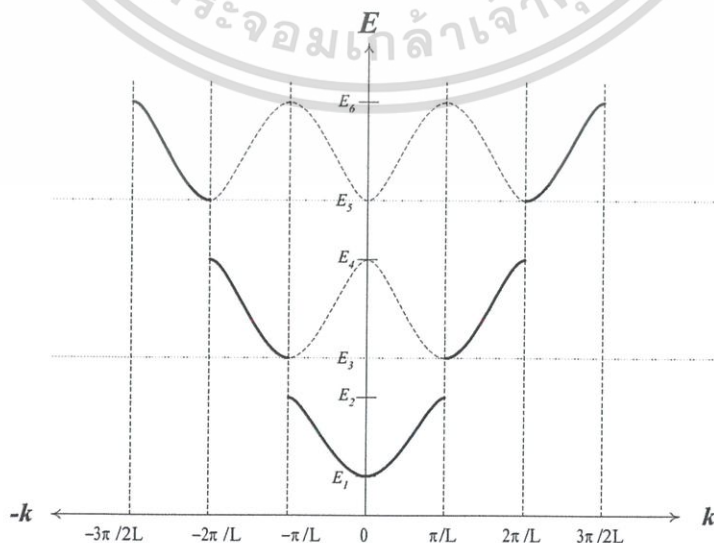
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.9 ลักษณะแถบพลังงานของแข็งที่ 0 K (a) วัสดุโลหะ (b) วัสดุฉนวนและสารกึ่งตัวนำ [Z]

ระดับพลังงานต่าง ๆ ในแถบวาเลนซ์ของวัสดุฉนวนและสารกึ่งตัวนำจะมีค่าติดลบ มากหรือน้อยขึ้นอยู่กับชนิดของสสาร อิเล็กตรอนเหล่านี้จะเป็นอิสระได้ต่อเมื่อได้รับพลังงานเพิ่มเติมจากภายนอกกระทั่งอิเล็กตรอนมีพลังงานเป็นค่าบวกหรือมากกว่า 0 eV จึงมีสภาพเป็นอิเล็กตรอนอิสระและสามารถนำไฟฟ้าได้ พลังงานที่อิเล็กตรอนวาเลนซ์ต้องการเพื่อเปลี่ยนสถานะเป็นอิเล็กตรอนอิสระถูกเรียกว่า “ช่องว่างพลังงาน” หรือ Energy gap (E_g) และระดับพลังงานที่มีค่าบวกที่สูงกว่า 0 eV ขึ้นไปถือเป็นระดับพลังงานที่อิเล็กตรอนสามารถนำไฟฟ้าได้ และเรียกช่วงหรือแถบพลังงานที่เป็นค่าบวกเหล่านี้ว่า “แถบนำไฟฟ้า” หรือ “แถบการนำ” (Conduction band) และอิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบนำไฟฟ้านี้ถูกเรียกว่า “อิเล็กตรอนนำไฟฟ้า” (Conduction electron) หรืออิเล็กตรอนอิสระ” การศึกษาเรื่องราวและคุณสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุต่าง ๆ เราพิจารณาพฤติกรรมของอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องกับแถบพลังงานที่สำคัญ คือ แถบนำไฟฟ้า ช่องว่างพลังงาน และแถบวาเลนซ์ เท่านั้น

2.2.4 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานและตัวเลขคลื่นของอิเล็กตรอน



รูปที่ 2.10 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงาน (E) และค่าตัวเลขคลื่น (k) ของอิเล็กตรอนในผลึก [30]
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่บนสื่อออนไลน์
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

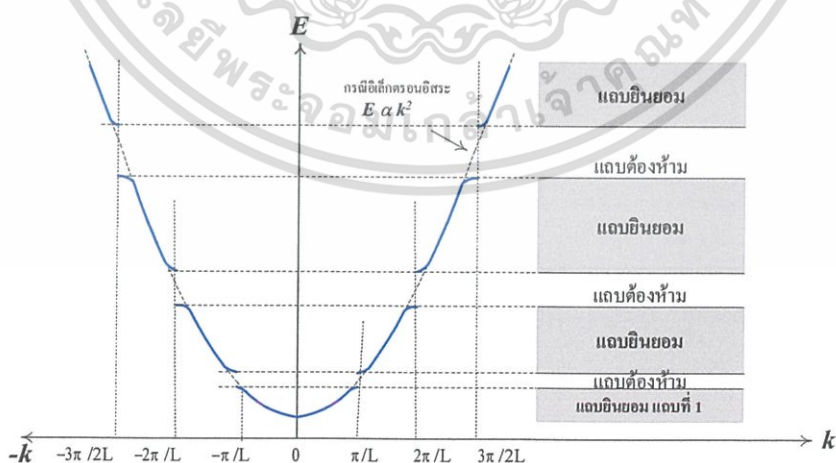
จากรูปที่ 2.10 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงาน (E) และเลขคลื่น (k) ของอิเล็กตรอนในผลึกของแข็ง หรือเรียกว่า $E-k$ ไดอะแกรม โดยค่าพลังงาน E ของอิเล็กตรอนจะแปรตามค่า k ซึ่งค่า E จะมีค่าเป็นช่วง ๆ ในแถบยินยอม และค่าพลังงานนี้ไม่สามารถมีได้เป็นช่วง ๆ ในแถบต้องห้าม และแต่ละค่าของ k จะทำให้ได้ค่าพลังงาน E ต่าง ๆ กันไป

จากกราฟ $E-k$ จะสังเกตเห็นว่าพลังงานช่วงแรกๆที่อิเล็กตรอนสามารถมีได้ คือ ค่า $E_1 \sim E_2$ ซึ่งช่วงนี้ถูกเรียกว่า 1st Brillouin zone นั้นเอง และช่วงต่อไปถูกเรียกว่า 2st Brillouin zone โดยที่ Brillouin zone เหล่านี้คือแถบยินยอมนั้นเอง แต่ละแถบยินยอมถูกคั่นด้วยแถบต้องห้าม

อย่างไรก็ตามในกรณีของอิเล็กตรอนอิสระ ค่าพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนสามารถเขียนสมการที่สัมพันธ์กับค่า k ได้ดังนี้

$$K.E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.8)$$

จากสมการที่ (2.8) จะเห็นได้ว่าค่าพลังงานของอิเล็กตรอนอิสระจะแปรตามค่า k^2 และถ้านำไปเขียนกราฟความสัมพันธ์ของ $E-k$ จะได้กราฟรูปพาราโบลาเปรียบเทียบกับกรณีของอิเล็กตรอนในผลึกของแข็งแสดงได้ดังรูปที่ 2.11 คือกราฟเส้นทึบเป็นกรณีของอิเล็กตรอนที่อยู่ในอิทธิพลของศักย์คาบ ซึ่งเกิดจากแกนของอะตอมในแลตทิซของผลึกของแข็งมีลักษณะเป็นค่าที่ไม่ต่อเนื่องกัน ต่างจากกราฟเส้นประซึ่งเป็นกรณีของอิเล็กตรอนอิสระซึ่งสามารถมีค่าได้อย่างต่อเนื่องทุกค่า จะเห็นได้ว่าที่ระดับพลังงานค่าต่ำ ๆ ค่าพลังงานของอิเล็กตรอนในกรณีทั้งสองมีค่าแตกต่างกัน แต่ที่ระดับพลังงานค่าสูง ๆ ค่าพลังงานทั้งสองกรณีมีค่าใกล้เคียงกันมาก



รูปที่ 2.11 เปรียบเทียบความสัมพันธ์ $E-k$ ของอิเล็กตรอนอิสระและอิเล็กตรอนในผลึกของแข็ง [30]

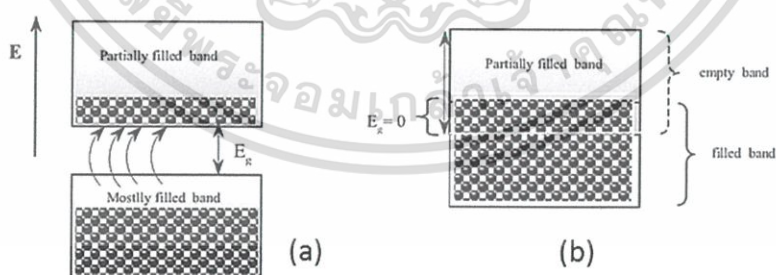
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.5 แถบพลังงานของตัวนำ ฉนวน และสารกึ่งตัวนำ

จากลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานในของแข็งสามารถสรุปได้ว่ามีแถบพลังงานที่สำคัญสามแถบซึ่งเป็นตัวกำหนดคุณสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุทั่ว ๆ ไป ได้แก่ แถบนำไฟฟ้า ช่องว่างพลังงาน และแถบวาเลนซ์ และจากการพิจารณาขนาดของความกว้างช่องว่างพลังงาน (E_g) ทำให้สามารถจัดแบ่งวัสดุออกเป็นประเภทใหญ่ ๆ ได้สามประเภท คือ ตัวนำ ฉนวน และสารกึ่งตัวนำ วัสดุแต่ละประเภทจะมีความกว้างของช่องว่างแถบพลังงานที่ต่างกัน ทำให้มีคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่ต่างกันอย่างชัดเจนซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยแถบพลังงาน นอกจากนี้แล้วการนำกระแสไฟฟ้าของวัสดุใด ๆ จะเกิดขึ้นได้ลักษณะแถบพลังงานของวัสดุนั้นมีเงื่อนไขดังต่อไปนี้

- มีแถบพลังงานซึ่งมีอิเล็กตรอนเข้าครอบครองสถานะบางส่วน (Partially filled with electrons) ของแถบนั้น และเนื่องจากอิเล็กตรอนจะอยู่ที่แถบพลังงานที่ต่ำสุดเป็นลำดับแรก ดังนั้นแถบพลังงานที่มีลักษณะเช่นนี้จะอยู่ใกล้ ๆ หรืออยู่ที่ส่วนบนสุดของแถบพลังงาน
- มีสนามไฟฟ้าในแถบพลังงานตามข้อที่ 1 เพื่อทำให้อิเล็กตรอนมีความเร่งและเคลื่อนที่ และอิเล็กตรอนที่มีความเร่งจะมีพลังงานเพิ่มขึ้นด้วย

แถบพลังงานที่มีลักษณะอิเล็กตรอนเข้าครอบครองในสถานะบางส่วนเช่นนี้ อาจเกิดได้สองกรณีคือเกิดจากการที่อิเล็กตรอนจากแถบพลังงานที่มีอิเล็กตรอนอยู่เต็มทุกสถานะ (Completely filled band) ได้รับความพลังงานแล้วเปลี่ยนระดับไปอยู่ในแถบพลังงานที่มีแต่สถานะว่างเปล่า (Completely empty band) ดังรูปที่ 2.12a หรืออีกกรณีหนึ่งคือการที่แถบพลังงานที่ว่าง (Empty band) ไปทับซ้อนกับแถบพลังงานที่เต็ม (Filled band) ซึ่งกรณีนี้ไม่มีช่องว่างพลังงานดังรูปที่ 2.12b แถบพลังงานที่ว่างและแถบพลังงานที่เต็มอย่างสมบูรณ์ไม่สามารถนำไฟฟ้าได้



รูปที่ 2.12 การเกิดแถบพลังงานแบบที่มีอิเล็กตรอนเต็มเต็มบางส่วน (a) เนื่องจาก E_g มีค่าน้อย ๆ (b) เนื่องจากแถบพลังงานซ้อนกัน หรือ $E_g = 0$ [30]

ตัวนำ (Conductor) วัสดุประเภทนี้ได้แก่ โลหะชนิดต่าง ๆ ขนาดของช่องว่างพลังงาน (E_g) ของวัสดุจะมีค่าน้อยมากหรือโลหะบางชนิดอาจไม่มีช่องว่างพลังงานเลย คือ $E_g = 0$ eV เนื่องจากแถบพลังงานนำไฟฟ้าและแถบวาเลนซ์ทับซ้อนกันอยู่ในโลหะบางชนิดที่ไม่มีช่องว่างพลังงานแม้ที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อุณหภูมิต่ำ ๆ มีอิเล็กตรอนอิสระอยู่ในแถบนำไฟฟ้าได้และพร้อมที่จะนำไฟฟ้าทันทีที่ได้รับสนามไฟฟ้าจากภายนอก ทำให้วัสดุประเภทตัวนำสามารถนำไฟฟ้าได้ดี หรือมีความนำไฟฟ้าสูง (High conductivity) จึงถูกนำไปใช้งานเป็นสะพานไฟฟ้าหรือทางเดินไฟฟ้า เช่น สายไฟฟ้าชนิดต่าง ๆ โลหะที่ต่างชนิดกันจะมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนนำไฟฟ้าไม่เท่ากัน โลหะที่มีความหนาแน่นอิเล็กตรอนอิสระสูงกว่าจะนำไฟฟ้าได้ดีกว่า

ฉนวน (Insulator) ตัวอย่างของวัสดุประเภทนี้ได้แก่ ออกไซด์ของโลหะต่าง ๆ แก้ว พลาสติก กระเบื้อง เป็นต้น ในวัสดุเหล่านี้ลักษณะของช่องว่างพลังงาน (E_g) จะมีขนาดกว้างมากหรือประมาณว่า $E_g \gg kT$ เช่น มีค่ามากกว่า 5 eV ในกรณีของซิลิคอนไดออกไซด์ (SiO_2) ช่องว่างพลังงานมีค่ามาก 8 eV ซึ่งที่อุณหภูมิต่ำมากหรือใกล้ 0 K อิเล็กตรอนทั้งหมดจะไม่ได้รับพลังงานจากภายนอก ดังนั้นจึงอยู่เฉพาะในแถบวาเลนซ์เท่านั้น ในแถบนำจึงเป็นแถบที่ว่างเปล่าไม่มีอิเล็กตรอนนำไฟฟ้า วัสดุนี้จึงไม่นำไฟฟ้าหรือเป็นฉนวนไฟฟ้านั่นเอง และแม้อุณหภูมิที่สูงมากกว่า 0 K เพียงเล็กน้อยหรือที่อุณหภูมิห้อง พลังงานจากความร้อนยังไม่เพียงพอที่จะทำให้อิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ถูกกระตุ้นข้ามช่องว่างพลังงานเข้าไปอยู่ในแถบนำได้ ในแถบนำจึงว่างเปล่าไม่มีอิเล็กตรอนนำไฟฟ้าอยู่เลย (หรือมีน้อยกว่าในกรณีอุณหภูมิสูง ๆ อยู่มาก) เพราะช่องว่างพลังงานมีขนาดกว้าง ดังนั้นวัสดุประเภทนี้จึงนำไฟฟ้าได้ไม่ดีหรืออาจไม่นำไฟฟ้าเลย เช่น วัสดุฉนวนชนิดดี ทำให้วัสดุประเภทนี้มีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าสูงและถูกใช้งานเป็นตัวตัดทางเดินไฟฟ้า หรือฉนวนไฟฟ้า

สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) วัสดุประเภทนี้จะมีคุณสมบัติทางไฟฟ้าอยู่ระหว่างตัวนำและฉนวน กล่าวคือมีค่าสภาพนำไฟฟ้าน้อยกว่าตัวนำแต่มากกว่าฉนวน ทั้งนี้เนื่องจากมีลักษณะของช่องว่างพลังงานที่มีขนาดไม่แคบหรือกว้างจนเกินไป คือมีค่าอยู่ในช่วง 1-3 eV ($0 \text{ eV} < E_g < 3 \text{ eV}$) ดังนั้นที่อุณหภูมิต่ำมาก ๆ หรือใกล้ 0 K อิเล็กตรอนจะอยู่เฉพาะแถบวาเลนซ์ จึงทำให้แถบนำไฟฟ้ามีลักษณะว่างเปล่า ในขณะที่สารกึ่งตัวนำจะมีสภาพคล้ายฉนวนมีค่าความต้านทานสูงมากเพราะไม่มีอิเล็กตรอนอิสระในแถบนำไฟฟ้าเลย แต่ที่อุณหภูมิที่มากกว่า 0 K หรือที่อุณหภูมิห้องซึ่งพลังงานจากความร้อนมีค่ามากพอที่จะทำให้อิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์บางส่วนถูกกระตุ้นและสามารถข้ามช่องว่างพลังงาน E_g ขึ้นไปอยู่ในแถบนำไฟฟ้าได้ กลายเป็นอิเล็กตรอนนำไฟฟ้าหรืออิเล็กตรอนอิสระ วัสดุประเภทนี้จึงสามารถนำไฟฟ้าได้ดีกว่าฉนวนแต่เลวกว่าตัวนำ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นมีอิเล็กตรอนอิสระมากขึ้น สารกึ่งตัวนำที่อุณหภูมิสูงจึงมีสภาพคล้ายตัวนำคือมีค่าความนำไฟฟ้าสูง

นอกจากนี้เรายังพบว่าในวัสดุสารกึ่งตัวนำนอกจากมีอิเล็กตรอนอิสระเป็นพาหะนำไฟฟ้า (Carrier) แล้วยังมีพาหะนำไฟฟ้าอีกชนิดหนึ่งซึ่งเรียกว่า “โฮล” (Hole) สามารถนำไฟฟ้าได้ เช่นเดียวกับอิเล็กตรอน โฮลมีประจุไฟฟ้าเท่ากับอิเล็กตรอนแต่เป็นชนิดบวก ในทุกครั้งที่อิเล็กตรอนวาเลนซ์ถูกกระตุ้นขึ้นไปอยู่ที่แถบนำไฟฟ้าจะทิ้งให้เกิดโฮลที่แถบวาเลนซ์ อิเล็กตรอนนำไฟฟ้าและโฮลจะเกิดขึ้นพร้อม ๆ กันเรียกว่า “คู่อิเล็กตรอน-โฮล” (Electron-Hole pairs; EHP) เมื่อโฮลได้รับสนามไฟฟ้าโฮลจะเคลื่อนที่ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าได้เช่นเดียวกับอิเล็กตรอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3 ทฤษฎีฟังก์ชันคลื่นความหนาแน่น

จากทฤษฎีกลศาสตร์ควอนตัม (Quantum mechanics) ข้อมูลของวัสดุสามารถคำนวณได้จากฟังก์ชันคลื่น (Wave function) ของอิเล็กตรอน ซึ่งโดยปกติแล้วฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนนี้ได้มาจากการแก้สมการชโรดิงเงอร์ (Schrödinger equation) อย่างไรก็ตามสำหรับการแก้ปัญหาของระบบหลายอนุภาค (Many-Body problem) โดยการแก้สมการชโรดิงเงอร์นั้นกระทำได้ค่อนข้างยาก ดังนั้นจึงมีการใช้การประมาณค่าอันตรกิริยาของอนุภาคต่าง ๆ ในระบบผลึกเสียก่อน เช่น การประมาณค่าอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส เป็นต้น

2.3.1 อันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส

โครงสร้างอิเล็กตรอนิกส์ของสารตามทฤษฎีแล้วสามารถอธิบายจาก Hamiltonian ของระบบที่มีอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส อิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน และระหว่างอนุภาคในนิวเคลียสด้วยกัน ดังสมการ

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|r_i - R_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad \dots (2.9)$$

เมื่อ m_e คือ มวลของอิเล็กตรอนในอะตอม

Z_l คือ ประจุบวกของนิวเคลียส

r_i คือ ตำแหน่งของอิเล็กตรอนในอะตอม

R_l คือ ตำแหน่งของนิวเคลียส

โดยมวล M_I แทนตัวห้อย I เพื่อระบุจำนวนโปรตอน ซึ่งในสมการที่ (2.10) เป็นการอธิบายถึงพลังงานรวมของระบบที่ประกอบด้วย

- พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน ($\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2$),
- พลังงานจลน์ของโปรตอน ($\frac{\hbar^2}{2m_p} \sum_i \nabla_i^2$),
- พลังงานศักย์จากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน ($\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$)
- พลังงานศักย์จากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส ($\sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|r_i - R_l|}$)
- พลังงานศักย์จากอันตรกิริยาระหว่างโปรตอนกับโปรตอน ($\frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}$)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พลังงานศักย์ทั้งหมดมีผลอันเนื่องมาจากอันตรกิริยาตามกฎของคูลอมบ์ (Coulomb law) ซึ่งในสมการที่ (2.4) เป็นสมการเริ่มต้นสำหรับการอธิบายปัญหาหลายอนุภาค และต่อมาได้มีอีกหลายสมการเพื่อพยายามอธิบายปัญหานี้ให้สมบูรณ์

จากการประมาณให้นิวเคลียสหยุดนิ่งหรือไม่สามารถเคลื่อนที่ได้เพราะมีมวลสูงมากเมื่อเทียบกับมวลอิเล็กตรอน ดังนั้นสามารถลดทอนพจน์พลังงานจลน์ของนิวเคลียสออกไป ทำให้สมการที่ (2.9) สามารถเขียนใหม่ในรูปย่อได้ตามสมการ

$$\hat{H}_e = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{int} \dots \quad (2.10)$$

เนื่องจาก Hamiltonian ส่วนใหญ่ที่ถูกใช้ในการดำเนินการอยู่ขึ้นกับตำแหน่งของอิเล็กตรอน จึงเรียกใหม่ว่า Electronic hamiltonian ตามสมการที่ (2.11) โดยมีข้อตกลงในหน่วย Hartree atomic คือ $\hbar = m_e = e = \frac{4\pi}{\epsilon_0} = 1$ ที่ถูกนำไปแทนค่าในสมการที่ (2.9) แต่ละพจน์สมการมีดังนี้

- พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน $\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2$
- พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส $\hat{V}_{ext} = \sum_{I,I'} V_I(|r_i - R_I|)$
- พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน $\hat{V}_{int} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|}$

ถึงแม้จะลดทอนพจน์พลังงานจลน์ของนิวเคลียสออกไปแล้ว อย่างไรก็ตาม Electronic hamiltonian ของระบบยังคงประกอบไปด้วยอิเล็กตรอน ดังนั้นยังคงไม่สามารถแก้ไขปัญหาหลายอนุภาคได้ กล่าวคือในการแก้ไขปัญหา Hamiltonian ดังกล่าวใช้การพิจารณาตัวแปรจากระบบอื่น ๆ นอกเหนือจากการพิจารณาจำนวนอิเล็กตรอน

2.3.2 การอธิบายระบบหลายอนุภาคโดยใช้สมการชโรดิงเงอร์

ในการอธิบายปัญหาระบบหลายอนุภาคนั้น เริ่มต้นจากการไม่พิจารณาเกี่ยวกับทฤษฎีสัมพันธภาพ เพราะเป็นกรณีที่มีการเคลื่อนที่ของอนุภาคไม่มีความเร็วสูงถึงความเร็วแสง และจากกฎการอนุรักษ์พลังงานสามารถเขียนตามรูปของสมการชโรดิงเงอร์ ดังนี้

$$i\hbar \frac{d\psi(\{r_i\};t)}{dt} = \hat{H} \psi(\{r_i\};t) \quad (2.11)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อตัวแปรฟังก์ชันคลื่น $\psi(\{r_i\}; t) \equiv \psi(r_1, r_2, \dots, r_N; t)$ ซึ่งอิเล็กตรอนมีสมบัติเป็น Antisymmetric ในทุก ๆ ตำแหน่งของ r_i และจากการหาผลเฉลยสำหรับปัญหาของระบบที่มีเงื่อนไขขอบเขตของพลังงานศักย์คงที่จะได้คำตอบของฟังก์ชันคลื่นคือ

$$\psi(\{r_i\}; t) = \psi(\{r_i\}) e^{-i(\frac{E}{\hbar})t} \quad (2.12)$$

และความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสามารถอธิบายได้โดยกำหนดให้

$$\hat{n}(r) = \sum_{i=1, N} \delta(r - r_i) \quad (2.13)$$

$$n(r) = \frac{\langle \psi | \hat{n}(r) | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \equiv N \frac{\int d^3r_2 \dots d^3r_N \sum \sigma_l |\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)|^2}{\int d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N |\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)|^2} \quad (2.14)$$

และให้พลังงานจลน์เป็นค่า Expectation ของ Hamiltonian

$$E = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V}_{int} \rangle + \int d^3r V_{ext}(r) n(r) + E_{11} \quad (2.15)$$

การหาค่าพลังงานต่ำสุดนั้นสามารถแก้สมการการคาดหมายของ Hamiltonian และอาศัยการออร์โทโนมอลของ ($\langle \psi | \psi \rangle = 1$) ผสมกับตัวคูณ Lagrange ตามสมการ

$$\delta [\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle - E (\langle \psi | \psi \rangle - 1)] = 0 \quad (2.16)$$

ซึ่งอาจเขียนเทียบเคียงกับหลักการของ Rayleigh-Ritz ตามสมการ

$$\Omega_{RR} = \langle \psi | \hat{H} - E | \psi \rangle \quad (2.17)$$

และโน้มเข้าสู่หลักการแปรผัน โดยแทนโอเปอเรเตอร์บรา $|\psi\rangle$ ด้วย $\langle \delta\psi |$ จะทำให้

$$\langle \delta\psi | H - E | \psi \rangle = 0 \quad (2.18)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับค่าเป็นไปได้อย่างทั้งหมดของ $\langle \delta\psi |$ จะถูกพิจารณา แล้วทำให้เหลือ โอเปอเรเตอร์เคท $|\psi\rangle$ เขียนใหม่ได้เป็น

$$\hat{H}|\psi_m\rangle = E|\psi\rangle \quad (2.19)$$

สำหรับคำตอบของฟังก์ชันคลื่นที่อยู่ในสถานะพื้น ψ_0 ซึ่งมีระดับพลังงานต่ำสุด อธิบายควบกับกฎการอนุรักษ์อนุภาค (อนุภาคไม่สูญหายไปไหน)

2.3.3 อันตรกิริยาทางคูลอมบ์ในสสารควบแน่น

ฟังก์ชันพลังงานที่เกิดจากหลักของคูลอมบ์ตามแบบทฤษฎีฟิสิกส์ดั้งเดิม (Classical coulomb energy; E^{cc}) สามารถเขียนได้สมการ

$$E^{cc} = E_{Hartree} + \int d^3r V_{ext}(r)n(r) + E_{I1} \quad (2.20)$$

เมื่อ $E_{Hartree}$ คือ อันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอนในพจน์ของความหนาแน่น $n(r)$ ค่าหนึ่ง ๆ ซึ่งสามารถเขียนพลังงานให้อยู่ในรูปฟังก์ชันของความหนาแน่นได้ดังนี้

$$E_{Hartree} = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (2.21)$$

จากสมการที่ (2.20) ค่า E_{I1} หมายถึงอันตรกิริยาระหว่างประจุบวกภายในนิวเคลียส ซึ่งสุดท้ายสามารถเขียนค่าพลังงานรวมได้เป็น

$$E = \langle \hat{T} \rangle + \left(\langle \hat{V}_{int} \rangle - E_{Hartree} \right) + E^{cc} \quad (2.22)$$

พลังงานรวม E ถูกพิจารณาจากหลักของคูลอมบ์ที่มีฟังก์ชันขึ้นกับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน $n(r)$ ซึ่งมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอและต่อเนื่อง จากหลักการในหัวข้อนี้จะมีผลอธิบายเฉพาะอิทธิพลของคูลอมบ์ซึ่งอิเล็กตรอนจะอยู่ห่างจากนิวเคลียสมาก ๆ (Long-Ranged electron) สำหรับส่วนของอิเล็กตรอนที่มีอันตรกิริยาใกล้กับนิวเคลียส (Short-Ranged electron) นั้นจะมีพจน์หนึ่งที่เรียกว่าพลังงาน Exchange–Correlation

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.4 หลักการพื้นฐานของทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น

จากการพิจารณาอนุภาคอิสระ (Independent particle) สามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภท ได้แก่ แบบไม่เกิดอันตรกิริยา (Non-Interacting) และแบบหลักของฮาร์ตรี-ฟอร์ก (Hartree-Fock) ซึ่งแบบ Non-Interacting ได้ประมาณการให้อิเล็กตรอนต่างไม่มีอิทธิพลทางไฟฟ้าต่อกัน ส่วนแบบ Hartree-Fock จะพิจารณาถึงการเกิดอันตรกิริยาทางคูลอมบ์เป็นหลัก แต่ไม่พิจารณาค่าความเกี่ยวพัน (Correlation) ระหว่างอิเล็กตรอนด้วยตนเอง

ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density functional theory ;DFT) [31-32] เป็นทฤษฎีที่มีประสิทธิภาพสูงในการแก้ไขปัญหาของระบบหลายอนุภาค (Many-Body system) โดยการพิจารณาอนุภาคให้เป็นอนุภาคอิสระ (Independent particle) และทฤษฎีนี้ได้กลายเป็นเครื่องมือที่ใช้สำหรับการคำนวณโครงสร้างทางไฟฟ้าของอิเล็กตรอนในสารประกอบเพื่อศึกษาสมบัติเชิงโมเลกุล ซึ่งได้ถูกพัฒนาขึ้นมาครั้งแรกโดย Kohn และ Sham [33] โดยการพัฒนาทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นที่มีชื่อเสียงมากคือ การพัฒนาจาก P. Hohenberg และ W. Kohn [34] ในช่วงปี ค.ศ. 1964 ซึ่งเป็นการแสดงสมบัติของกลุ่มอิเล็กตรอนที่อยู่ในสถานะพื้นให้มีพลังงานเป็นฟังก์ชันของความหนาแน่น สำหรับการแก้ปัญหาเพื่อให้ได้ผลลัพธ์ที่ถูกต้องนั้น อาศัยความรู้ทางคณิตศาสตร์เพื่อทำให้การแก้ปัญหาระบบหลายอนุภาคมีความสมบูรณ์ขึ้น

2.3.5 ทฤษฎี Hohenberg-Kohn

การพยายามหาค่าพลังงานของระบบหลายอนุภาคให้มีค่าใกล้เคียงกับความเป็นจริงโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นนั้น ได้ถูกพัฒนาขึ้นมาโดยให้ตัวแปรพจน์ $V_{ext}(r)$ เป็นค่าพลังงานศักย์จากภายนอก และให้นิวเคลียสหยุดนิ่งอยู่กับที่ สามารถเขียนเป็นสมการ Hamiltonian ได้ดังนี้

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (2.23)$$

และมีความสัมพันธ์ระหว่างพจน์ตัวแปรต่าง ๆ ดังรูปที่ 2.13

$$V_{ext}(r) \xleftarrow{HK} n_0(r)$$

$$\psi_i(\{r\}) \longrightarrow \psi_0(\{r\})$$

รูปที่ 2.13 แผนภาพแสดงแนวคิดของ Hohenberg-Kohn ซึ่งเทียบเคียงกับสมการของชโรดิงเงอร์ เมื่อ $V_{ext}(r)$ คือค่าพลังงานศักย์, $\psi_0(\{r\})$ คือฟังก์ชันคลื่นเพื่อวิเคราะห์ทุกสถานะของระบบ, $\psi_0(\{r\})$ คือฟังก์ชันคลื่น ณ สถานะพื้นของระบบ และ $n_0(r)$ คือความหนาแน่น ณ สถานะพื้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.6 หลักการของ Exchange และ Correlation

จุดสำคัญของปัญหาในการวิเคราะห์โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของระบบปัญหาหลายอนุภาค คือการเกิดอันตรกิริยาระหว่างกันของอิเล็กตรอนหลาย ๆ ตัวทำให้ปัญหาดังกล่าวมีความซับซ้อนยุ่งยากต่อการวิเคราะห์ ซึ่งโดยทั่วไปแล้วฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนสามารถเขียนได้เป็น $\psi(\{r_i\}) \equiv \psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ โดยมีความเกี่ยวเนื่องกันระหว่างคู่อิเล็กตรอนที่พยายามรักษาสมดุลระหว่างกัน จึงมีเลขควอนตัม (Quantum number) ระบุทิศทาง การหมุนตรงข้ามกัน จากสมการที่ 2.16 เป็นการอธิบายพลังงานรวมซึ่งรวมพจน์ที่มีความเกี่ยวพัน (Correlation) ระหว่างอิเล็กตรอนด้วยตัวเอง โดยสามารถหาค่าคาดหวังได้ตามสมการ

$$\begin{aligned} n(r, \sigma; r', \sigma') &= \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(r - r_i) \delta(r' - r_j) \delta(\sigma - \sigma_i) \delta(\sigma' - \sigma_j) \right\rangle \\ &= N(N-1) \sum_{\sigma_3, \sigma_2, \dots} \int dr_3 \dots dr_N |\psi(r, \sigma; r', \sigma'; r_3, \sigma_3; \dots, r_N, \sigma_N)|^2 \end{aligned} \quad (2.24)$$

เมื่อให้ตัวแปรสปิน σ อยู่ ณ ตำแหน่ง r และสปิน σ' อยู่ ณ ตำแหน่ง r' โดยทำการนอมอลไรซ์ค่าฟังก์ชันคลื่น ψ ทำให้อนุภาคที่ปราศจากความเกี่ยวพันจะถูกพิจารณาจากผลต่างของความน่าจะเป็น ตามสมการ

$$\Delta n(r, \sigma; r', \sigma') = n(r, \sigma; r', \sigma') - n(r, \sigma)n(r', \sigma') \quad (2.25)$$

และทำการนอมอลไรซ์กระจายของคู่อิเล็กตรอนเพื่อนำไปใช้ประโยชน์ได้จริง ดังนี้

$$g(r, \sigma; r', \sigma') = \frac{n(r, \sigma; r', \sigma')}{n(r, \sigma)n(r', \sigma')} = 1 + \frac{\Delta n(r, \sigma; r', \sigma')}{n(r, \sigma)n(r', \sigma')} \quad (2.26)$$

จะเห็นได้ว่าพจน์ของ $g(r, \sigma; r', \sigma') - 1$ เป็นค่าอันตรกิริยาระยะใกล้ (Short-Range interaction) ซึ่งสามารถละได้เมื่อพจน์ของ $|r - r'|$ มีค่าสูงมาก จึงกล่าวอย่างสรุปสำหรับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่เกิดจากผลต่างระหว่างตำแหน่ง $|r - r'|$ ได้ดังนี้

$$\Delta n(r, \sigma; r', \sigma') \equiv n_{xc}(r, \sigma; r', \sigma') = n_x(r, \sigma; r', \sigma') - n_c(r, \sigma; r', \sigma') \quad (2.27)$$

ซึ่งเป็นการอธิบายรวมกันเรียกว่า Exchange-Correlation; n_{xc} นั้นเอง [35]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.7 วิธีการประมาณค่าแบบ LDA, GGA, และ PBE

การประมาณค่าแบบความหนาแน่นเฉพาะที่ หรือ Local Density Approximation (LDA) นั้นเป็นการประมาณค่าของฟังก์ชันนัล Exchange-Correlation โดยการประมาณว่าความหนาแน่นมีลักษณะเป็นก๊าซสมบูรณ์ทำให้ได้ Exchange-Correlation energy; $\epsilon_{xc}(r)$ ต่ออิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง r ใด ๆ มีค่าเท่ากับ Exchange-Correlation energy ต่ออิเล็กตรอนภายใต้ก๊าซอิเล็กตรอนเนื้อเดียว (Homogeneous electron gas) ที่มีความหนาแน่นเท่ากันกับตำแหน่ง r ใด ๆ ตามสมการ

$$\epsilon_{xc}[n(r)] = \epsilon^{\text{hom}}_{xc}[n(r)] \quad (2.28)$$

$$E_{xc}[n(r)] = \int \epsilon_{xc}[n(r)]n(r)dr = \int n(r)(\epsilon_x[n(r)] + \epsilon_c[n(r)])dr \quad (2.29)$$

ในสมการนี้ $\epsilon_x(r)$ และ $\epsilon_c(r)$ หมายถึงค่า Exchange energy และ Correlation energy ของก๊าซอิเล็กตรอนเนื้อเดียวที่มีความหนาแน่นอิเล็กตรอนซึ่งได้รับการอธิบายโดย Perdew และ Zunger จากนั้นค่า Exchange energy ของก๊าซอิเล็กตรอนเนื้อเดียวมีการอธิบายโดย Dirac

$$\epsilon_x[n(r)] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int n(r)^{4/3} dr \quad (2.30)$$

การประมาณแบบ LDA นั้นประสบความสำเร็จอย่างมากในการคำนวณหาเสถียรภาพของโครงสร้างผลึก แต่อย่างไรก็ตามในการประมาณแบบ LDA นี้ยังไม่สามารถคำนวณค่าพลังงานพันธะที่แม่นยำ ดังนั้นจึงมีการพัฒนาการประมาณค่าพลังงาน Exchange-Correlation ใหม่ โดยการเพิ่มการพิจารณาการเปลี่ยนแปลงของความหนาแน่นของอิเล็กตรอนด้วย เรียกว่าการประมาณค่าแบบแกรดิเียนทั่วไป หรือ Generalized Gradient Approximation (GGA) ตามสมการ

$$E_{xc}^{GGA}[n(r)] = \int n(r)\epsilon_{xc}^{\text{hom}}[n(r)]f[n(r), \nabla n(r)]dr \quad (2.31)$$

โดยที่ f เป็น Analytic function ที่ขึ้นอยู่กับแต่ละระบบ การประมาณแบบ GGA นี้มักจะให้ค่าในการคำนวณที่คลาดเคลื่อนกว่าการประมาณแบบ LDA แต่อย่างไรก็ตามการประมาณแบบ GGA ให้ค่าพลังงานพันธะที่แม่นยำกว่าการประมาณแบบ LDA

ส่วน GGA ได้มีนักพัฒนาต่อมาอีกมากมายเช่นกัน อาทิเช่น Perdew, Burke, และEnzerhof ซึ่งเรียกชื่อใหม่ คือ GGA-PBE [36-37] โดยใช้ฟังก์ชัน PBE สำหรับแทนค่า Exchange energy

2.3.8 เบริชเชิตคลื่นระนาบและคลื่นแบบ Projector Augmented

โดยทั่วไปแล้วฟังก์ชันคลื่นที่ถูกคำนวณในระบบหลายอนุภาคที่ประกอบด้วยอิเล็กตรอนจำนวนมาก ฟังก์ชันคลื่นนี้จะต้องกระจายไปทั่วถึงทั้งโครงสร้างผลึก ซึ่งจะทำให้ขนาดของฟังก์ชันคลื่นนี้มีขนาดที่ใหญ่มาก และอีกปัจจัยหนึ่งเนื่องจากผลึกสมบูรณ์ที่ 0 K มีแบบจัดเรียงความเป็นระเบียบแบบคาบ (Periodic) ทำให้ศักย์ภายนอกที่เกิดจากอิเล็กตรอนในโครงสร้างผลึกจะมีลักษณะเดียวกันด้วย ดังนั้นจากทฤษฎีของ Bloch สามารถเขียนฟังก์ชันคลื่นของระบบที่เป็นผลึกต่อเนื่องไม่สิ้นสุดในรูปของฟังก์ชันคลื่นของสเปซส่วนกลับได้ ในทฤษฎีของ Bloch อาศัยแบบจัดเรียงความเป็นระเบียบแบบคาบของผลึกเพื่อที่จะลดจำนวนของฟังก์ชันคลื่นในระบบที่จะถูกคำนวณลงเหลือแค่จำนวนในหน่วยเซลล์เท่านั้น ซึ่งฟังก์ชันคลื่นในทฤษฎีของ Bloch สามารถเขียนได้ตามสมการ

$$\psi_{n,k}(r) = u_{n,k}(r) e^{ik \cdot r} \quad (2.32)$$

โดยที่ k คือเวกเตอร์ใน 1st Brillouin zone และ n คือดัชนีแถบพลังงาน เนื่องจาก $u_{n,k}$ มีแบบจัดเรียงความเป็นระเบียบแบบคาบในหน่วยเซลล์ สามารถขยายเป็นชุดคลื่นระนาบที่จำกัด

$$u_{n,k}(r) = \sum_G c_{G,n,k} e^{iG \cdot r} \quad (2.33)$$

โดยที่ G คือเวกเตอร์ในแลตทิซส่วนกลับ ดังนั้นจะได้ว่าฟังก์ชันคลื่นของระบบนี้สามารถเขียนอยู่ในรูปของผลรวมของคลื่นระนาบได้ตามสมการ

$$\psi_{n,k}(r) = \sum_G c_{G,n,k} e^{i(G+k) \cdot r} \quad (2.34)$$

ดังนั้น จะพบว่าผลรวมของคลื่นระนาบจะอยู่ในรูปของอนุกรมฟูเรียร์ที่ประกอบด้วยพจน์จำนวนไม่จำกัด ดังนั้นเมื่อพิจารณาค่าสูงสุดของพลังงาน ทำให้เราสามารถจำกัดจำนวนคลื่นระนาบได้

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |G+k|^2 < E_{cutoff} \quad (2.35)$$

ในการแก้สมการของระบบหลายอนุภาคของระบบที่เป็นแบบจัดเรียงความเป็นระเบียบแบบคาบนั้นจะใช้คลื่นระนาบเป็นตัวแทนของฟังก์ชันคลื่น ดังนั้นเพื่อที่จะให้ได้ฟังก์ชันการสั่นของอิเล็กตรอนบริเวณอะตอมที่มีความถูกต้องนั้นอาศัยคลื่นระนาบเป็นจำนวนมาก แต่อย่างไรก็ตาม

เนื่องจากสมบัติทางกายภาพต่าง ๆ ของวัสดุมักจะขึ้นอยู่กับอิเล็กตรอนวาเลนซ์เป็นส่วนใหญ่ ดังนั้นจึงไม่ว่การมีได้ๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มีการนำศักย์เทียม (Pseudopotential) มาใช้คำนวณโดยการพิจารณาฟังก์ชันคลื่นเฉพาะจากอิเล็กตรอนวงนอกสุด วิธีนี้สามารถลดจำนวนคลื่นระนาบในการคำนวณได้เป็นจำนวนมาก [38]

2.4 สเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์

คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากการที่อนุภาคพลังงานสูงมีประจุ เช่น อิเล็กตรอนถูกเร่งให้มีความเร็วใกล้ความเร็วแสงและถูกบังคับด้วยสนามแม่เหล็กเพื่อให้เปลี่ยนทิศทางเคลื่อนที่เป็นแนววงกลมภายในสุญญากาศ ทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานบางส่วนไปโดยการปลดปล่อยออกมาในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือแสง เรียกว่า แสงซินโครตรอน (Synchrotron light) แสงดังกล่าวเป็นแสงที่มีคุณลักษณะพิเศษโดดเด่นหลายประการ เช่น มีความสว่างจ้ามาก ความเข้มแสงสูง มีการโพลาไรเซชัน (Polarization) มีความเป็นพัลส์ที่สั้นมาก (Very short pulsed) และมีสเปกตรัมต่อเนื่อง โดยครอบคลุมช่วงพลังงานตั้งแต่ย่านรังสีใต้แดงจนถึงรังสีเอ็กซ์ จึงทำให้แหล่งกำเนิดแสงซินโครตรอนนี้เป็นแหล่งกำเนิดแสงเพียงชนิดเดียวที่สามารถเลือกช่วงความยาวคลื่นได้

2.4.1 รังสีเอ็กซ์และการคัดเลือกพลังงานจากแสงซินโครตรอน

รังสีเอ็กซ์ (X-rays) เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ประกอบด้วยสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กในทิศทางตั้งฉากกันและตั้งฉากกับทิศทางการเคลื่อนที่ของคลื่น ความยาวคลื่น (λ) ของรังสีเอ็กซ์อยู่ในช่วงประมาณ 0.1 อังสตรอม ถึง 10 อังสตรอม ซึ่งเทียบได้กับขนาดของอะตอมและโมเลกุล รังสีเอ็กซ์จึงสามารถตรวจสอบวัสดุได้ในระดับอะตอมและโมเลกุล รังสีเอ็กซ์ประกอบด้วยอนุภาคพื้นฐานที่เรียกว่าโฟตอน (Photon) โดยที่พลังงานของโฟตอนมีค่าสอดคล้องกับความยาวคลื่นดังสมการ

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1239.82}{\lambda_{(nm)}} \quad (2.36)$$

เมื่อ h คือ ค่าคงที่ของ Planck (Planck's constant) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 6.626×10^{-34} J.s

เทคนิคที่นิยมใช้ในการคัดเลือกพลังงานแสงซินโครตรอนในย่านรังสีเอ็กซ์อาศัยอุปกรณ์ที่เรียกว่า X-rays crystal monochromator โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ด้วยผลึกของแข็งซึ่งโดยทั่วไปได้แก่ ผลึก InSb(111) ผลึก Si(111) ผลึก Ge(220) เป็นต้น ตัวเลขในวงเล็บเป็นดัชนีที่ระบุระนาบของอะตอมในผลึกที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบน สำหรับผลึกที่ถูกตัดให้มีผิวหน้าขนานกับระนาบของอะตอม (Symmetric-cut crystal) เมื่อรังสีเอ็กซ์ซึ่งมีความถี่ผสมหรือความยาวคลื่นรวมหรือ White X-rays ตกกระทบที่ผลึก ระนาบของอะตอมในผลึกจะสะท้อนรังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นหรือพลังงานโฟตอนที่สอดคล้องกับเงื่อนไขการเลี้ยวเบนอาศัยเงื่อนไขของ Bragg ตามสมการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

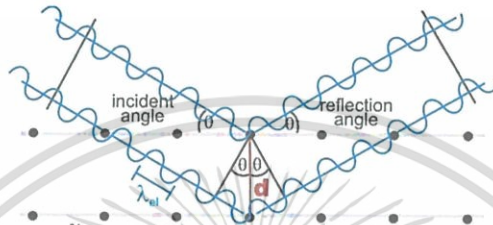
$$2d\sin(2\theta) = n\lambda_{el} \quad (2.37)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอมในผลึก

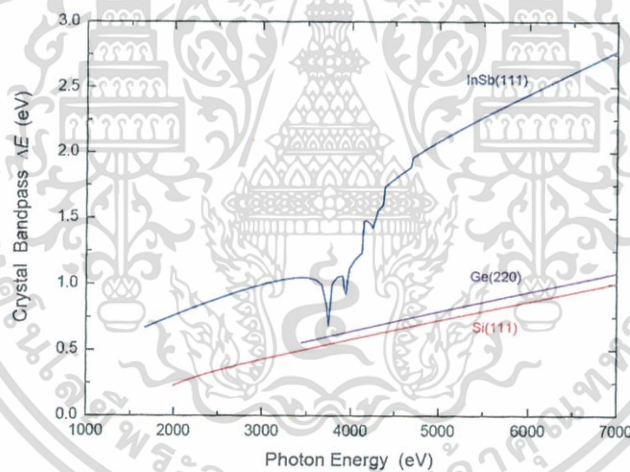
λ_{el} คือ ความยาวคลื่นของอิเล็กตรอน

θ คือ มุมตกกระทบที่วัดจากระนาบของผลึก

n คือ ลำดับของการเลี้ยวเบน



รูปที่ 2.14 แผนภาพเงื่อนไขการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ด้วยผลึกของแข็ง วงกลมสีดำหมายถึงอะตอมที่เรียงตัวอยู่บนระนาบผลึก เส้นสีฟ้าหมายถึงรังสีเอกซ์ [39]



รูปที่ 2.15 ค่า Bandpass ของผลึก InSb(111), Ge(220), และ Si(111) สำหรับคัดเลือกพลังงานโฟตอนในช่วงประมาณ 2000 eV ถึง 7000 eV คำนวณจากทฤษฎีการเลี้ยวเบนของดาวิน (Darwin theory and dynamic diffraction) [39]

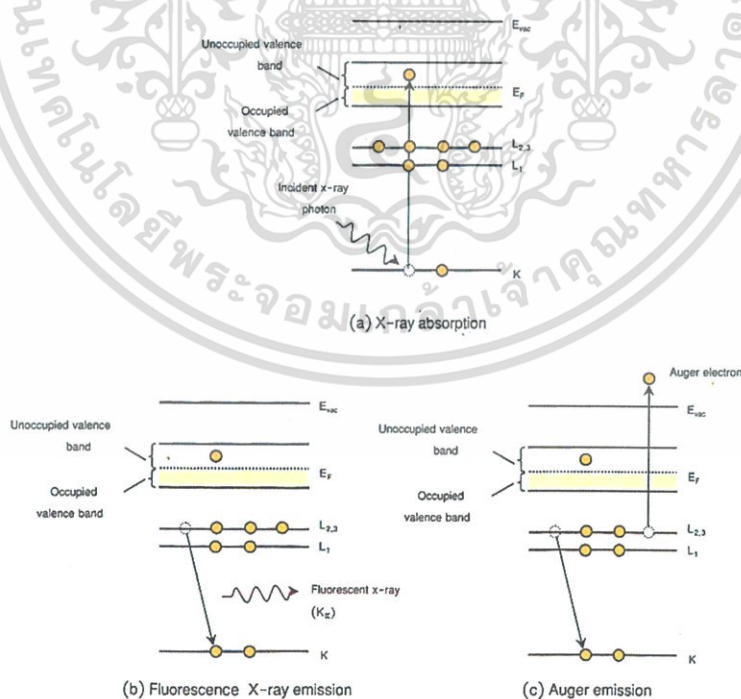
ความสามารถในการคัดเลือกพลังงานโฟตอนของผลึกขึ้นกับค่า Bandpass ที่เป็นสมบัติของผลึกแต่ละชนิด ค่า Bandpass ของผลึกจะทำให้รังสีเอกซ์ที่สะท้อนออกมาจากผิวหน้าของผลึกมีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง $\lambda \pm \Delta\lambda$ หรือมีพลังงานโฟตอนเท่ากับ $E \pm \Delta E$ ซึ่งนิยมใช้ปริมาณ $\Delta\lambda/\lambda$ หรือ $\Delta E/E$ เป็นตัววัดความสามารถในการแยกแยะพลังงานโฟตอน (Energy resolution) ของผลึก

ถึงแม้ว่าพลังงานโฟตอนที่ถูกคัดเลือกด้วยผลึกจะไม่ใช่ว่าค่าเดียวที่แท้จริง แต่มีความบริสุทธิ์สูงเนื่องจาก $\Delta E/E$ ของผลึกส่วนใหญ่มีค่าประมาณ 1×10^{-4} ถึง 5×10^{-4} กล่าวคือ ΔE จะมีค่าอยู่ระหว่างเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

0.7-3.5 eV สำหรับพลังงานโฟตอนของรังสีเอ็กซ์ที่น้อยกว่า 7000 eV ดังนั้นสามารถเรียกรังสีเอ็กซ์ที่ผ่านการคัดเลือกพลังงานโฟตอนด้วยโมโนโครมาเตอร์ว่า Monochromator X-rays

2.4.2 การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของอะตอม

กระบวนการแบบโฟโตอิเล็กทริกซ์เป็นอันตรกิริยาพื้นฐานที่สำคัญที่สุดระหว่างโฟตอนกับอิเล็กตรอนในอะตอม อะตอมจะใช้พลังงานของโฟตอนเพื่อกระตุ้นอิเล็กตรอนที่อยู่ใกล้กับนิวเคลียสของอะตอมให้เปลี่ยนสถานะพลังงาน อิเล็กตรอนจะย้ายจากชั้นพลังงานในระดับลึก เช่น ชั้น K และชั้น $L_{1,2,3}$ ไปยังสถานะที่ว่างในชั้นวาเลนซ์ซึ่งอยู่เหนือชั้นระดับพลังงานเฟอร์มิ (รูปที่ 2.16a) การย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนจะทำให้เกิดสถานะว่างที่ชั้นพลังงานระดับลึก หรือ Core hole ที่อิเล็กตรอนเคยอยู่ จึงเรียกการดูดกลืนตามชั้นพลังงานที่มีสถานะว่างเกิดขึ้น เช่น การดูดกลืนที่ชั้น K หรือการดูดกลืนที่ชั้น $L_{1,2,3}$ พลังงานของโฟตอนที่ทำให้เกิดการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ ในอะตอมจะมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับผลต่างระหว่างพลังงานของชั้น K กับพลังงานของสถานะที่ว่างในชั้นวาเลนซ์ เรียกค่านี้ว่าพลังงาน Threshold การดูดกลืนรังสีจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจึงปรากฏให้เห็นเป็นขอบในสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีของอะตอม ดังนั้นเราจะเรียกพลังงาน Threshold ในอีกชื่อหนึ่งว่าพลังงาน K -edge หรือพลังงานที่ขอบการดูดกลืน กรณีที่อะตอมมีสถานะออกซิเดชันเท่ากับ 0 พลังงานที่ขอบการดูดกลืนจะเท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอน (Electron binding energy; EB)



รูปที่ 2.16 (a) กลไกของกระบวนการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่ทำให้อะตอมอยู่ในสถานะกระตุ้น (b) กลไกของกระบวนการเปล่งแสงรังสีเอ็กซ์แบบเรืองแสง (c) กลไกของกระบวนการเปล่งแสงออเจอร์ อิเล็กตรอนที่ทำให้อะตอมกลับคืนสู่สถานะปกติ [39]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้เพื่อการวิจัยเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่างใด ๆ เป็นผลรวมระหว่างการดูดกลืนของอะตอม (Atomic absorption) และการกระเจิงกับอะตอม (Atomic scattering) ทั้งนี้ในย่านรังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงานตั้งแต่ 1 keV ถึง 30 keV กระบวนการที่เกิดขึ้นในอะตอมส่วนใหญ่คือการดูดกลืนรังสีสัดส่วนของการกระเจิงและการดูดกลืนของอะตอมขึ้นอยู่กับเลขอะตอม (Z) และพลังงานโฟตอน เมื่อเลขอะตอมเพิ่มขึ้นความสำคัญของการดูดกลืนแบบโฟโตอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้น ตัวอย่างเช่น สำหรับรังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงาน 10 keV อะตอมทองแดง ($Z = 29$) จะการดูดกลืนแบบโฟโตอิเล็กทริกประมาณ 99% ในขณะที่อะตอมคาร์บอน ($Z = 6$) จะเกิดการดูดกลืนแบบโฟโตอิเล็กทริกประมาณ 85% ส่วนเปอร์เซ็นต์ที่เหลือนั้นคือการกระเจิงนั่นเอง

หลังจากเกิดการดูดกลืนแบบโฟโตอิเล็กทริก อะตอมจะอยู่ในสถานะกระตุ้นเนื่องจากมีสถานะว่างเกิดขึ้นในชั้นพลังงานระดับลึก อะตอมจะกลับสู่สถานะปกติโดยการย้ายสถานะจากชั้นพลังงานที่สูงกว่ามายังสถานะนี้ และพลังงานส่วนเกินของอิเล็กตรอนจะถูกปล่อยออกมาเป็นรังสีเอ็กซ์หรือโฟตอน เราเรียกกระบวนการนี้ว่า การเรืองแสง (Fluorescence) (รูปที่ 2.16b) พลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่เกิดจากการเรืองแสง จะมีค่าเท่ากับผลต่างระหว่างพลังงานของอิเล็กตรอนในชั้นที่สูงกว่าและพลังงานของสถานะว่างในชั้นที่ต่ำกว่า เนื่องจากในอะตอมมีชั้นพลังงานอยู่หลายชั้น อะตอมจึงปล่อยรังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงานแตกต่างกันได้หลายค่า เช่น $K_{\alpha 1(2)}$, $K_{\beta 1(2, 3)}$, และ $L_{\alpha 1(2)}$ เป็นต้น พลังงานของรังสีเอ็กซ์เรืองแสงเป็นค่าที่จำเพาะเจาะจงกับชนิดของอะตอม เราจึงสามารถใช้รังสีเอ็กซ์เรืองแสงระบุชนิดของอะตอมได้ ดังตัวอย่างเช่น ถ้าเราวัดรังสีเอ็กซ์เรืองแสงของอะตอมชนิดหนึ่งว่ามีพลังงานเท่ากับ 4.51 keV เราสามารถบอกได้ว่าเป็นรังสี $K_{\alpha 1}$ จากอะตอมไทเทเนียมและเป็นรังสีเรืองแสงจากการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนจากชั้น L_3 ลงไปที่ชั้น K

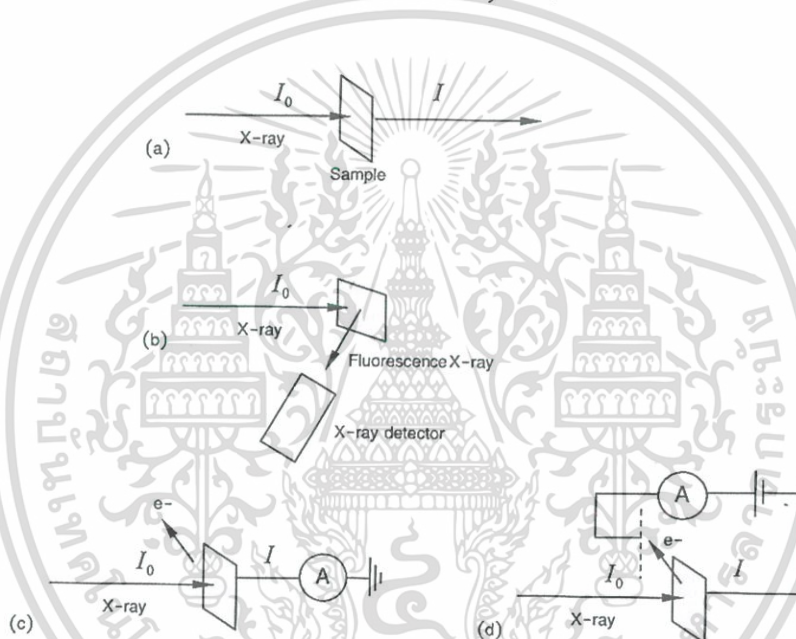
นอกจากการเรืองแสงแล้วอะตอมสามารถกลับเข้าสู่สถานะปกติได้ โดยใช้พลังงานส่วนเกินของอิเล็กตรอนที่ย้ายสถานะลงมา ทำให้เกิดการปล่อยอิเล็กตรอนตัวอื่น ๆ ในอะตอมออกมาแทนการปล่อยรังสีเอ็กซ์ (รูปที่ 2.16c) กระบวนการนี้มีชื่อเรียกว่าการเปล่งแสงออเจอร์ (Auger emission) ทั้งกระบวนการการเรืองแสงและการเปล่งแสงออเจอร์สามารถเกิดขึ้นได้พร้อม ๆ กันในอะตอม อย่างไรก็ตามธาตุที่มีเลขอะตอมสูงจะมีโอกาสเกิดการเรืองแสงมากกว่าสูญเสียอิเล็กตรอน

2.4.3 หลักการของสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์

เมื่อพิจารณาถึงสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (X-rays absorption spectroscopy, XAS) เริ่มจากการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของอะตอมเกิดขึ้นจากการสลายตัวของโฟตอน โดยที่พลังงานของโฟตอนหนึ่งตัวจะถูกนำไปใช้ในการเปลี่ยนสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนหนึ่งตัวในอะตอม เนื่องจากพลังงานโฟตอนของรังสีเอ็กซ์มีค่าใกล้เคียงกับพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในชั้น K , L , หรือ M ซึ่งเป็นชั้นพลังงานระดับลึกในอะตอม ดังนั้นเมื่ออะตอมถูกกระตุ้น อิเล็กตรอนในชั้น K , L , หรือ M จึงสามารถกระโดดไปยังสถานะพลังงานที่สูงกว่าคือ สถานะพลังงานชั้นวาเลนซ์ เมื่อเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อิเล็กตรอนย้ายไปอยู่ในชั้นวาเลนซ์ จึงเกิดสถานะว่างในชั้นพลังงานระดับลึกเราเรียกว่า การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของอะตอมตามสถานะที่ว่างในชั้นพลังงานระดับลึกที่เกิดขึ้นนี้ เช่น การดูดกลืนชั้น K และการดูดกลืนชั้น L_1 , L_2 , และ L_3 เป็นต้น

กระบวนการที่เกิดขึ้นหลังจากการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์คือการกลับคืนสู่สภาวะพื้นฐานของอะตอม ซึ่งทำให้เกิดการเรืองแสงและการปล่อยอิเล็กตรอนตัวอื่น ๆ ในอะตอมออกมา มาก ดังนั้นเราจึงสามารถวัดการเรืองแสงและการสูญเสียอิเล็กตรอนของอะตอมเพื่อศึกษาการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ได้ เช่นเดียวกันกับการวัดความเข้มรังสีเอ็กซ์ที่ถูกดูดกลืนไป การวัดสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่างในทางปฏิบัติจึงสามารถทำได้ 3 วิธี ได้แก่ แบบทะลุผ่าน (Transmission) แบบเรืองแสง (Fluorescence) และแบบกระแสนิอิเล็กตรอน (Electron yield)



รูปที่ 2.17 การวัดสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (a) แบบโหมดการทะลุผ่าน (b) แบบโหมดการเรืองแสง (c-d) แบบโหมดกระแสอิเล็กตรอน [39]

การวัดแบบทะลุผ่านจะทำการวัดการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์จากความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่ลดลงหลังจากเดินทางผ่านตัวอย่าง ความเข้มรังสีก่อน (I_0) และหลังตัวอย่าง (I) สัมพันธ์กันตามสมการ

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.38)$$

โดยที่ μ คือสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ และ x คือความหนาของตัวอย่าง เราสามารถใช้สมการนี้เพื่อหาสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่แต่ละพลังงานโฟตอนได้

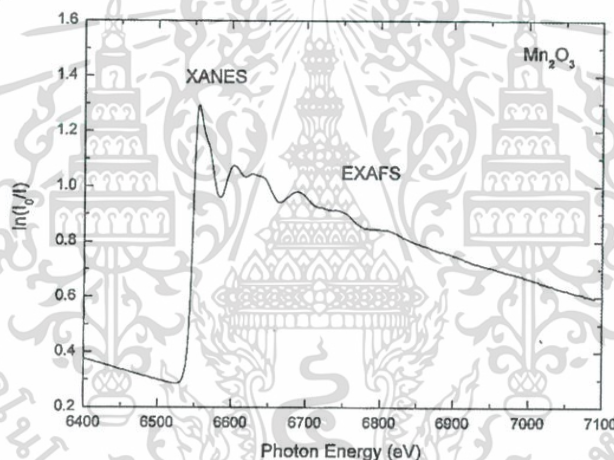
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับการวัดในอีกสองวิธีคือ การวัดสัญญาณเรืองแสง (I_f) และการวัดสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์ (I_e) ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับพลังงานโฟตอนของรังสีเอ็กซ์เช่นเดียวกัน อย่างไรก็ตามสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์จะถูกกำหนดด้วยสมการที่แตกต่างกัน คือ

$$I_f \propto \mu I_0 \quad (2.39)$$

2.4.4 สเปกตรัม XAS และการวิเคราะห์โครงสร้างย่าน XANES

สเปกตรัมของ XAS หรือสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ ประกอบด้วยโครงสร้างหลักสองชนิดได้แก่ โครงสร้างย่าน X-rays absorption near edge structure (XANES) และโครงสร้างย่าน Extended X-rays absorption fine structure (EXAFS) เช่น ตัวอย่างสเปกตรัม XAS ของอะตอมแมงกานีส (Mn) ดังรูปที่ 2.18

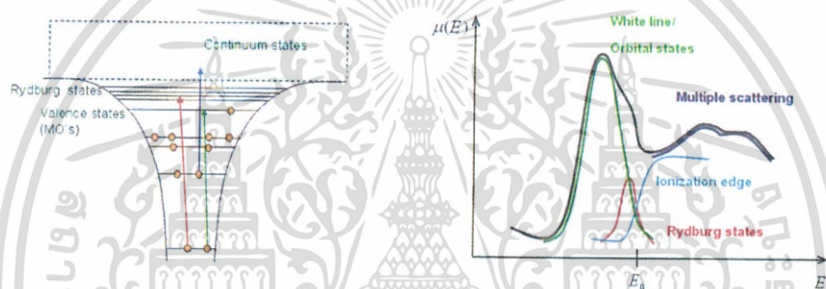


รูปที่ 2.18 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในชั้น K ของอะตอม Mn ของสารประกอบ Mn_2O_3 ซึ่งแสดงทั้งโครงสร้างย่าน XANES และ EXAFS [39]

โครงสร้างย่าน XANES จะปรากฏในสเปกตรัมตั้งแต่บริเวณใกล้ของการดูดกลืนของอะตอมจนถึงช่วงพลังงานโฟตอนประมาณ 40-50 eV เนื้อขอบการดูดกลืน สำหรับโครงสร้างย่าน Extended X-rays absorption near edge structure (EXANES) คือบริเวณที่ต่อจากโครงสร้าง XANES ไปจนถึงช่วงพลังงานโฟตอนประมาณ 500 eV ถึง 1000 eV จากการสังเกตสเปกตรัมเราจึงไม่สามารถบอกได้ว่าจุดสิ้นสุดของโครงสร้างย่าน XANES และจุดเริ่มต้นของโครงสร้างย่าน EXAFS นั้นอยู่ที่ตำแหน่งใดเนื่องจากเป็นโครงสร้างที่ต่อเนื่องกัน อย่างไรก็ตามทฤษฎีของ XAS นิยามให้จุดสิ้นสุดของโครงสร้างย่าน XANES ตรงกับค่าพลังงานโฟตอนที่ให้ความยาวคลื่นของโฟโตอิเล็กตรอนกับระยะห่างระหว่างอะตอมกลางกับอะตอมตัวกระเจิงที่ใกล้ที่สุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงสร้างย่าน XANES เป็นสัญญาณการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่เกิดจากการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนในชั้นพลังงานระดับลึกไปยังสถานะพลังงานที่ยังว่างอยู่ในอะตอม ซึ่งพลังงานสุดท้ายของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นอาจประกอบไปด้วยสถานะพลังงานเดี่ยว เช่น สถานะพลังงานในชั้นวาเลนซ์ สถานะพลังงาน Rydberg และสถานะพลังงานที่ต่อเนื่อง โครงสร้างย่าน XANES มีความสัมพันธ์กับโครงสร้างพลังงานของอะตอมและความหนาแน่นของสถานะพลังงานที่ว่างในระบบที่พิจารณา เช่น อะตอมในโลหะ อะตอมในโมเลกุล เป็นต้น รูปร่างของโครงสร้างย่าน XANES จึงมีความเฉพาะเจาะจงกับสภาพแวดล้อมทางเคมีของอะตอม สามารถวิเคราะห์ชนิดเคมีแบบ Fingerprinting และแยกองค์ประกอบในสารที่เรียกว่า Principle component analysis (PCA) ซึ่ง Fingerprinting คือการเปรียบเทียบสเปกตรัมหรือกราฟโดยตรงในลักษณะตำแหน่งยอดแหลม (Peak) หรือลักษณะการแกว่งของรูปร่างสัญญาณย่าน XANES หรือแม้กระทั่งสัญญาณ XRD



รูปที่ 2.19 แผนผังการย้ายสถานะพลังงานอิเล็กตรอนในอะตอมที่ถูกกระตุ้นด้วยรังสีเอ็กซ์ โครงสร้างที่เป็นยอดสูงในสเปกตรัมย่าน XANES หรือที่เรียกว่า White line เกิดจากการย้ายอิเล็กตรอนไปยังสถานะที่ว่างในชั้นวาเลนซ์ สำหรับโครงสร้างถัดมาเป็นการย้ายอิเล็กตรอนไปยังสถานะพลังงาน Rydberg และสถานะพลังงานต่อเนื่องในรูปแสดงตำแหน่งของพลังงานเริ่มต้น (ionization energy, E_0) ของคลื่นโฟโตอิเล็กตรอน [39]

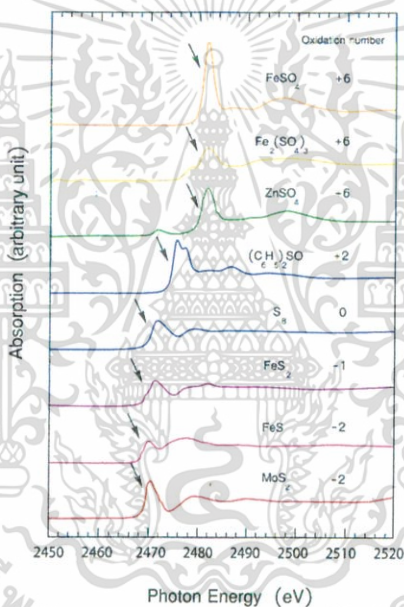
นอกจากนี้โครงสร้างย่าน XANES ยังมีส่วนประกอบของสัญญาณการกระเจิงของโฟโตอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ เนื่องจากโฟโตอิเล็กตรอนนี้สามารถประพฤติตัวเป็นคลื่นทำให้เกิดการกระเจิงกับอะตอมที่อยู่รอบข้างได้ การกระเจิงที่เกิดขึ้นในบริเวณของโครงสร้างย่าน XANES จะเป็นการกระเจิงแบบซ้อน (Multiple scattering) และมีความรุนแรงเพราะเป็นโฟโตอิเล็กตรอนที่มีความยาวคลื่นใกล้เคียงกับระยะห่างระหว่างอะตอมหรือความยาวพันธะการกระเจิงแบบซ้อนขึ้นกับมุมระหว่างอะตอมตัวกระเจิงด้วยกัน ทำให้โครงสร้าง XANES มีประโยชน์ในการศึกษาสมมาตรของโมเลกุล

เราสามารถคำนวณความยาวคลื่นของโฟโตอิเล็กตรอน λ_e ได้จากเลขคลื่น k โดยใช้ความสัมพันธ์ $k=2\pi/\lambda_e$ โฟโตอิเล็กตรอนจะมีเลขคลื่นที่เปลี่ยนไปตามพลังงานโฟตอนของรังสีซึ่งเป็นไปตามกฎการอนุรักษ์พลังงาน ตามสมการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

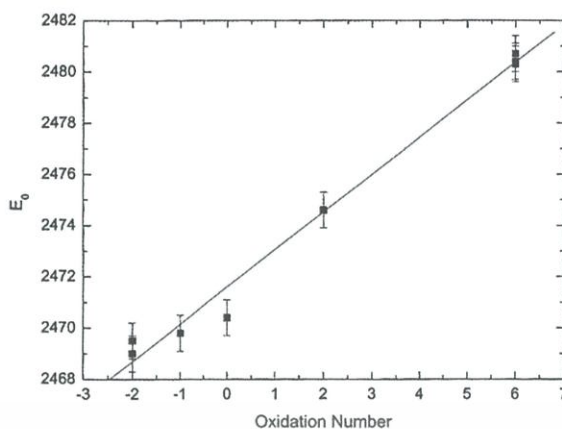
$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)} \quad (2.40)$$

เมื่อตัวแปร E_0 คือพลังงาน Threshold หรือพลังงานเริ่มต้น (Ionization) ซึ่งเป็นพลังงานเริ่มต้นที่ทำให้อิเล็กตรอนย้ายจากสถานะพลังงานระดับลึกไปยังสถานะที่ว่างแบบต่อเนื่องสำหรับในอะตอมอิสระหรืออะตอมที่มีสถานะออกซิเดชันเท่ากับศูนย์ ตัวแปร E_0 นี้จะมีค่าเท่ากับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในอะตอม เราจึงเห็นขอบของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมย่าน XANES ที่ค่าพลังงานโฟตอนใกล้เคียงกับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวนี้ อะตอมของธาตุชนิดเดียวกันที่อยู่ในสภาพแวดล้อมที่ต่างกัน หรืออยู่ในสถานะออกซิเดชันที่ต่างกัน อาจมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่ต่างกันประมาณ 1-15 eV สเปกตรัมย่าน XANES จึงมีประโยชน์สำหรับใช้ศึกษาสถานะออกซิเดชัน



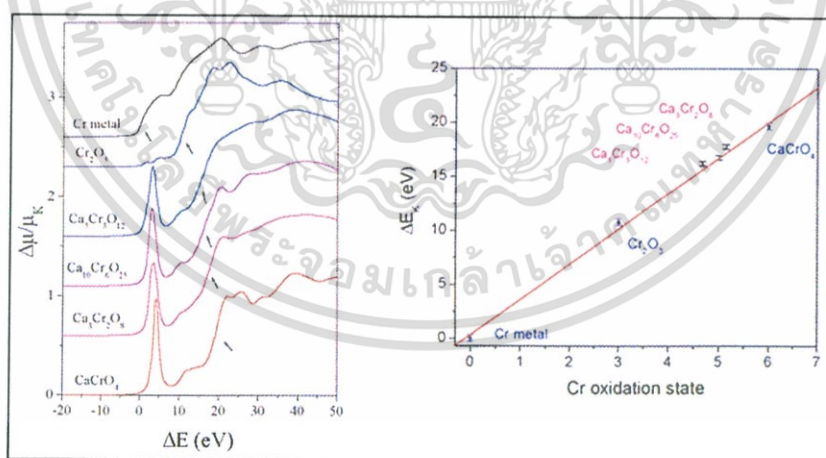
รูปที่ 2.20 สเปกตรัมย่าน XANES ของอะตอมซัลเฟอร์ (S) ในสารมาตรฐานชนิดต่าง ๆ ตำแหน่งที่ถูกแสดงด้วยลูกศรเป็นตำแหน่งของขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของสเปกตรัมซึ่งมีความสัมพันธ์กับเลขออกซิเดชันของอะตอมซัลเฟอร์ [39]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.21 ความสัมพันธ์ระหว่างเลขออกซิเดชันของซัลเฟอร์และขอบการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของซัลเฟอร์ในสารมาตรฐานของรูปที่ 2.20 [39]

จากรูปที่ 2.20 แสดงสเปกตรัมย่าน XANES ของอะตอมซัลเฟอร์ในโมเลกุลต่างชนิดกันเมื่อเปรียบเทียบกับขอบการดูดกลืนของซัลเฟอร์ที่มีเลขออกซิเดชันเป็นศูนย์จะเห็นได้ว่าขอบการดูดกลืนของซัลเฟอร์ที่อยู่ในรูปออกไซด์ ซึ่งมีเลขออกซิเดชันเป็นบวกจะปรากฏที่ค่าพลังงานที่สูงกว่า และขอบการดูดกลืนของซัลเฟอร์ที่มีพันธะกับโลหะกับตำแหน่งขอบการดูดกลืน (แสดงด้วยเครื่องหมายลูกศรในรูปที่ 2.20) จะได้ความสัมพันธ์ที่ประมาณได้ด้วยกราฟเส้นตรง (รูปที่ 2.21) การเลื่อนตำแหน่งของขอบการดูดกลืนจะมีค่าประมาณ 1.4 eV ต่อค่าเลขออกซิเดชันที่เพิ่มขึ้น



รูปที่ 2.22 สเปกตรัมย่าน XANES บริเวณขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Cr ในสารแคลเซียมโครเมต ($\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$, $\text{Ca}_{10}\text{Cr}_6\text{O}_{25}$, $\text{Ca}_5\text{Cr}_3\text{O}_{12}$) และสาร (Cr metal, Cr_2O_3 , CaCrO_4) [39]

จากรูปที่ 2.22 เป็นอีกตัวอย่างหนึ่งที่วัดสเปกตรัม XANES สำหรับศึกษาสภาพแวดล้อมทางเคมีของโครเมียมในสารสังเคราะห์แคลเซียมโครเมียม ($\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$, $\text{Ca}_{10}\text{Cr}_6\text{O}_{25}$ และ $\text{Ca}_5\text{Cr}_3\text{O}_{12}$) ซึ่งมีสเปกตรัมของสารมาตรฐานคือ โลหะโครเมียม (CaCrO_4) เพื่อใช้ในการเปรียบเทียบโครงสร้างและเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขอรับการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในการทดลองนี้ใช้รังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงานโฟตอนระหว่าง 5989.6039 eV เพื่อกระตุ้นอะตอมโครเมียมที่ขอรับการดูดกลืนชั้น K

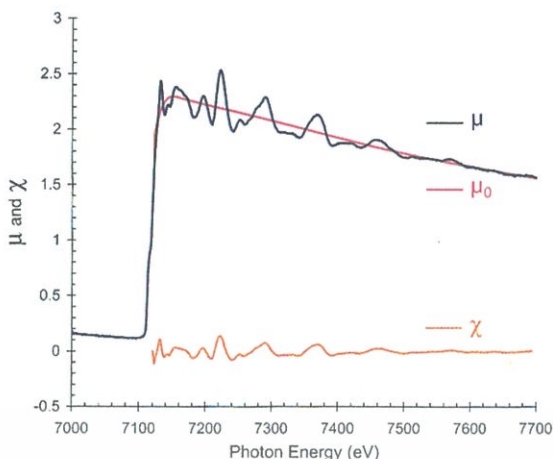
โครเมียมที่เป็นโลหะนั้นจะมีเลขออกซิเดชันเท่ากับศูนย์และมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 5989 eV ส่วนโครเมียมใน Ca_2O_3 และ CaCrO_4 มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ +3 และ +6 ตามลำดับ ขอรับการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของ Cr_2O_3 และ CaCrO_4 จึงเลื่อนไปปรากฏที่ตำแหน่งพลังงานสูงกว่า 5989 eV ประมาณ 10 eV และ 20 eV ดังนั้นเมื่อวัดขอบของการดูดกลืนของ $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{O}_{10}$, $\text{Ca}_{10}\text{Cr}_5\text{O}_{25}$, และ $\text{Ca}_5\text{Cr}_3\text{O}_{12}$ เมื่อเทียบกับของโลหะเราสามารถระบุสถานะออกซิเดชันของโครเมียมในสารเหล่านี้ได้

ในตัวอย่างนี้ยังแสดงให้เห็นว่าสเปกตรัมย่าน XANES สมมาตรนำไปใช้ศึกษาสมมาตรของโมเลกุลที่เกิดจากการเรียงตัวของอะตอมรอบโครเมียมโดยสังเกตจากโครงสร้างย่อยที่เกิดขึ้นก่อนขอรับการดูดกลืน หรือเรียกว่า Pre-edge resonance ซึ่งในกรณีของ $(\text{CrO}_4)^{2-}$ จะปรากฏเป็นยอดแหลมสูง ส่วนในกรณีของ Cr_2O_3 จะเป็นยอดเดี่ยวสองอันติดกัน โครงสร้าง Pre-edge resonance นั้น เกิดจากการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนจากชั้น 1s ไปยังชั้น 3d ในโมเลกุลที่มีสมมาตรแบบทรงแปดหน้า (Octahedral symmetry) สำหรับ Cr_2O_3 โอกาสในการย้ายสถานะพลังงานจาก 1s ไปยัง 3d มีโอกาสน้อยมาก แต่สำหรับ $(\text{CrO}_4)^{2-}$ ซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีสมมาตรแบบทรงเหลี่ยมสี่หน้า (Tetrahedral symmetry) ชั้น 3d มีลักษณะของชั้น 4p ปนอยู่โอกาสในการย้ายสถานะพลังงานจาก 1s ไปยัง 3d(4p) จึงเป็นไปได้สูง

ในบริเวณถัดจากย่าน XANES คือโครงสร้างย่าน EXAFS ซึ่งมีลักษณะเป็นรูปคลื่นที่มีลักษณะขนาดลดลงตามพลังงานโฟตอนที่เพิ่มขึ้น โครงสร้างย่าน EXAFS เกิดจากการแทรกสอดของโฟโตอิเล็กตรอนที่ประพฤติตัวแบบคลื่น โฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกปล่อยออกมาจากอะตอมในระหว่างการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์จะถูกกระเจิงโดยอะตอมรอบข้างทำให้สะท้อนกลับมาแทรกสอดกับตัวเองได้ แอมพลิจูดของการกระเจิง (Scattering amplitude) มีค่าเปลี่ยนแปลงตามพลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่เพิ่มขึ้น ทำให้เกิดการแทรกสอดแบบเสริมกันและหักล้างสลบกัน ดังปรากฏให้เห็นเป็นคลื่นในสเปกตรัม EXAFS ซึ่งโครงสร้างย่าน EXAFS ถูกนิยามโดย

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (2.41)$$

โดยที่ $\mu(E)$ คือสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่าง และ $\mu_0(E)$ คือการดูดกลืนพื้นฐานของอะตอมอิสระ (Atomic background absorption)



รูปที่ 2.23 สเปกตรัม XAS ของเหล็ก (Fe) ที่เป็นแผ่นโลหะฟิล์มบาง (ความหนา 7 ไมโครเมตร) ซึ่งแสดงให้เห็นโครงสร้างย่าน EXAFS ที่เกิดจากการแทรกสอดของคลื่นโฟโตอิเล็กตรอนจากการกระเจิงกับอะตอมเหล็กในโลหะ [39]

โครงสร้างย่าน EXAFS สามารถเขียนให้อยู่ในรูปของฟังก์ชัน Sine ของตัวแปร k และตัวแปร R ได้ตามสมการ

$$\chi(k) = \sum_j A_j(k) \sin(2kR_j + \delta_j(k)) \quad (2.42)$$

โดยตัวแปร k คือเลขคลื่น (Wave number) ของโฟโตอิเล็กตรอน ซึ่งคำนวณได้จากพลังงานของรังสีเอ็กซ์ตามสมการที่ (2.40) และตัวแปร R คือระยะทางระหว่างอะตอมที่ดูดกลืนรังสีกับอะตอมข้างเคียง (หรือความยาวพันธะระหว่างอะตอม)

จะเห็นว่าตัวแปร $\chi(k)$ ในสมการที่ (2.42) ถูกเขียนให้อยู่ในรูปของผลรวมของหลายพจน์ ซึ่งแต่ละพจน์เป็นสัญญาณที่เกิดจากคลื่นโฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกกระเจิงกับอะตอมรอบข้างชนิดที่ j และอะตอมชนิดที่ j นี้หมายถึงอะตอมอยู่ห่างจากอะตอมกลาง (หรืออะตอมที่ดูดกลืนรังสีเอ็กซ์) ในระยะรัศมี R_j ดังนั้นเราจึงสามารถพิจารณาการกระเจิงออกเป็นชั้น ๆ ได้ตามชนิดของอะตอม โดยที่แต่ละพจน์ของสมการที่ (2.42) หรือแต่ละชั้นของการกระเจิงกับอะตอมชนิดเดียวกันประกอบด้วยปริมาณที่บอกถึงขนาด (แอมพลิจูด) และเฟสของการกระเจิงซึ่งเป็นตัวแปรในฟังก์ชัน Sine

แอมพลิจูดของโครงสร้าง EXAFS ถูกกำหนดด้วยสมการ

$$A_j(k) = S_0^2 \frac{N_j S_j(k, R_j) F_j(k, R_j)}{k R_j^2} \exp\left[\frac{-2R_j}{\lambda(k, R_j)}\right] \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \quad (2.43)$$

แต่ละตัวแปรในสมการที่ (2.43) มีความหมายดังนี้ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

S_0 คือ ค่าแฟกเตอร์สเกล เป็นค่าคงที่เพื่อลดขนาดของแอมพลิจูดโดยรวม มีที่มาจากผลของ Shake-up และ Shake-off ของอะตอมกลางที่ส่งผลกระทบต่อกระบวนการกระเจิง

N_j คือ ค่าเลขโคออดิเนชัน (Coordination number) หรือจำนวนอะตอมชนิดที่ j

S_j คือ ค่าแฟกเตอร์ Total loss ของอะตอมกลาง

F_j คือ ค่ายังผลของขนาดของการกระเจิง (Effective EXAFS scattering amplitude)

R_j คือ ค่าระยะห่างระหว่างอะตอมรอบข้างกับอะตอมกลาง

λ_j คือ ค่าเฉลี่ยระยะทางการเคลื่อนที่โดยปราศจากการชนโฟโตอิเล็กตรอน (Photoelectron mean free path)

σ_j คือ ค่าคงที่ของแฟกเตอร์ Debye-Waller แสดงถึง Mean square deviation ของตัวแปร R_j

เฟสของการกระเจิงที่เป็นตัวแปรของฟังก์ชัน Sine ในสมการที่ (2.44) เป็นเฟสการรวมตัวของอะตอมตามสมการ

$$\delta_j(k) = \phi_j(k, R_j) + \phi_c(k) \quad (2.44)$$

โดยที่ตัวแปร ϕ_j และ ϕ_c คือเฟสอะตอมรอบข้างที่เป็นตัวกระเจิงและอะตอมกลางตามลำดับ

2.4.5 การวิเคราะห์โครงสร้างย่าน EXAFS และการแปลงแบบฟูเรียร์

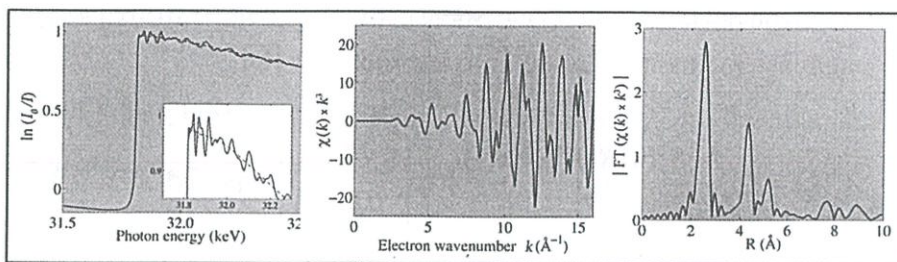
จากสเปกตรัม $\chi(k)$ (สมการที่ (2.43)) เป็นสัญญาณที่เกิดจากการกระเจิงกับอะตอมรอบข้างในแต่ละชั้น ($j = 1, 2, 3$) โครงสร้างย่าน EXAFS ที่ปรากฏจึงเป็นโครงสร้างคลื่นที่มีความถี่รวมกันจึงไม่สามารถแยกแยะได้ เทคนิคการแปลงแบบฟูเรียร์ (Fourier transform) จึงถูกนำมาใช้เพื่อแยกแยะองค์ประกอบของคลื่น หรือ $\chi(k)$ ที่มีค่าความถี่เดียว หลังจากการแปลงแบบฟูเรียร์แล้วทำให้สามารถเห็นอะตอมรอบข้างชนิดที่ j ที่ระยะ R_j ได้ ซึ่งจะช่วยให้อธิบายถึงสภาพแวดล้อมของอะตอม และสามารถวิเคราะห์โครงสร้างเชิงคุณภาพได้

สเปกตรัม $\chi(k)$ ดังกล่าวสามารถใช้เทคนิคการแปลงแบบฟูเรียร์ด้วยสมการ

$$\tilde{\chi}(R) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int \chi(k) k^n e^{2jkR} dk \quad (2.45)$$

ซึ่งนิยมใช้ k^n โดยที่ n เป็นเลขจำนวนเต็ม (0, 1, 2, 3, ...) มาเป็นตัวคูณสำหรับขยายสัญญาณในช่วงปลายของสเปกตรัม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.24 รูปซ้ายคือสเปกตรัม XAS ของ Te ในผลึก CdTe รูปกลางคือสเปกตรัม EXAFS ก่อนการแปลงฟูเรียร์ และรูปขวาคือสเปกตรัม EXAFS หลังทำการแปลงฟูเรียร์แล้ว โครงสร้างย่าน EXAFS เมื่อถูกแปลงเป็นฟังก์ชันที่ขึ้นกับตัวแปร R จะแสดงโครงสร้างการกระจายตัวแบบชั้นอะตอม โครงสร้างนี้ใช้วิเคราะห์พันธะ จำนวนอะตอม และชนิดอะตอมรอบข้างได้ [39]

เมื่อนำค่า $\chi(R)$ มาวาดเป็นกราฟโดยให้แกน y เป็นค่าขนาดของ $\chi(R)$ และแกน x เป็นค่าขนาดของ R เราจะได้กราฟมีลักษณะเป็นยอดแหลม (Peak) ซึ่งบ่งชี้ถึงการกระจายตัวของอะตอมรอบข้างตามระยะทางที่วัดจากอะตอมกลาง (อะตอมที่ถูกกระตุ้นด้วยรังสีเอ็กซ์) นั่นเอง ดังแสดงในรูปที่ 2.24 (รูปขวา)

การวิเคราะห์โครงสร้างย่าน EXAFS อาศัยการแปลงแบบฟูเรียร์ (Fourier transform) ซึ่งเป็นการแปลงฟังก์ชันของตัวแปร k ให้เป็นของตัวแปร R ซึ่งวิธีนี้จะช่วยให้เราวิเคราะห์สัญญาณออกเป็นชั้น ๆ ได้โดยในแต่ละชั้น ($j = 1, 2, 3$) เป็นการกระเจิงของอะตอมรอบข้างชนิดเดียวกันที่อยู่ห่างจากอะตอมกลางในระยะทางเท่ากัน ตัวอย่างเช่น สเปกตรัม EXAFS ในรูปที่ 2.24 (รูปขวา) เป็นสเปกตรัมที่ถูกแปลงแบบฟูเรียร์แล้ว สเปกตรัมนี้ประกอบด้วยสัญญาณการกระเจิงจากชั้นที่ 1 ซึ่งจะเห็นเป็นยอดแหลมที่บริเวณรัศมีประมาณ 2 อังสตรอม และสัญญาณการกระเจิงจากชั้นที่ 2 และ 3 ซึ่งอยู่ห่างออกไปจากอะตอมกลางตามลำดับ

ค่า σ_j ในสมการที่ (2.44) จะถูกใช้เป็นตัววัดความไม่แน่นอนของความยาวพันธะซึ่งอาจเกิดจากการสั่นของอะตอมเนื่องจากพลังงานความร้อน หรือความไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างอะตอมในระบบที่พิจารณา ขนาดของการกระเจิงในชั้นที่ j หรือค่า $A_j(k)$ นั้นจะแปรตามจำนวนของอะตอมรอบข้าง N_j และชนิดของอะตอมที่ถูกกระตุ้นด้วยเลขอะตอม (Z) โดยอะตอมแต่ละชนิดสามารถกระเจิงโฟโตอิเล็กตรอนได้มากน้อยต่างกัน และธาตุหนักที่มีเลขอะตอมสูงสามารถกระเจิงได้ดีกว่า

2.5 โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์

โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic structure) เป็นโครงสร้างที่ใช้กำหนดพฤติกรรมของอิเล็กตรอนในวัสดุ เมื่อวัสดุนั้นอยู่ในสนามไฟฟ้าหรือสนามแม่เหล็ก เช่น แสดงสมบัติการเป็นตัวนำสารกึ่งตัวนำ หรือฉนวน โดยที่โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุนั้นขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของอะตอมที่อยู่ภายในวัสดุและลักษณะการจัดเรียงตัว ตัวอย่างวัสดุนาโนทุกประเภทจะมีมิติทางกายภาพ อย่่างเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

น้อยหนึ่งมิติที่ถูกจำกัดขนาดเอาไว้ภายในระดับนาโน จึงบีบบังคับให้อิเล็กตรอนในวัสดุนาโนสามารถเคลื่อนที่ได้ในปริมาตรที่จำกัดเท่านั้น ทำให้ปรากฏการณ์ทางควอนตัมที่ถูกกักขังไว้ (Quantum confinement) ปรากฏให้เห็นอย่างชัดเจน ซึ่งปรากฏการณ์ดังกล่าวไม่เคยเกิดขึ้นหรือเกิดขึ้นน้อยมากในวัสดุปกติ

การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของสสารต่าง ๆ จะส่งผลให้สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติทางแม่เหล็ก และสมบัติทางแสงของสสารเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม เช่น ช่องว่างระหว่างชั้นพลังงานของสสารกึ่งตัวนำจะแตกต่างกันไปตามขนาดของอนุภาคในระดับนาโน การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ยังมีผลต่อสภาพการนำไฟฟ้าของโลหะ โดยที่โลหะแบบก้อนใหญ่ (Bulk metal) จะมีแถบการนำ หรือ Conduction band ที่เกิดจากการจัดเรียงชั้นพลังงานของอะตอมอิสระที่มาประกอบกันต่อเนื่องกันไป แต่เมื่อโลหะมีขนาดอนุภาคเล็กลงไปจะทำให้ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนวาลเลนซ์เริ่มถูกกักขังอยู่ในบริเวณที่จำกัด ซึ่งจะส่งผลให้ระดับชั้นพลังงานต่าง ๆ ถูกแยกออกเป็นชั้นเดี่ยว ๆ อย่างชัดเจนคล้ายกับระดับชั้นพลังงานของอะตอมเดี่ยว ทำให้สมบัติทางไฟฟ้าของโลหะมีการเปลี่ยนแปลงระหว่างโลหะกับฉนวน (Metal-Insulator transition) ซึ่งขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาค

2.6 สภาพแม่เหล็กแบบเฟอร์โรและพารา

2.6.1 สภาพแม่เหล็กแบบเฟอร์โร

สภาพแม่เหล็กแบบเฟอร์โร (Ferromagnetism) คือสภาวะแม่เหล็กที่สามารถคงสภาพอำนาจแม่เหล็กอยู่ได้โดยไม่มีสนามแม่เหล็กภายนอก และทิศทางโมเมนต์แม่เหล็กของอะตอมไปทางเดียวกัน โลหะประเภทแม่เหล็กเฟอร์โรจึงมีความสำคัญมากต่องานทางด้านวัสดุศาสตร์และอุตสาหกรรม ได้แก่ เหล็ก โคบอลต์ และนิกเกิล สมบัติสารแม่เหล็กเฟอร์โรของธาตุทรานซิชันเหล่านี้เกิดขึ้นจากอิเล็กตรอนที่ไม่มีคู่ที่อยู่ในระดับพลังงานย่อยของชั้นสถานะ $3d$ จำนวน 4, 3, และ 2 ตามลำดับ จึงทำให้เหล็ก โคบอลต์ และนิกเกิลแสดงสมบัติแม่เหล็กแบบเฟอร์โรได้ ในโมเมนต์แม่เหล็กแบบถาวรในวัสดุที่มีสภาพแม่เหล็กแบบเฟอร์โรเป็นผลมาจากโมเมนต์แม่เหล็กของอะตอมที่เกิดจากการหมุนรอบตัวเองของอิเล็กตรอน ทั้งนี้มีการหักล้างกันของโมเมนต์ดังกล่าวไม่หมด อันเนื่องมาจากธรรมชาติของอิเล็กตรอนในอะตอมนั่นเอง โมเมนต์แม่เหล็กที่เป็นผลจากการโคจรของอิเล็กตรอนมีผลต่อโมเมนต์รวมเช่นกัน แต่ส่วนนี้จะมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับผลจากการหมุนรอบตัวเอง นอกจากนี้ในวัสดุที่มีสภาพแม่เหล็กแบบเฟอร์โรจะมีอันตรกิริยาแบบคู่ควบ (Coupling interaction) ทำให้โมเมนต์แม่เหล็กจากการหมุนรอบสุทธิของอะตอมที่อยู่ติดกันวางตัวในทิศที่สอดคล้องกันและกัน ถึงแม้ว่าจะไม่มีสนามแม่เหล็กภายนอกอยู่เลย เหตุที่เกิดแรงคู่ควบเช่นนี้ยังไม่เป็นที่ทราบแน่ชัดแต่คาดกันว่าเป็นผลมาจากโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของโลหะนั่นเอง การจัดเรียงตัวอย่างมีระเบียบของโมเมนต์นี้จะปรากฏขึ้นตลอดปริมาตรที่ค่อนข้างกว้างใหญ่ภายในผลึกของแข็งนั้น เรียกว่า โดเมนแม่เหล็ก (Magnetic domain) จากสมบัติพื้นฐานที่น่าสนใจของสภาพแม่เหล็ก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แบบเฟอร์โรสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ เช่น อุปกรณ์จัดเก็บข้อมูล (Information storage) สปินทรอนิกส์ (Spintronic) วงจรกำเนิดสัญญาณ (Oscillators) และ อุปกรณ์ตรวจจับสนามแม่เหล็กความไวสูง (High-sensitivity magnetic field sensors) เป็นต้น

2.6.2 สภาพแม่เหล็กแบบพารา

สภาพแม่เหล็กแบบพารา (Paramagnetism) คือ สภาพแม่เหล็กที่อะตอมมีไดโพลโมเมนต์แบบถาวร ซึ่งเป็นผลจากการที่โมเมนต์ของวงโคจรและโมเมนต์ของการหมุนของอิเล็กตรอนหักล้างกันไม่หมดในสภาพที่ไม่มีสนามแม่เหล็กจากภายนอก การจัดเรียงตัวของไดโพลโมเมนต์แม่เหล็กระดับอะตอมเหล่านี้จะเป็นแบบสุ่ม ทำให้โดยรวมแล้ววัสดุชิ้นนั้นไม่มีสภาพแม่เหล็กให้เห็นในระดับอนุภาค แต่ไดโพลของอะตอมเหล่านี้สามารถหมุนได้อย่างอิสระจึงทำให้เกิดสภาพแม่เหล็กแบบพาราขึ้น เมื่อไดโพลเหล่านี้หมุนอย่างมีระเบียบภายในสนามแม่เหล็กภายนอกที่มากระทำ ไดโพลแม่เหล็กเหล่านี้ต่างทำงานกันอย่างอิสระและไม่ส่งผลกระทบต่อไดโพลที่อยู่ติดกัน เมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็กไดโพลเหล่านี้จะช่วยเสริมสนามที่จะเกิดขึ้นทำให้ค่าความสามารถซึมซับแม่เหล็กสัมพัทธ์ มีค่ามากกว่าหนึ่ง และทำให้ค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็กมีค่าเป็นบวกเล็กน้อยอยู่ในช่วง 10^{-5} ถึง 10^{-2}

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีดำเนินการศึกษาวิจัย

ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ถูกแบ่งข้อมูลด้านเทคนิควิธีการเพื่อใช้ดำเนินการศึกษาวิจัยออกเป็นวิธีการคำนวณผลทางทฤษฎีและวิธีการวัดผลการทดลอง และวิธีการวิเคราะห์ผลองค์ความรู้ใหม่ ซึ่งในบางเทคนิคนั้นสามารถใช้ประกอบกันได้ทั้งการคำนวณและการทดลอง สำหรับรายละเอียดวิธีดำเนินงานมีดังนี้

3.1 สารประกอบในการศึกษาวิจัยและการเตรียมข้อมูลวิเคราะห์

ในงานนี้สนใจวิเคราะห์คุณสมบัติโครงสร้างผลึกและโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของสารประกอบหลากหลายชนิด แต่ละชนิดมีการใช้เทคนิคและวิธีการศึกษาที่คล้ายกัน ดังนั้นจึงมีการวางแผนข้อมูลและจัดกลุ่มการศึกษาเพื่อการอธิบายผลขององค์ความรู้ใหม่ให้กระชับ ได้ใจความ ไม่ซ้ำซ้อน และเข้าใจง่าย สำหรับสารประกอบฟอสเฟตเชิงซ้อนที่สนใจมีทั้งหมด 6 ชนิด ซึ่งมีรายงานการศึกษาส่วนหนึ่งมาจากเทคนิคการทดลอง โดยเฉพาะอย่างยิ่งลักษณะความเป็นผลึกที่วัดได้ สารประกอบดังกล่าวแบ่งได้เป็น 2 กลุ่มใหญ่ ดังนี้

- (i) ผงผลึกโมโนคลินิกสเปซกรุป $P2_1/n$ ประกอบด้วย $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, และสารประกอบใหม่ทวิภาค $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ จากรายงานก่อนหน้านี้นพบว่าผงทั้ง 3 ชนิด นี้มีพื้นฐานโครงสร้างผลึกแบบเฟสเดียวกันซึ่งมีองค์ประกอบของกลุ่มไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (Dihydrogenphosphate) และน้ำสถานะของแข็งไฮเดรตในโครงสร้างผลึกต่างกันเพียงส่วนของธาตุโลหะไอออนบวก (Cation metal) [9-13, 16]
- (ii) ผงผลึกโมโนคลินิกสเปซกรุป $C2/c$ ประกอบด้วย โคบอลต์ไฮดรอกไซด์ฟอสเฟต ($\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$), เหล็กไฮดรอกไซด์ฟอสเฟต ($\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$), และสารประกอบใหม่ทวิภาคโคบอลต์เหล็กไฮดรอกไซด์ฟอสเฟต ($\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$) เช่นเดียวกับกับสารกลุ่มแรกพบว่าทั้ง 3 ชนิด นี้มีโครงสร้างผลึกแบบเฟสเดียวกันต่างกันเพียงส่วนของธาตุโลหะไอออนบวก [9-10, 14-24]

สารตัวอย่างของงานนี้ใช้ผงผลึกสารประกอบที่ได้จากการเตรียมและสังเคราะห์ในกลุ่มการศึกษาของเราโดย ผศ.ดร. บรรจง บุญชม และคณะ ก่อนหน้านี้ [9-17] โดยใช้เทคนิคทางเคมีที่เรียกว่าปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) ด้วยวิธีการเตรียมแบบสารละลายที่ง่าย รวดเร็ว ราคาถูก และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งเฉพาะสารประกอบกลุ่มเหล็กฟอสเฟตสามารถเตรียมได้ยากและมีปัญหาจากวิธีการทำซ้ำ (Repeatability synthesis) มากกว่าเมื่อเทียบกับกลุ่มโคบอลต์ฟอสเฟต เหตุนี้ทำให้เกิดการศึกษาและพัฒนาไปสู่การสังเคราะห์ผงผลึกชนิดทวิภาคฟอสเฟต เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขึ้น สำหรับสารประกอบใหม่ทวิภาค $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เตรียมจากสารตั้งต้นที่ใช้สาร CoCO_3 ผสมกับผงโลหะ Fe โดยคำนวณปริมาณอัตราส่วนโมลที่ทำให้สัดส่วนปกติของ Fe:Co เท่ากับ 1:1 พอดี ทำการให้ความร้อนเล็กน้อยเพื่อกำจัดทั้งก๊าซ CO_2 และ H_2 ให้ระเหยออกจากระบบด้วยวิธีการรองและล้างผ่านอะซิโตน ทิ้งให้แห้งเป็นผงผลึกชนิดทวิภาคดังกล่าวที่สมบูรณ์ และเมื่อเตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง สามารถเกิดสารประกอบใหม่ทวิภาค $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ [13, 15-17]

ตารางที่ 3.1 ข้อมูลค่าพารามิเตอร์โครงสร้างผลึกที่ได้จากผลการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

สารประกอบ	พารามิเตอร์โครงสร้างผลึกจากการทดลอง						เอกสารอ้างอิง
	a	b	c	α	β	γ	
1. $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7.210	9.910	5.290	90.00°	94.88°	90.00°	[9-10]
2. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7.251	10.100	5.320	90.00°	95.71°	90.00°	[11]
3. $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7.290	9.900	5.350	90.00°	95.10°	90.00°	[16]
4. $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	11.830	8.220	9.940	90.00°	118.51°	90.00°	[9-10]
5. $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	12.800	8.804	10.560	90.00°	118.67°	90.00°	[11]
6. $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$	11.690	8.410	9.770	90.00°	118.13°	90.00°	[15]

กระบวนการเตรียมคำนวณทางทฤษฎีด้วยเทคนิควิธีเฟสดีฟรินซิเฟิลบนพื้นฐานของทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (แสดงรายละเอียดในหัวข้อที่ 3.2) ตารางที่ 3.1 แสดงค่าพารามิเตอร์โครงสร้าง (Structural parameter) จากการทดลองการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารทั้งหมด ซึ่งในกลุ่มการศึกษาวิจัยของเราโดย ผศ.ดร. บรรจง บุญชม และคณะ สามารถสังเคราะห์และศึกษาคุณสมบัติทางการทดลองได้ก่อนหน้านี ค่าพารามิเตอร์ดังกล่าวถูกใช้สำหรับเป็นค่าอ้างอิงเริ่มต้นในกระบวนการคำนวณการรีแลกซ์หน่วยเซลล์ (Unit cell relaxation process) เพื่อระบุโครงสร้างผลึกที่เหมาะสมทางทฤษฎี (Theoretical optimized structure) และคำนวณค่ามุมผลึก Beta (β) ของโครงสร้างแบบโมนอคลินิกเฟสให้มีค่าใกล้เคียงหรือเท่ากับค่าผลการทดลองมากที่สุด เนื่องจากงานนี้คืองานวิจัยเพื่อศึกษาและเปรียบเทียบผลทางทฤษฎีกับผลทางการทดลองก่อนหน้านี เมื่อได้โครงสร้างผลึกทางทฤษฎีแล้วสามารถนำไปคำนวณเพื่อระบุสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ซึ่งบ่งชี้ได้จากผลการคำนวณโครงสร้างของแถบพลังงาน (Band structure) และความหนาแน่นของสถานะ (Density of states) ในกรณีของการคำนวณแบบเฟสดีฟรินซิเฟิลในงานนี้ทำการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างผลึก 4 ชนิด เริ่มจากสารที่มีไอออนบวกชนิดเดียวซึ่งประกอบด้วยผลึก $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, และ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ จากนั้นใช้ผลของการศึกษาทั้งการระบุโครงสร้างเฉพาะที่ โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ และสมบัติทางไฟฟ้า เพื่อศึกษาผลึก $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ เนื่องจากสารประกอบใหม่ทวิภาคทั้ง 2 ชนิด นี้มีโครงสร้างผลึกที่ซับซ้อนขึ้นในสถานะของธาตุโลหะไอออนบวก และไม่พบข้อมูลเพียงพอทางทฤษฎีและการทดลองก่อนหน้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิธีการพิจารณาโครงสร้างผลึกเฟสเดียว (Monophasic crystal structure) หรือความเป็นผลึกเบื้องต้น ในทางเทคนิคที่ได้รับความนิยมคือการวิเคราะห์จากสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารประกอบ ในงานนี้ได้คำนวณแบบจำลอง (Simulation) สเปกตรัมของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ทางทฤษฎี (แสดงรายละเอียดในหัวข้อที่ 3.3) เพื่อยืนยันความเป็นผลึกเฟสเดียวของโครงสร้างที่หาคำนวณการรีแลกซ์อย่างสมบูรณ์ (Full relaxation) โดยสามารถใช้เปรียบเทียบกับผลที่วัดได้จากการทดลอง และวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ในงานนี้ถูกใช้เป็นส่วนหนึ่งของการวิเคราะห์ที่สำคัญร่วมกับเทคนิคการดุกกลืนรังสีเอ็กซ์และการคำนวณแบบเฟิสต์พริซิเพิล เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของสารประกอบใหม่ทวิภาคโคบอลต์เหล็กฟอสเฟตทั้ง 2 ชนิด

ในการตรวจวิเคราะห์เพื่อระบุโครงสร้างผลึกด้วยการศึกษาจากวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์พบว่าไม่สามารถระบุรายละเอียดของผลึกในระดับลึกมากกว่าระดับระนาบได้ กล่าวคือไม่สามารถอธิบายโครงสร้างเฉพาะที่ในระดับอะตอมหรือความยาวพันธะ ดังนั้นหนึ่งในวิธีการหลักที่ถูกใช้ร่วมกับเทคนิควิธีเฟิสต์พริซิเพิลในงานนี้ คือเทคนิคการดุกกลืนรังสีเอ็กซ์ (แสดงรายละเอียดในหัวข้อที่ 3.4) ซึ่งได้รับความนิยมและพัฒนาอย่างสูงในปัจจุบัน สำหรับในส่วนทดลองการดุกกลืนรังสีเอ็กซ์ได้ทำการวัดสเปกตรัมที่ขอบการดุกกลืนชั้น K ของอะตอม Co และ Fe ในสารตัวอย่าง $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, และ $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ และเนื่องจากเทคนิคนี้พบปัญหาในการวิเคราะห์สารชนิดทวิภาคโคบอลต์เหล็กฟอสเฟตทั้ง 2 ชนิด เมื่อขาดข้อมูลการวัดสเปกตรัมที่ขอบการดุกกลืนชั้น K ของอะตอม Fe ภายในสารตัวอย่าง $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ดังนั้นในส่วนคำนวณเพื่อจำลองสเปกตรัมการดุกกลืนรังสีเอ็กซ์ในงานนี้ ถูกใช้เพื่อศึกษาและอธิบายโครงสร้างเฉพาะที่ของสารประกอบใหม่ทวิภาคทั้ง 2 ชนิด ดังกล่าว ซึ่งการคำนวณสเปกตรัมการดุกกลืนรังสีเอ็กซ์นั้นอาศัยข้อมูลโครงสร้างผลึกที่ผ่านวิธีการรีแลกซ์หน่วยเซลล์อย่างสมบูรณ์ด้วยเทคนิควิธีเฟิสต์พริซิเพิล โดยใช้ผลการวิเคราะห์แบบจำลอง $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ร่วมกับ $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ร่วมกับ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ รวมทั้งการสร้างแบบจำลองโครงสร้างผลึกเฟสทวิภาคขึ้นมาเพื่อวิเคราะห์ผลึก $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ ตามลำดับ เป็นสำคัญ

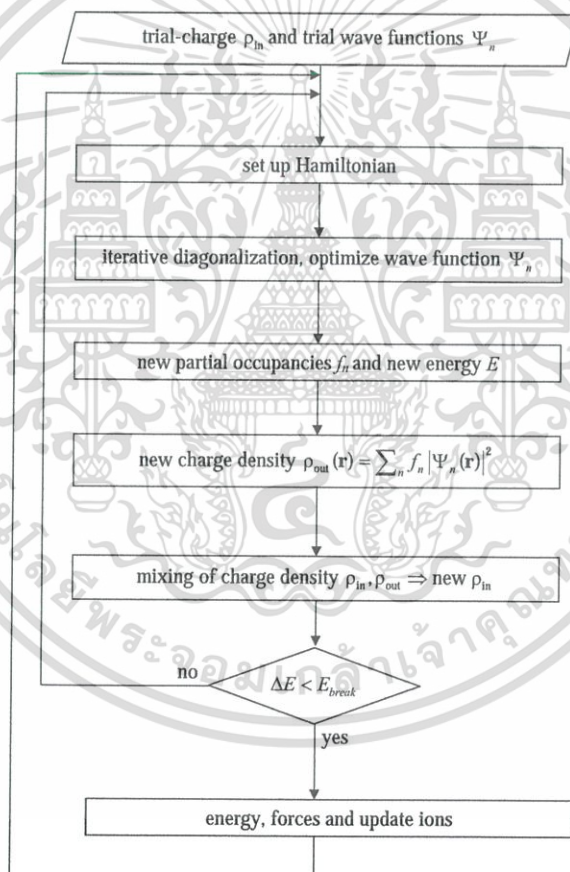
3.2 การคำนวณทางทฤษฎีโดยใช้เทคนิควิธีเฟิสต์พริซิเพิล

เทคนิควิธีเฟิสต์พริซิเพิลคือวิธีการคำนวณประเภทหนึ่งที่ได้รับคามนิยมสูงเพื่อใช้ศึกษาสมบัติของวัสดุในทางทฤษฎี โดยการพิจารณาถึงพฤติกรรมของอะตอมและอิเล็กตรอนเมื่ออาศัยการคำนวณจากจุดเริ่มต้นของโครงสร้างผลึกที่สามารถเกิดขึ้นได้ ซึ่งอยู่บนพื้นฐานของหลักการทางฟิสิกส์และคณิตศาสตร์ที่น่าเชื่อถือ ถูกต้อง และยอมรับในนิยามที่ว่ากฎพื้นฐานสำหรับอะตอมนั้นมาจากทฤษฎีกลศาสตร์ควอนตัม (Quantum mechanics theory) และในงานนี้ใช้เทคนิคการคำนวณแบบเฟิสต์พริซิเพิลบนพื้นฐานทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น โดยมีวิธีการดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2.1 วิธีการคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น

การศึกษาวิจัยนี้ใช้การคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น หรือ DFT เพื่อศึกษาสมบัติทางทฤษฎีเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกและอิเล็กทรอนิกส์ของสารประกอบ โดยใช้โปรแกรมที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับคำนวณชื่อว่า VASP [32] ย่อมาจาก Vienna Ab-initio Simulation Package ทฤษฎี DFT มีหลักการคำนวณจากสมการ Kohn-Sham [33] และนิยามให้สมบัติของกลุ่มอิเล็กทรอนิกส์ที่ศึกษาอยู่นั้นมีพลังงานของระบบเป็นฟังก์ชันนัลของค่าความหนาแน่น ซึ่งเหล่าอันตรกิริยาต่าง ๆ ของกระบวนการแก้ปัญหาหลายอนุภาคได้ถูกกำหนดและอธิบายด้วยคลื่นระนาบ และมีฟังก์ชันคลื่นแบบ PAW ร่วมกับการประมาณค่าตัวแปรต่าง ๆ โดยใช้วิธีศัลยกรรมแบบ GGA-PBE ดังนั้นงานนี้สามารถใช้เทคนิคการคำนวณเพื่อศึกษาและอธิบายสมบัติของสารประกอบฟอสเฟตเชิงซ้อนที่นำชื่อถือและสามารถยอมรับได้



รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงวิธีการคำนวณแบบ SCF ของโปรแกรม VASP [32]

รูปที่ 3.1 แสดงการคำนวณ Self-Consistency [33] ด้วยทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นของโปรแกรม VASP [32] ซึ่งเป็นกระบวนการคำนวณเพื่อหาค่าพลังงานของระบบ หรือค่าพารามิเตอร์ อื่น ๆ ที่สามารถนำไปวิเคราะห์สมบัติของสารประกอบได้ รูปแบบคำนวณเริ่มจากการพิจารณาว่าในแต่ละสสารต่างมีอะตอมซึ่งมีกลุ่มอิเล็กทรอนิกส์เป็นองค์ประกอบ เมื่อพิจารณาแบบสุ่มให้เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อิเล็กตรอนเหล่านั้นคือกลุ่มของความหนาแน่นของประจุ (Charge density) หรือความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (Electron density) และมีฟังก์ชันคลื่นอยู่ค่าหนึ่ง เมื่อนำเข้าสู่กระบวนการแปรผลโดยคำนวณด้วยศัพทวิทยาผ่านสมการ Kohn-Sham [33] สามารถทำการหาค่าพลังงานของฟังก์ชันคลื่นใหม่เพื่อใช้คำนวณค่าความหนาแน่นของระบบอีกครั้ง กระบวนการ Self consistence field (SCF) จึงหมายถึงวิธีการวนสุ่ม (Random) เพื่อคำนวณค่าความแตกต่างพลังงานของความหนาแน่นที่น้อยเพียงพอรหว่างค่าคำนวณใหม่เปรียบเทียบกับค่าคำนวณเดิมก่อนหน้า สุดท้ายสามารถนำค่าความหนาแน่นที่เป็นตัวแทนของระบบจริงซึ่งยอมรับได้เพื่อใช้คำนวณสมบัติต่าง ๆ เช่น พลังงาน และแรง เป็นต้น

สำหรับการใช้โปรแกรม VASP [32] เพื่อศึกษาสารประกอบนั้นใช้ไฟล์คำสั่งเพื่อกำหนดการทำงานและระบุค่าตัวแปรหลักต่าง ๆ อย่างน้อยที่สุดจำนวน 4 ไฟล์ ประกอบด้วย INCAR, KPOINTS, POSCAR, และ POTCAR ผลลัพธ์ที่ได้จากการใช้โปรแกรม VASP [32] จำนวนในกรณีใด ๆ นั้นสามารถดูได้โดยตรงจากไฟล์ที่ชื่อ OUTCAR ซึ่งให้ข้อมูลภายในประกอบด้วยค่าพารามิเตอร์จำนวนมาก ได้แก่ รูปแบบการคำนวณ ผลการคำนวณค่าพลังงานต่าง ๆ ข้อมูลค่าพารามิเตอร์เกี่ยวกับโครงสร้างผลึกที่ผ่านการคำนวณ และอื่น ๆ สำหรับไฟล์ผลลัพธ์นี้สามารถนำไปใช้เพื่อคำนวณหาสมบัติของโครงสร้างผลึกและอิเล็กตรอนิกส์ต่อไปได้

3.2.2 ขั้นตอนคำนวณโครงสร้างผลึกทางทฤษฎีที่เหมาะสม

เนื่องจากการระบุโครงสร้างผลึกของสารประกอบในงานนี้มีหลายชนิด แต่ละสารประกอบต่างมีขนาดโครงสร้างผลึกหนึ่งหน่วยเซลล์ที่ใหญ่และซับซ้อน ทำให้กระบวนการคำนวณแต่ละขั้นตอนใช้เวลานาน การระบุค่าพารามิเตอร์โครงสร้างผลึกด้วยการรีแลกซ์โดยใช้เทคนิควิธีเฟสตีพริซิเพิลในงานนี้ใช้วิธีคำนวณหาความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่แลตทิซและพลังงานรวมของระบบ ซึ่งใช้ข้อมูลของผลึกจากการทดลองตามตารางที่ 3.1 กำหนดเป็นค่าอ้างอิงเริ่มต้นซึ่งมุมผลึกทั้ง 3 ด้าน ของสารต่าง ๆ ถูกคำนวณให้เป็นค่าคงที่

ข้อมูลที่ใช้ในกระบวนการรีแลกซ์

- (i) ปริมาตรปริมาตร (Primitive vector) A_1 , A_2 , และ A_3 ของโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก สเปซกรุป $P2_1/n$ และ $C2/c$ ที่ใช้ในการรีแลกซ์ประกอบด้วย

$$A_1 = aX \quad (3.1)$$

$$A_2 = bY \quad (3.2)$$

$$A_3 = c[\cos(\beta)]X + c[\sin(\beta)]Z \quad (3.3)$$

เมื่อ a , b , และ c คือค่าคงที่แลตทิซ
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- (ii) โครงสร้างผลึก $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ต่างมีหนึ่งหน่วยเซลล์ขนาด 42 อะตอม แบ่งได้เป็น 2 โมเลกุล ($Z = 2$) ของสาร $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ตามลำดับ ประกอบด้วย Co, Fe, H, O, และ P จำนวน 2, 2, 16, 20, และ 4 อะตอม ตามลำดับ ระบุตำแหน่งไอออนได้จากพริมีทีฟเวกเตอร์สเปซกรุป $P2_1/n$ กำหนดจำนวนอิเล็กตรอนวงนอกสุดจากสถานะ $3d^7 4s^2$, $3d^6 4s^2$, $1s^1$, $2s^2 2p^4$, และ $3s^2 3p^3$ ของ Co, Fe, H, O, และ P ตามลำดับ ตั้งค่า K-point จากวิธี Monkhorst–Pack [40] แบบ $3 \times 3 \times 3$
- (iii) โครงสร้างผลึก $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ และ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ต่างมีหนึ่งหน่วยเซลล์ขนาด 72 อะตอม แบ่งได้ 4 โมเลกุล ($Z = 4$) ของสาร $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ และ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ตามลำดับ ประกอบด้วย Co, Fe, O, และ P จำนวน 8, 8, 48, และ 16 อะตอม ตามลำดับ ระบุตำแหน่งของไอออนได้จากพริมีทีฟเวกเตอร์สเปซกรุป $C2/c$ กำหนดจำนวนอิเล็กตรอนวงนอกสุดจากสถานะ $3d^7 4s^2$, $3d^6 4s^2$, $2s^2 2p^4$, และ $3s^2 3p^3$ ของ Co, Fe, O, และ P ตามลำดับ ตั้งค่า K-point จากวิธี Monkhorst–Pack [40] แบบ $2 \times 2 \times 2$
- (iv) กระบวนการรีแลกซ์ทั้งหมดใช้ค่าพลังงานจลน์ Cut-off ของอิเล็กตรอนเท่ากับ 500 eV และการลู่ออกของแรงคงเหลือ (Residual force) คำนวณให้ยอมรับได้ที่ค่าน้อยกว่า 0.1 meV/Å ในงานนี้ทำการรีแลกซ์โครงสร้างผลึกแบบหนึ่งหน่วยเซลล์ โดยระบุที่ละค่าคงที่แลตทิซจาก $a \rightarrow b \rightarrow c$ ด้วยการกำหนดพริมีทีฟเวกเตอร์เพื่อคำนวณครึ่งละ 1 แลตทิซ เท่านั้น ส่วนอีก 2 แลตทิซ ที่เหลือถูกคำนวณเป็นค่าคงที่ ทำซ้ำในลักษณะเดียวกันจนครบ 3 แนวแกนผลึก สุดท้ายคำนวณผลลัพธ์ที่ได้โดยระบุจากค่าคงที่แลตทิซที่สามารถทำให้โครงสร้างผลึกมีค่าพลังงานรวมต่ำที่สุด (เสถียรที่สุด) โดยใช้ความสัมพันธ์ทางคณิตศาสตร์แบบสมการพหุนาม (Polynomial equation) ลำดับที่ 3 และเมื่อรีแลกซ์โครงสร้างผลึกอย่างสมบูรณ์โดยใช้ค่าพารามิเตอร์ทางทฤษฎีที่คำนวณได้ทั้งหมด องค์ความรู้ใหม่ที่ได้ผลสุดท้ายคือโครงสร้างผลึกทางทฤษฎีที่สมบูรณ์ของแต่ละสารประกอบ ซึ่งสามารถระบุตำแหน่งของไอออนในหนึ่งหน่วยเซลล์ ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ ค่าพลังงานรวม และค่ามุมผลึก รวมทั้งการระบุความยาวพันธะ อนึ่งถือเป็นการศึกษาครั้งแรกด้วยงานวิจัยนี้

3.2.3 ขั้นตอนคำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์

สมบัติโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของสารประกอบในทางทฤษฎีแบ่งเป็นการศึกษาจาก 2 ส่วน ได้แก่ โครงสร้างแถบพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic band structure) และความหนาแน่นของสถานะ (Density of states; DOS) ซึ่งมีความสัมพันธ์กันเกี่ยวกับการมีอยู่ของความหนาแน่นอิเล็กตรอนหรือโครงสร้างอิเล็กตรอนในระบบ โดยใช้การวิเคราะห์จากโอกาสพบและพฤติกรรมของอิเล็กตรอนที่เป็นไปได้ในโครงสร้างผลึก ซึ่งสามารถเชื่อมโยงถึงการระบุสมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กเฟอร์โรของสารประกอบได้ วิธีคำนวณแถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะด้วยโปรแกรม VASP [32] ในงานนี้ต่างกันเพียงส่วนการระบุค่า K-point ของการคำนวณแถบพลังงานซึ่งใช้วิธีแบ่งแยกการคำนวณออกเป็นทีละช่วงตามลักษณะของ 1^{st} Brillouin zone ในแต่ละโครงสร้างผลึก เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

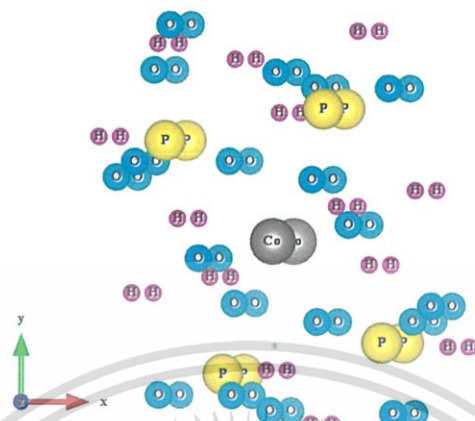
สำหรับในส่วนของความหนาแน่นของสถานะใช้ศึกษาสมบัติอิเล็กทรอนิกส์โดยรวมว่ามีโอกาสพบอิเล็กทรอนิกส์ในสถานะใดบ้าง ที่ระดับพลังงานเท่าไร และการสร้างพันธะในโครงสร้างผลึกนั้นเกิดจากอิเล็กทรอนิกส์ของไอออนชนิดใด ส่วนโครงสร้างแถบพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ใช้ศึกษาเกี่ยวกับการเปลี่ยนระดับพลังงาน (Transition) ของอิเล็กทรอนิกส์และการกระจายตัวของอิเล็กทรอนิกส์ในแต่ละจุด Brillouin zone ของผลึก ที่สำคัญคือสามารถระบุลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำได้ว่าเป็นแบบตรง (Direct band gap) หรือแบบไม่ตรง (Indirect band gap) สำหรับการศึกษาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของสารประกอบทั้งหมดใช้การคำนวณแบบกำหนดสปินโพลาไรซ์ของอิเล็กทรอนิกส์ ด้วยสมมติฐานที่ว่าเหล่าสารในงานนี้ ล้วนมีสารแม่เหล็กเป็นองค์ประกอบ ได้แก่ โคบอลต์ และเหล็ก

รายละเอียดการคำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์

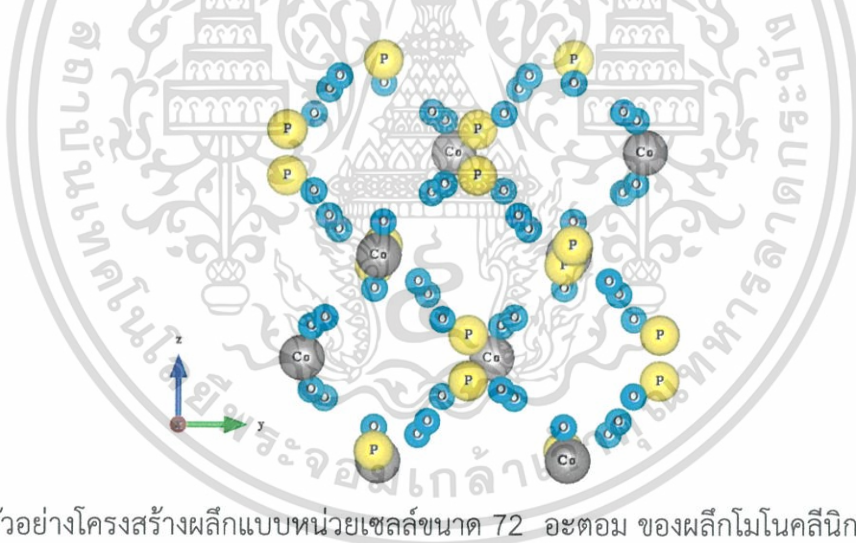
- (i) ใช้โครงสร้างผลึกทั้งหมดที่ผ่านการคำนวณและวิเคราะห์ผลทางทฤษฎีอย่างสมบูรณ์ตามหัวข้อที่ 3.2.2 เพื่อคำนวณความหนาแน่นของสถานะเฉพาะที่และโครงสร้างแถบพลังงาน Khon-Sham โดยใช้ค่าพารามิเตอร์ของโครงสร้างผลึกแบบเดียวกันกับกระบวนการรีแล็กซ์ได้แก่ พลังงานจลน์ Cut-off เท่ากับ 500 eV และแรงคงเหลือมีค่าน้อยกว่า 0.1 meV/Å
- (ii) $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ใช้รูปแบบวิธีคำนวณด้วยอิเล็กทรอนิกส์สปินโพลาไรซ์ (Spin-polarized electronic) ทั้งกรณีสปินหลักหรือ Majority spin และกรณีสปินรองหรือ Minority spin ของอิเล็กทรอนิกส์ โดยกำหนดโครงสร้างผลึกแบบเซลล์ใหญ่ (Super cell) ขนาด $1 \times 1 \times 2$ จำนวน 84 อะตอม ตั้งค่า K-point แบบ $2 \times 2 \times 2$ และคำนวณโครงสร้างแถบพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ที่จุดสมมาตรสูง (High symmetry point) ใน Brillouin zone ของสารประกอบโมโนคลินิกสเปซกรุป $P2_1/n$ ซึ่งสัญลักษณ์ตามจุด K-point ประกอบด้วย Z (0.0, 0.0, 0.5), Γ (0.0, 0.0, 0.0), Y (0.0, 0.5, 0.0), A (-0.5, 0.5, 0.0), B (-0.5, 0.0, 0.0), D (-0.5, 0.0, 0.5), E (-0.5, 0.5, 0.5), และ C (0.0, 0.5, 0.5)
- (iii) $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ และ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ใช้รูปแบบวิธีคำนวณและค่า K-point เช่นเดียวกับสารกลุ่มแรก กำหนดโครงสร้างผลึกหนึ่งหน่วยเซลล์ขนาด $1 \times 1 \times 1$ จำนวน 72 อะตอม คำนวณโครงสร้างแถบพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ที่จุดสมมาตรสูงใน Brillouin zone ของสารประกอบโมโนคลินิกสเปซกรุป $C2/c$ ที่ใช้จุด K-point ประกอบด้วย L (0.5, 0.5, 0.5), M (0.0, 0.5, 0.5), A (0.5, 0.5, 0.0), Γ (0.0, 0.0, 0.0), Z (0.5, 0.0, 0.0), และ V (0.0, 0.5, 0.0)
- (iv) ความสัมพันธ์ระหว่างแถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะของผลึกทั้งหมดถูกคำนวณแบบรวมหรือ Total DOS และแบบบางส่วนหรือ Partial DOS ของอิเล็กทรอนิกส์ในระบบ โดยวิธีแบบโปรเจกชัน
 - สำหรับ Co ตามสถานะ Co_{4s} , Co_{4p} , และ Co_{3d}
 - สำหรับ Fe ตามสถานะ Fe_{4s} , Fe_{4p} , และ Fe_{3d}
 - สำหรับ H ตามสถานะ H_{1s}

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- สำหรับ O ตามสถานะ O_{2s} และ O_{2p}
- สำหรับ P ตามสถานะ P_{2p} , P_{3s} , และ P_{3p}



รูปที่ 3.2 ตัวอย่างโครงสร้างผลึกแบบเซลล์ใหญ่ขนาด 84 อะตอม ของผลึกโมโนคลีนิก $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ สำหรับคำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ในงานนี้ ซึ่งจัดอยู่ในสเปซกรุป $P2_1/n$



รูปที่ 3.3 ตัวอย่างโครงสร้างผลึกแบบหน่วยเซลล์ขนาด 72 อะตอม ของผลึกโมโนคลีนิก $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ สำหรับคำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ในงานนี้ ซึ่งจัดอยู่ในสเปซกรุป $C2/c$

ในวิธีการวิเคราะห์สมบัติอิเล็กทรอนิกส์ในงานนี้ เบื้องต้นทำการเปรียบเทียบความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างแถบพลังงานอิเล็กทรอนิกส์และความหนาแน่นของสถานะที่คำนวณว่าสามารถยอมรับได้และมีความถูกต้อง จากนั้นลงลึกในการวิเคราะห์ที่ละเอียดและถี่ถ้วนของสถานะของอิเล็กตรอนในระบบ สำหรับองค์ความรู้ใหม่ผลสุดท้ายคือการระบุได้ว่าโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ทางทฤษฎีของเหล่าสารประกอบต่าง ๆ แสดงสมบัติเป็นอย่างไร รวมไปถึงลักษณะพฤติกรรมการนำไฟฟ้าและแม่เหล็กเฟอร์โรของสารนั้น อนึ่งถือเป็นการศึกษาครั้งแรกด้วยงานวิจัยนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 ขั้นตอนคำนวณเพื่อจำลองสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

จากหัวข้อที่ 3.1 ฐานความรู้เดิมเราทราบข้อมูลของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์หรือ XRD ได้จากการทดลองก่อนหน้านี้ ซึ่งสำหรับสารประกอบบางชนิดเกิดปัญหาในการวัดผลการทดลองเมื่อสังเคราะห์แบบทำซ้ำ (Repeatability synthesis) ในหัวข้อนี้เมื่อได้โครงสร้างผลึกทั้งหมดที่ผ่านการคำนวณและวิเคราะห์ผลทางทฤษฎีอย่างสมบูรณ์ตามหัวข้อที่ 3.2.2 สามารถจำลองลักษณะสเปกตรัม XRD ทางทฤษฎีได้ด้วยวิธีการคำนวณโดยใช้โปรแกรม XPOW [41]

วิธีการคำนวณการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารประกอบทั้งหมดใช้สมบัติของการแผ่รังสี (Radiation) จาก $\text{Cu } K\alpha$ และสามารถกำหนดช่วงการคำนวณ 2-Theta (2θ) ได้ตามต้องการ ผลการสร้งแบบจำลอง XRD นั้นมีจุดประสงค์หลักเพื่อยืนยันความเป็นผลึกเฟสเดียวของโครงสร้างที่ถูกคำนวณแบบปริแลกซ์อย่างสมบูรณ์ และส่วนหนึ่งสามารถใช้เพื่อเปรียบเทียบกับผลที่วัดได้ทางการทดลอง ประกอบกับการวิเคราะห์ในกระบวนการศึกษาโครงสร้างผลึกของสารประกอบใหม่ทวิภาคทั้ง 2 ชนิด อนึ่งถือเป็นการศึกษาครั้งแรกด้วยงานวิจัยนี้

3.4 การวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์

วิธีวิเคราะห์ด้วยสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ถูกใช้เพื่อศึกษาสมบัติของโครงสร้างผลึกในสารประกอบทั้งหมดโดยเฉพาะอย่างยิ่งสารชนิดทวิภาค $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ ในงานนี้ได้ใช้ทั้งเทคนิคการคำนวณแบบจำลองสเปกตรัม XANES และ EXAFS ร่วมกับผลที่วัดได้ทางการทดลอง XAS ซึ่งเทคนิควิธีการศึกษาอื่น ๆ ทำได้ยาก

3.4.1 วิธีการทดลองการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์

ผงผลึกสารตัวอย่างที่สามารถนำไปวัดผล XAS ประกอบด้วย $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, และ $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ ซึ่งใช้ข้อมูลประกอบการทดลองตามตารางที่ 3.2 โดยเน้นเฉพาะการวัดที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของธาตุหนัก ได้แก่ Co และ Fe ที่พลังงาน 7,709 eV และ 7,112 eV ตามลำดับ เนื่องจากสามารถทำได้ง่ายและต้องการศึกษาข้อมูลองค์ประกอบและการกระจายตัวรอบโลหะไอออนบวกทั้ง 2 ชนิด นี้เป็นหลัก การเตรียมความพร้อมของระบบวัดเลือกใช้วิธีการวัดแบบโหมดเรืองแสงที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง ซึ่งสารทั้งหมดนั้นจัดเป็นประเภทผงผลึกและมีสัดส่วนความเข้มข้นปริมาณไม่มากของธาตุอะตอมกลางที่ดูดกลืนแสง เลือกใช้ตัววัด Ge เป็นเครื่องวัดความเข้มของรังสีเอ็กซ์ทั้งก่อนและหลังเกิดการดูดกลืนแสง ใช้ผลึก $\text{Ge}(220)$ เป็นตัว DCM ซึ่งเลขในวงเล็บแสดงถึงดัชนีระบุนาบบของอะตอมภายในผลึกที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนหรือระนาบของ Bragg และใช้ Co foil และ Fe foil เป็นสารมาตรฐานในการวัด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.2 ข้อมูลการทดลอง XAS ของสารประกอบ

สารประกอบ	สถานะ	โหมดการวัด	ผลึก DCM	ตัววัด	ขอบการดูดกลืนและพลังงาน	ช่วงพลังงานที่วัด
1. $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Room Temperature)	ผง	Fluorescence	Ge(220)	Ge detector	Co K-edge (7709 eV)	7609 eV - 8209 eV
2. $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (Heated $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	ผง	Fluorescence	Ge(220)	Ge detector	Co K-edge (7709 eV)	7609 eV - 8209 eV
3. $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Room Temperature)	ผง	Fluorescence	Ge(220)	Ge detector	Fe K-edge (7112 eV)	7012 eV - 7612 eV
					Co K-edge (7709 eV)	7609 eV - 8209 eV
4. $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ (Heated $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	ผง	Fluorescence	Ge(220)	Ge detector	Fe K-edge (7112 eV)	7012 eV - 7612 eV
					Co K-edge (7709 eV)	7609 eV - 8209 eV

ลำดับในการติดตั้งสารตัวอย่างและวัดผลสเปกตรัมเริ่มสแกนที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co (7,709 eV) ในสาร $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, และ $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ จากนั้นปรับค่าพลังงานการวัดไปยังการสแกนที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Fe (7,112 eV) เพื่อวัดสาร $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ ในทุก ๆ การวัดสามารถเลือกช่วงสเปกตรัม XAFS ได้ตั้งแต่ย่าน XANES จนกระทั่งถึงย่าน EXAFS ที่พลังงาน 500 eV หลังขอบการดูดกลืน เมื่อหมุนมุมผลึกเพิ่มค่าพลังงานครั้งละ 1 eV ใช้เวลาในการวัดเท่ากับ 1 วินาที ผลสเปกตรัมที่ได้สุดท้ายนั้นมาจากข้อมูลค่าเฉลี่ยเมื่อวัดผล 3 ครั้ง ของแต่ละตัวอย่าง และผลการทดลองนี้พบว่ามีความสัญญาณรบกวนที่เกิดในข้อมูลน้อยมาก ทำให้สเปกตรัมของการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่ได้ทั้งหมดสามารถเป็นประโยชน์และง่ายต่อการวิเคราะห์ผลต่อไป

หนึ่งในโปรแกรมสำเร็จรูปชุด IFEFFIT [42] ชื่อว่า Athena ถูกใช้เพื่อแสดงสเปกตรัม XANES ซึ่งมีความสามารถในการประมวลผลและจัดการข้อมูลได้อย่างมีประสิทธิภาพ สามารถตัดข้อมูลสัญญาณรบกวนในสเปกตรัม ลดข้อมูลที่ผิดพลาดของสเปกตรัม รวมถึงการแปลงแบบฟูเรียร์ในการวิเคราะห์ผลของฟังก์ชันการกระจายตัวเชิงรัศมี

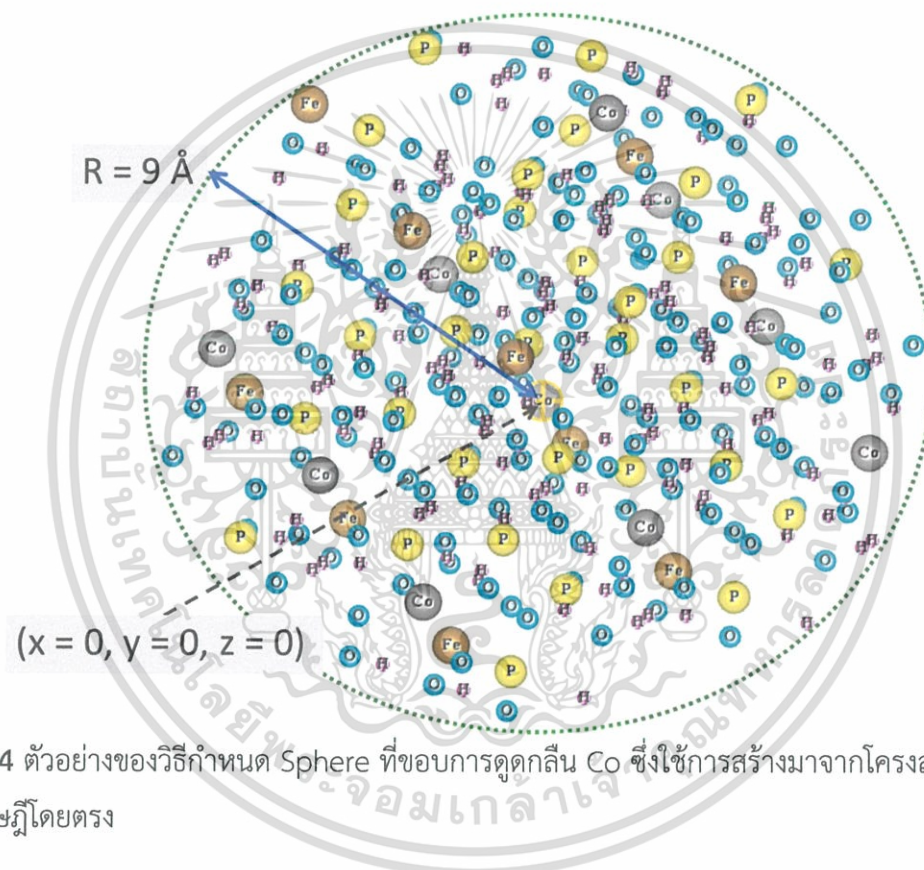
3.4.2 ขั้นตอนคำนวณการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์

โครงสร้างผลึกทางทฤษฎีของสารประกอบที่ผ่านการคำนวณแบบเฟสฟังก์ชันฟิลิปปินสามารถนำมาใช้คำนวณเพื่อสร้างแบบจำลองข้อมูล XAS เทียบกับผลการทดลองได้ วิธีการจำลองสเปกตรัม XAFS ใช้การคำนวณได้ทั้งกรณีโครงสร้างย่าน XANES และ EXAFS โดยใช้โปรแกรมที่มีประสิทธิภาพสูงชื่อว่า FEFF9 [43] ซึ่งมีความสำคัญอย่างยิ่งสำหรับการศึกษาโครงสร้างผลึก

ก่อนเข้าสู่การคำนวณสเปกตรัม XANES และ EXAFS ใช้กระบวนการเตรียมรูปแบบของโครงสร้างผลึกให้เหมาะสมตามทฤษฎีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ นั่นคือสร้างแบบจำลองโครงสร้างผลึกขึ้นมาโดยกำหนดให้อะตอมดูดกลืนแสงอยู่ในตำแหน่งจุดศูนย์กลาง และมีกลุ่มอะตอมต่าง ๆ อยู่ห่างออกไปในระยะรัศมี r จากอะตอมกลางเป็นระดับชั้น ดังนั้นจากโครงสร้างผลึกหนึ่งหน่วยเซลล์ของสารประกอบสามารถเลือกอะตอมกลางและใช้วิธีสร้างรูปแบบเป็นโครงสร้าง Sphere ดังกล่าวจากเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตำแหน่งอะตอมจริงที่ได้จากกระบวนการรีแลกซ์อย่างสมบูรณ์ของหนึ่งหน่วยเซลล์ โดยขยายเซลล์ให้เพิ่มขึ้นแบบเซลล์ใหญ่เพียงพอที่จะสามารถเลือกอะตอมดูดกลืนแสงอยู่ตรงกลางเซลล์และมีกลุ่มอะตอมอยู่โดยรอบในรัศมี r ที่ต้องการ ใช้วิธีการคณิตศาสตร์ในการกำจัดกลุ่มข้อมูลผลึกที่ไม่ต้องการ นอกัรัศมีโครงสร้าง Sphere ใช้ค่าตำแหน่งไอออนที่ได้นำเข้าสู่ไฟล์ feff.inp เพื่อคำนวณ

โปรแกรม JFEFF ใช้เพื่อคำนวณสเปกตรัม XANES และ EXAFS ด้วยโปรแกรม FEFF9 [43] บนคอมพิวเตอร์ส่วนบุคคล วิธีการคำนวณสามารถเรียกใช้ไฟล์ feff.inp ซึ่งประกอบไปด้วยค่าพารามิเตอร์และรูปแบบการคำนวณโครงสร้างของผลึกสารประกอบ ผลการคำนวณจะได้สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ทางทฤษฎีของสารที่ขอบการดูดกลืนนั้น ๆ



รูปที่ 3.4 ตัวอย่างของวิธีกำหนด Sphere ที่ขอบการดูดกลืน Co ซึ่งใช้การสร้างมาจากโครงสร้างผลึกทางทฤษฎีโดยตรง

3.4.3 ขั้นตอนวิเคราะห์ย่าน EXAFS ของสารประกอบใหม่ทวิภาค

เริ่มแรกในงานนี้ได้จำลองสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ทั้งขอบการดูดกลืน Co และ Fe ตามโครงสร้างผลึกโมโนคลินิก 4 ชนิด ที่ผ่านวิธีแบบรีแลกซ์หน่วยเซลล์อย่างสมบูรณ์ด้วยเทคนิควิธีเพิสต์พรินซิเพิล ประกอบด้วย $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, และ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ และเฉพาสารกลุ่มเฟส $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ จำนวนสเปกตรัมแยกเป็น 2 กราฟ แบบตำแหน่งไม่สมมูล (Nonequivalent coordinate) I และ II ทั้งขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co และ Fe จากนั้นจึงใช้วิธีการผสมเข้าด้วยกัน (Merge) ระหว่างข้อมูลสเปกตรัมเพื่อรวมเป็นแบบจำลองโครงสร้างผลึกทางทฤษฎี และใช้รูปแบบโครงสร้าง Sphere ที่มีรัศมี 9 \AA เนื่องจากประมาณรูปแบบโครงสร้างให้เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ครอบคลุมเพียงพอในระยะของหน่วยเซลล์ แต่ในความเป็นจริงแรงอะตอมที่เกิดจากโครงสร้างที่มีกลุ่มอะตอมในระยะไกลกว่า 6-7 Å จากอะตอมกลางนั้นมีผลทางอันตรกิริยาน้อยมาก ๆ โครงสร้างย่าน XANES จากการคำนวณสามารถเปรียบเทียบกับผลการทดลองเพื่อวิเคราะห์ลักษณะยอดแหลมแบบ Fingerprinting (หัวข้อ 2.4.4) เพื่อยืนยันโครงสร้างผลึกเฟสเดียว (Monophasic structure)

เมื่อเข้าสู่กระบวนการวิเคราะห์เพื่อระบุโครงสร้างผลึกที่ซับซ้อนมากขึ้นในสารชนิดทวิภาค $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ เทคนิควิธีการคำนวณสเปกตรัม XANES และ EXAFS นี้จึงแบ่งเป็นกรณีต่าง ๆ เพื่อใช้ศึกษาและอธิบายการกระจายตัวระหว่างอะตอม Co และ Fe ภายในผลึกทวิภาค ร่วมกับผลการรีแลกซ์ด้วยการคำนวณแบบเฟสดีฟรินซิเพิลและผลการจำลองสเปกตรัม XRD ควบคู่กันไป ทำการคำนวณโครงสร้างผลึกที่เหมาะสมเมื่อแทนสัดส่วนอะตอม Fe ในตำแหน่งที่อยู่ Co ของผลึก $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ อย่างสมเหตุสมผล เลือกสัดส่วน Co:Fe เท่ากับ 1:1 พิจารณาจากสมมติฐานเบื้องต้นในการสังเคราะห์สารทวิภาคประกอบด้วยผลการทดลอง XRD จากนั้นจำลองสเปกตรัม XRD เพื่อศึกษาเฟสของผลึก ร่วมกับวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกที่ผ่านการคำนวณ ทำการคำนวณสเปกตรัมทั้งขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co และ Fe

การคำนวณสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในกรณีต่าง ๆ เพื่อศึกษาสารชนิดทวิภาค

- (i) แทนที่ Fe^{2+} จำนวน 1 อะตอม ในตำแหน่งที่อยู่ Co^{2+} เพื่อแทนสัดส่วนให้ Co:Fe มีค่าเท่ากับ 1:1 แบบ 1 ตำแหน่งสมดุลง่ายในโครงสร้างผลึกหนึ่งหน่วยเซลล์ 42 อะตอม ของสาร $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ สำหรับศึกษาสาร $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- (ii) แทนที่ Fe^{2+} จำนวน 4 อะตอม ในตำแหน่งที่อยู่ Co^{2+} เพื่อแทนสัดส่วนให้ Co:Fe มีค่าเท่ากับ 1:1 แบบ 2 ตำแหน่งไม่สมดุลง่าย I และ II ภายในโครงสร้างผลึกหนึ่งหน่วยเซลล์ 72 อะตอม ของสาร $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ สำหรับศึกษาสาร $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$

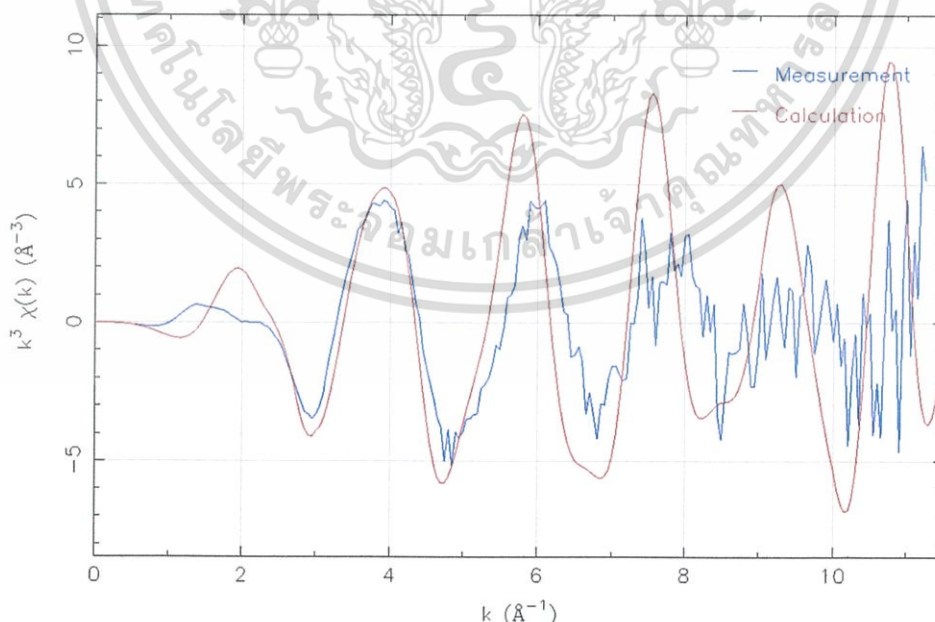
ในแต่ละกรณีการศึกษาผลของการแทนที่อะตอม Fe เพื่อระบุการกระจายตัวและอธิบายการตั้งอยู่ระหว่างอะตอม Co และ Fe ภายในโครงสร้างผลึกชนิดทวิภาค เริ่มต้นจากการเปรียบเทียบสเปกตรัมแบบวิธี Fingerprinting (หัวข้อ 2.4.4) เบื้องต้นสังเกตความเข้ากันได้ระหว่างสัญญาณย่าน XANES ระหว่างผลการคำนวณและผลการทดลอง จากนั้นทำการฟิต (Fitting) สัญญาณย่าน EXAFS ระหว่างสเปกตรัมจากการทดลองเทียบกับแบบจำลองการคำนวณที่ขอบการดูดกลืนชนิดเดียวกันด้วยการฟิตที่สเปซ R และใช้ Window แบบ Hanning เลือกช่วงสัญญาณซึ่งประกอบด้วยกลุ่มอะตอมภายในโครงสร้างเฉพาะที่อย่างเหมาะสมจากตำแหน่งอะตอมกลาง

หนึ่งในโปรแกรมสำเร็จรูปชุด IFEFFIT [42] ชื่อว่า Artemis ถูกใช้เพื่อฟิตในการวิเคราะห์สัญญาณย่าน EXAFS สามารถแบ่งแยกและเลือกข้อมูลต่าง ๆ ที่เหมาะสมในแต่ละกรณีของบวนการฟิต ซึ่งในงานนี้อาศัยการควบคุมค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ให้เหมือนกันในทุกกรณีเพื่อเปรียบเทียบผลการฟิตตามวัตถุประสงค์หลักในการอธิบายโครงสร้างผลึกของสารประกอบใหม่ทวิภาค

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การฟิตสัญญาณย่าน EXAFS ในกรณีต่าง ๆ

- (i) กรณีศึกษาสาร $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- ระบุค่าพารามิเตอร์และผลสเปกตรัมที่ได้จากการฟิตระหว่างสัญญาณการวัด $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (การทดลอง) กับแบบจำลอง $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (การคำนวณ)
 - ระบุค่าพารามิเตอร์และผลสเปกตรัมที่ได้จากการฟิตระหว่างสัญญาณการวัด $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (การทดลอง) กับแบบจำลอง $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (การคำนวณ)
 - ระบุค่าพารามิเตอร์และผลสเปกตรัมที่ได้จากการฟิตระหว่างสัญญาณการวัด $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (การทดลอง) กับแบบจำลองเมื่อแทน Fe^{2+} ในตำแหน่ง Co^{2+} แบบ 1 ตำแหน่งสมมูล ด้วยสัดส่วน $\text{Co}:\text{Fe}$ มีค่าเท่ากับ 1:1 (การคำนวณ)
- (ii) กรณีศึกษาสาร $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$
- ระบุค่าพารามิเตอร์และผลสเปกตรัมที่ได้จากการฟิตระหว่างสัญญาณการวัด $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (การทดลอง) กับแบบจำลอง $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (การคำนวณ)
 - ระบุค่าพารามิเตอร์และผลสเปกตรัมที่ได้จากการฟิตระหว่างสัญญาณการวัด $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ (การทดลอง) กับแบบจำลอง $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ และ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (การคำนวณ)
 - ระบุค่าพารามิเตอร์และผลสเปกตรัมที่ได้จากการฟิตระหว่างสัญญาณการวัด $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ (การทดลอง) กับแบบจำลองเมื่อแทน Fe^{2+} ในตำแหน่ง Co^{2+} แบบ 2 ตำแหน่งไม่สมมูล ด้วยสัดส่วน $\text{Co}:\text{Fe}$ มีค่าเท่ากับ 1:1 (การคำนวณ)



รูปที่ 3.5 ฟังก์ชันการสั่นของสัญญาณย่าน EXAFS ที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co แสดงตัวอย่างแบบสเปซ k ที่ใช้ในการฟิตระหว่างการทดลอง $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (เส้นกราฟสีน้ำเงิน) กับการคำนวณแบบสัดส่วน $\text{Co}:\text{Fe}$ เท่ากับ 1:1 (เส้นกราฟสีแดง)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่าพารามิเตอร์ที่ยอมรับได้และผลของสัญญาณจากกระบวนการพิตดิงกล่าวสามารถใช้อธิบายเกี่ยวกับความเข้ากันได้ระหว่างแบบจำลองโครงสร้างผลึกทางทฤษฎีเมื่อเทียบกับผลการทดลอง สุดท้ายสามารถอธิบายผลขององค์ความรู้ใหม่เพื่อระบุโครงสร้างผลึกของสารประกอบใหม่ ทวิภาคทั้ง 2 ชนิด อนึ่งถือเป็นการศึกษาครั้งแรกด้วยงานวิจัยนี้

3.5 ตัวอย่างทดลองวัดสเปกตรัมการดูดกลืนแสงย่านอัลตราไวโอเล็ต-วิชิเบิล

งานนี้ได้ทดลองวัดสมบัติทางแสงของสารประกอบเพื่อนำไปใช้เป็นแนวทางเบื้องต้นสำหรับการระบุสมบัติทางแสงของสารประกอบเปรียบเทียบกับผลการคำนวณสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ทางทฤษฎี โดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนแสงย่านอัลตราไวโอเล็ต-วิชิเบิล (UV-Vis absorption spectroscopy) ในงานนี้ทำการทดลองโดยใช้สารตัวอย่างชนิดผงผลึกของสารประกอบ $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ซึ่งสังเคราะห์ได้จากกลุ่มการศึกษาของเราโดย ผศ.ดร. บรรจง บุญชม และคณะ และได้ทดลองวัดด้วยเทคนิค XRD และ XAS ก่อนหน้านั้น วิธืวัดสเปกตรัมนี้ใช้เครื่องมือ UV-VIS-NIR Spectrophotometer ยี่ห้อ Shimadzu Model ISR-3100 ทำการสแกนข้อมูลด้วยโหมดสเปกตรัมแบบสะท้อน (Reflectance) หาค่าความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของการสะท้อน (Reflection intensity) กับค่าความยาวคลื่นแสง (Wave length) ค่าคำนวณผลที่ได้โดยสามารถแปลงข้อมูลเป็นสเปกตรัมแบบดูดกลืน (Absorbance) โดยใช้สมการของฟังก์ชัน Kubelka-Munk ได้ดังนี้

$$F(R) = (1-R)^2/2R \quad (3.4)$$

เมื่อ $F(R)$ คือ ความเข้มของการดูดกลืน (a.u.) และ R คือ ความเข้มของการสะท้อน (a.u.)

จากสมการที่ (3.4) วิธีการคำนวณสมบัติทางแสงเพื่อบ่งชี้ค่าช่องว่างของพลังงานจากข้อมูลการวัดดังกล่าวทำได้โดยผ่านการคำนวณซึ่งแบ่งออกเป็น 2 กรณี ประกอบด้วยกรณีแถบพลังงานแบบตรงและแถบพลังงานแบบไม่ตรง แสดงตามสมการที่ (3.5) และ (3.6) ตามลำดับ

$$\text{Direct band gap} = (F(R)hv)^2 \quad (3.5)$$

$$\text{Indirect band gap} = (F(R)hv)^{1/2} \quad (3.6)$$

เมื่อ h คือค่าคงที่ของ Plank $6.62606957 \times 10^{-34}$ J.s และ v คือความถี่ของแสง

คำนวณค่าช่องว่างของพลังงานได้จากจุดตัดของกราฟระหว่างสมการเส้นตรงที่ถูกคำนวณผ่านข้อมูลซึ่งให้ค่าความชันของกราฟสูงที่สุด (พบจุดที่เริ่มเกิดการดูดกลืนแสงของสารประกอบ) และกราฟเส้นฐาน (ยังไม่เกิดข้อมูลการสะท้อนแสง) อนึ่งถือเป็นการศึกษาครั้งแรกด้วยงานวิจัยนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการศึกษาวิจัยและการอภิปราย

ในวิทยานิพนธ์นี้ได้จัดแบ่งการอธิบายผลการศึกษามาตามชนิดของกลุ่มสาร ซึ่งในแต่ละสารประกอบนั้นถูกอธิบายถึงรายละเอียดผลการวิเคราะห์เพื่อระบุโครงสร้างผลึกและอิเล็กทรอนิกส์ได้อย่างสมบูรณ์ ประกอบด้วยสาร $M(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ และ $M_2P_4O_{12}$ เมื่อ $M = Co^{2+}$ และ Fe^{2+} และผลการระบุโครงสร้างผลึกของสารประกอบใหม่ทวิภาค $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ และ $CoFeP_4O_{12}$

4.1 สมบัติผลึกของสารประกอบประเภทโลหะเดี่ยว

4.1.1 ผลการระบุโครงสร้างผลึกของสาร $Co(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ และ $Fe(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$

ผลการศึกษาผลึกโมโนคลินิก $Co(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ นั้นสามารถระบุค่าพารามิเตอร์โครงสร้างผลึกทางทฤษฎีเมื่อใช้วิธีคำนวณรีแลกซ์หนึ่งหน่วยเซลล์อย่างสมบูรณ์ขนาด 42 อะตอม ด้วยสเปกตรัม $P2_1/n$ โดยใช้ข้อมูลโครงสร้างผลึกจากการทดลองตามตารางที่ 3.1 และเฉพาะค่ามุมผลึกโมโนคลินิก α , β , และ γ ซึ่งอ้างอิงจากการทดลองเท่ากับ 90° , 94.88° , และ 90° ตามลำดับ ถูกคำนวณให้เป็นค่าคงที่เนื่องจากค่าพลังงานรวมของระบบสามารถเปลี่ยนแปลงได้ง่ายเมื่อมุมผลึกเปลี่ยนค่าเพียงเล็กน้อย ผลการศึกษาค้นคว้าความรู้ใหม่จากการคำนวณความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่แลตทิซกับพลังงานรวมของระบบแบบลักษณะกราฟพาราโบลาชี้แจงเพื่อคำนวณหาค่าเฉลี่ย ณ จุดที่ทำให้โครงสร้างผลึกมีความเสถียรที่สุด พบว่าค่าคงที่แลตทิซ a , b , และ c จากการรีแลกซ์ $Co(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ มีค่าเท่ากับ 7.32 \AA , 10.01 \AA , และ 5.38 \AA ตามลำดับ ซึ่งยอมรับได้ดีกับผลที่วัดได้จากการทดลองการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ก่อนหน้านี้ [9-10]

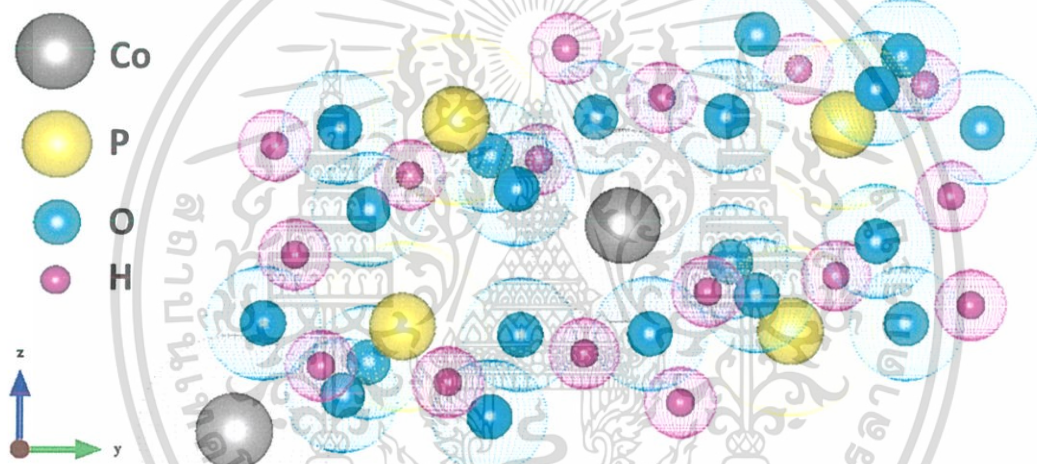
โครงสร้างผลึกโมโนคลินิกของ $Fe(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ได้ถูกศึกษาในลักษณะเดียวกันกับ $Co(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ เนื่องจากเฟสผลึกจัดอยู่ในกลุ่มประเภทเดียวกัน ต่างกันเพียงชนิดของโลหะไอออนบวก ผลการรีแลกซ์พบว่าสามารถระบุค่าพารามิเตอร์โครงสร้างผลึกทางทฤษฎีของ $Fe(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ มีค่าคงที่แลตทิซ a , b , และ c เท่ากับ 7.31 \AA , 10.15 \AA , และ 5.43 \AA ตามลำดับ ซึ่งยอมรับได้ดีกับผลที่วัดได้จากการทดลองการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ก่อนหน้านี้ [11] และให้ค่ามุมผลึกโมโนคลินิก α , β , และ γ จากการรีแลกซ์ เท่ากับ 90° , 95.71° , และ 90° ตามลำดับ

4.1.1.1 ลักษณะโครงสร้างผลึก

รูปที่ 4.1 แสดงลักษณะของโครงสร้างผลึกทางทฤษฎีของผลึกโมโนคลินิกหนึ่งหน่วยเซลล์ $Co(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ซึ่งผ่านกระบวนการรีแลกซ์โครงสร้างผลึกอย่างเหมาะสม พบว่าภายในหนึ่งหน่วยเซลล์นี้ประกอบด้วยโมเลกุลของ $Co(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ จำนวน 2 โมเลกุล หรือแทนสัญลักษณ์ $Z = 2$

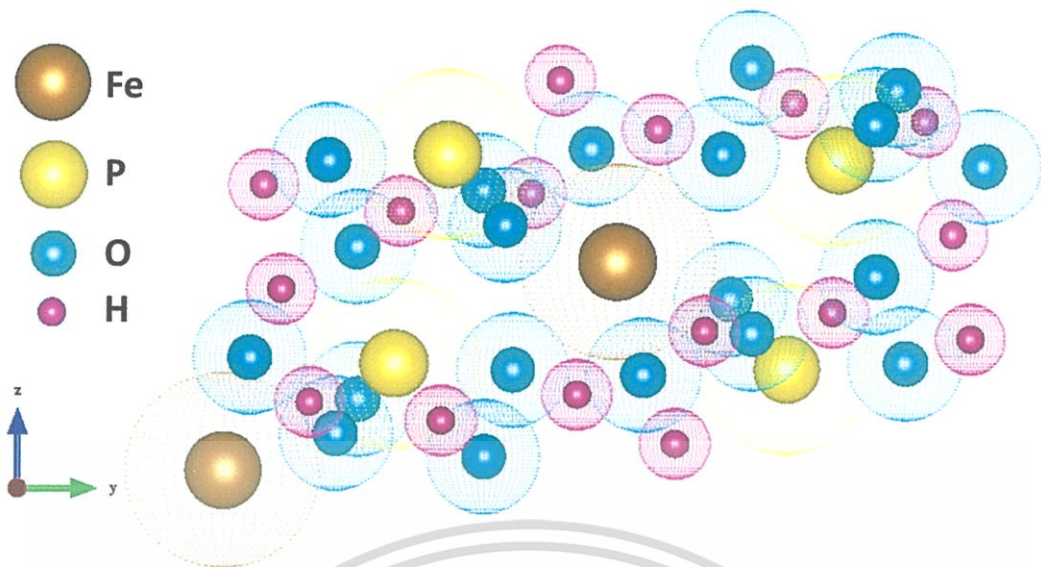
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตามสูตรเคมี ซึ่งทำให้หนึ่งหน่วยเซลล์บรรจุจำนวนอะตอมทั้งสิ้น 42 อะตอม แบ่งออกเป็น Co, H, O, และ P จำนวน 2, 16, 20, และ 4 อะตอม ตามลำดับ จากผลองค์ความรู้ซึ่งได้ว่าการจัดเรียงตัวภายในโครงสร้างเฉพาะที่เป็นไปตามเฟสหลักของกลุ่มไอออนลบ H_2PO_4^- สังเกตได้จากตำแหน่งของอะตอม P ในโครงสร้างผลึก โดยมีโลหะไอออนบวก Co^{2+} แบบตำแหน่งสมดุลงานจำนวน 2 อะตอม ตั้งอยู่แยกกันในตำแหน่งของไอออนภายในและขอบของหนึ่งหน่วยเซลล์ ซึ่งสร้างอันตรกิริยาพันธะโควาเลนต์ (Covalent bond) ร่วมกับ O มีโมเลกุลของน้ำในโครงสร้างผลึกเกาะอยู่แถบบริเวณรอบเซลล์ อีกทั้งพบว่าตำแหน่งอะตอมของโครงสร้างเฉพาะที่สามารถแบ่งตามสมมาตรแบบตำแหน่งไม่สมดุลงานของอะตอม H ได้ 4 ตำแหน่ง ๆ ละ 4 อะตอม, O ได้ 5 ตำแหน่ง ๆ ละ 4 อะตอม, และ P ได้ 2 ตำแหน่ง ๆ ละ 2 อะตอม โดยมีการจัดเรียงอะตอมแบบทำซ้ำสมมาตรภายในผลึก $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็นไปตามพริมีทีฟเวกเตอร์ของสเปซกรุป $P2_1/n$



รูปที่ 4.1 โครงสร้างผลึกโมโนคลินิกสเปซกรุป $P2_1/n$ ของสาร $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ จากการคำนวณทางทฤษฎีที่เหมาะสม โดยใช้หนึ่งหน่วยเซลล์ 42 อะตอม ประกอบด้วย Co, H, O, และ P จำนวน 2, 16, 20, และ 4 อะตอม ตามลำดับ

รูปที่ 4.2 แสดงโครงสร้างผลึกที่ผ่านการรีแลกซ์อย่างสมบูรณ์ทางทฤษฎีของผลึกโมโนคลินิก $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ พบว่าในหนึ่งหน่วยเซลล์บรรจุจำนวนอะตอมทั้งสิ้น 42 อะตอม ($Z = 2$) แบ่งเป็น Fe, H, O, และ P จำนวน 2, 16, 20, และ 4 อะตอม ตามลำดับ แบ่งตามสมมาตรทั้งแบบตำแหน่งสมดุลงานหรือแบบตำแหน่งไม่สมดุลงานได้ 1 ตำแหน่ง ๆ ละ 2 อะตอม, 4 ตำแหน่ง ๆ ละ 4 อะตอม, 5 ตำแหน่ง ๆ ละ 4 อะตอม, และ 2 ตำแหน่ง ๆ ละ 2 อะตอม ตามลำดับ โดยมีการจัดเรียงอะตอมแบบทำซ้ำสมมาตรเป็นไปตามพริมีทีฟเวกเตอร์ของสเปซกรุป $P2_1/n$ และผลการศึกษาพบว่าภายในโครงสร้างผลึกนี้มีการจัดเรียงตัวของอะตอมเป็นไปตามเฟส H_2PO_4^- และมีน้ำเป็นองค์ประกอบในลักษณะเดียวกับ $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ มีโลหะไอออนบวก Fe^{2+} สร้างพันธะร่วมกับ O แบบโควาเลนต์ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้า ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.2 โครงสร้างผลึกโมโนคลินิกสเปซกรุป $P2_1/n$ ของสาร $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ จากการคำนวณทางทฤษฎีที่เหมาะสม โดยใช้หนึ่งหน่วยเซลล์ 42 อะตอม ประกอบด้วย Fe, H, O, และ P จำนวน 2, 16, 20, และ 4 อะตอม ตามลำดับ

4.1.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

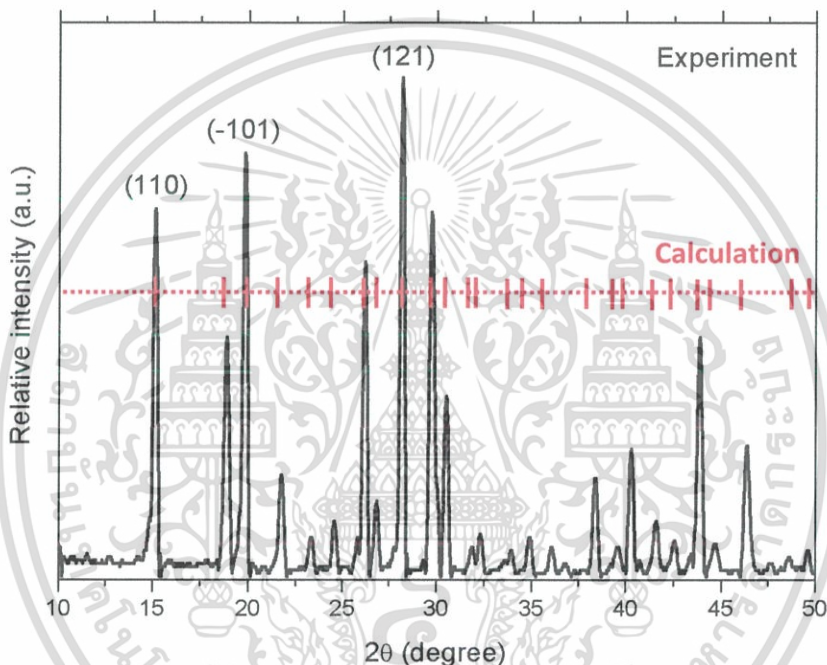
การพิจารณาโครงสร้างผลึกในทางทฤษฎีนั้นสามารถยืนยันได้ถึงความบริสุทธิ์ (Purity) ของสารประกอบโดยไม่มีสิ่งเจือปนที่อาจเกิดขึ้นได้ง่ายเมื่อสังเคราะห์สารตัวอย่าง ดังนั้นเมื่อผลการทดลองจากการศึกษาวิจัยก่อนหน้านี้ได้ระบุความเป็นผลึกเฟสเดียวของ $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ จากวิธีการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ผลการคำนวณสามารถจำลองสเปกตรัม XRD จากโครงสร้างผลึกนี้ในทางทฤษฎีมาเปรียบเทียบกันเพื่อวิเคราะห์ลักษณะความเป็นผลึกเฟสเดียวเบื้องต้นได้

โครงสร้างผลึกโมโนคลินิกทางทฤษฎีของ $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ที่ผ่านการรีแลกซ์อย่างสมบูรณ์สามารถคำนวณลักษณะสเปกตรัม XRD ระบุคุณภาพของยอดแหลมต่าง ๆ จากสเปกตรัมได้อย่างชัดเจน และผลนี้ถูกเทียบในลักษณะตำแหน่งยอดแหลมกับผลการวัดดังรูปที่ 4.3 ซึ่งแสดงถึงความเป็นผลึก จากรูปผลการจำลองถูกเทียบผลการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ด้วยมุมผลึก $10^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ในตำแหน่งมุมระนาบ 2θ ที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ กับผลที่ได้จากการทดลอง ผลพบว่ามีลักษณะสเปกตรัมที่ยอมรับและเข้ากันได้ดีมากระหว่างผลการคำนวณทางทฤษฎีและผลการทดลองดังตัวอย่างที่แสดงตำแหน่งของยอดแหลมระนาบ (110), (101), และ (121) รวมถึงงานนี้ใช้เทคนิคการคำนวณการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของ $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งเข้ากันได้ดีกับผลการวัด

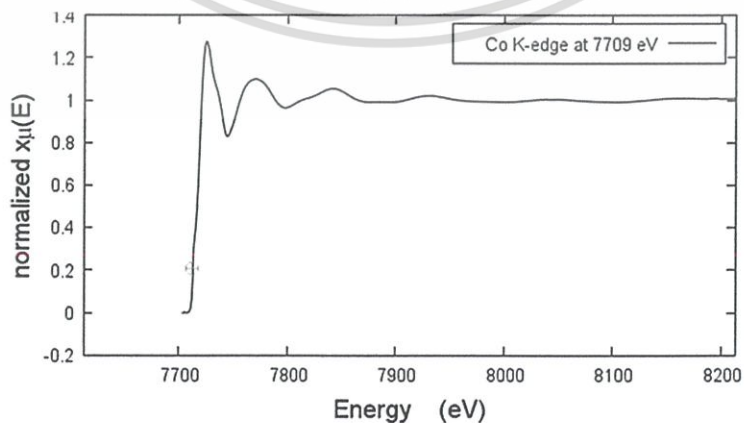
รูปที่ 4.4 แสดงผลแบบจำลองสเปกตรัม XANES ทางทฤษฎี ซึ่งได้มาจากวิธีคำนวณโดยใช้ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co (7,709 eV) ในโครงสร้างผลึก $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ พบว่าลักษณะของสเปกตรัมทั้งช่วงสัญญาณย่าน XANES รวมไปถึงย่าน EXAFS มีความสอดคล้องและเข้ากันได้ดีเมื่อเปรียบเทียบแบบ Fingerprinting (หัวข้อ 2.4.4) กับสเปกตรัม XANES ที่สามารถวัดได้

จากการทดลองในรูปที่ 4.5 โดยเฉพาะตำแหน่งของ White line และยอดแหลมต่าง ๆ หลังขอบการ
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตเห็นาเบไซบะประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ ซึ่งเป็นผลมาจากการกระเจิง (Scattering) และการแทรกสอด (Interference) อย่างรุนแรงของโฟโตอิเล็กตรอน (Photoelectron) ระหว่างกลุ่มอะตอมต่าง ๆ ภายในโครงสร้างผลึก นั้นหมายความว่า การจัดเรียงตำแหน่งของโครงสร้างเฉพาะที่ภายในระบบผลึก 3 มิติ ที่มีโลหะไอออนบวก Co^{2+} และกลุ่มอะตอมชนิดอื่นอยู่รอบข้างซึ่งประกอบด้วยธาตุเบากว่า นั้นมีลักษณะคล้ายคลึงกันระหว่างโครงสร้างผลึกจากผลที่คำนวณได้และโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง ดังนั้นผลการคำนวณเพื่อจำลองทั้งสเปกตรัม XRD และ XAS ของ $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ สามารถอธิบายและยืนยันได้ว่าโครงสร้างผลึกทางทฤษฎีของสารประกอบนี้มีความบริสุทธิ์เป็นเฟสเดียวด้วยสเปกกรุป $P2_1/n$ ที่มีความถูกต้องยอมรับได้ และสามารถวิเคราะห์สมบัติอิเล็กทรอนิกส์หรือสมบัติอื่นของสารนี้ต่อไป

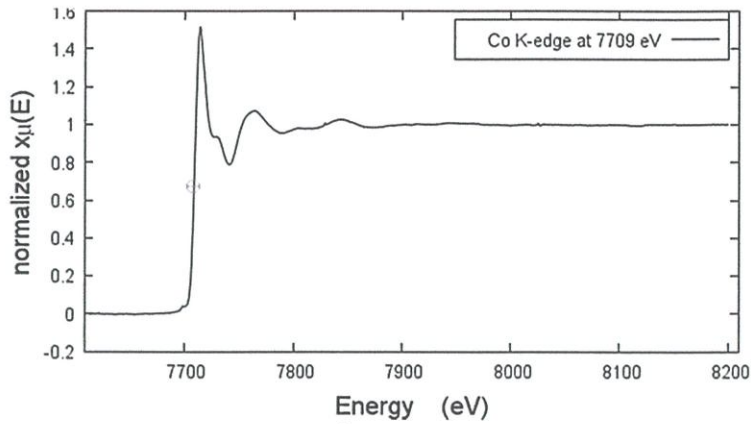


รูปที่ 4.3 ผลการวัดสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ทางทฤษฎีของผลึกโมนอคลิก $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เปรียบเทียบกับตำแหน่งยอดแหลมจากผลการคำนวณ

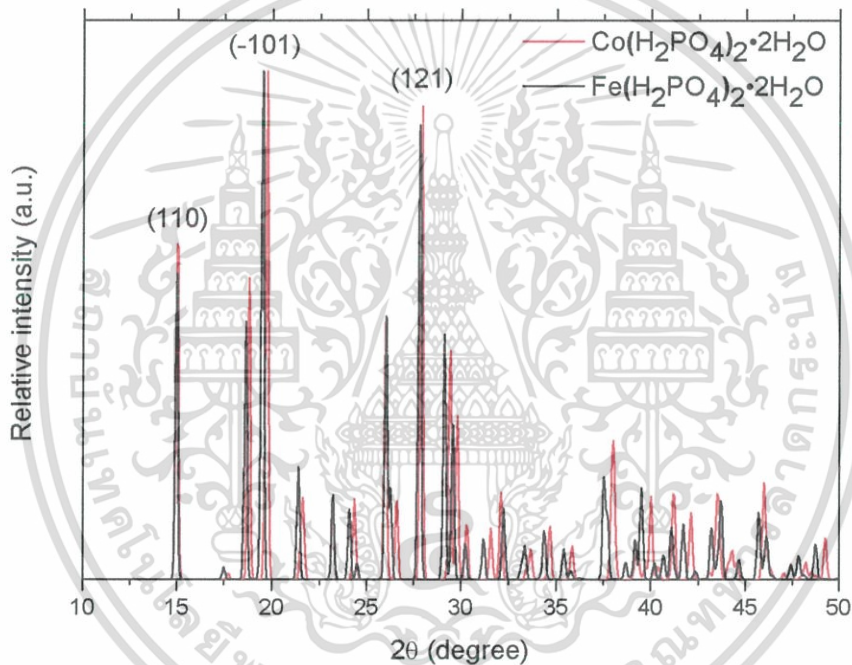


รูปที่ 4.4 ผลการคำนวณสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ทางทฤษฎีของผลึก $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ แสดงสัญญาณที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co พลังงาน 7,709 eV

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



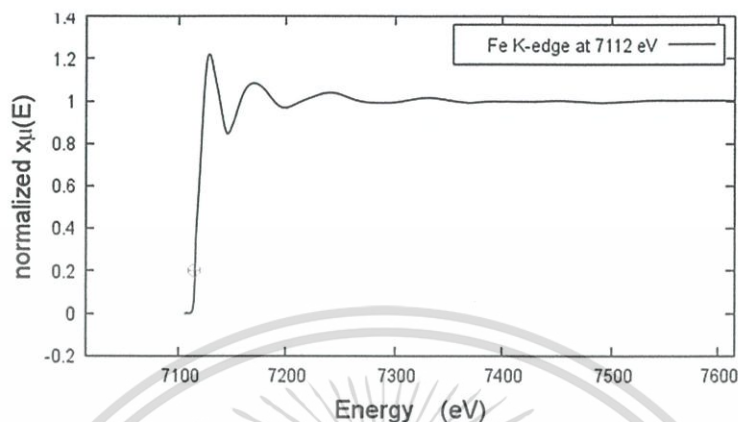
รูปที่ 4.5 ผลการวัดสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ทางการทดลองของผลึก $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ แสดงสัญญาณที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co พลังงาน 7,709 eV



รูปที่ 4.6 ผลการคำนวณสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ทางทฤษฎีของผลึกโมโนคลีนิก $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกเฟสเดียวของ $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ โดยใช้แบบจำลองการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ในงานนี้มีความแตกต่างกันเล็กน้อยจากการวิเคราะห์ผลึก $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ก่อนหน้านี้ เนื่องจากทางการทดลองก่อนหน้านี้สามารถวัดสเปกตรัม XRD เพื่อยืนยันถึงโครงสร้างผลึกเฟสเดียวของ $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [11] แต่พบปัญหาในวิธีการสังเคราะห์แบบทำซ้ำ ซึ่งแตกต่างจากสาร $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ที่สามารถเตรียมได้ง่าย ดังนั้นในงานนี้เป็นการศึกษาเพื่อระบุผลการคำนวณสเปกตรัม XRD ในทางทฤษฎีของ $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ แสดงได้ดังรูปที่ 4.6 โดยสเปกตรัมถูกจำลองขึ้นโดยใช้โครงสร้างผลึกที่ผ่านการรีแลกซ์อย่างเหมาะสม ผลคำนวณพบว่าลักษณะสเปกตรัม XRD ของ $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เข้ากันได้ดีมากเมื่อเทียบกับผลคำนวณของ $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และเข้ากันได้ดี เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่บนสื่อออนไลน์ ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อเทียบกับผลการทดลอง [11] และรูปที่ 4.7 แสดงแบบจำลองสเปกตรัม XANES ด้วยขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Fe ในสาร $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ผลพบว่าเข้ากันได้ดีเมื่อเปรียบเทียบกับลักษณะยอดแหลมแบบ Fingerprinting (หัวข้อ 2.4.4) กับสเปกตรัม $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (รูปที่ 4.4)



รูปที่ 4.7 ผลการคำนวณสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ทางทฤษฎีของผลึก $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ แสดงสัญญาณที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Fe พลังงาน 7,112 eV

องค์ความรู้จากการวิเคราะห์แบบจำลองสเปกตรัมทั้งเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์และการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์สามารถอธิบายในทางทฤษฎีได้ว่าในระบบผลึกแบบ 3 มิติ ของโครงสร้างผลึกโมโนคลินิก $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ มีความบริสุทธิ์ของผลึกแบบเฟสเดียวในสเปกตรัม $P2_1/n$ โครงสร้างเฉพาะที่ของกลุ่มอะตอมที่อยู่รอบข้างโลหะไอออนบวก Co^{2+} บ่งชี้ถึงลักษณะการจัดเรียงตัวแบบเดียวกันกับโครงสร้างเฉพาะที่รอบอะตอม Fe^{2+}

4.1.2 ผลการระบุโครงสร้างผลึกของสาร $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ และ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$

การศึกษาวิจัยเพื่อระบุสมบัติโครงสร้างผลึกโมโนคลินิกของสารประกอบ $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ พบว่าสามารถใช้วิธีเฟสฟิลด์พริซิเพิลด้วยพื้นฐานทฤษฎี DFT โดยใช้วิธี PAW และศักย์เทียมแบบ GGA-PBE เพื่อคำนวณและอธิบายผลองค์ความรู้ใหม่ได้ในทางทฤษฎี เทียบกับความรู้ทางการทดลองและรายงานอื่นก่อนหน้า การคำนวณโครงสร้างผลึกใช้ข้อมูลพารามิเตอร์อ้างอิงจากการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ดังตารางที่ 3.1 กำหนดเป็นค่าเริ่มต้นในการรีแลกซ์โครงสร้างผลึกอย่างสมบูรณ์ด้วยสเปกตรัม $C2/c$ ความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานรวมของระบบซึ่งแปรผลเมื่อเปลี่ยนค่าคงที่แลตทิซแบบกราฟพาราโบลาาร์ทิง และใช้การคำนวณทางคณิตศาสตร์แบบสมการพหุนามลำดับที่ 3 พบว่าได้ผลเฉลี่ยค่าคงที่แลตทิซด้าน $a = 11.99 \text{ \AA}$, $b = 8.33 \text{ \AA}$, และ $c = 10.15 \text{ \AA}$ และได้ผลค่ามุมผลึกโมโนคลินิก $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 118.51^\circ$, และ $\gamma = 90^\circ$ ซึ่งผลการรีแลกซ์ทางทฤษฎีอย่างสมบูรณ์นี้สามารถยอมรับได้ดีกับผลที่วัดได้จากวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ก่อนหน้า [9-10] ค่าพารามิเตอร์โครงสร้างผลึก

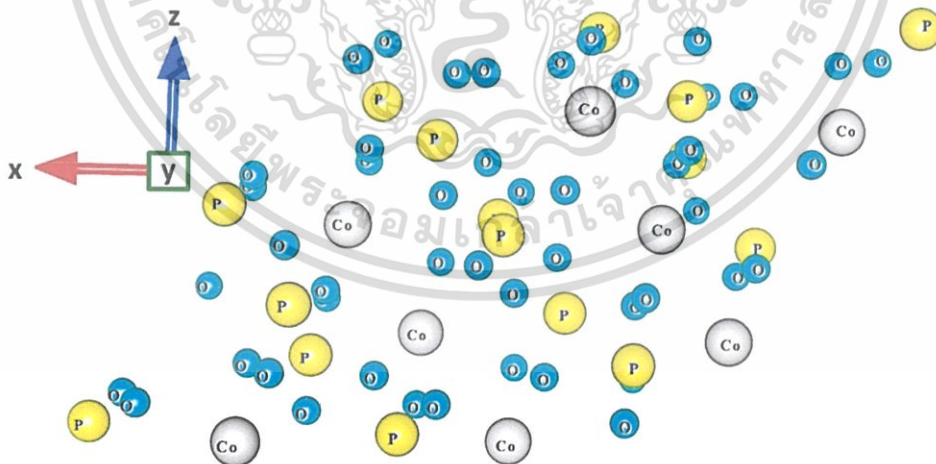
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ที่ระบุจากผลคำนวณได้มาจากโครงสร้างผลึกหนึ่งหน่วยเซลล์ขนาด 72 อะตอม ซึ่งมีความเสถียรมากที่สุดตามรูปที่ 4.8

ในกระบวนการศึกษาโครงสร้างอะตอมของผลึก $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ สามารถใช้วิธีการแบบเดียวกันกับการศึกษาผลึก $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ แตกต่างกันเพียงเล็กน้อยในส่วนของการวิเคราะห์ผล เน้นอธิบายในเรื่องขององค์ความรู้ใหม่ที่ได้จากกระบวนการคำนวณเพื่อศึกษาสมบัติทางทฤษฎีตามวัตถุประสงค์หลักของงานวิจัย และเปรียบเทียบผลที่ได้กับความรู้ทางการทดลองก่อนหน้านี้ โครงสร้างผลึกโมโนคลินิกเฟสของสาร $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ถูกคำนวณแบบเดียวกับสาร $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ โดยใช้หนึ่งหน่วยเซลล์ขนาด 72 อะตอม ด้วยการวางตำแหน่ง Fe^{2+} เป็นโลหะไอออนบวกในระบบ ผลการคำนวณพบว่าสามารถระบุพารามิเตอร์ของโครงสร้างผลึกทางทฤษฎีประกอบด้วยค่าพารามิเตอร์แลตทิซ $a = 12.23 \text{ \AA}$, $b = 8.53 \text{ \AA}$, $c = 9.84 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 118.67^\circ$, และ $\gamma = 90^\circ$ ซึ่งสามารถยอมรับได้ดีกับค่าที่ได้ผลการทดลองการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ก่อนหน้านี้ [11]

4.1.2.1 ลักษณะโครงสร้างผลึก

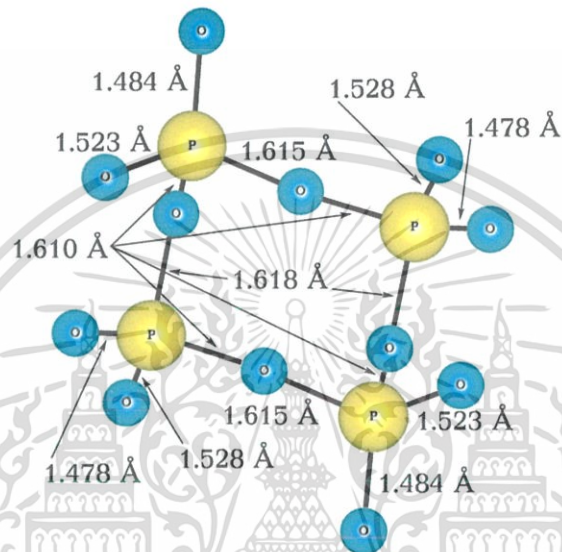
โครงสร้างผลึกขนาดหนึ่งหน่วยเซลล์ของ $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ที่ได้จากวิธีการแลกซ์อย่างเหมาะสมดังรูปที่ 4.8 ประกอบด้วย Co, O, และ P จำนวน 8, 48, และ 16 อะตอม สามารถแบ่งเป็นแบบตำแหน่งไม่สมมูลได้จำนวน 2, 6, และ 4 ตำแหน่ง ตามลำดับ ภายในหนึ่งหน่วยเซลล์นี้บรรจุจำนวนโมเลกุลของ $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ตามสูตรผลึกได้ 4 โมเลกุล ($Z = 4$) และมีรูปแบบการจัดเรียงอะตอมแบบทำซ้ำสมมาตรในโครงสร้างผลึกตามพริมิทีฟเวกเตอร์ของสเปซกรุป $C2/c$



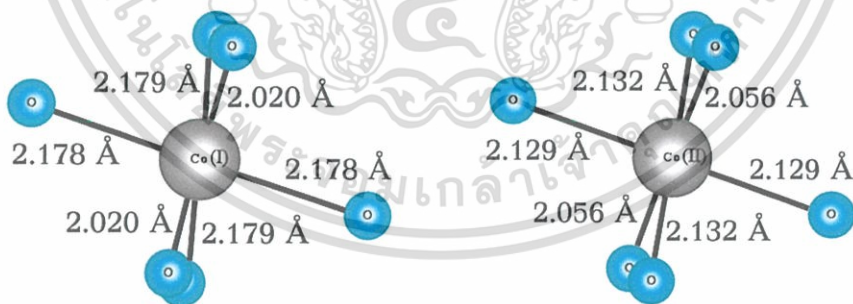
รูปที่ 4.8 โครงสร้างผลึกโมโนคลินิกสเปซกรุป $C2/c$ ของ $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ จากการคำนวณทางทฤษฎีที่เหมาะสม โดยใช้หนึ่งหน่วยเซลล์ 72 อะตอม ประกอบด้วย Co, O, และ P จำนวน 8, 48, และ 16 อะตอม ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภายในโครงสร้างผลึกทางทฤษฎีของผลึกโมนอคลีนิก $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ จากงานนี้พบว่าสามารถระบุโครงสร้างเฉพาะที่ได้ใน 2 ลักษณะตามรูปที่ 4.9 และ 4.10 รวมถึงรายงานผลระยะห่างระหว่างพันธะเคมีที่คำนวณได้ภายในผลึก ผลการวิเคราะห์สามารถอธิบายโครงสร้างผลึกพื้นฐานของระบบได้ว่าพบโมเลกุลโครงสร้างวงแหวนสมมาตรศูนย์กลาง (Centro-symmetrical ring) ของทรงสี่หน้าแบบ PO_4 ซึ่งเป็นวงแหวนที่สร้างพันธะระหว่างไอออน P และ O แบบ Zigzag และพบตำแหน่งของไอออนบวก Co^{2+} สร้างอันตรกิริยากับกลุ่มวงแหวนดังกล่าวในลักษณะของเฟสแปดหน้าแบบไม่สมดุลงของ CoO_6

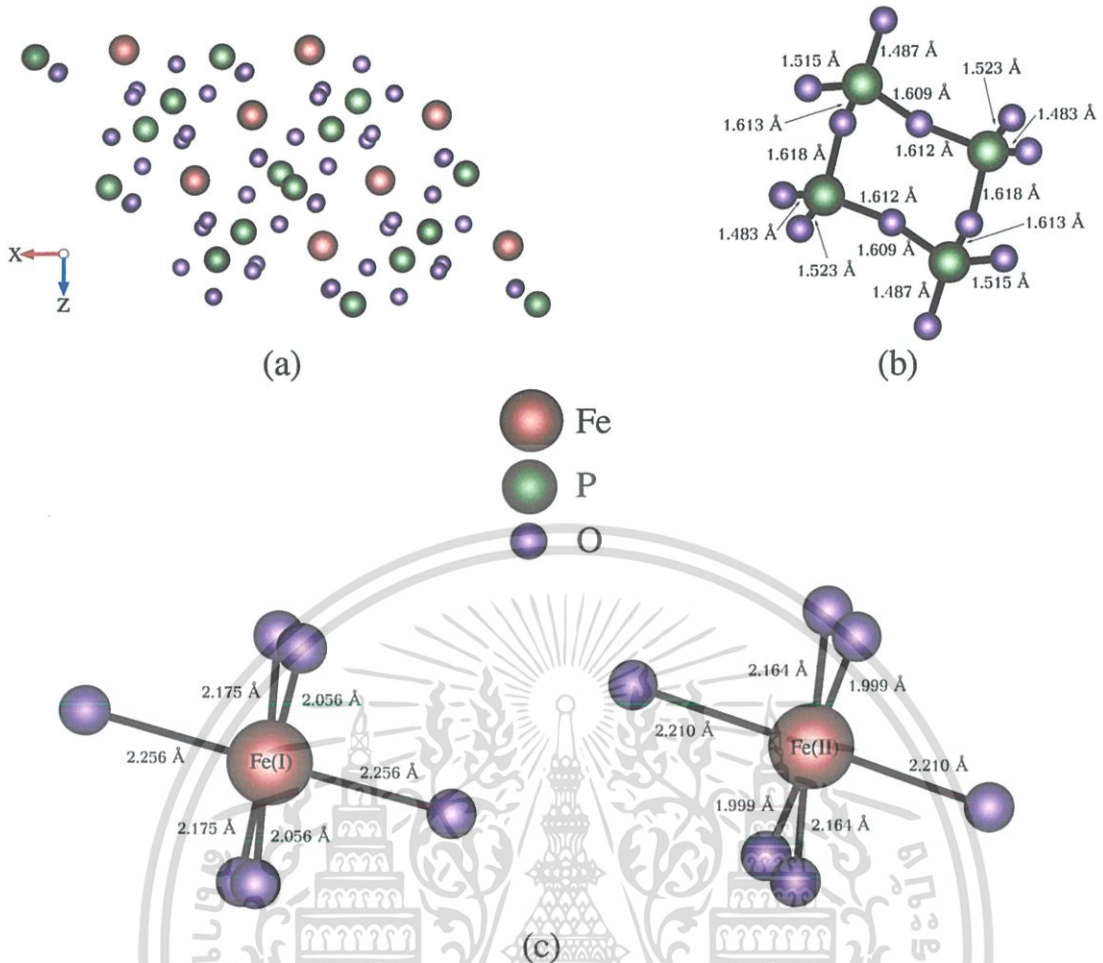


รูปที่ 4.9 โครงสร้างเฟสวงแหวนสมมาตรศูนย์กลางของสาร $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ซึ่งสร้างพันธะระหว่างทรงสี่หน้าแบบ PO_4 จำนวน 4 กลุ่ม และระยะระหว่างอะตอม P และ O จากการคำนวณทางทฤษฎี



รูปที่ 4.10 โครงสร้างเฟสแปดหน้าแบบไม่สมดุลงของอะตอม Co ของสาร $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ แบ่งออกเป็น Co(I)O_6 และ Co(II)O_6 และระยะระหว่างอะตอม Co และ O จากการคำนวณทางทฤษฎี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



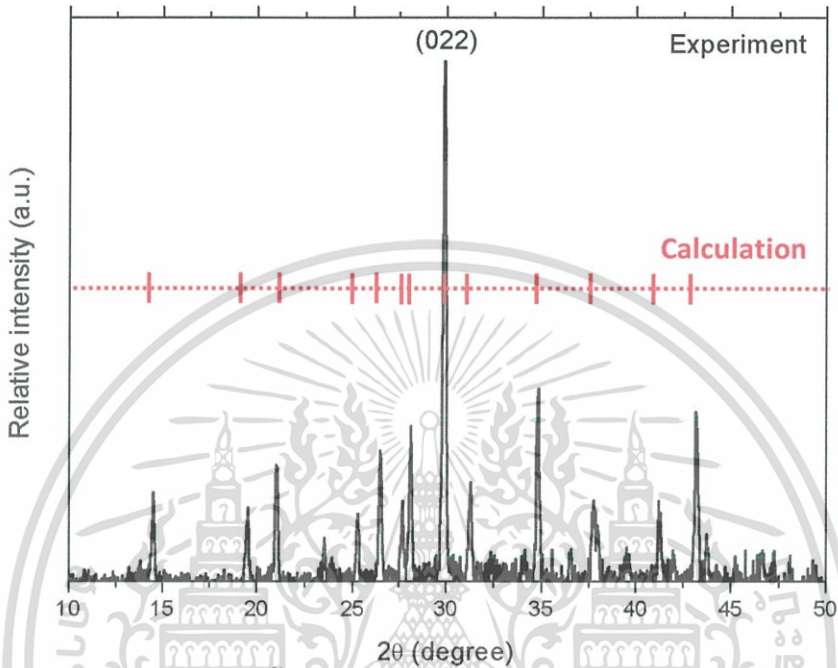
รูปที่ 4.11 โครงสร้างผลึกจากการคำนวณทางทฤษฎีที่เหมาะสมของสาร $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (a) โครงสร้างผลึกโมโนคลินิกสเปซกรุป $C2/c$ โดยใช้หน่วยเซลล์ 72 อะตอม ประกอบด้วย Fe, O, และ P จำนวน 8, 48, และ 16 อะตอม ตามลำดับ (b) โครงสร้างเฟสวงแหวนสมมาตรศูนย์กลางและระยะระหว่างอะตอม P และ O (c) โครงสร้างเฟสแปดหน้าแบบไม่สมมาตรของอะตอม Fe ($\text{Fe(I)}\text{O}_6$ และ $\text{Fe(II)}\text{O}_6$) และระยะระหว่างอะตอม Fe และ O

รูปที่ 4.11a แสดงลักษณะของโครงสร้างผลึกหนึ่งหน่วยเซลล์ของ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ซึ่งเป็นผลลัพธ์ที่ได้จากการคำนวณอย่างเหมาะสม ใช้ปริมาตรที่เฟกเตอร์ระบุโครงสร้างผลึกตามสเปซกรุป $C2/c$ ในหนึ่งหน่วยเซลล์นี้สามารถจัดแบ่งได้ 4 โมเลกุล ($Z = 4$) ของ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ประกอบไปด้วย Fe, P, และ O จำนวน 8, 16, และ 48 อะตอม ตามลำดับ และสามารถแบ่งตามสมมาตรแบบไม่สมดุลง Fe 2 ตำแหน่ง, P 4 ตำแหน่ง, และ O 6 ตำแหน่ง สำหรับรูปที่ 4.11b-c แสดงลักษณะโครงสร้างเฉพาะที่เฟสวงแหวนสมมาตรศูนย์กลางของทรงสี่หน้าของ PO_4 จำนวน 4 กลุ่ม และโครงสร้างผลึกแบบ FeO_6 พร้อมระบุผลคำนวณค่าระยะห่างระหว่างอะตอมภายในกลุ่มเหล่านี้ เมื่อคำนวณระยะพันธะเฉลี่ยของเฟสแปดหน้าแบบไม่สมดุลง FeO_6 พบว่ามีค่า 2.143 Å ซึ่งยอมรับได้ดีมากกับผลรายงานก่อนหน้านี้ของ Anders G. Nord [23]

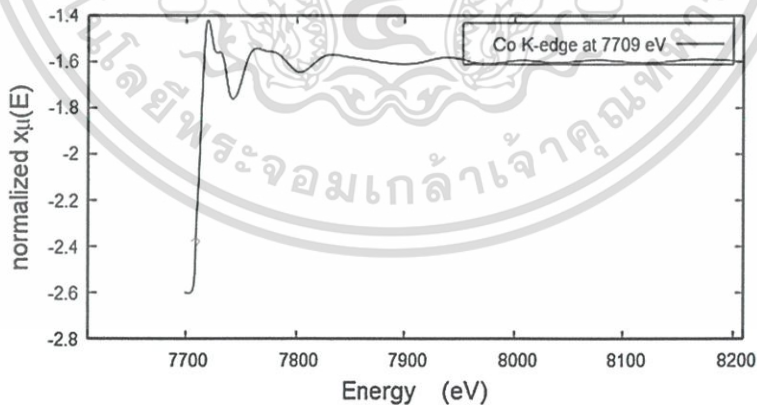
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.2.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

ในงานนี้สามารถใช้เทคนิควิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์และการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างผลึกเฟสเดียวของแบบจำลอง $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ทางทฤษฎีที่ถูกสร้างขึ้น โดยใช้สเปกตรัมที่ได้จากผลการคำนวณเทียบในลักษณะตำแหน่งยอดแหลมกับผลสเปกตรัมการวัดจากการทดลอง



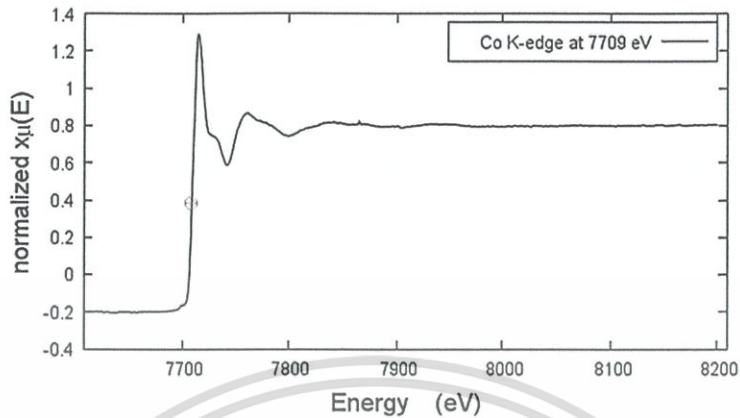
รูปที่ 4.12 ผลการวัดสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ทางทฤษฎีของผลึกโมโนคลีนิก $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ เปรียบเทียบกับตำแหน่งยอดแหลมจากผลการคำนวณ



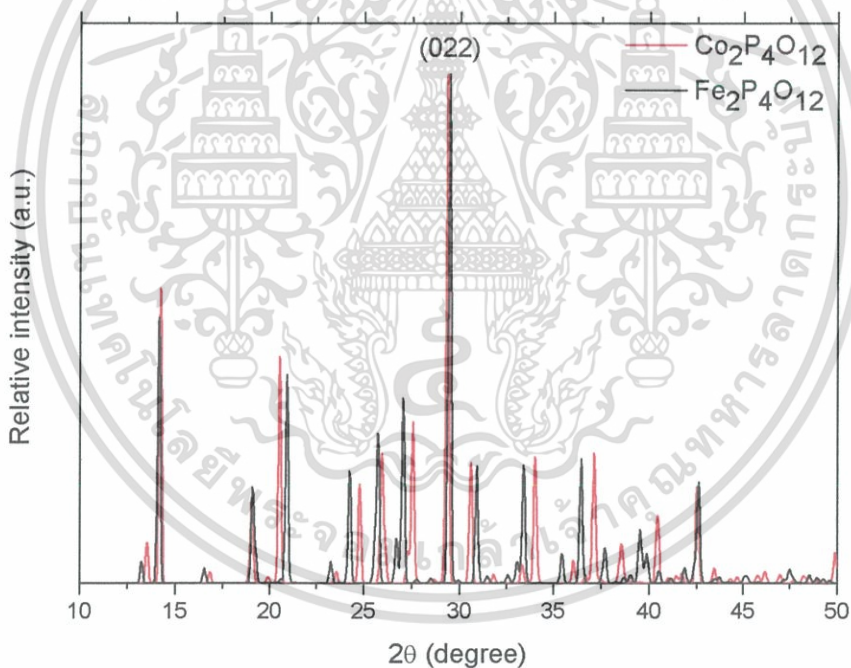
รูปที่ 4.13 ผลการคำนวณสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ทางทฤษฎีของผลึก $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ แสดงสัญญาณที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co พลังงาน 7,709 eV

รูปที่ 4.12 โครงสร้างผลึก $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ที่ผ่านวิธีการรีแลกซ์อย่างสมบูรณ์สามารถจำลองสเปกตรัม XRD ได้ พบว่ามีลักษณะสอดคล้องแบบ Fingerprinting (หัวข้อ 2.4.4) ที่เข้ากันได้ดีกับผลจากการทดลองด้วยตำแหน่งยอดแหลมของ XRD เป็น 29.50° ที่ระนาบ 022 นอกจากนี้โครงสร้างเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แบบจำลอง $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ใช้คำนวณสเปกตรัมย่าน XANES และ EXAFS ที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co (7,709 eV) ดังรูปที่ 4.13 พบว่ามีลักษณะสอดคล้องกับสเปกตรัมการวัดรูปที่ 4.14



รูปที่ 4.14 ผลการวัดสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ทางการทดลองของผลึก $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ แสดงสัญญาณที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co พลังงาน 7,709 eV

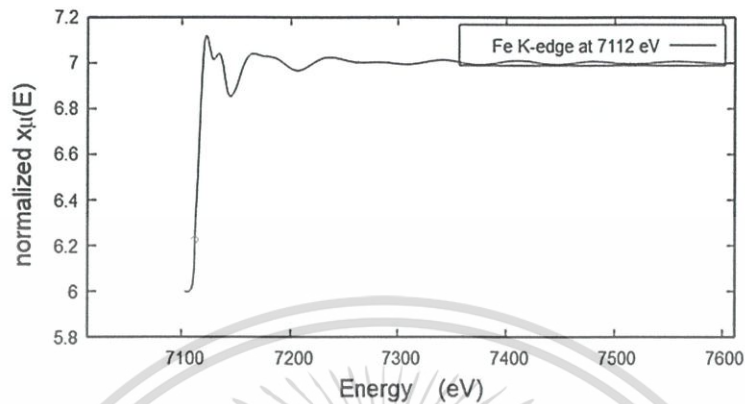


รูปที่ 4.15 ผลการคำนวณสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ทางทฤษฎีของผลึกโมโนคลีนิก $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ และ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$

จากปัญหาในวิธีการสังเคราะห์แบบทำซ้ำทางการทดลองเช่นเดียวกับสาร $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เมื่อเปรียบเทียบกับสาร $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ พบว่าสารประกอบ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ สามารถสังเคราะห์ความเป็นผลึกขึ้นมาได้ยากกว่า อย่างไรก็ตามการทดลองและรายงานผลจากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ ผศ.ดร. บรรจง บุญชม และคณะ ก่อนหน้านี้ [11] สามารถยืนยันถึงโครงสร้างผลึกเฟสเดี่ยวของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ได้ ดังนั้นในงานนี้จึงเป็นการคำนวณเพื่อศึกษาสเปกตรัม XRD ของผลึก $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ในทางทฤษฎี สามารถเปรียบเทียบกับผลการคำนวณ $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ดังรูปที่ 4.15 และวิเคราะห์ร่วมกับผลการคำนวณสเปกตรัมย่าน XANES และ EXAFS ในรูปที่ 4.16



รูปที่ 4.16 ผลการคำนวณสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ทางทฤษฎีของผลึก $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ แสดงสัญญาณที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Fe พลังงาน 7,112 eV

ผลการคำนวณเพื่อจำลองสเปกตรัม XRD ของเฟสโมโนคลินิก $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ พบว่าเข้ากันได้ดีมากกับผลคำนวณสเปกตรัม XRD ทางทฤษฎีของเฟสโมโนคลินิก $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ด้วยการปรากฏยอดแหลมที่ 29.50° แสดงระนาบ (022) ของผลึก เมื่อเปรียบเทียบลักษณะ Fingerprinting (หัวข้อ 2.4.4) ระหว่างทั้ง 2 สเปกตรัม ดังกล่าวบ่งชี้ได้ว่าสารประกอบทั้งคู่มีลักษณะโครงสร้างผลึกเหมือนกัน และยืนยันต่อเนื่องจากผลการคำนวณเพื่อจำลองสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของผลึก $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Fe (7,112 eV) ในรูปที่ 4.16 เช่นกันเมื่อเทียบลักษณะ Fingerprinting (หัวข้อ 2.4.4) โดยอ้างอิงจากตำแหน่งขอบการดูดกลืนเป็นหลัก พบว่าเข้ากันได้ดีมากกับผลการคำนวณสเปกตรัมของ $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ดังนั้นองค์ความรู้ใหม่ที่ได้จากงานนี้ระบุได้ว่าในโครงสร้างแบบจำลองระบบผลึก 3 มิติ ทางทฤษฎีของสาร $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ มีความบริสุทธิ์ของเฟสเดียวในสเปซกรุป C2/c และเข้ากันได้ดีกับสาร $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ และสามารถนำทั้ง 2 โครงสร้างนี้ไปใช้คำนวณสมบัติอิเล็กทรอนิกส์หรือสมบัติอื่นเพื่อเป็นตัวแทนของสารประกอบต่อไปได้

4.1.3 ผลการระบุความสัมพันธ์โครงสร้างผลึกที่มีโลหะเดียวกัน

จากการวิเคราะห์ความเป็นผลึกเฟสเดียวของทั้งสเปซกรุป $P2_1/n$ และ C2/c ข้างต้น ซึ่งทั้ง 2 กลุ่ม นี้ถูกสังเคราะห์ในค่าความร้อนที่ต่างกันนั้น ระหว่างโครงสร้างผลึกทางทฤษฎีของเฟสไดไฮโดรเจนฟอสเฟตและน้ำสถานะของแข็งไฮเดรตอยู่โดยรอบ (DHP) ตามสูตรผลึก $M(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 2$) เมื่อ $M = \text{Co}^{2+}$ และ Fe^{2+} และของเฟสไฮโครเตตระฟอสเฟต (CTP) ตามสูตรผลึก $M_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($Z = 4$) เมื่อ $M = \text{Co}^{2+}$ และ Fe^{2+} ความสัมพันธ์ทางโครงสร้างผลึกที่มีโลหะเดียวกันสามารถอธิบายได้ว่า การจัดเรียงตัวภายในผลึกทั้งแบบ DHP และ CTP พบตำแหน่งไอออนลบของเอกสารเป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญาตเห็นเข้าเว็บไซต์อย่างเป็นทางการ ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

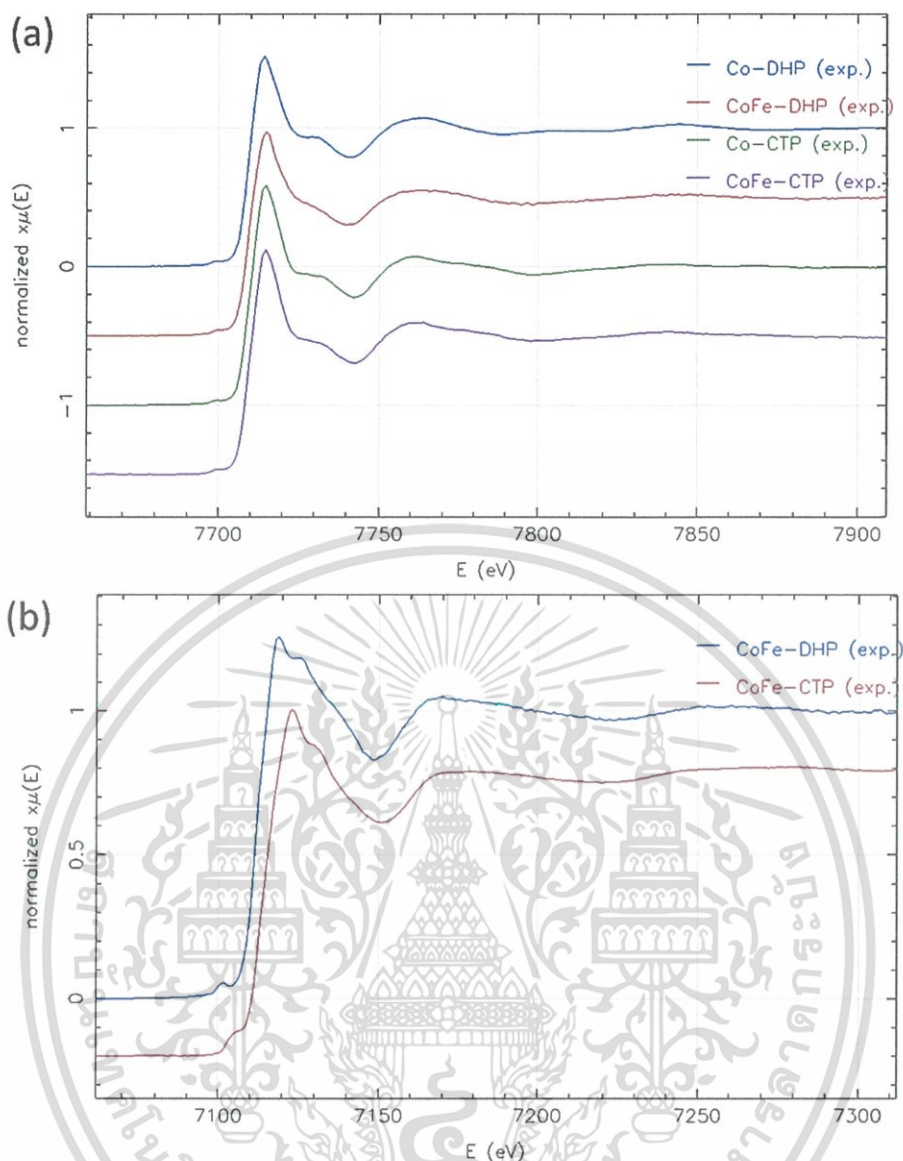
ทรงสี่หน้า PO_4 ปรากฏอยู่ในลักษณะ Zigzag แบบวงโซ่ (Chain) และวงแหวน (Ring) ตามลำดับ ในระหว่างโซ่นั้นเกิดมีองค์ประกอบของไฮดรอกไซด์ (O—H) และโลหะไอออนบวกมี 1 ตำแหน่งสมดุลภายในโครงสร้างผลึก DHP วางตำแหน่งในรูปของ $MO_4(O_w)_2$ เมื่อ w คือน้ำ และพบว่าปรากฏเป็นลักษณะแบบเดียวกันกับเฟสแปดหน้า (Octahedral phase) หรือเรียกว่ากลุ่ม Octahedral chromophoric MO_6 ที่โลหะไอออนบวกมี 2 ตำแหน่งไม่สมดุลภายในโครงสร้างผลึก CTP ซึ่งมีองค์ประกอบของวงแหวนสมมาตรศูนย์กลางอยู่ภายใน

4.2 สมบัติผลึกของสารประกอบประเภทโลหะทวิภาค

การศึกษาวิจัยเพื่อระบุโครงสร้างเฉพาะที่ของ $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ใช้ผลที่ได้จากการคำนวณโครงสร้างผลึกทั้ง $Co(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ และ $Fe(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ เช่นกันกับการระบุโครงสร้างเฉพาะที่ของ $CoFeP_4O_{12}$ ใช้ผลที่ได้จากการคำนวณโครงสร้างผลึกทั้ง $Co_2P_4O_{12}$ และ $Fe_2P_4O_{12}$ โดยใช้วิธีศึกษาจากเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์เป็นหลักร่วมกับวิธีแลกซ์แบบเฟสดีฟรินซิเฟิล ประกอบกับวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ แรกเริ่มเมื่อพิจารณาจากผลการทดลองวัดสเปกตรัม XANES ของสารประกอบที่มีอยู่ รูปที่ 4.17a และ 4.17b แสดงผลการวัดสเปกตรัม $\chi(E)$ ของสารต่าง ๆ ที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co และ Fe ตามลำดับ โดยในการวิเคราะห์ที่ใช้ผลการศึกษาจากสารประกอบที่มีสเปกตรัมเดียวกัน ซึ่งแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มใหญ่ตามสารชนิดทวิภาคและกลุ่มไอออนลบ $(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O^{2-}$ (DHP) และ $P_4O_{12}^{4-}$ (CTP) เมื่อใช้วิธีการเทียบแบบ Fingerprinting (หัวข้อ 2.4.4) ระหว่างเหลาสเปกตรัมการทดลอง ผลพบว่าที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co ลักษณะสเปกตรัม XANES ของเฟสทวิภาค $CoFeP_4O_{12}$ (CoFe-CTP) เข้ากันได้ดีกับสเปกตรัมของเฟสเดี่ยว $Co_2P_4O_{12}$ (Co-CTP) เช่นเดียวกันกับสเปกตรัม XANES ของเฟสทวิภาค $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (CoFe-DHP) สามารถเข้ากันได้กับสเปกตรัมของเฟสเดี่ยว $Co(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (Co-DHP) หมายความว่าภายในโครงสร้างผลึกของแต่ละคู่ดังกล่าว มีการจัดเรียงกลุ่มอะตอมรอบโลหะไอออนบวก Co^{2+} ในลักษณะที่สอดคล้องกันเป็นอย่างดี และสอดคล้องกับผลการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์จากการทดลอง

ในขณะที่เดียวกันการทดลองนี้ไม่สามารถพิจารณาลักษณะโครงสร้างผลึกเบื้องต้นรอบโลหะไอออนบวก Fe^{2+} เนื่องจากขาดข้อมูลสเปกตรัมที่วัดจากสาร $Fe(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ และ $Fe_2P_4O_{12}$ โดยตรง อย่างไรก็ตามพบจุดสังเกตซึ่งทำให้สเปกตรัมที่วัดจากขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Fe ในสารประกอบทวิภาคทั้ง $CoFeP_4O_{12}$ (CoFe-CTP) และ $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (CoFe-DHP) เกิดความแตกต่างจากสเปกตรัมที่วัดได้จากขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co ในสารชนิดเดียวกัน นั่นคือบริเวณยอดแหลมหลังสัญญาณ White line ในย่าน XANES ซึ่งปรากฏเยื้องกันเล็กน้อยเมื่อเทียบแบบ Fingerprinting (หัวข้อ 2.4.4) โดยอ้างอิงตำแหน่งของแต่ละขอบการดูดกลืนเป็นหลัก แสดงถึงกลุ่มอะตอมรอบ Fe^{2+} ภายในผลึกทวิภาคนั้นสามารถจัดเรียงแบบคาบได้เหมือนหรือแตกต่างจากบริเวณรอบ Co^{2+} ในโครงสร้างผลึกเดียวกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.17 สเปกตรัม XANES ที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม (a) Co ในสาร $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, และ $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ แสดงด้วยเส้นกราฟสีน้ำเงิน แดง เขียว และม่วง ตามลำดับ (b) Fe ของสาร $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ แสดงด้วยเส้นกราฟสีน้ำเงิน และแดง ตามลำดับ

การวิเคราะห์โดยใช้สัญญาณย่าน EXAFS ที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co และ Fe ในสารประกอบเพื่ออธิบายถึงโครงสร้างผลึกแบบเฟสทวิภาค (Binary phase) ที่ตำแหน่งไอออน 2+ ของ $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ นั้น ในงานนี้สามารถสร้างแบบจำลองเพื่อคำนวณโครงสร้างผลึกทางทฤษฎีทั้ง 2 กรณี ได้ในลักษณะการวางตำแหน่งโลหะทั้งคู่แบบครึ่งต่อครึ่งในผลึก ขณะเดียวกันนั้นมีสมมุติฐานที่เป็นไปได้อีกหนึ่งกรณีหนึ่งคือการจัดเรียงตัวในตำแหน่งระหว่าง Co และ Fe ภายในโครงสร้างผลึกเป็นแบบเฟสผสม (Multiphase) ซึ่งหมายถึงสารประกอบเกิดเฟสผลึกผสมระหว่าง $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ กับ $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ หรือ $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ กับ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ นั้นเอง

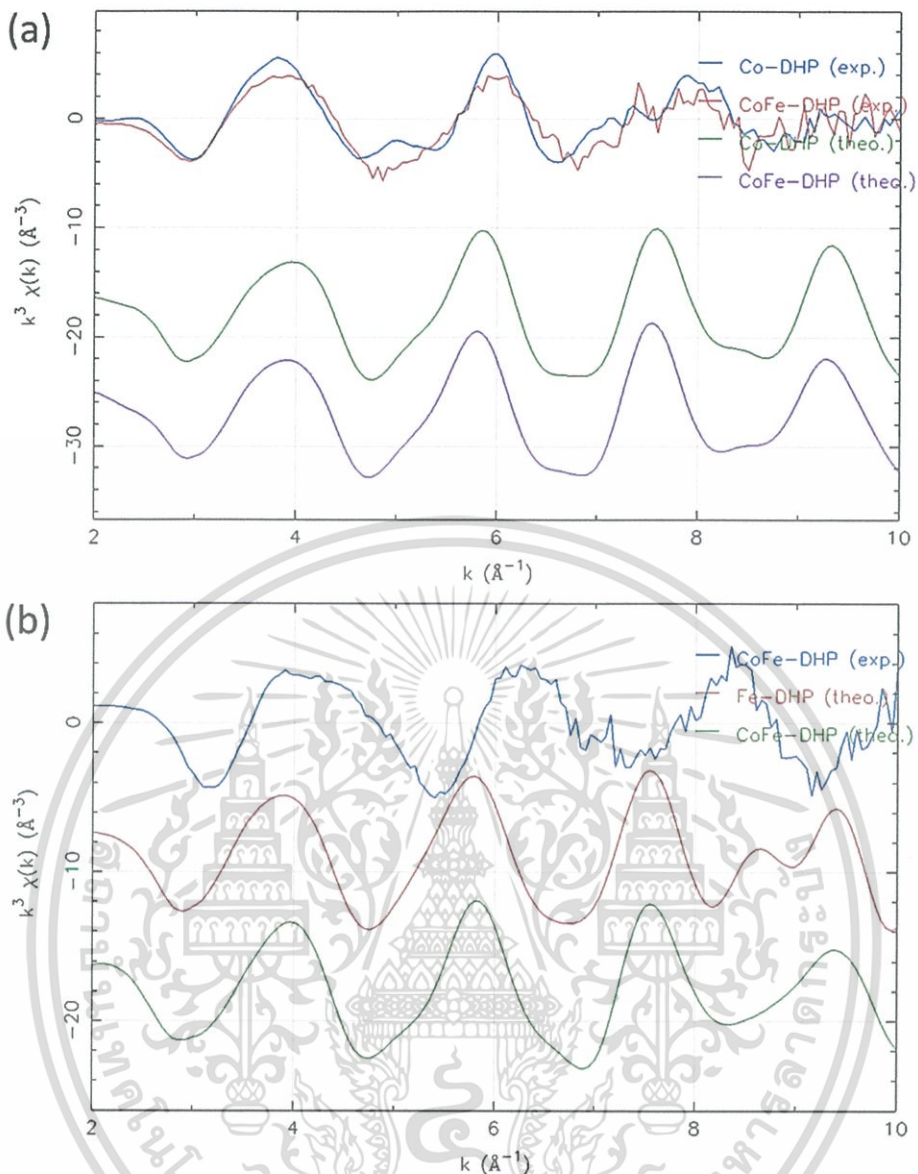
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.1 ผลการระบุโครงสร้างผลึกของสาร $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

จากการศึกษาวิจัยในงานนี้ก่อนหน้านี้นี้ ผลการคำนวณแบบจำลองสเปกตรัม XANES ทางทฤษฎีของ $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co จากรูปที่ 4.4 มีลักษณะสอดคล้องกับผลการจำลองของ $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Fe จากรูปที่ 4.7 รวมทั้งแบบจำลองสเปกตรัม XRD ทั้งคู่จากรูปที่ 4.6 สามารถเข้ากันได้ดี อีกทั้งพบว่าผลการคำนวณ XANES ดังกล่าวสอดคล้องกับผลการวัดที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co จากสารชนิดทวิภาค $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (เส้นกราฟสีแดงรูปที่ 4.17a) อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาในส่วนของการทดลองก่อนหน้านี้นี้พบว่าผล XRD ไม่สามารถแยกแยะองค์ประกอบของสารได้มากกว่าในระดับระนาบ และเมื่อเทียบระหว่างตำแหน่งยอดแหลมของผลการวัด XRD ทั้ง $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, และ $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ไม่สามารถอธิบายโครงสร้างผลึกสารประกอบใหม่ทวิภาคนี้ได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการระบุโอกาสพบตำแหน่งที่อยู่ระหว่างไอออนบวก Co^{2+} และ Fe^{2+} ซึ่งจัดเรียงในโครงสร้างผลึกร่วมกับกลุ่มไอออนลบ $(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{2-}$ และด้วยธรรมชาติของธาตุโคบอลต์และเหล็กนั้นมีขนาดและเลขอะตอมที่ใกล้เคียงกันในตารางธาตุทรานซิชัน ทำให้การวิเคราะห์เพื่อให้เห็นถึงความแตกต่างภายในโครงสร้างเฉพาะที่รอบอะตอมทั้งสองในสารประกอบใด ๆ นั้นทำได้ยาก รวมถึงการวิเคราะห์จากสเปกตรัม XRD และ XANES จากแบบจำลองโครงสร้างผลึก

ผลการระบุโครงสร้างผลึกของ $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ในงานนี้จึงใช้เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ทั้งผลการทดลองและการคำนวณแบบจำลองโครงสร้างผลึกทางทฤษฎีซึ่งแต่ละกรณีนั้นผ่านกระบวนการรีแลกซ์มาอย่างสมบูรณ์ รูปที่ 4.18a และ 4.18b แสดงฟังก์ชันการสั่นของสัญญาณย่าน EXAFS แบบสเปซ k ที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co และ Fe ตามลำดับ เปรียบเทียบระหว่างสเปกตรัมผลการทดลองและผลการจำลองผลึกทั้งหมดของสารในกลุ่มไอออนลบ $(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{2-}$ ลักษณะสัญญาณบ่งชี้ถึงการแกว่งของสเปกตรัมอันเกิดจากความถี่ในระดับต่าง ๆ ที่สัมพันธ์กับอะตอมรอบข้างในแต่ละชั้นจากอะตอมดูดกลืนในระบบผลึก 3 มิติ ในรูปที่ 4.18a พบว่าสเปกตรัมการคำนวณที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co ในโครงสร้างผลึกเฟสทวิภาค $\text{Co}:\text{Fe} = 1:1$ (CoFe เส้นกราฟสีม่วง) เข้ากันได้ดีกับสเปกตรัมการคำนวณผลึกเฟสเดี่ยว $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Co เส้นกราฟสีเขียว) และเข้ากันได้ดีกับสเปกตรัมการทดลอง $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Co เส้นกราฟสีน้ำเงิน) และ $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CoFe เส้นกราฟสีแดง) รูปที่ 4.18b สเปกตรัมการคำนวณที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Fe ในผลึกเฟสทวิภาคแบบสัดส่วน $\text{Co}:\text{Fe} = 1:1$ (CoFe เส้นกราฟสีเขียว) เข้ากันได้ดีกับสเปกตรัมของผลึกเฟสเดี่ยว $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fe เส้นกราฟสีแดง) และสเปกตรัมการทดลอง $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CoFe เส้นกราฟสีน้ำเงิน) ในการพิเคราะห์ใช้เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ ความเข้ากันได้ระหว่างสัญญาณที่ได้จากการคำนวณและการทดลองกรณีต่าง ๆ ของกลุ่ม DHP นี้ สามารถนำมาใช้อธิบายเพื่อยืนยันผลทางโครงสร้างผลึกแบบเฟสทวิภาคของสาร $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.18 ฟังก์ชันการสั่นของสัญญาณย่าน EXAFS แบบสเปซ k เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลอง (exp.) และผลการจำลอง (theo.) ทั้งหมดของสารในกลุ่มไอออนลบ $(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{2-}$ ที่ชอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม (a) Co (b) Fe

ตารางที่ 4.1 ผลค่าพารามิเตอร์การรีแลกซ์ DHP เทียบกับแบบจำลองผลึกด้วยสัดส่วน Co:Fe = 1:1

สารประกอบ	พารามิเตอร์โครงผลึกจากการคำนวณ					
	a	b	c	α	β	γ
$\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7.320	10.010	5.380	90.00°	94.88°	90.00°
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7.310	10.150	5.430	90.00°	95.71°	90.00°
Co:Fe = 1:1	7.350	9.980	5.440	90.00°	95.10°	90.00°

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.1.1 การระบุลักษณะโครงสร้างผลึกโดยใช้วิธีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ผ่านการพิต ย่าน EXAFS

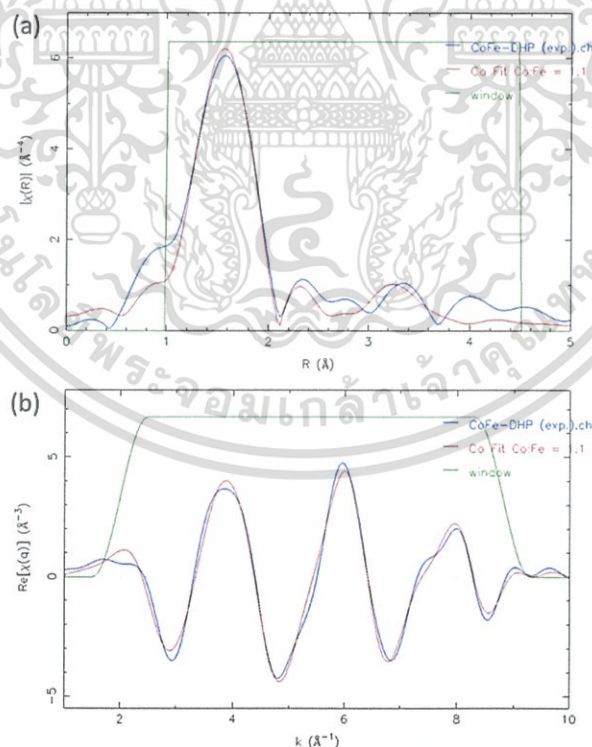
ในการวิเคราะห์ผลทางโครงสร้างผลึกแบบเฟสทวิภาคใน DHP ซึ่งประกอบด้วยกลุ่มไอออนอลบ $(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{2-}$ และไอออนบวก Co^{2+} และ Fe^{2+} ผ่านการพิตสเปกตรัมของสัญญาณย่าน EXAFS เนื่องจากสมมุติฐานจากผลการทดลอง XRD และการศึกษานี้มีเป้าหมายเพื่อยืนยันและระบุถึงลักษณะโครงสร้างผลึกสารประกอบทวิภาค $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็นสำคัญ การพิตในทุก ๆ กรณีได้ถูกกำหนดและควบคุมพารามิเตอร์เหมือนกันทั้งหมด ค่าพารามิเตอร์ผลการพิตทุกกรณีสามารถเปรียบเทียบกันได้โดยตรงเพื่อวิเคราะห์และอธิบายองค์ความรู้ใหม่ทางโครงสร้างผลึกของเฟสทวิภาค การหาความสัมพันธ์ทางพารามิเตอร์ที่ใช้ในการพิตสเปกตรัม EXAFS ทั้งขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co (7,709 eV) และ Fe (7,112 eV) ใน DHP นี้แสดงให้เห็นว่าสามารถทำการพิตได้ดีโดยใช้ฟังก์ชันเดอบาย กำหนดค่าการวัดที่อุณหภูมิห้อง 298 K และค่าอุณหภูมิเดอบาย (Debye temperature) 240 K เลือกใช้เส้นทางการกระเจิงของโฟโตอิเล็กตรอนจากการคำนวณในระบบผลึก 3 มิติ ทั้งแบบทางเดียวและหลากหลายจำนวน 7 และ 1 รูปแบบ ตามลำดับ ซึ่งครอบคลุมในระยที่มีชั้นต่าง ๆ ของกลุ่มอะตอมรอบข้างมีตำแหน่งอยู่ห่างจากอะตอมดูดกลืนในรัศมีประมาณ 3.7 Å (แสดงด้วยพารามิเตอร์ R_{eff}) และมีค่าแอมพลิจูดการกระเจิง (แสดงด้วยพารามิเตอร์ S_0^2) ไม่ต่ำกว่าร้อยละ 25 สัญญาณย่าน EXAFS ของการทดลองสามารถเลือกช่วงหน้าต่างการพิต $\chi(k)$ ได้เหมาะสมที่ระยสเปซ k 2.0-8.8 Å⁻¹ และระยสเปซ R 1-4.5 Å พารามิเตอร์ σ^2 และ ΔR ถูกจัดกลุ่มในความสัมพันธ์แบบเดียวกัน การพิตกำหนดให้ k -weight (kw) = 3 ในทุกเงื่อนไข

ตารางที่ 4.2 ผลค่าแฟกเตอร์ R การพิตการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co ในกรณีต่าง ๆ เพื่อวิเคราะห์สารชนิดทวิภาค $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

กรณีของการพิต DHP	$\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (exp.)	$\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (exp.)
$\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (theo.)	0.0149	0.0210
Co:Fe = 1:1 (theo.)	—	0.0199

จากตารางที่ 4.2 ผลการระบุลักษณะโครงสร้างผลึกของสาร $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CoFe เส้นกราฟสีแดงในรูปที่ 4.18a) เมื่อพิจารณาที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co กรณีการพิตสารประกอบเพื่อวิเคราะห์โครงสร้างผลึกในสมมุติฐานแบบเฟสผสมโดยใช้ผลึกเฟสเดียว $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Co เส้นกราฟสีเขียวในรูปที่ 4.18a) ให้ค่าพารามิเตอร์แฟกเตอร์ R บ่งชี้ความเข้ากันได้ระหว่างสัญญาณย่าน EXAFS เท่ากับ 0.0210 พบว่ายอมรับได้ไม่ตึกกับผลค่าแฟกเตอร์ R เท่ากับ 0.0149 เมื่อใช้พิตกับสาร $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Co เส้นกราฟสีน้ำเงินในรูปที่ 4.18a) เดียวกันโดยตรงเมื่อแบบจำลอง Co-DHP ซึ่งมีโลหะเฉพาะไอออน Co^{2+} ให้ผลการพิตกับสารทวิภาคเข้ากันได้ยากกว่า สารโลหะเดี่ยว แสดงให้เห็นว่าความน่าจะเป็นที่พบผลึกแบบเฟสผสม $\text{CoO}_6 + \text{FeO}_6$ นั้นเกิดขึ้นได้ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่บนสื่อออนไลน์ ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ยากและมีความเป็นไปได้ที่มีโอกาสพบผลึกแบบเฟสทวิภาคระหว่างโลหะไอออนบวก (Co/Fe)O₆ มากกว่า ในกรณีถัดมาพบว่าเมื่อใช้การจำลองผลึกแบบเฟสทวิภาคด้วยการแทนสัดส่วนให้ Co:Fe เท่ากับ 1:1 (CoFe เส้นกราฟสีม่วงในรูปที่ 4.18a) ทำการฟิตร่วมกับสาร Co_{0.5}Fe_{0.5}(H₂PO₄)₂·2H₂O ที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co อีกครั้งให้ค่าแฟกเตอร์ R เท่ากับ 0.0199 แสดงถึงความเข้ากันได้ดีระหว่างสเปกตรัมเมื่อเทียบกับค่า 0.0210 ก่อนหน้านี้ ผลนี้บ่งชี้ได้ว่าแบบจำลอง CoFe-DHP ซึ่งมีโลหะไอออน Co²⁺ และ Fe²⁺ อย่างละครึ่งนั้นให้ผลการฟิตกับสารทวิภาคเข้ากันได้ดีกว่าการใช้แบบจำลองเฟสเดี่ยว Co ดังนั้นสามารถระบุได้ว่าภายในโครงสร้างผลึกสารประกอบ Co_{0.5}Fe_{0.5}(H₂PO₄)₂·2H₂O มีองค์ประกอบแบบเฟสทวิภาค ตารางที่ 4.3 แสดงผลค่าพารามิเตอร์กรณีการฟิตสัญญาณย่าน EXAFS ระหว่างผลการวัดสเปกตรัมของสาร Co_{0.5}Fe_{0.5}(H₂PO₄)₂·2H₂O กับผลการคำนวณกรณีแทนอะตอม Fe ด้วย Co:Fe = 1:1 ลงใน Co แบบตำแหน่งสมมูล ซึ่งแสดงผลความเข้ากันได้ระหว่างสเปกตรัมการฟิตเฉพาะที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co ดังรูปที่ 4.19 สำหรับผลการฟิตที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Fe เปรียบเทียบกับ Co เฉพาะกรณีการคำนวณแบบจำลองโครงสร้างผลึกด้วย Co:Fe = 1:1 แสดงค่าพารามิเตอร์ดังตารางที่ 4.3 อย่างไรก็ตามในส่วนงานนี้ไม่มีผลการทดลองวัดสเปกตรัม XANES ของสาร Fe(H₂PO₄)₂·2H₂O เพื่อใช้ในการฟิตย่าน EXAFS ซึ่งปัญหาดังกล่าวได้อธิบายไว้ข้างต้นในหัวข้อที่ 4.2 และ 3.1



รูปที่ 4.19 ผลการฟิตสเปกตรัม EXAFS ที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co ระหว่างผลการทดลองสาร Co_{0.5}Fe_{0.5}(H₂PO₄)₂·2H₂O กับผลการคำนวณกรณีแทนอะตอม Fe ด้วย Co:Fe = 1:1 ลงใน Co แบบ 1 ตำแหน่งสมมูล แสดงเป็นฟังก์ชันการสั่นแบบ (a) สเปซ R (b) สเปซ q

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

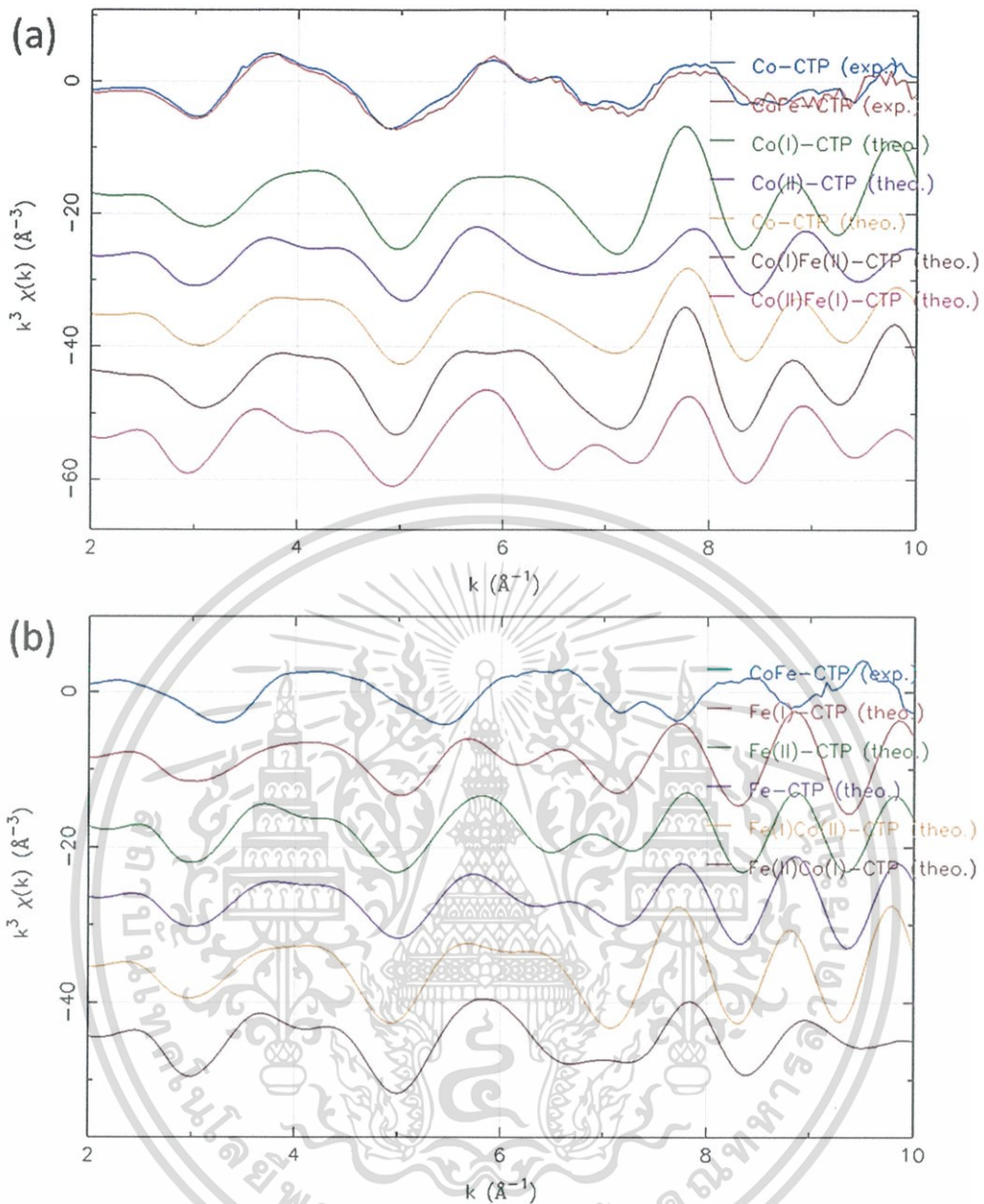
ตารางที่ 4.3 ผลค่าพารามิเตอร์การฟิตการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co และ Fe ระหว่างสารชนิดทวิภาค $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ กับแบบจำลองกรณี $\text{Co}:\text{Fe} = 1:1$

	Co of Co:Fe = 1:1	Fe of Co:Fe = 1:1
Chi-square	47.923	52.801
Reduced Chi-square	9.785	10.781
R Factor	0.0199	0.0158
Measurement uncertainty (k)	0.002	0.002
Measurement uncertainty (R)	0.134	0.105
Amplitude	0.858 ± 0.154	0.648 ± 0.115
Enot	1.211 ± 1.577	-2.056 ± 1.531

4.2.2 ผลการระบุโครงสร้างผลึกของสาร $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$

จากผลการคำนวณสเปกตรัม XANES ทางทฤษฎีที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co ในสาร $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ จากรูปที่ 4.13 มีลักษณะสอดคล้องกับผลการคำนวณที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Fe ในสาร $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ จากรูปที่ 4.15 และผลการคำนวณสเปกตรัม XRD ทั้งคู่จากรูปที่ 4.12 สามารถเข้าได้กันดี และผลสเปกตรัม XANES ดังกล่าวสามารถเข้ากันได้กับผลการวัดสเปกตรัมของสารชนิดทวิภาค $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ ที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co (เส้นกราฟสีม่วงรูปที่ 4.17) ผลการทดลองวัด XRD ก่อนหน้านี้พบว่าไม่สามารถแยกแยะโครงสร้างผลึกได้มากกว่าในระดับบรรนาบเมื่อเปรียบเทียบระหว่างผลการวัดสเปกตรัม XRD ของ $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, และ $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ ไม่สามารถแยกแยะองค์ประกอบภายในโครงสร้างผลึกของสารประกอบใหม่ทวิภาคนี้ได้

ด้วยธรรมชาติของธาตุโคบอลต์และเหล็กนั้นมีขนาดและเลขอะตอมที่ใกล้เคียงกันมากในตารางธาตุทรานซิชัน ดังนั้นการระบุความแตกต่างภายในโครงสร้างเฉพาะที่รอบไอออนบวก Co^{2+} และ Fe^{2+} ในสารประกอบนั้นทำได้ยากจากการวิเคราะห์สเปกตรัม XRD และ XANES แบบ Fingerprinting (หัวข้อ 2.4.4) ในงานนี้ทำการการระบุโครงสร้างผลึกของ $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ โดยใช้เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ซึ่งผลการทดลองและผลการคำนวณทางทฤษฎีซึ่งแบบจำลองโครงสร้างผลึกในแต่ละกรณีถูกรีแลกซ์มาอย่างสมบูรณ์ ฟังก์ชันแบบ $\chi(k)$ ของสัญญาณย่าน EXAFS ซึ่งแปรผลจากฟังก์ชันแบบ $\chi(E)$ ทั้งการทดลองและการคำนวณที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co และ Fe ของสารในกลุ่มไอออนลบ $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ ดังรูปที่ 4.20a และ 4.20b ตามลำดับ ซึ่งสเปกตรัมการดูดกลืนถูกคำนวณใน 2 ลักษณะตามแบบตำแหน่งไม่สมดุล I และ II ของไอออนบวก



รูปที่ 4.20 ฟังก์ชันการสั่นของสัญญาณย่าน EXAFS แบบสเปซ k เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลอง (exp.) และผลการจำลอง (theo.) ทั้งหมดของสารในกลุ่มไอออนลบ $P_4O_{12}^{4-}$ ที่ชอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม (a) Co (b) Fe

ในรูปที่ 4.20a พบว่าการจำลองโครงสร้างผลึกเฟสเดี่ยว $Co_2P_4O_{12}$ (Co เส้นกราฟสีส้ม) ให้สเปกตรัมเข้ากันได้ดีกับการทดลองของโครงสร้างผลึก $Co_2P_4O_{12}$ (Co เส้นกราฟสีน้ำเงิน) และ $CoFeP_4O_{12}$ (CoFe เส้นกราฟสีแดง) ส่วนสเปกตรัมของผลึกเฟสทวิภาค Co:Fe = 1:1 แบบที่ I (Co(I)Fe(II) เส้นกราฟสีน้ำตาล) และ II (Co(II)Fe(I) เส้นกราฟสีชมพู) ให้ผลสัญญาณเข้ากันได้ดีกับสัญญาณของผลึกแบบที่ I (Co(I) เส้นกราฟสีเขียว) และ II (Co(II) เส้นกราฟสีม่วง) ตามลำดับ ในขณะที่รูปที่ 4.20b แสดงให้เห็นว่าการจำลองโครงสร้างผลึกเฟสเดี่ยว $Fe_2P_4O_{12}$ (Fe เส้นกราฟสีม่วง) ให้สเปกตรัมเข้ากันได้ดีกับการทดลองของโครงสร้างผลึก $CoFeP_4O_{12}$ (CoFe เส้นกราฟสีน้ำเงิน) แม้ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เงิน) ขณะที่สัญญาณการคำนวณของผลึกเฟสทวิภาคสัดส่วน Co:Fe = 1:1 แบบที่ I (Fe(I)Co(II) เส้นกราฟสีส้ม) และ II (Fe(II)Co(I) เส้นกราฟสีน้ำตาล) เข้ากันได้ดีกับสัญญาณของผลึกแบบที่ I (Fe(I) เส้นกราฟสีแดง) และ II (Fe(II) เส้นกราฟสีเขียว) ตามลำดับ การพิทความสัมพันธ์และเข้ากันได้ของสัญญาณย่าน EXAFS ระหว่างผลการคำนวณและผลการทดลองในกรณีต่าง ๆ ของกลุ่ม CTP นี้ สามารถใช้อธิบายเพื่อยืนยันผลทางโครงสร้างผลึกแบบเฟสทวิภาคของสาร $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ ได้

ตารางที่ 4.4 ผลค่าพารามิเตอร์การรีแลกซ์ CTP เทียบแบบจำลองผลึกด้วยสัดส่วน Co:fe = 1:1

สารประกอบ	พารามิเตอร์โครงสร้างผลึกจากการคำนวณ					
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ
$\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	11.990	8.330	10.150	90.00°	118.51°	90.00°
$\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	12.230	8.530	9.840	90.00°	118.67°	90.00°
Co(I):Fe(II) = 1:1	11.900	8.410	10.090	90.00°	118.13°	90.00°
Co(II):Fe(I) = 1:1	11.880	8.540	9.960	90.00°	118.13°	90.00°

4.2.2.1 การระบุลักษณะโครงสร้างผลึกโดยใช้วิธีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ผ่านการพิท

ย่าน EXAFS

การพิทย่าน EXAFS ในทุกกรณีของ CTP นี้ได้ถูกกำหนดและควบคุมพารามิเตอร์ให้เหมือนกันเพื่อระบุลักษณะโครงสร้างผลึกของสารประกอบใหม่ทวิภาค $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ ค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากผลการพิทดังกล่าวถูกใช้เปรียบเทียบกันเพื่อวิเคราะห์และอธิบายถึงองค์ความรู้ใหม่ทางโครงสร้างผลึกของเฟสทวิภาคเป็นสำคัญ ผลการพิทสเปกตรัมในย่าน EXAFS ผ่านฟังก์ชันเดออร์บายที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co (7,709 eV) และ Fe (7,112 eV) แสดงให้เห็นว่าสามารถพิทได้ดีเมื่อกำหนดค่าการวัดที่อุณหภูมิห้อง 298 K ด้วยค่าอุณหภูมิเดออร์บาย 240 K การคำนวณในระบบผลึกแบบ 3 มิติ ให้ผลการกระเจิงของโฟโตอิเล็กตรอนในเส้นทางการเคลื่อนที่ทั้งแบบทางเดียวและหลากหลาย และการพิทนี้สามารถระบุค่าพารามิเตอร์ได้ดีเมื่อกำหนดเงื่อนไขโครงสร้าง Sphere ที่มีระยะรัศมีห่างจากโลหะไอออนบวกที่ดูดกลืนแสงประมาณ 3.6 Å (แสดงด้วยพารามิเตอร์ R_{eff}) ด้วยค่าแอมพลิจูดการกระเจิง (แสดงด้วยพารามิเตอร์ S_0^2) ไม่ต่ำกว่าร้อยละ 30 โดยกำหนดช่วงพิทที่สเปซ k 2-8.8 Å⁻¹, สเปซ R 1-4.5 Å และ σ^2 , ΔR , และ $kw = 3$ ถูกกำหนดการพิทลักษณะแบบเดียวกันกับใน DHP ก่อนหน้านี้

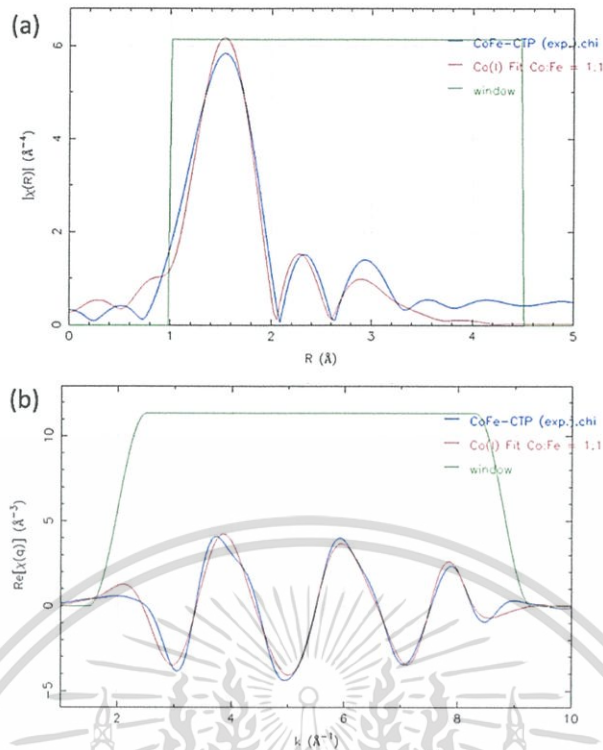
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.5 ผลค่าแฟกเตอร์ R การฟิตการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co ในกรณีต่าง ๆ เพื่อวิเคราะห์สารชนิดทวิภาค $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$

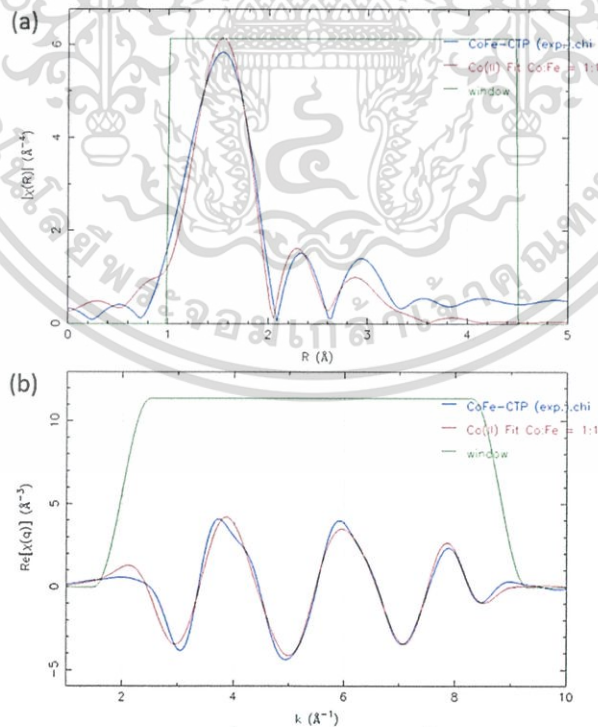
กรณีของการฟิต CTP	$\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (exp.)	$\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ (exp.)
Co(I) Fit (theo.)	0.0450	0.0360
Co(II) Fit (theo.)	0.0426	0.0353
$\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (theo.)	0.0370	0.0367
Co(I):Fe(II) = 1:1 (theo.)	—	0.0358
Co(II):Fe(I) = 1:1 (theo.)	—	0.0352

จากตารางที่ 4.5 และรูปที่ 4.20 ผลการฟิตสัญญาณย่าน EXAFS ระหว่างสาร $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (Co เส้นกราฟสีน้ำเงิน) กับแบบจำลองเฉพาะ Co(I) (Co เส้นกราฟสีเขียว), แบบจำลองเฉพาะ Co(II) (Co เส้นกราฟสีม่วง), และแบบจำลองรวมเฟสเดียว (Co เส้นกราฟสีส้ม) ให้ค่าแฟกเตอร์ R 0.0450, 0.0426, และ 0.0370 ตามลำดับ แสดงถึงความเข้ากันได้ระหว่างสเปกตรัมการคำนวณและการทดลองของโครงสร้างผลึก $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ แบบมีองค์ประกอบ Co^{2+} อยู่ครบทั้ง 2 ตำแหน่ง แสดงด้วยค่าแฟกเตอร์ R ที่มีค่าต่ำกว่าแบบแยกองค์ประกอบใน 2 ตำแหน่งไม่สมดุ I หรือ II ซึ่งทำให้ผลของความเข้ากันได้ระหว่างสเปกตรัมลดลง อีกกรณีหนึ่งเมื่อใช้แบบจำลองทั้ง 3 แบบนี้ทำการฟิตกับการทดลองสาร $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ (CoFe เส้นกราฟสีแดง) และสันนิษฐานได้ว่าสารนี้มีองค์ประกอบของเฟสทวิภาคไอออนบวก ปรากฏว่าเมื่อฟิตกับ Co(I), Co(II), และรวม Co ให้ค่าแฟกเตอร์ R 0.0360, 0.0353, และ 0.0367 ตามลำดับ ซึ่งมีค่าไม่ต่างกันมากแสดงถึงความน่าจะเป็นว่าสาร $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ นั้นมีองค์ประกอบ Co^{2+} อยู่ในตำแหน่งไม่สมดุ I หรือ II เพียงตำแหน่งเดียวเพียงพอที่สามารถให้สัญญาณเข้ากันได้ดี ขณะที่การฟิตด้วยแบบจำลองรวมเฟส Co ของ $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ไม่สามารถให้ผลความเข้ากันได้ดีขึ้น เพื่อพิสูจน์ถึงเฟสทวิภาคแบบ CoFe-CTP เมื่อสร้างแบบจำลอง Co:Fe = 1:1 ให้ไอออน Co อยู่ที่ตำแหน่ง I โดยมีไอออน Fe อยู่ที่ตำแหน่ง II (Co(I)Fe(II) เส้นกราฟสีน้ำตาล) และสลับกัน (Fe(II)Co(I) เส้นกราฟสีชมพู) เมื่อทำการฟิตกับกับสาร $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ (CoFe เส้นกราฟสีแดง) ที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co ปรากฏว่าแบบจำลองทั้ง 2 นี้ ให้ผลค่าแฟกเตอร์ R เท่ากับ 0.0358 และ 0.0352 ตามลำดับ ซึ่งแสดงถึงความเข้ากันได้ระหว่างสเปกตรัมนั้นไม่แตกต่างไปจากการใช้แบบจำลองแบบแยกครึ่งเฟส Co ก่อนหน้านี้ ความเข้ากันได้ดีระหว่างสเปกตรัมจากการใช้แบบจำลอง CoFe-DHP ในกรณีใดกรณีหนึ่งเพียงพอสำหรับพิสูจน์ได้ว่าภายในโครงสร้างผลึกของสารทวิภาคนี้มีองค์ประกอบของ Co^{2+} ตั้งอยู่ในตำแหน่งใดตำแหน่งหนึ่งของ 2 ตำแหน่งแบบไม่สมดุ ไอออนบวก สามารถยืนยันได้ว่าโครงสร้างผลึกของสารประกอบ $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ มีองค์ประกอบผลึกแบบเฟสทวิภาค อย่างไรก็ตามสามารถสังเกตได้ว่าผลค่าแฟกเตอร์ R ที่ได้จากการฟิต CTP นี้ มีค่าการยอมรับได้แบบกว้างๆ เป็นผลจากการฟิตโดยใช้การควบคุมพารามิเตอร์เหมือนกันในทุกกรณี รวมถึงเหล่าสารประกอบในตระกูลมีโครงสร้างผลึกของฟอสเฟตขนาดใหญ่แบบเชิงซ้อน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.21 ผลการฟิตสเปกตรัม EXAFS ที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co ระหว่างผลการทดลองสาร $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ กับผลการคำนวณกรณีแทนอะตอม Fe ด้วย Co:Fe = 1:1 ลงใน Co แบบ 2 ตำแหน่งไม่สมมูลที่ I แสดงเป็นฟังก์ชันการสั่นแบบ (a) สเปซ R (b) สเปซ q



รูปที่ 4.22 ผลการฟิตสเปกตรัม EXAFS ที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co ระหว่างผลการทดลองสาร $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ กับผลการคำนวณกรณีแทนอะตอม Fe ด้วย Co:Fe = 1:1 ลงใน Co แบบ 2

ตำแหน่งไม่สมมูลที่ II แสดงเป็นฟังก์ชันการสั่นแบบ (a) สเปซ R (b) สเปซ q
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ของภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.6 ผลค่าพารามิเตอร์การฟิตการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co และ Fe ระหว่างสารชนิดทวิภาค $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ กับแบบจำลองกรณี $\text{Co:Fe} = 1:1$

	Co of Co(I):Fe(II) = 1:1	Co of Co(II):Fe(I) = 1:1	Fe of Co(I):Fe(II) = 1:1	Fe of Co(II):Fe(I) = 1:1
Chi-square	117.991	116.086	49.169	69.981
Reduced Chi-square	24.092	19.684	8.337	14.289
R Factor	0.0358	0.0352	0.0220	0.0313
Measurement uncertainty (k)	0.002	0.002	0.002	0.002
Measurement uncertainty (R)	0.115	0.115	0.128	0.128
Amplitude	0.870 ± 0.197	0.807 ± 0.167	0.421 ± 0.074	0.467 ± 0.099
Enot	0.313 ± 2.169	0.019 ± 2.065	3.600 ± 1.833	3.156 ± 2.059

ตารางที่ 4.6 แสดงผลค่าพารามิเตอร์จากการฟิตสัญญาณย่าน EXAFS ระหว่างผลการทดลองสาร $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ กับผลการคำนวณกรณีแทนอะตอม Fe ด้วย $\text{Co:Fe} = 1:1$ ลงใน Co แบบตำแหน่ง I และ II ซึ่งผลความเข้ากันได้ระหว่างสเปกตรัมจากการฟิตเฉพาะที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co แสดงดังรูปที่ 4.21 และ 4.22 ตามลำดับ

สำหรับผลการฟิตสเปกตรัมที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Fe เปรียบเทียบกับ Co เฉพาะกรณีการคำนวณจากแบบจำลองโครงสร้างผลึกโดยใช้ $\text{Co:Fe} = 1:1$ แสดงค่าพารามิเตอร์ดังตารางที่ 4.6 แต่อย่างไรก็ตามในส่วนงานวิจัยนี้ไม่มีผลการทดลองวัดสเปกตรัมของสารประกอบ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ เพื่อใช้ในการฟิตย่าน EXAFS

4.3 สมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของสารประกอบ

4.3.1 ผลการระบุโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของสาร $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

การคำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของ $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ใช้โครงสร้างผลึกทางทฤษฎีที่ผ่านการวิเคราะห์ธรรมชาติของผลึกเฟสเดียวตามหัวข้อที่ 4.1.1 ซึ่งโครงสร้างผลึกหนึ่งหน่วยเซลล์ถูกขยายขึ้นเป็นเซลล์ใหญ่จำนวน 84 อะตอม เพื่อจำลองกลุ่มของไอออนและอิเล็กตรอนให้เพียงพอสำหรับการคำนวณสมบัติของโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ได้อย่างน่าเชื่อถือ ซึ่งการคำนวณโครงสร้างแถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะกำหนดให้อิเล็กตรอนทั้งหมดถูกคำนวณโดยอ้างอิงตำแหน่งระดับพลังงานเฟอร์มิ (Fermi level) เท่ากับ 0 eV

4.3.1.1 โครงสร้างแถบพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic band structure)

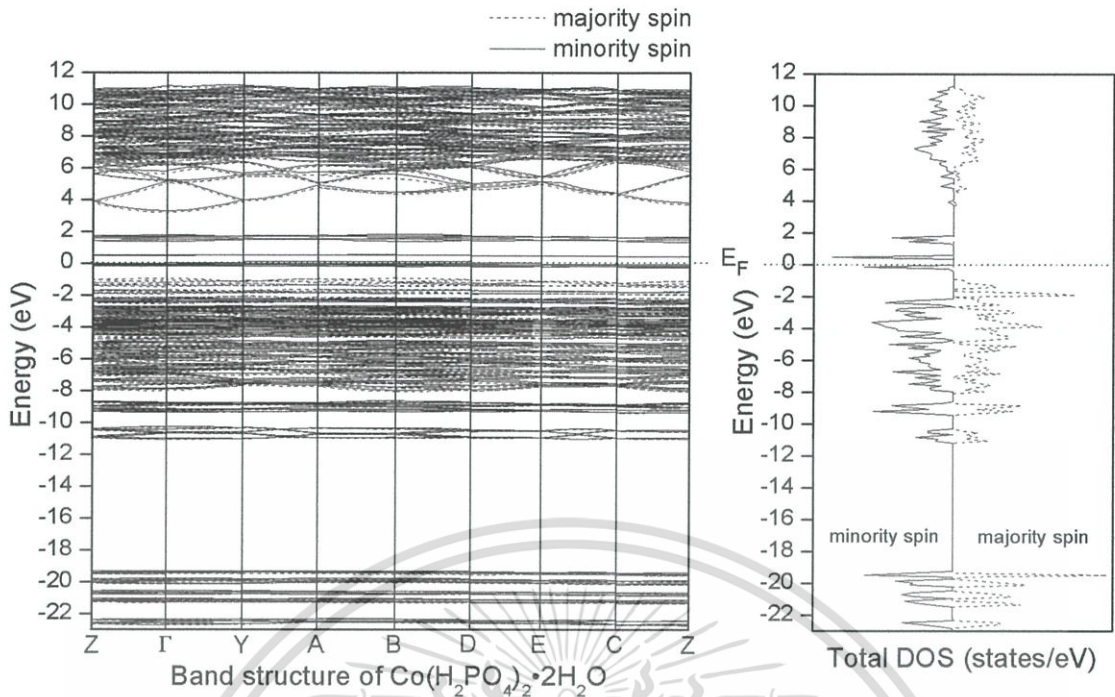
ผลอิเล็กทรอนิกส์จากโครงสร้างแถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะแบบรวม ของการคำนวณผลึกโมโนคลีนิก $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ถูกเปรียบเทียบกันในแนวแกนพลังงานดังรูปที่ 4.23 เพื่อยืนยันความถูกต้องและยอมรับตามทฤษฎีได้ว่าทุก ๆ สถานะความหนาแน่นของอิเล็กตรอนใน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

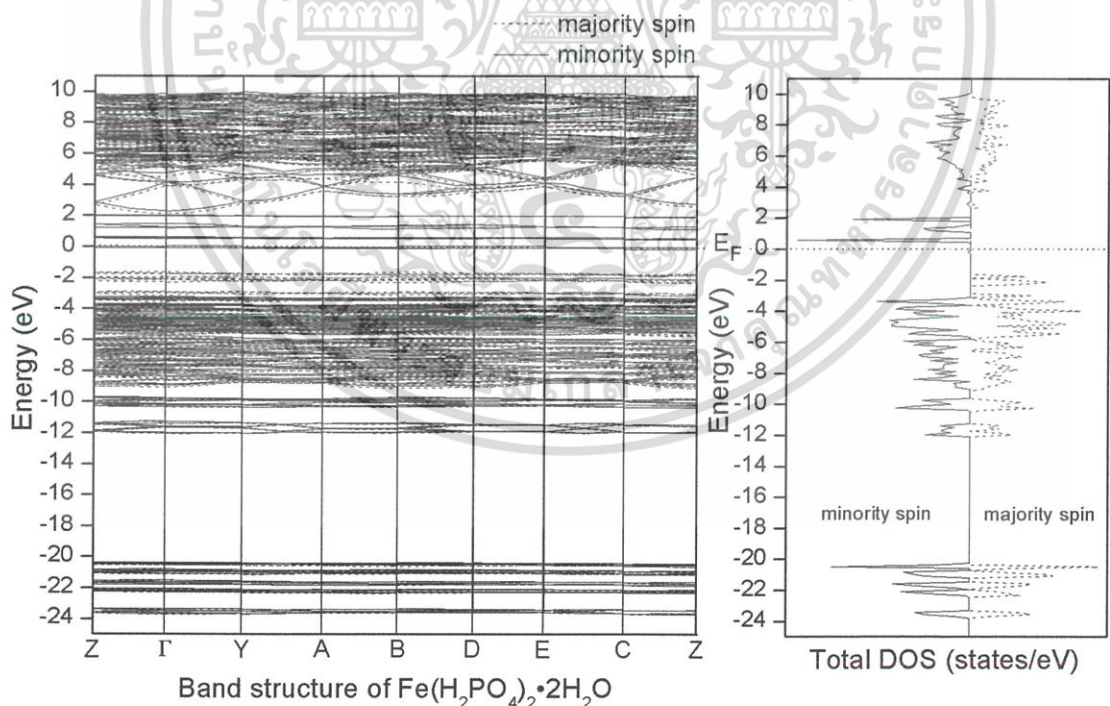
ระบบผลึกเดียวกันเมื่อผ่านการคำนวณโครงสร้างแถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะต้องมีความสอดคล้องกัน และเมื่อแยกผลคำนวณสถานะอิเล็กทรอนิกส์ตั้งแต่พลังงาน -23 eV ถึง 12 eV ออกเป็นแบบแถบพลังงานอิเล็กทรอนิกส์สปินโพลาไรซ์ (Spin-polarized electronic band) พบว่าเข้ากันได้ดีมากระหว่างโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ทั้งสอง โดยทั่วไปโครงสร้างแถบพลังงานใช้ตรวจวิเคราะห์บริเวณรอบระดับเฟอร์มิของระบบเพื่ออธิบายสถานะอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุ ผลแสดงให้เห็นว่าแถบพลังงานของ $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ส่วนใหญ่ปรากฏลักษณะค่อนข้าง Flat ทั้งสถานะจากแถบวาเลนซ์ที่ถูกครอบครอง (Occupied valence band) และแถบนำที่ไม่ถูกครอบครอง (Unoccupied conduction band) ยกเว้นบริเวณการแพร่กระจาย (Dispersion) ของสถานะอิเล็กทรอนิกส์ออกไประหว่างทุกตำแหน่งในจุด K -point ที่ช่วงพลังงาน 2 eV ถึง 6 eV ภายในชั้นของแถบที่ไม่ถูกครอบครองนั้นผลโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์แสดงให้เห็นว่าความหนาแน่นของอิเล็กทรอนิกส์ที่เกิดจากอิเล็กตรอนกรณีสปินหลัก (Majority spin) และสปินรอง (Minority spin) ส่วนใหญ่พบอยู่ในสถานะเดียวกันแทบทุกชั้นพลังงานตามกฎทฤษฎีพื้นฐานกลศาสตร์ควอนตัม สำหรับอิเล็กตรอนใด ๆ ในโครงสร้างผลึกควรมีองค์ประกอบสปินการหมุนครบทั้ง 2 กรณียกเว้นบริเวณ E_F (0 eV) ระหว่าง -2 eV ถึง 2 eV ซึ่งปรากฏได้ว่าในชั้นสถานะวาเลนซ์ซึ่งกลุ่มของความหนาแน่นอิเล็กทรอนิกส์มีความเสถียรและอยู่ในสถานะพื้นแสดงสถานะแยกเป็นแบบกรณีสปินหลักระหว่าง -2 eV ถึง -1 eV และปรากฏเฉพาะแบบกรณีสปินหลักบริเวณสถานะวาเลนซ์ที่ติดกับระดับ E_F ส่วนในชั้นสถานะแถบนำพบเพียงสถานะอิเล็กทรอนิกส์แบบกรณีสปินหลักอยู่ระหว่าง 0 eV ถึง 2 eV และจากผลของความหนาแน่นของสถานะสามารถบ่งชี้ได้ว่าสารประกอบ $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ แสดงพฤติกรรมสภาพแม่เหล็กเฟอร์โร (Ferromagnetism behavior)

ผลการคำนวณโครงสร้างของอิเล็กตรอนเฉพาะแบบกรณีสปินหลักพบว่าสถานะจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ที่ถูกครอบครองและจุดต่ำสุดของแถบนำที่ไม่ถูกครอบครองอยู่แยกจากกันในระดับช่องว่างแถบพลังงาน (Energy band gap) ขนาด 5 eV รอบเฟอร์มิ สำหรับโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์กรณีสปินหลักรอบพลังงานเฟอร์มิเมื่อใช้วิธีวิเคราะห์จากโครงสร้างแถบพลังงานเป็นหลักพบว่าที่จุด B ใน Brillouin zone ของโครงสร้างผลึก $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ คือตำแหน่งสูงสุดของแถบวาเลนซ์ที่ถูกครอบครองและที่จุด Γ คือตำแหน่งต่ำสุดของแถบนำที่ไม่ถูกครอบครอง ดังนั้นผลการคำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ในงานนี้สามารถระบุดังกล่าวได้ว่าสาร $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ แสดงสมบัติของวัสดุสารกึ่งตัวนำแม่เหล็กเฟอร์โร (Ferromagnetic semiconductor) ที่มีค่าช่องว่างแถบพลังงานแบบไม่ตรง (Indirect band gap) จากสถานะ $B \rightarrow \Gamma$ ขนาด 0.52 eV

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.23 โครงสร้างแถบพลังงานอิเล็กทรอนิกส์สปินโพลาไรซ์และความหนาแน่นของสถานะแบบรวมของผลึกโมโนคลีนิก $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เมื่อกราฟเส้นจุดและเส้นทึบแสดงถึงอิเล็กตรอนกรณีสปินหลักและสปินรอง ตามลำดับ



รูปที่ 4.24 โครงสร้างแถบพลังงานอิเล็กทรอนิกส์สปินโพลาไรซ์และความหนาแน่นของสถานะแบบรวมของผลึกโมโนคลีนิก $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เมื่อกราฟเส้นจุดและเส้นทึบแสดงถึงอิเล็กตรอนกรณีสปินหลักและสปินรอง ตามลำดับ

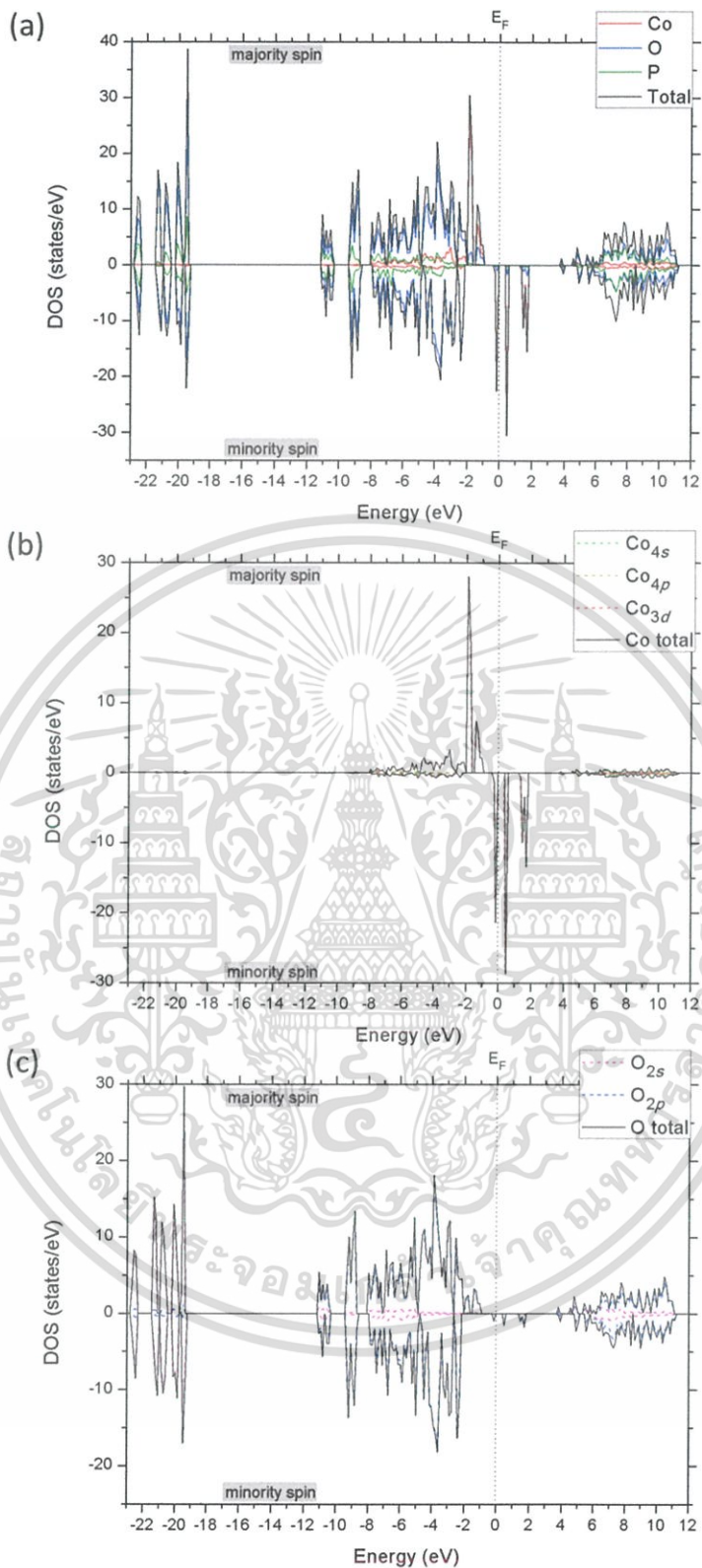
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงสร้างแถบพลังงานอิเล็กทรอนิกส์สปินโพลาริซ์และความหนาแน่นของสถานะแบบรวมของผลึกโมโนคลีนิก $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ถูกคำนวณและเทียบลักษณะความสัมพันธ์ระหว่างสถานะของพลังงานดังรูปที่ 4.24 ซึ่งมีความสอดคล้องกัน แสดงสถานะอิเล็กทรอนิกส์ตั้งแต่ -25 eV จนถึง 11 eV จากผลแสดงให้เห็นว่าแถบพลังงานส่วนใหญ่ปรากฏลักษณะ Flat ทั้งสถานะจากแถบวาเลนซ์ที่ถูกครอบครองและแถบนำที่ไม่ถูกครอบครอง ยกเว้นบริเวณการแพร่กระจายของสถานะอิเล็กทรอนิกส์ระหว่างทุกจุดตำแหน่งใน K point ที่ช่วงพลังงาน 2 eV ถึง 5 eV ภายในชั้นแถบนำที่ไม่ถูกครอบครอง ผลโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์นี้แสดงให้เห็นว่าอิเล็กทรอนิกส์ทั้งกรณีสปินหลักและสปินรองส่วนใหญ่พบอยู่ในสถานะเดียวกันแทบทุกชั้นพลังงานยกเว้นสถานะใกล้ระดับ E_F ระหว่าง -3 eV ถึง 2 eV ซึ่งเป็นบริเวณที่เกิดการแบ่งแยกสถานะพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ระหว่างอิเล็กทรอนิกส์ส่วนใหญ่ (Majority electron) และอิเล็กทรอนิกส์ตัวรอง (Minority electron)

จากผลการคำนวณในรูปที่ 4.24 สามารถบ่งชี้ได้ว่าสาร $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ แสดงถึงสมบัติทางแม่เหล็กแบบเฟอร์โรซึ่งมีความสอดคล้องกับผลที่ถูกรายงานก่อนหน้านี้จากเทคนิคการทดลอง การพิจารณาจากสถานะความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในบริเวณพลังงานเฟอร์มิของระบบ พบว่าช่วงพลังงาน -3 eV ถึง -1 eV ของสถานะพื้นมีสถานะอิเล็กทรอนิกส์สปินหลัก ในขณะที่ช่วงพลังงาน -1 eV ถึง 2 eV ปรากฏสถานะอิเล็กทรอนิกส์สปินรอง และเมื่อวิเคราะห์ผลโครงสร้างแถบพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ในตำแหน่งที่ใกล้ระดับ E_F ซึ่งมีเพียงจากช่องสถานะรอง (Minority channel) เท่านั้นสามารถระบุผลองค์ความรู้ใหม่ได้ว่าสาร $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ แสดงถึงสมบัติของสารกึ่งตัวนำชนิดช่องว่างแถบพลังงานแบบไม่ตรงเช่นเดียวกับสาร $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ โดยมีค่าช่องว่างพลังงานเท่ากับ 0.57 eV อยู่ระหว่างสถานะสูงสุดของชั้นแถบวาเลนซ์ที่ถูกครอบครอง ที่จุด Y และสถานะต่ำสุดของชั้นแถบนำที่ไม่ถูกครอบครอง ที่จุด Γ

4.3.1.2 ความหนาแน่นของสถานะ (Density of states)

จากผลการวิเคราะห์ความหนาแน่นของสถานะแบบรวมและโครงสร้างแถบพลังงานนั้นสามารถระบุได้ว่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในระบบมีการกระจายตัวของสถานะพลังงานจากกลุ่มอิเล็กทรอนิกส์ในไอออนชนิดใด ตามรูปที่ 4.25a ซึ่งแสดงความหนาแน่นของสถานะแบบรวมและแบบบางส่วน (เฉพาะบริเวณออปิทัลใกล้กับพลังงานเฟอร์มิ) แบบอิเล็กทรอนิกส์โพลาริซ์ของ $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ตั้งแต่สถานะพลังงานระดับลึก -23 eV ในแถบวาเลนซ์ที่ถูกครอบครองไปจนถึง 12 eV ของสถานะกระตุ้น (Excited state) และรูปที่ 4.25b-c แสดงผลการคำนวณความหนาแน่นของสถานะแบบรวมและแบบบางส่วนสปินโพลาริซ์ แบ่งตามชนิดและออปิทัลของอะตอม Co และ O ตามลำดับ เพื่อใช้สำหรับการวิเคราะห์สถานะอิเล็กทรอนิกส์



รูปที่ 4.25 ความหนาแน่นของสถานะแบบรวมและแบบบางส่วนสปินโพลาไรซ์ของ $Co(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (a) แสดงสถานะ Co, O, และ P (b) แสดงเฉพาะสถานะ Co_{4s} , Co_{4p} , และ Co_{3d} (c) แสดงเฉพาะสถานะ O_{2s} และ O_{2p} กรณีสปินหลักและสปินรองถูกแสดงให้ความหนาแน่นของสถานะมีค่าบวกและลบ ตามลำดับ และจุด E_F ถูกคำนวณเท่ากับ 0 eV แสดงตามเส้นประแนวตั้ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของ $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ จากการแยกวิเคราะห์ในแต่ละสถานะพลังงานซึ่งรายงานโดยวิธีแยกสีกราฟ พบว่าในสถานะพื้นนั้นชั้นพลังงานของสถานะวาเลนซ์ระดับลึก (Deep valence) ระหว่าง -23 eV ถึง -19 eV มีสถานะของอิเล็กตรอนส่วนใหญ่จากออร์บิทัล O_{2s} และบางส่วนจากไอออน P ตั้งอยู่ ทั้งอิเล็กตรอนตัวหลักและอิเล็กตรอนตัวรองระบุได้จากความหนาแน่นของสถานะแบบรวมของระบบกับแบบบางส่วนเฉพาะจาก O และ P ส่วนชั้นพลังงานแบบต่อเนื่องในสถานะวาเลนซ์แบ่งสถานะเป็น 2 กรณี กรณีแรกคือช่วง -12 eV ถึง -2 eV (วาเลนซ์ระดับลึก) มีสถานะส่วนใหญ่เป็นออร์บิทัล O_{2p} และบางส่วนจากออร์บิทัล Co_{3d} และไอออน P ทั้งอิเล็กตรอนตัวหลักและอิเล็กตรอนตัวรองระบุได้จากความหนาแน่นของสถานะแบบรวมของระบบกับแบบบางส่วนเฉพาะจาก O, Co, และ P อีกกรณีคือช่วง -2 eV จนถึงจุด E_F (วาเลนซ์ระดับตื้น) บ่งชี้สถานะพลังงานหลักจากออร์บิทัล Co_{3d} ซึ่งแยกกัน อิเล็กตรอนตัวหลักและอิเล็กตรอนตัวรองระบุได้จากความหนาแน่นของสถานะแบบรวมของระบบกับแบบบางส่วนเฉพาะจาก Co ดังนั้นการวิเคราะห์สถานะความหนาแน่นภายใต้สถานะวาเลนซ์ระดับลึกและตื้นดังกล่าวอธิบายได้ว่าพันธะโควาเลนต์ของ Co—O ภายในโครงสร้างผลึก $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอน Co_{3d} (กราฟสีดำรูปที่ 4.25b) และ O_{2p} (กราฟสีดำรูปที่ 4.25c)

บริเวณย่านระดับพลังงานรอบพลังงานเฟอร์มิแสดงให้เห็นว่าเป็นสถานะของอิเล็กตรอนเฉพาะในออร์บิทัล Co_{3d} ตั้งอยู่ด้วยการกระจายสถานะความหนาแน่นของสมบัติคุณลักษณะสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor character) กรณีช่องสถานะรองเท่านั้น (แสดงตามกราฟสีน้ำเงินรูปที่ 4.25a) และแสดงถึงพฤติกรรมของสมบัติสภาพแม่เหล็กเฟอร์โร ในขณะที่บริเวณระดับ E_F นี้เองพบว่ามีช่องว่างพลังงานกว้าง 5 eV แบบช่องสถานะหลักแสดงคุณลักษณะฉนวน (Insulator character) สำหรับผลของการศึกษาโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์แบบอิเล็กตรอนสปินโพลาริซ์ ในงานนี้สามารถอธิบายองค์ความรู้เพิ่มเติมได้ว่าสาร $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ แสดงธรรมชาติของสารกึ่งตัวนำแม่เหล็กเฟอร์โร โดยที่อิเล็กตรอนสามารถส่งผ่านได้ภายในสถานะ d ของโลหะไอออนบวก Co^{2+} เพื่อเปลี่ยนสถานะพลังงานจากแถบวาเลนซ์ที่ถูกครอบครองไปสู่ระดับแถบนำที่ไม่ถูกครอบครองเมื่อได้รับการกระตุ้น

รูปที่ 4.26a แสดงความหนาแน่นของสถานะแบบรวมสปินโพลาริซ์ของ $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และความหนาแน่นของสถานะแบบบางส่วนเฉพาะอิเล็กตรอนสถานะ Fe, O, และ P ซึ่งอยู่รอบพลังงานเฟอร์มิ เมื่อวิเคราะห์สถานะใกล้ E_F เป็นหลัก พบเฉพาะออร์บิทัล Fe_{3d} ตั้งอยู่ในและช่องสถานะรองและส่วนใหญ่ปรากฏสถานะภายใต้แถบนำที่ไม่ถูกครอบครอง ผลความหนาแน่นของสถานะแบบรวมและแบบบางส่วนนี้เองแสดงได้ถึงพฤติกรรมแบบสภาพแม่เหล็กเฟอร์โร ซึ่งมีลักษณะของคุณลักษณะฉนวนปรากฏอยู่ในช่องสถานะหลักด้วยค่าช่องว่างแถบพลังงานกว้าง 4 eV และประกอบกับผลของโครงสร้างแถบพลังงาน กล่าวคือองค์ความรู้ใหม่จากงานนี้ระบุได้ว่าสารประกอบ $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ มีสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ที่แสดงถึงวัสดุสารกึ่งตัวนำแม่เหล็กเฟอร์โรซึ่งผลนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

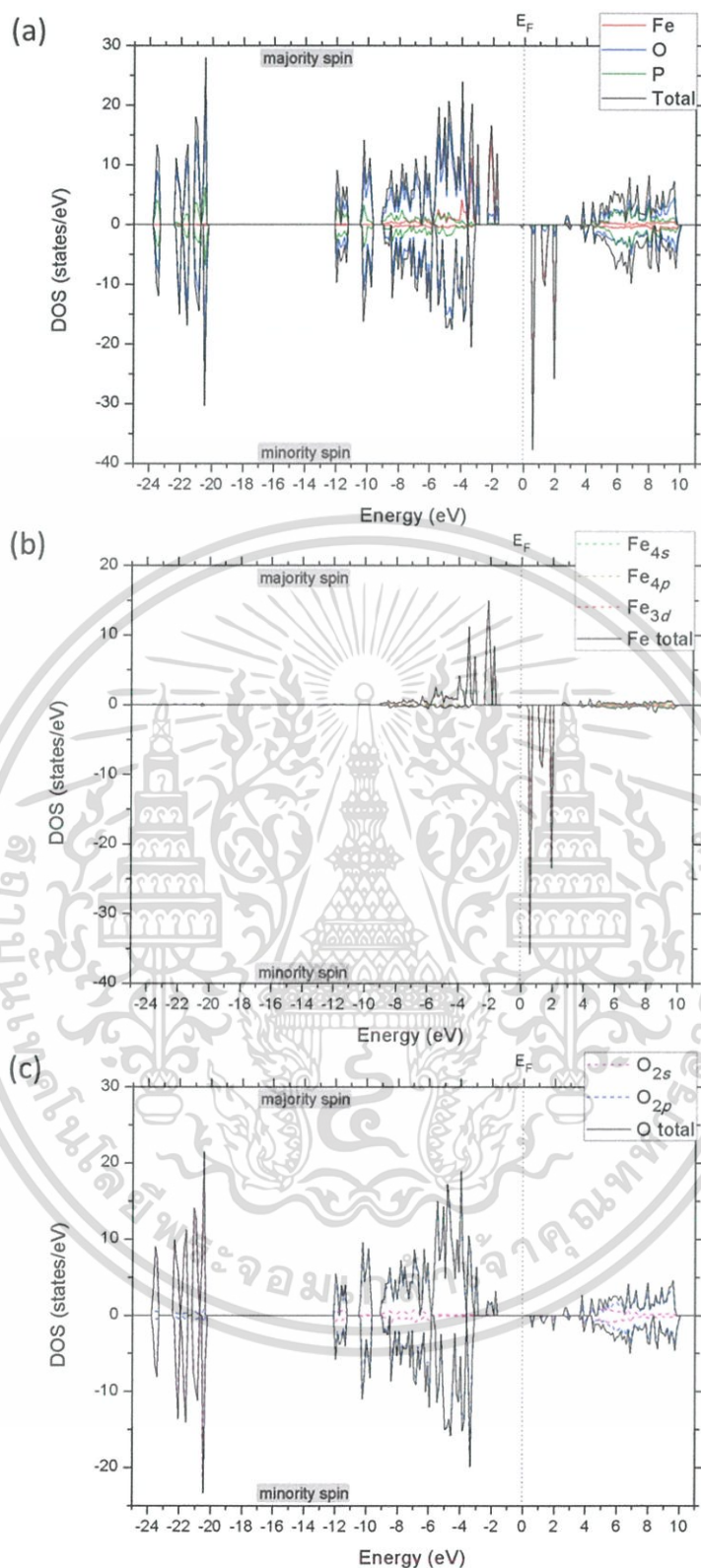
ยอมรับได้ดีกับผลการทดลองก่อนหน้า มีสถานะออร์บิทัล $3d$ ของไอออนบวก Fe^{2+} ใช้สำหรับส่งผ่านระหว่างอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ที่ถูกครอบครองไปสู่ แถบนำที่ไม่ถูกครอบครองภายในระบบ

รูปที่ 4.26b แสดงความหนาแน่นของสถานะแบบรวมสปินโพลาริซ์ของไอออน Fe ในผลึก $Fe(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ และความหนาแน่นของสถานะแบบบางส่วนเฉพาะอิเล็กตรอนสถานะ Fe_{4s} , Fe_{4p} , และ Fe_{3d} พบว่ามีสถานะจากออร์บิทัล Fe_{3d} ตั้งอยู่บริเวณพลังงานเฟอร์มิและทั้งสถานะวาเลนซ์ระดับลึกและตื้น ซึ่งทั้งหมดเป็นแบบอิเล็กตรอนสปินโพลาริซ์เนื่องจากโดยทั่วไปอะตอมเหล็กนั้นมีพฤติกรรมของสารแม่เหล็ก

รูปที่ 4.26c แสดงความหนาแน่นของสถานะแบบรวมสปินโพลาริซ์ของไอออน O ในผลึก $Fe(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ และความหนาแน่นของสถานะแบบบางส่วนเฉพาะอิเล็กตรอนสถานะ O_{2s} และ O_{2p} พบว่ามีสถานะจากออร์บิทัล O_{2s} ตั้งอยู่ในสถานะวาเลนซ์ระดับลึก ส่วนออร์บิทัล O_{2p} ตั้งอยู่ในสถานะวาเลนซ์ระดับลึกและตื้น และมีสถานะการนำที่อิเล็กตรอนไม่มีสปินโพลาริซ์

สำหรับความหนาแน่นของสถานะแบบรวมสปินโพลาริซ์ของไอออน H และ P ในผลึก $Fe(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ พบความหนาแน่นของสถานะแบบบางส่วนของอิเล็กตรอนเกิดจากสถานะออร์บิทัล H_{1s} ตั้งอยู่ในสถานะวาเลนซ์ระดับลึกและตื้นรวมถึงสถานะการนำที่อิเล็กตรอนไม่มีสปินโพลาริซ์ และพบสถานะ P_{2p} , P_{3s} , และ P_{3p} ตั้งอยู่ในทั้ง 3 ออร์บิทัล กระจายอยู่ทั่วไปในชั้นพลังงานแบบอิเล็กตรอนไม่มีสปินโพลาริซ์เช่นกัน

ผลการศึกษานี้ความหนาแน่นเพิ่มเติมของ $Fe(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ สามารถใช้วิธีการเทียบวิเคราะห์กับผลจากสาร $Co(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ได้ ซึ่งพบว่าในชั้นสถานะพื้นภายใต้แถบวาเลนซ์ระดับลึกระหว่าง -24 eV ถึง -20 eV มีสถานะส่วนใหญ่จากออร์บิทัล O_{2s} และบางส่วนจากไอออน P ทั้งแบบอิเล็กตรอนตัวหลักและอิเล็กตรอนตัวรอง ส่วนภายใต้ชั้นวาเลนซ์ต่อเนื่องสามารถแบ่งเป็นช่วง -13 eV ถึง -3 eV (สถานะวาเลนซ์ระดับลึก) มีสถานะส่วนใหญ่จากออร์บิทัล O_{2p} และบางส่วนจากออร์บิทัล Fe_{3d} และไอออน P ทั้งแบบอิเล็กตรอนตัวหลักและอิเล็กตรอนตัวรอง และช่วง -3 eV ถึง 0 eV (สถานะวาเลนซ์ระดับตื้น) พบสถานะออร์บิทัล Fe_{3d} อิเล็กตรอนตัวหลักและอิเล็กตรอนตัวรองแยกกัน ซึ่งมีสถานะพลังงานเล็ก ๆ ตั้งอยู่ที่ระดับเฟอร์มิแบบช่องสถานะรอง จากผลการศึกษาในชั้นแถบวาเลนซ์ที่ถูกครอบครองสามารถอธิบายองค์ความรู้ได้ว่าพันธะโควาเลนต์ของ Fe—O ภายในโครงสร้าง $Fe(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ เป็นผลจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนของ Fe_{3d} และ O_{2p}



รูปที่ 4.26 ความหนาแน่นของสถานะแบบรวมและแบบบางส่วนสปินโพลาไรซ์ของ $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) แสดงสถานะ Fe, O, และ P (b) แสดงเฉพาะสถานะ Fe_{4s} , Fe_{4p} , และ Fe_{3d} (c) แสดงเฉพาะสถานะ O_{2s} และ O_{2p} กรณีสปินหลักและสปินรองถูกแสดงให้ความหนาแน่นของสถานะมีค่าบวกและลบ ตามลำดับ และจุด E_F ถูกคำนวณเท่ากับ 0 eV แสดงตามเส้นประแนวตั้ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.2 ผลการระบุโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของสาร $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ และ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$

งานนี้ได้บ่งชี้เบื้องต้นแล้วว่าโครงสร้างผลึกระหว่างสารโมโนคลีนิก $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ต่างมีความสัมพันธ์กันเมื่อเทียบลักษณะการสร้างพันธะในโครงสร้างผลึก โดยเฉพาะกลุ่มอะตอมรอบไอออนบวก Co เพราะในทางการสังเคราะห์นั้นอธิบายได้ว่าสาร $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ เป็นผลิตภัณฑ์จากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน (Thermal decomposition) เมื่อเผาที่อุณหภูมิสูง ดังนั้นมีความเป็นไปได้ว่าสถานะความหนาแน่นอิเล็กตรอนในระบบทั้งสองมีความคล้ายคลึงกัน

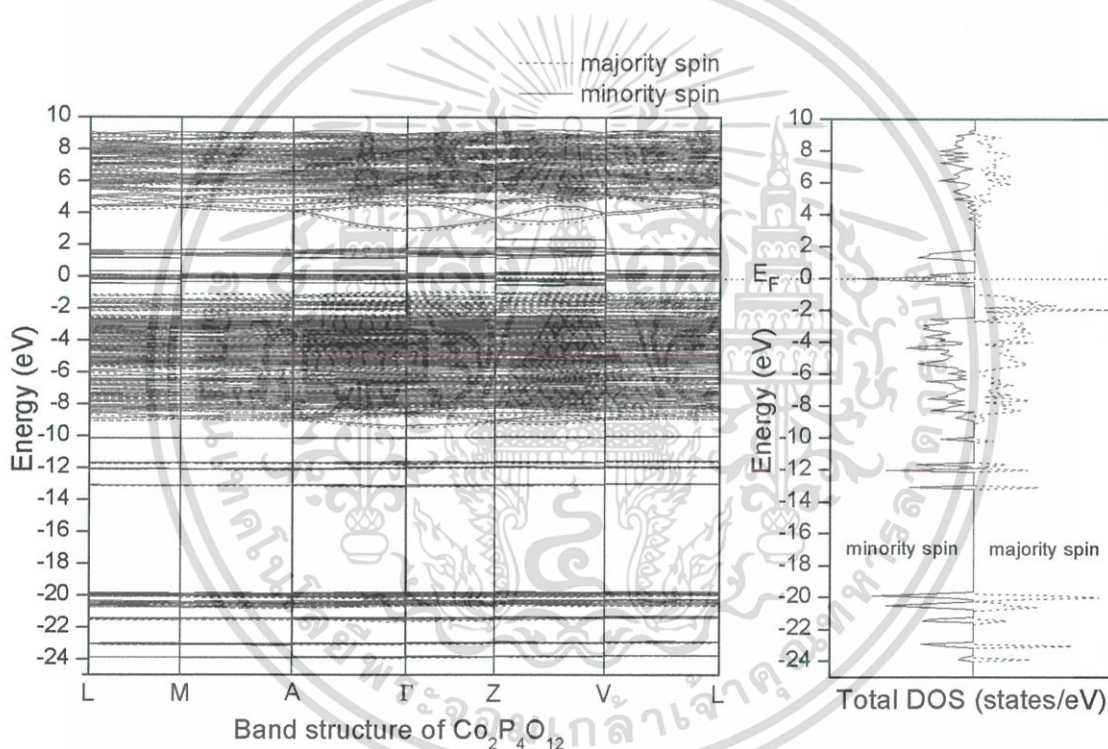
การศึกษาโครงสร้างของระบบอิเล็กทรอนิกส์ในผลึก $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ในงานนี้ใช้โครงสร้างผลึกที่ได้ทางทฤษฎีตามหัวข้อที่ 4.1.2 ซึ่งยอมรับได้ว่ามีความเป็นผลึกเฟสเดี่ยวอย่างเหมาะสม และการศึกษาสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ภายในหัวข้อนี้อาศัยสมมุติฐานว่าโครงสร้างสถานะกลุ่มอิเล็กตรอนมีความสอดคล้องกับการศึกษาในผลึก $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ อันเนื่องมาจากสารประกอบ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ เป็นผลจากปฏิกิริยาสลายตัวทางความร้อนเช่นกัน อีกทั้งพบว่าโครงสร้างเฉพาะที่ไอออน Fe ทั้ง 2 ระบบ มีลักษณะคล้ายคลึงกัน และที่สำคัญโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของระบบ $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ กับ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ มีความสอดคล้องและเข้ากันได้ดีระหว่างผลการคำนวณ

4.3.2.1 โครงสร้างแถบพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic band structure)

โครงสร้างแถบพลังงานสปีนโพลาไรซ์และความหนาแน่นของสถานะของ $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ถูกคำนวณโดยใช้โครงสร้างผลึกที่ได้ทางทฤษฎีและผ่านการวิเคราะห์ธรรมชาติผลึกเฟสเดี่ยวตามหัวข้อ 4.1.2 โครงสร้างแถบพลังงานที่สัมพันธ์กับสถานะความหนาแน่นรวมของระบบแสดงได้ดังกราฟในรูปที่ 4.27 โดยโครงสร้างแถบพลังงานที่ปรากฏนั้นถูกคำนวณ K.points ตามจุดสมมาตรสูงใน Brillouin zone ของผลึกโมโนคลีนิก $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ประกอบด้วยจุด L (0.5, 0.5, 0.5), M (0.0, 0.5, 0.5), A (0.5, 0.5, 0.0), Γ (0.0, 0.0, 0.0), Z (0.5, 0.0, 0.0), และ V (0.0, 0.5, 0.0) โครงสร้างแถบพลังงานนั้นใช้ศึกษารอบพลังงานเฟอร์มิเพื่ออธิบายโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของระบบ ซึ่งทุก ๆ สถานะพลังงานแสดงตั้งแต่ -26 eV ถึง 10 eV ถูกคำนวณโดยอ้างอิงให้ตำแหน่งระดับ E_F เท่ากับ 0 eV เพื่อแยกการวิเคราะห์ระหว่างแถบวาเลนซ์ที่ถูกครอบครองและแถบนำที่ไม่ถูกครอบครองได้ พบว่าผลความหนาแน่นของสถานะสปีนโพลาไรซ์ของ $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ เข้ากันได้ดีมากกับโครงสร้างแถบพลังงาน เมื่อคำนวณตามจุดสมมาตรสูงใน Brillouin zone ของผลึกโมโนคลีนิกนี้ จากผลการศึกษาปรากฏว่าพบสถานะของอิเล็กตรอนกรณีสปีนหลักและสปีนรองตั้งอยู่ร่วมกันในแทบทุกชั้นพลังงาน ยกเว้นบริเวณรอบพลังงานเฟอร์มิ (0 eV) ซึ่งบ่งชี้ได้ถึงสมบัติของสารประกอบแม่เหล็กเนื่องจากพบสถานะอิเล็กทรอนิกส์แบบช่องสถานะรองตั้งอยู่ที่ระดับ E_F โดยภาพรวมจากผลการคำนวณโครงสร้างแถบพลังงานพบลักษณะกราฟแสดงสถานะค่อนข้าง Flat ยกเว้นบริเวณการแพร่กระจายตั้งแต่ 2 eV ถึง 4 eV ในแถบวาเลนซ์ที่ถูกครอบครองเมื่อพิจารณาสถานะใกล้จุดระดับ E_F ปรากฏช่องว่างพลังงานขนาดกว้าง 4 eV ด้วยอิเล็กตรอนตัวหลักตั้งอยู่ในขณะที่ปรากฏเฉพาะบางสถานะของอิเล็กตรอนตัวรองบริเวณแถบ E_F พอดี ดังนั้นผลการวิเคราะห์โครงสร้างของอิเล็กตรอนสามารถระบุองค์ความรู้ใหม่เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ได้ว่าสาร $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ จัดเป็นวัสดุสารแม่เหล็ก (Magnetic metal) ซึ่งสอดคล้องกับผลการรายงานแบบแม่เหล็กพารา (Paramagnetic) ที่วัดได้ทางการทดลองก่อนหน้า

ผลการคำนวณเพื่อหาโครงสร้างแถบพลังงานอิเล็กทรอนิกส์และความหนาแน่นของสถานะของสารโมโนคลีนิก $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ในงานนี้แสดงตามรูปที่ 4.28 ซึ่งพบว่าทุกสถานะตั้งแต่ -26 eV ในสถานะวาเลนซ์ระดับลึกจนถึง 8 eV ในสถานะแถบนำระหว่างโครงสร้างทั้ง 2 แบบ เข้ากันได้ดีมาก จากผลการวิเคราะห์สังเกตได้ว่าทั้งแถบการนำและแถบวาเลนซ์ไม่ว่าจะมีอิเล็กตรอนแบบกรณีสปินหลักและสปินรองส่วนใหญ่ปรากฏขึ้นสถานะพลังงานในลักษณะ Flat ยกเว้นเฉพาะบริเวณ $A-\Gamma-Z-V-L$ ที่เกิดลักษณะแบบการแพร่กระจายในสถานะแถบนำตั้งแต่ 2 eV ถึง 4 eV รวมถึงส่วนใหญ่แล้วทั้งอิเล็กตรอนตัวหลักและอิเล็กตรอนตัวรองปรากฏอยู่ที่สถานะเดียวกันในระบบยกเว้นบริเวณระดับ E_F ตั้งแต่ -4 eV ถึง 2 eV ที่ปรากฏสถานะแยกกันของอิเล็กตรอนสปิน

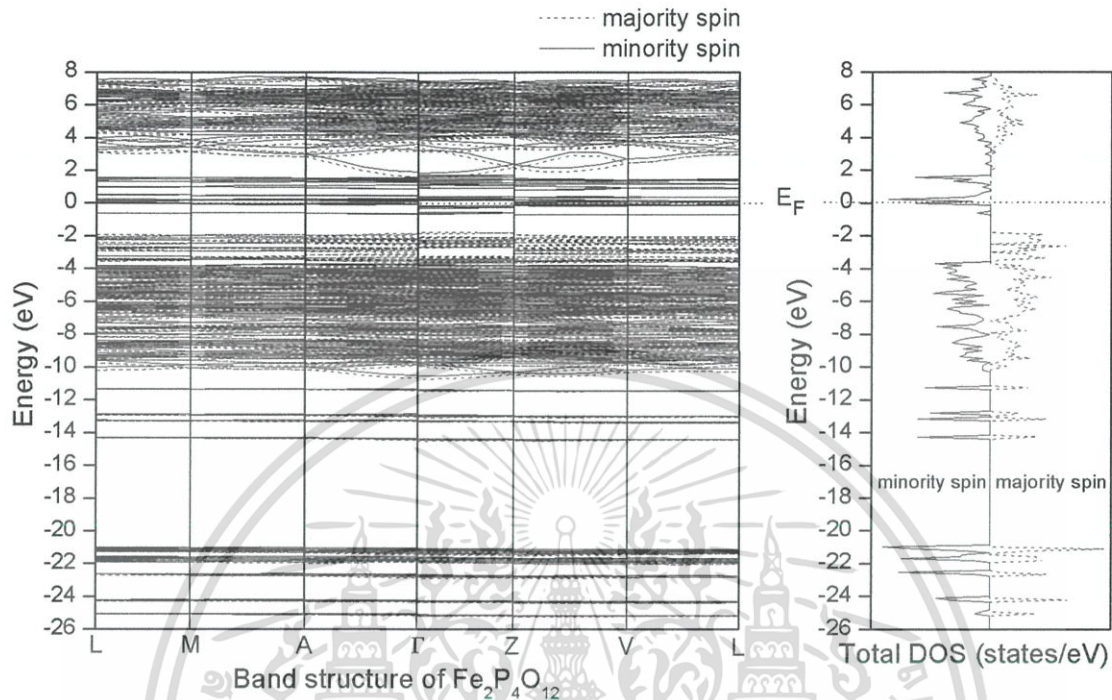


รูปที่ 4.27 โครงสร้างแถบพลังงานอิเล็กทรอนิกส์สปินโพลาไรซ์และความหนาแน่นของสถานะแบบรวมของผลึกโมโนคลีนิก $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ เมื่อกราฟเส้นจุดและเส้นทึบแสดงถึงอิเล็กตรอนกรณีสปินหลักและสปินรอง ตามลำดับ

องค์ความรู้ใหม่ที่ได้จากงานนี้สามารถอธิบายจากผลคำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ได้ว่าปรากฏเฉพาะบางสถานะพลังงานแบบช่องสถานะรองของอิเล็กตรอนตั้งอยู่ที่ระดับพลังงานเฟอร์มิบ่งชี้ถึงพฤติกรรมของโลหะ (Metallic) ขณะเดียวกันปรากฏช่องว่างพลังงานจากช่องสถานะหลักกว้าง 5 eV แบ่งแยกกันระหว่างจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ที่ถูกครอบครองและจุดต่ำสุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของแถบนำที่ไม่ถูกครอบครอง จากผลการระบุโครงสร้างของอิเล็กตรอนดังกล่าวสามารถบ่งชี้ทางทฤษฎีได้ว่าสารประกอบ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ แสดงพฤติกรรมของสารแม่เหล็ก

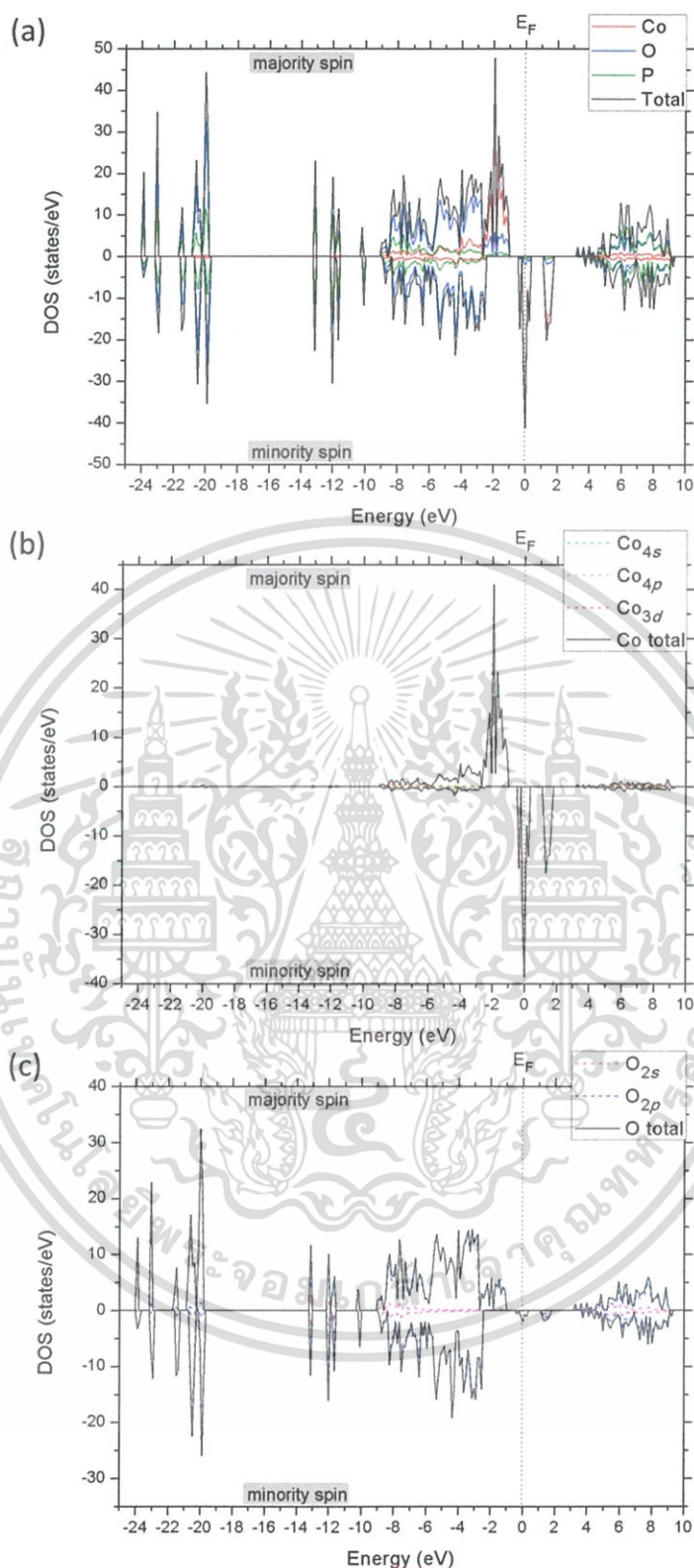


รูปที่ 4.28 โครงสร้างแถบพลังงานอิเล็กตรอนสปินโพลาไรซ์และความหนาแน่นของสถานะแบบรวมของผลึกโมโนคลีนิก $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ เมื่อกราฟเส้นจุดและเส้นทึบแสดงถึงอิเล็กตรอนกรณีสปินหลักและสปินรอง ตามลำดับ

4.3.2.2 ความหนาแน่นของสถานะ (Density of states)

ผลการคำนวณความหนาแน่นของสถานะสปินโพลาไรซ์ของ $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ เพื่อแยกวิเคราะห์ที่อย่างละเอียดในกรณีสถานะแบบต่าง ๆ แสดงตั้งแต่รูปที่ 4.29a-c โดยกำหนดให้พลังงานเฟอร์มีมีค่า 0 eV และกรณีสปินหลักและสปินรองถูกแยกสถานะกันอย่างชัดเจน สำหรับรูปที่ 4.29b แสดงความหนาแน่นของสถานะแบบรวมของ Co และความหนาแน่นของสถานะแบบบางส่วนเฉพาะจากสถานะ Co_{4s} , Co_{4p} , และ Co_{3d} พบว่าส่วนใหญ่มีชั้นสถานะแบบอิเล็กตรอนสปินโพลาไรซ์ของ Co_{3d} อยู่ที่พลังงานเฟอร์มีและสถานะวาเลนซ์ระดับต้น และพบสถานะบางส่วนในสถานะวาเลนซ์ระดับลึก เนื่องจากธาตุโคบอลต์มีพฤติกรรมของสารแม่เหล็ก ส่วนรูปที่ 4.29c แสดงความหนาแน่นของสถานะแบบรวมของ O และความหนาแน่นของสถานะแบบบางส่วนเฉพาะจากสถานะ O_{2s} และ O_{2p} พบว่ามีชั้นสถานะ O_{2s} อยู่ในสถานะวาเลนซ์ระดับลึก ส่วนชั้นสถานะ O_{2p} ส่วนใหญ่อยู่ในทั้งสถานะวาเลนซ์ระดับต้นและลึก และสถานะแถบนำแบบอิเล็กตรอนไม่มีสปินโพลาไรซ์และพบว่าความหนาแน่นของสถานะแบบรวมของ P และความหนาแน่นของสถานะแบบบางส่วนเฉพาะจากสถานะ P_{2p} , P_{3s} , และ P_{3p} พบว่ามีชั้นสถานะทั้ง 3 กระจายอยู่ทั่วไปแบบอิเล็กตรอนไม่มีสปินโพลาไรซ์ในระบบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.29 ความหนาแน่นของสถานะแบบรวมและแบบบางส่วนสปินโพลาไรซ์ของสาร $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (a) แสดงสถานะ Fe, O, และ P (b) แสดงเฉพาะสถานะ Co_{4s} , Co_{4p} , และ Co_{3d} (c) แสดงเฉพาะสถานะ O_{2s} และ O_{2p} กรณีสปินหลักและสปินรองถูกแสดงให้ความหนาแน่นของสถานะมีค่าบวกและลบตามลำดับ และจุด E_F ถูกคำนวณเท่ากับ 0 eV แสดงตามเส้นประแนวตั้ง

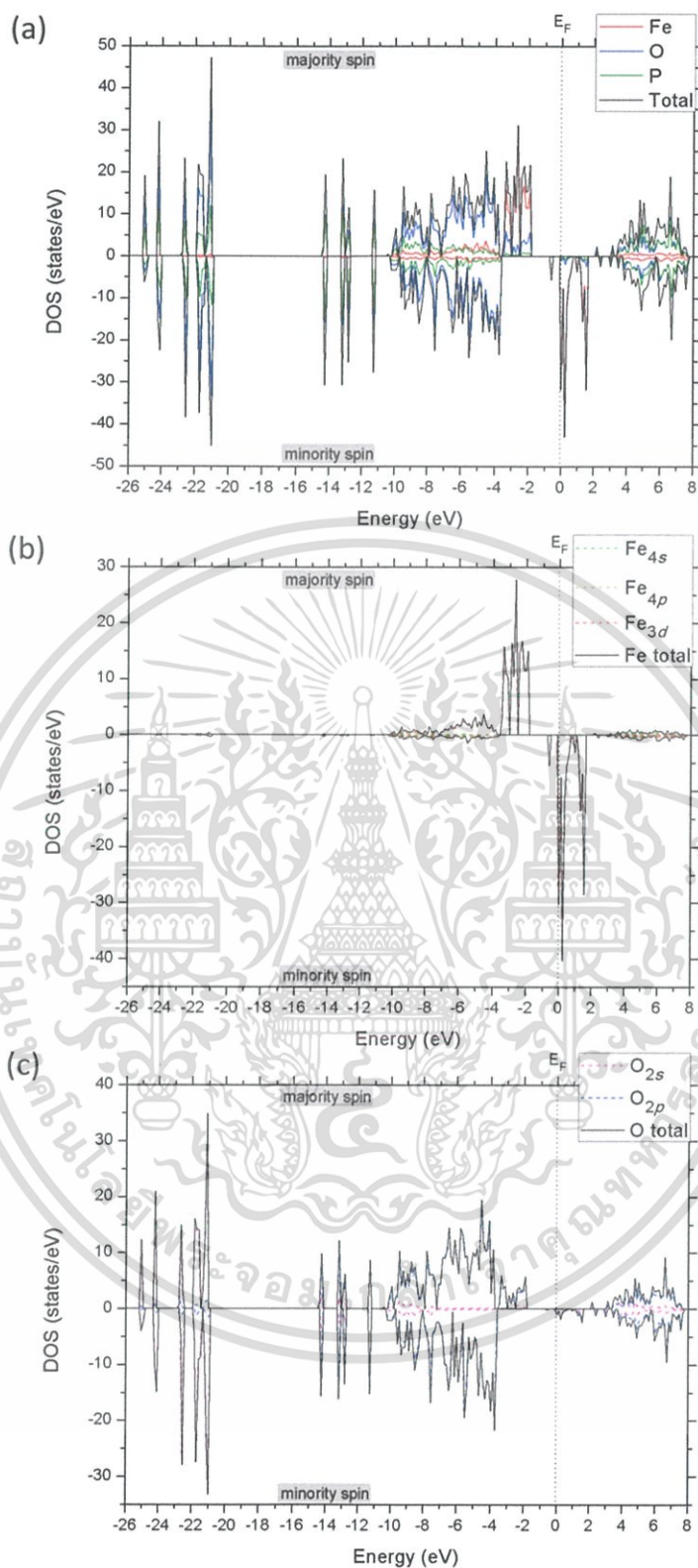
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อวิเคราะห์ความหนาแน่นของสถานะแบบรวมของ $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ และความหนาแน่นของสถานะแบบบางส่วนจากสถานะ Co, O, และ P ในรูปที่ 4.29 จะเห็นได้ว่าสถานะวาเลนซ์ระดับลึกตั้งแต่ -9 eV ถึง -2 eV เป็นผลจากออร์บิทัล O_{2p} ขณะที่สถานะวาเลนซ์ระดับตื้นเหนือ -3 eV ขึ้นไปเป็นผลจาก Co_{3d} ความหนาแน่นของสถานะแบบบางส่วนทั้งสองสถานะดังกล่าวแสดงผลได้อย่างชัดเจนตามรูปที่ 4.29c และ 4.29b ตามลำดับ ผลการระบุนี้บ่งชี้ได้ถึงความสัมพันธ์ของพันธะโควาเลนต์ระหว่าง Co และ O ภายในโครงสร้างเฟสแปดหน้าแบบตำแหน่งไม่สมดุลงของ CoO_6 กล่าวคือพันธะนี้เป็นผลมาจากอันตรกิริยาระหว่างออร์บิทัลของชั้น Co_{3d} และ O_{2p} นั้นเอง ในการอธิบายถึงองค์ความรู้ที่มาจากผลข้างต้น มีสถานะพลังงานของระบบจากออร์บิทัลตัวหลักอยู่ที่ตำแหน่งระดับ E_F ด้วยออร์บิทัล Co_{3d} เป็นการระบุถึงสมบัติสารแม่เหล็กดังการอธิบายก่อนหน้านี้ จุดเริ่มต้นหลักของพฤติกรรมสภาพแม่เหล็กของสารประกอบ $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ในงานนี้เป็นผลโดยตรงจากสถานะ Co_{3d}

รูปที่ 4.30a แสดงผลคำนวณความหนาแน่นของสถานะแบบรวมสปินโพลาริซซ์ของ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ และความหนาแน่นของสถานะแบบบางส่วนเฉพาะออร์บิทัลบริเวณรอบระดับพลังงานเฟอร์มิ จากสถานะ Fe, O, และ P รายงานผลความแตกต่างด้วยวิธีแยกสีกราฟสำหรับในแต่ละไอออน จากผลลัพธ์สามารถสังเกตได้อย่างชัดเจนว่าลักษณะสถานะพลังงานออร์บิทัลของความหนาแน่นของสถานะแบบรวม (เส้นกราฟสีดำ) ที่กระจายตัวอยู่รอบระดับ E_F แยกชั้นกันระหว่างแบบกรณีสปินหลักและสปินรอง ในขณะที่ปรากฏขึ้นสถานะแถบวาเลนซ์ที่ถูกครอบครองและแถบนำที่ไม่ถูกครอบครองแบบช่องสถานะรอง ตั้งอยู่ที่ระดับ E_F (0 eV) ของระบบ

รูปที่ 4.30b แสดงผลความหนาแน่นของสถานะแบบรวมสปินโพลาริซซ์เฉพาะอะตอม Fe ของ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ความหนาแน่นของสถานะแบบบางส่วนของออร์บิทัลจากสถานะ Fe_{4s} , Fe_{4p} , และ Fe_{3d} เนื่องจากโดยทั่วไปแล้วพบว่าอะตอม Fe จัดเป็นสารแม่เหล็ก พบว่าส่วนใหญ่มีสถานะ Fe_{3d} แบบแยกออร์บิทัลสปินอยู่ในบริเวณพลังงานเฟอร์มิ รวมถึงช่วงสถานะวาเลนซ์ระดับตื้นและบางส่วนในสถานะวาเลนซ์ระดับลึก

รูปที่ 4.30c แสดงผลความหนาแน่นของสถานะแบบรวมสปินโพลาริซซ์เฉพาะอะตอม O ของ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ความหนาแน่นของสถานะแบบบางส่วนของออร์บิทัลจากสถานะ O_{2s} และ O_{2p} พบว่ามีสถานะ O_{2s} แบบไม่แยกออร์บิทัลสปินอยู่ในสถานะวาเลนซ์ระดับลึก และ O_{2p} แบบไม่แยกออร์บิทัลสปินอยู่ในทั้งสถานะวาเลนซ์ระดับตื้นและลึก และพบในสถานะแถบนำ



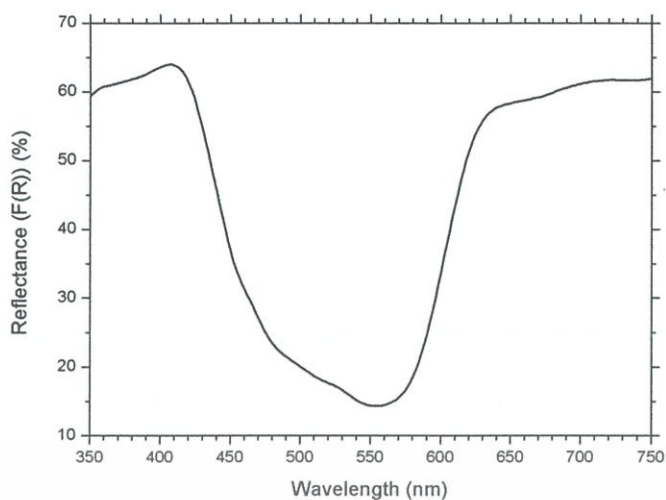
รูปที่ 4.30 ความหนาแน่นของสถานะแบบรวมและแบบบางส่วนสปินโพลาไรซ์ของสาร $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (a) แสดงสถานะ Fe, O, และ P (b) แสดงเฉพาะสถานะ Fe_{4s} , Fe_{4p} , และ Fe_{3d} (c) แสดงเฉพาะสถานะ O_{2s} และ O_{2p} กรณีสปินหลักและสปินรองถูกแสดงให้ความหนาแน่นของสถานะมีค่าบวกและลบตามลำดับ และจุด E_F ถูกคำนวณเท่ากับ 0 eV แสดงตามเส้นประแนวตั้ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

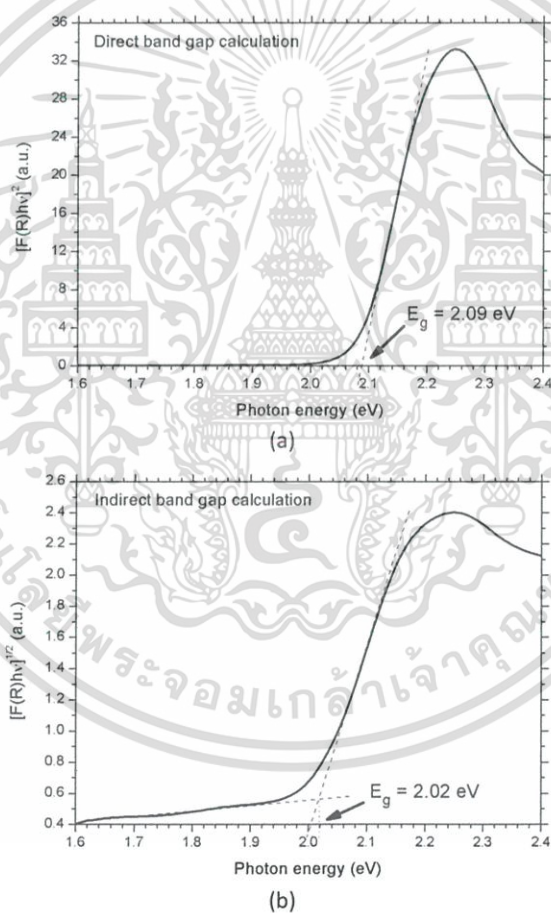
เมื่อวิเคราะห์ในบริเวณช่วงพลังงานสถานะวาเลนซ์ระดับลึก (ระหว่าง -10 eV ถึง -3 eV) พบมีสถานะหลักเกิดจาก O_{2p} ขณะที่ช่วงสถานะวาเลนซ์ระดับตื้น (ระหว่าง -3.5 eV ถึง 0 eV) พบมีสถานะหลักจาก Fe_{3d} เมื่อพิจารณาโครงสร้างแบบ FeO_6 ของผลึก $Fe_2P_4O_{12}$ บ่งชี้ได้ว่าอันตรกิริยาพันธะโควาเลนต์ $Fe-O$ นั้นเป็นผลจากระดับพลังงานแบบสถานะเฉพาะที่ (Localized state) ระหว่าง Fe_{3d} และ O_{2p} ซึ่งถูกระบุถึงสถานะจากสถานะของความหนาแน่นแบบบางส่วนได้อย่างชัดเจนตามรูปที่ 4.30b และ 4.30c ตามลำดับ องค์ความรู้เพิ่มเติมที่น่าสนใจมากคือในสถานะของความหนาแน่นแบบรวมของระบบสารฟอสเฟตชนิดนี้แสดงให้เห็นว่าในสถานะของช่องสถานะหลักปรากฏมีค่าช่องว่างแถบพลังงานขนาด +5 eV ซึ่งระบุถึงพฤติกรรมของฉนวน ในขณะที่เดียวกันปรากฏช่องว่างพลังงานถูกปิดด้วยสถานะของช่องสถานะรอง ดังอธิบายไว้ข้างต้นหมายถึงพฤติกรรมคุณลักษณะแบบโลหะ (Metallic character) ดังนั้นในงานนี้สามารถอธิบายได้โดยสรุปว่าผลลัพท์จากความหนาแน่นของสถานะสปินโพลาริซออิเล็กทรอนิกส์ ระบุว่าสารประกอบ $Fe_2P_4O_{12}$ แสดงธรรมชาติของสมบัติวัสดุสารแม่เหล็ก และระบุได้ว่าจุดเริ่มต้นหลักของสมบัติทางแม่เหล็กเป็นผลโดยตรงจากระบบอิเล็กทรอนิกส์ของสถานะ Fe_{3d} ภายในสภาพแวดล้อมเฟสแปดหน้า FeO_6 สุดท้ายสรุปได้ว่าโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ทางทฤษฎีของ $Fe_2P_4O_{12}$ ให้ผลการศึกษาที่ยอมรับได้ดีกับความรู้ทางการทดลองก่อนหน้านี้ ซึ่งระบุไว้ว่าสารประกอบ $Fe_2P_4O_{12}$ จัดอยู่ในกลุ่มวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โร

4.3.2.3 ผลการวัดสมบัติการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ต-วิซีเบิลของสาร $Co_2P_4O_{12}$

ผลการวัดสเปกตรัมความสัมพันธ์ระหว่างการสะท้อนแสงและความยาวคลื่นแสง ของผงสีม่วง-ชมพู (Violet-Pink) $Co_2P_4O_{12}$ แสดงตามรูปที่ 4.31 ในรูปที่ 4.32a-b พบว่าระบุค่าช่องว่างแถบพลังงานทั้งแบบตรงและแบบไม่ตรงมีค่าเท่ากับ 2.09 eV และ 2.02 eV ตามลำดับ ซึ่งอธิบายได้ว่าผลการวัดสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ต-วิซีเบิลของ $Co_2P_4O_{12}$ ระบุเป็นสารที่มีค่าช่องว่างแถบพลังงานแบบตรงขนาด 2 eV แสดงถึงวัสดุสารกึ่งตัวนำ ซึ่งพบว่าไม่สอดคล้องกับผลการคำนวณทางอิเล็กทรอนิกส์ในงานศึกษาวิจัยนี้ที่บ่งชี้ถึงวัสดุสารแม่เหล็ก ดังนั้นงานในอนาคตสามารถใช้ทฤษฎีอื่นเพิ่มเติมเพื่อการศึกษาผลขององค์ความรู้นี้เพื่อการอธิบายผลเพิ่มเติม



รูปที่ 4.31 ผลการวัดสเปกตรัมการสะท้อนแสงย่านอัลตราไวโอเล็ต-วิซีเบิล $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$



รูปที่ 4.32 ผลการคำนวณช่องว่างแถบพลังงาน $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ จากสเปกตรัมการดูดกลืนแสงย่านอัลตราไวโอเล็ต-วิซีเบิล แบ่งการคำนวณช่องว่างพลังงาน (a) แบบตรง และ (b) แบบไม่ตรง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการศึกษาวิจัย

งานศึกษาวิจัยนี้สามารถระบุงบองค์ความรู้ใหม่ของโครงสร้างผลึก โครงสร้างเฉพาะที่ โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติแม่เหล็กของสารฟอสเฟตเชิงซ้อน โดยใช้เทคนิคการคำนวณทางทฤษฎีแบบเฟิสต์พริ้นซิเพิลบนพื้นฐานของทฤษฎี DFT ด้วยวิธีแบบ GGA-PBE รวมถึงการใช้เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์และการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ทั้งการคำนวณและการทดลอง จากผลการศึกษาวิจัยสามารถระบุได้ว่า

1. โครงสร้างผลึกโมโนคลินิก $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ มีความบริสุทธิ์ของผลึกเฟสเดียวทางทฤษฎีในสเปซกรุป $P2_1/n$ มีโครงสร้างกลุ่มอะตอมเฉพาะที่รอบโลหะไอออนบวก Co^{2+} บ่งชี้ลักษณะการจัดเรียงตัวเหมือนในโครงสร้างเฉพาะที่รอบไอออนบวก Fe^{2+} ซึ่งภายในผลึกแบบ DHP นี้ พบตำแหน่งของทรงสี่หน้าสร้างพันธะตามเฟสหลักในกลุ่มไอออนลบ H_2PO_4^- ปรากฏอยู่ในลักษณะ Zigzag และพบองค์ประกอบของกลุ่มไฮดรอกไซด์ $\text{O}-\text{H}$ โดยโลหะไอออนบวกนั้นมีองค์ประกอบแบบตำแหน่งสมดุภายในผลึกตั้งอยู่ในรูปของ $\text{MO}_4(\text{O}_w)_2$ เมื่อ M และ W คือ โลหะและน้ำ ตามลำดับ โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์สปินโพลาไรซ์ของสาร $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ แสดงถึงวัสดุสารกึ่งตัวนำแม่เหล็กเฟอร์โรมีช่องว่างแถบพลังงานแบบไม่ตรงขนาด 0.52 eV จาก $B \rightarrow \Gamma$ และ 0.57 eV จาก $Y \rightarrow \Gamma$ ตามลำดับ และสถานะความหนาแน่นวาเลนซ์ระดับลึกและต้นระบุได้ว่าพันธะโควาเลนต์ $\text{Co}-\text{O}$ และ $\text{Fe}-\text{O}$ เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนจากสถานะ Co_{3d} , Fe_{3d} , และ O_{2p}
2. สาร $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ มีองค์ประกอบของกลุ่มเฟส $(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{2-}$ พบโครงสร้างผลึกแบบเฟสทวิภาคสามารถเกิดขึ้นในตำแหน่งไอออนบวกจากการพิตสเปกตรัมย่าน EXAFS ที่ชอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co ซึ่งผลการพิตโดยใช้แบบจำลองผลึกเฟสเดียว $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ทำการพิตกับการทดลองของสาร $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ให้ผลความเข้ากันได้ระหว่างสเปกตรัมสูงกว่าและให้ผลค่าแฟกเตอร์ R ต่ำกว่าผลการพิตโดยใช้แบบจำลองผลึกเฟสเดียวที่พิตกับการทดลองของสาร $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และเมื่อใช้แบบจำลองผลึกเฟสทวิภาค $\text{Co}:\text{Fe} = 1:1$ ทำการพิตกับการทดลองของสารทวิภาคดังกล่าวพบว่าให้ผลความเข้ากันได้ระหว่างสเปกตรัมที่ดีขึ้นเมื่อเทียบกับผลการพิตสารทวิภาคนี้โดยใช้แบบจำลองผลึกเฟสเดียวข้างต้น ดังนั้นบ่งชี้ได้ว่าสารประกอบ $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ มีการจัดเรียงของโลหะในลักษณะเฟสทวิภาค

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. โครงสร้างผลึกทางทฤษฎีของสาร $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ และ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ มีความบริสุทธิ์ของเฟสเดียวในสเปกตรัม $\text{C}2/c$ ภายในผลึก CTP นี้ พบตำแหน่งองค์ประกอบของไอออนลบทรงสี่หน้า PO_4 ปรากฏลักษณะวงแหวนสมมาตรศูนย์กลางสร้างพันธะกับโครงสร้างผลึกเฟสแปดหน้า Octahedral MO_6 เมื่อ M คือ โลหะไอออน $2+$ แบบตำแหน่งไม่สมดุล การศึกษาโครงสร้างแถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะสปินโพลาริซ์ระบุได้ว่าสาร $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ และ $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ จัดเป็นสารแม่เหล็กเนื่องจากพบเฉพาะบางสถานะพลังงานอิเล็กตรอนแบบสปินรองที่ระดับเฟอร์มิขณะที่พบช่องว่างพลังงานกว้างของอิเล็กตรอนแบบสปินหลักแยกกันระหว่างจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ที่ถูกครอบครองและจุดต่ำสุดของแถบนำที่ไม่ถูกครอบครอง สามารถระบุพันธะโควาเลนต์ที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมภายในเฟสผลึก CoO_6 และ FeO_6 เป็นผลจากอิเล็กตรอนของชั้นสถานะ O_{2p} และ M_{3d} เมื่อ M คือ Co และ Fe
4. สาร $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ มีองค์ประกอบของกลุ่มเฟส $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ พบโครงสร้างเฟสทวิภาคสามารถเกิดขึ้นในตำแหน่งไอออนบวกจากการฟิตสเปกตรัมย่าน EXAFS ที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Co การใช้แบบจำลองผลึกเฟสเดี่ยว $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ เมื่อทำการฟิตกับการทดลองของสาร $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ให้ผลความเข้ากันได้ระหว่างสเปกตรัมสูงกว่าและให้ผลค่าแฟกเตอร์ R ต่ำกว่าการใช้แบบจำลองกรณีแยกตำแหน่งไอออนบวกเป็น $\text{Co(I)P}_4\text{O}_{12}$ และ $\text{Co(II)P}_4\text{O}_{12}$ เมื่อนำแบบจำลองทั้ง 3 กรณีนี้ฟิตกับการทดลองของสาร $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ พบว่าให้ผลความเข้ากันได้ระหว่างสเปกตรัมที่มีค่าใกล้เคียงกันแสดงถึงการใช่แบบจำลองกรณีเฟส I หรือเฟส II เพียงพอทำให้ผลสเปกตรัมเข้ากันได้กับการทดลองของสารทวิภาค ซึ่งแบบจำลองกรณีรวมเฟส $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ไม่ให้ผลที่ดีขึ้น และเมื่อนำสารทวิภาคนี้ฟิตกับแบบจำลองผลึกเฟสทวิภาคกรณี $\text{Co(I):Fe(II)} = 1:1$ และ $\text{Fe(I):Co(II)} = 1:1$ ให้ผลความเข้ากันได้ระหว่างสเปกตรัมที่ดีขึ้นเมื่อเทียบกับผลการฟิตที่ตำแหน่งไม่สมดุลเดียวกันโดยใช้แบบจำลองแยกเฟส I หรือเฟส II ข้างต้น ดังนั้นบ่งชี้ได้ว่าสาร $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ มีการจัดเรียงของโลหะในลักษณะเฟสทวิภาค

ผลและแนวทางการศึกษาองค์ความรู้ใหม่จากงานนี้สามารถใช้ผลทางทฤษฎีเพื่อเป็นตัวแทนของสารประกอบในการศึกษาสมบัติโครงสร้างผลึกและอิเล็กตรอนิกส์ได้ดี และเป็นประโยชน์อย่างยิ่งสำหรับการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกแบบเฟสเดี่ยวและเฟสทวิภาคที่น่าสนใจอื่น ๆ ซึ่งสามารถช่วยสนับสนุนการนำวัสดุที่เกี่ยวข้องไปประยุกต์ใช้งานทางด้านไฟฟ้า อิเล็กทรอนิกส์ แสง หรือสมบัติทางแม่เหล็ก อีกทั้งพัฒนางานทางด้านวัสดุฟอสเฟตเชิงซ้อนในการทดลองได้ดี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข้อเสนอแนะจากการศึกษาวิจัย

1. ในแต่ละกระบวนการคำนวณโครงสร้างผลึกและอิเล็กทรอนิกส์ในงานนี้ใช้ระยะเวลาค่อนข้างนาน เนื่องจากเหล่าสารประกอบต่าง ๆ มีโครงสร้างของหน่วยเซลล์ที่ซับซ้อนและมีขนาดใหญ่ อีกทั้งจำเป็นต้องใช้เครื่องคำนวณที่มีประสิทธิภาพสูง
2. ในการทำการทดลองด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์จำเป็นต้องใช้การวางแผนอย่างรอบคอบ เพราะอาจทำให้เสียเวลาในระหว่างการทดลองโดยไม่จำเป็น และรอนานในการได้คิวทดลองในแต่ละครั้ง
3. การเน้นวิธีการศึกษาผลทางทฤษฎีจำเป็นอย่างยิ่งสำหรับการทำนายสมบัติต่าง ๆ ของสารประกอบ สามารถช่วยให้ประหยัดเวลา และลดต้นทุนในการทดลองโดยไม่จำเป็น



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] Violeta K, Herta E: Crystal chemistry of $M[\text{PO}_2(\text{OH})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ compounds ($M = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$): Structural investigation of the Ni, Zn and Cd salts. *J. Solid State Chem.* 2007; 180: 956-967.
- [2] Koleva V, Mehandjiev D: Characterization of $M(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) and their in situ thermal decomposition by magnetic measurements. *Mat. Res. Bull.* 2006; 41: 469-477.
- [3] Effenberger H: Structure Refinement of $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{PO}_3\text{OH})_2$ and $\text{Co}[\text{PO}_2(\text{OH})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Acta Cryst.* 1992; C48: 2104-2107.
- [4] Gunsser W, Fruehauf D, Rohwer K, Zimmermann A, Wiedenmann A: Synthesis and magnetic properties of transition metal cyclotetraphosphates $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$). *J. Solid State Chem.* 1989; 82: 43-51.
- [5] Bagieu-Beucher M, Gondrand M, ET Perroux M: Etude à Haute Pression des Tétramétaphosphates du Type $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($M = \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cd}$). Données Cristallographiques sur tous les Composés $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. *J. Solid State Chem.* 1976; 19: 353-357.
- [6] Belaïche M, Bakhache M, Drillon M, Derory A, Lambour J-P: Magnetic properties of $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$). *M.J. Condens. Matt.* 2004; 5: 1-3.
- [7] Gunsser W, Fruehauf D, Rohwer K, Wiedenmann: Magnetic Properties of Transition-Metal Tetrametaphosphates. *J. De Physique.* 1988; C8: 1469.
- [8] Boudjada Par A et, Durif A. Etude cristallographique des monophosphates acides du type $\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pour $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$. *J. Appl. Crystal.* 1979; 12: 609-610.
- [9] Boonchom B, Danvirutai C: Study of the Dehydration of $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *J. Chem. Eng. Data.* 2009; 54 (4): 1225-1230.
- [10] Boonchom B: Synthesis of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ porous structure and non-isothermal decomposition kinetics of $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ precursor in air atmospheres. *J. Opt. and Biomed. Mat.* 2009; 1 (1): 103-114.
- [11] Boonchom B, Danvirutai C, Youngme S, Maensiri S: Simple Synthesis, Magnetic Properties, and Nonisothermal Decomposition Kinetics of $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008; 47: 7642-7647.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [12] Boonchom B, Maensiri S, Youngme S, Danvirutai C: A simple synthesis and room temperature magnetic properties of new binary $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot xH_2O$ obtained from a rapid co-precipitation at ambient temperature. **Sol. State. Sci.** 2009; 11: 485-490.
- [13] Boonchom B, Thongkam M, Kongtaweelert S, Vittayakorn N: Flower-like microparticles and novel superparamagnetic properties of new binary $Co_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ obtained by a rapid solid state route at ambient temperature. **Mat. Res. Bull.** 2009; 44: 2206-2210.
- [14] Boonchom B, Vittayakorn N: A rapid synthesis of cobalt cyclotetraphosphate $Co_2P_4O_{12}$ at low temperature. **Ceram. Inter.** 2013; 39: S395-S398.
- [15] Boonchom B, Thongkam M, Kongtaweelert S, Vittayakorn N: A simple route to synthesis new binary cobalt iron cyclotetraphosphate $CoFeP_4O_{12}$ using aqueous and acetone media. **J. Alloys Compd.** 2009; 486: 689-692.
- [16] Boonchom B, Danvirutai C, Vittayakorn N: A simple synthesis and characterization of binary $Co_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and its final decomposition product $CoFeP_4O_{12}$. **Sol. Stat. Sci.** 2011; 13: 77-81.
- [17] Boonchom B, Vittayakorn N: Floral-like microarchitectures of cobalt iron cyclotetraphosphate obtained by solid state synthesis. **Powder Technology.** 2010; 198: 25-28.
- [18] Phosphide und Phosphate des Cobalts-Kristallisation, Thermodynamik, Strukturen und Farben. 2002.
- [19] Vegas A and Jansen M: Structural relationships between cations and alloys; an equivalent between oxidation and pressure. **Acta Cryst.** 2002; B58: 38-51.
- [20] Elsabawy M Khaled, El-Maghraby A: AFM- Investigations, Structural Visualization Studies, and Temperature Optimization of Single Metal Cyclotetraphosphates Synthesized at Elevated Temperature. **Eur. Chem. Bull.** 2012; 1 (6): 223-231.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [21] El-Maghraby A, Elsabawy M Khaled, Refat S Moamen: Synthesis and Characterization of Nano-crystalline Colour Spinel Powder by Low Temperature Combustion Used in Ceramics Materials (Synthesis of Colored Nano-Spinel and Micro-Structural Feature of Cobalt-Cyclotetraphosphates for Application as Protective Layer for Bio-degradable Bones). **Der Pharm. Chem.** 2012; 4 (3): 834-841.
- [22] Ericsson T, Nord A G, Ahmed M M O, Gismelseed A, Khangı F: $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ and $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ studied between 5 – 800 K. **Hyperf. Interact.** 1990; 57: 2179-2186.
- [23] Nord A G: The crystal structure of iron(II) tetrametaphosphate, $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. **Zeit. Für. Kris.** 1990; 192: 83-90.
- [24] Gunßer W, Röhl B R, Schütze A, Gmelin E, Wiedenmann E: Magnetic Properties of Iron(II)-Cyclo-Tetraphosphate $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. **Ber. Buns. Phys. Chem.** 1992; 96 (11): 1698-1700.
- [25] Dammak T, Fourati N, Abid Y, Mlayah A, Minot C: Structures and vibrational frequencies of the chain polyphosphate ion $(\text{PO}_3)_4^{4-}$ studied by combined DFT calculation and Raman spectroscopy. **J. Molec. Struct.** 2008; 852: 83-86.
- [26] [Online].Available:
<https://www.pinterest.com/seekerkat/7-lattice-systems/>
- [27] [Online].Available:
<http://www.seas.upenn.edu/~chem101/sschem/solidstatechem>
- [28] [Online].Available:
<http://what-when-how.com/electronic-properties-of-materials/energy-bands-in-crystals-fundamentals-of-electron-theory-part-1/>
- [29] [Online].Available:
<http://britneyspears.ac/physics/crystals/wcrystals.htm>
- [30] [Online].Available:
<http://www.ee.eng.cmu.ac.th/~akachai/EDCAS-I-2013/EDCAS-I-002.pdf>
- [31] Kresse G, hafner J: Ab initio molecular dynamics for liquid metals. **Phys. Rev. B.** 1993; 47: 558-561.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [32] Kresse G, Furthmüller J: Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Phys. Rev. B.** 1996; 54: 11169-11186.
- [33] Kohn W, Sham L J: Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev.** 1965; 140: A1133-1138.
- [34] Hohenberg P, Kohn W: Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev.** 1964; 136: B864-B871.
- [35] Parr GR and Yang W: Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. The United States of America: Oxford University Press. 1989.
- [36] Paier J, Hirschl R, Marsman M, Kresse G: The Perdew–Burke–Ernzerhof exchange correlation functional applied to the G2-1 test set using a plane-wave basis set. **J. Chem. Phys.** 2005; 122: 234102-1-234102-13.
- [37] Xu X, Goddard W A III: The extended Perdew–Burke–Ernzerhof functional with improved accuracy for thermodynamic and electronic properties of molecular systems. **J. Chem. Phys.** 2004; 121 (9): 4068-4082.
- [38] Blöchl PE: Projector augmented-wave method. **Phys. Rev. B.** 1994; 50(24): 17953-17979.
- [39] ดร.วันทนา คล้ายสุบรรณ, “เทคนิคการทดลอง X-ray Absorption Spectroscopy ณ ห้องปฏิบัติการแสงสยาม” 2552: สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน)
- [40] Monkhorst H J, Pack J D: Special points for Brillouin-zone integrations. **Phys. Rev. B.** 1976; 13: 5188-5192.
- [41] Downs R T, Bartelmehs K L, Gibbs G V, Boisen M B, Jr: Interactive software for calculating and displaying X-ray or neutron powder diffractometer patterns of crystalline materials. **Am. Mineral.** 1993; 78: 1104-1107.
- [42] Ravel B, Newville M: *ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS*: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using *IFEFFIT*. **J. Synchr. Radiat.** 2005; 12: 537-541.
- [43] John J Rehr, Joshua J Kas, Micah P Prange, Adam P Sorini, Yoshinari Takimoto, Fernando Vila: Ab initio theory and calculations of X-ray spectra. **Compt. Rendus Phys.** 2009; 10: 548-559.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พ.ศ. 2557 ตีพิมพ์ผลงานในระดับนานาชาติ ฉบับที่ 1 ชื่อวารสาร *Integrated Ferroelectrics (International Journal)* มีค่า Impact factor (2014) = 0.357 หัวข้อเรื่อง First Principles Calculations on Crystal and Electronic Structure of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. 156: 1, 115-121. ฐานข้อมูล ISI

พ.ศ. 2558 ตีพิมพ์ผลงานในระดับนานาชาติ ฉบับที่ 2 ชื่อวารสาร *Ferroelectrics (International Journal)* มีค่า Impact factor (2015) = 0.469 หัวข้อเรื่อง First-Principles Investigation on Structural and Electronic Properties of Ferromagnetic $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. 482: 1, 113-120. ฐานข้อมูล ISI

พ.ศ. 2556 นำเสนอในการประชุมวิชาการระดับนานาชาติ ACCMS ครั้งที่ 7 (*International Conference*) หัวข้อเรื่อง First Principles Calculations on Crystal and Electronic Structure of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) นครราชสีมา



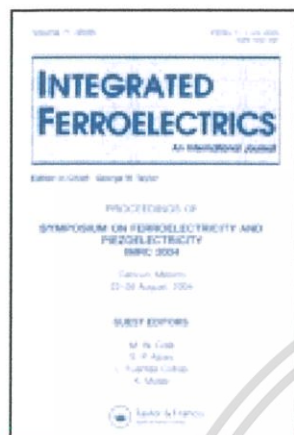
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This article was downloaded by: [180.183.127.83]

On: 23 June 2014, At: 08:40

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Integrated Ferroelectrics: An International Journal

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/ginf20>

First Principles Calculations on Crystal and Electronic Structure of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$

Pathompong Rerksompus^{ab}, Kanoknan Sarasamak^{abc}, Banjong Boonchom^d & Pitiporn Thanomngam^{abc}

^a College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung road, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

^b Thailand Center of Excellence in Physics (ThEP Center), Commission on Higher Education, Bangkok 10400, Thailand

^c Nanotec-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung road, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

^d Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung road, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

Published online: 20 Jun 2014.

To cite this article: Pathompong Rerksompus, Kanoknan Sarasamak, Banjong Boonchom & Pitiporn Thanomngam (2014) First Principles Calculations on Crystal and Electronic Structure of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, *Integrated Ferroelectrics: An International Journal*, 156:1, 115-121, DOI: [10.1080/10584587.2014.906865](https://doi.org/10.1080/10584587.2014.906865)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/10584587.2014.906865>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Taylor & Francis makes every effort to ensure the accuracy of all the information (the "Content") contained in the publications on our platform. However, Taylor & Francis, our agents, and our licensors make no representations or warranties whatsoever as to the accuracy, completeness, or suitability for any purpose of the Content. Any opinions and views expressed in this publication are the opinions and views of the authors, and are not the views of or endorsed by Taylor & Francis. The accuracy of the Content should not be relied upon and should be independently verified with primary sources of information. Taylor and Francis shall not be liable for any losses, actions, claims, proceedings, demands, costs, expenses, damages, and other liabilities whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with, in relation to or arising out of the use of the Content.

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms & Conditions of access and use can be found at <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้เฉพาะในแวดวงวิชาการเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

First Principles Calculations on Crystal and Electronic Structure of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$

PATHOMPONG RERKSOMPUS,^{1,2,*} KANOKNAN SARASAMAK,^{1,2,3} BANJONG BOONCHOM,⁴ AND PITIPORN THANOMNGAM^{1,2,3}

¹College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung road, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

²Thailand Center of Excellence in Physics (ThEP Center), Commission on Higher Education, Bangkok 10400, Thailand

³Nanotec-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung road, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

⁴Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung road, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

Crystal and electronic structure of violet-pink $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ have been investigated using first principles calculations based on density functional theory. Its theoretical X-ray diffraction and X-ray absorption fine structure spectra were calculated and compared with their experimental spectra to verify its monophasic. The calculated spectra are in good agreement with the experimental data giving parameters of $a = 11.993 \text{ \AA}$, $b = 8.328 \text{ \AA}$, $c = 10.150 \text{ \AA}$ and $\beta = 118.51^\circ$. Our calculations on band structure and density of states of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ showed that its major electronic transition is associated with internal Co-3d. The calculations indicated that $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ is a half metal ferromagnetic material which disagreed with the experimental knowledge.

Keywords First principles calculations; crystal structure; electronic structure; $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$

1. Introduction

In the last decade, inorganic compounds of metal cyclotetraphosphate ($M_2\text{P}_4\text{O}_{12}$) consisted of transition metal cation ($M = \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ and Cd) and ring- $\text{P}_n\text{O}_{3n}^{n-}$ ($n = 4$) anion have been of interest due to their industrial properties such as ceramics, catalysts, fluorescent materials, metal surface treatment agent, dielectrics, food additives, fuel cell materials, pigment, detergents, etc. [1–7]. There were many studies in synthesis methods, crystallography and various properties of these phosphate systems [3, 7–12]. However there is very few electronic information of these interesting materials.

Received July 23, 2013; in final form January 12, 2014.

*Corresponding author. E-mail: pathompong.r@gmail.com

Color versions of one or more of the figures in the article can be found online at www.tandfonline.com/ginf.

[271]/115

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This study was interested in the cobalt cyclotetraphosphate, $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, because of its advantages such as a violet-pink hue of pigment, low toxicity, anticorrosion ability, luminescence and relatively stable compounds. In addition, this compound was obtained by simple and rapid, low cost, safety, benign environmental route from our research group [11–12]. Although there were many previous reports on $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ in terms of synthesis methods, chemical, optical and physical properties [8–12], its structural and electronic information are very insufficient. Therefore, the purpose of this work is to investigate crystal and electronic information of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ using first principles calculations and the obtained results are reported for the first time. X-rays diffraction and X-rays absorption spectroscopy were employed in conjunction with the first principles calculations to investigate the structural information of this material. In this work the first principles calculations with Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) formulation based on generalized gradient approximation (GGA) method has been employed to calculate the electronic property. This method has been proved to improve the accuracy for electronic property of molecular systems [13].

2. Material and Methods

2a) Experimental Detail

In this work, $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ crystalline powder has been prepared by solid state method as reported by Boonchom *et al.* [11–12]. X-ray diffraction (XRD) experiment was performed by XRD-6000 X-ray diffractometer with $\text{Cu K}\alpha$ radiation. The scanning XRD angles ranged from 10° to 50° with a step size of 0.02° at 1 s/step were used. X-ray absorption fine structure (XAFS) experiment was performed at BL8 station of the Synchrotron Light Research Institute (Public Organization), Nakornrachasima, Thailand. The electron beam energy of the synchrotron is 1.2 GeV with its average current of 150 mA. The XAFS was performed at Co K -edge (7709 eV) in fluorescence mode. The scanning range is 7650–8000 eV with a step of 1 eV/s. Ge-220 double crystal monochromator and Ge detector were used in the experiment. The XAFS spectrum was treated using *ATHENA* software [14].

2b) Computational Detail

In order to understand structural and electronic behavior of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, its theoretical model was produced based on first principles relaxation process. Since previous XRD studies provided basic structural information of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ that it has monoclinic space group of C_2/c with four molecules of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ in the unit cell ($Z = 4$), this structure has been used as an initial structural model in the calculation [8–12]. Lattice constants of $a = 11.83(8)$ Å, $b = 8.22(6)$ Å and $c = 9.94(0)$ Å achieved from XRD experiment were used as initial lattice parameters in the relaxation process [11–12]. Plane wave basis set periodic density functional theory (DFT) has been employed in ground state calculation for the unit cell optimization [15–16]. The optimization was performed using *VASP* code [17–18]. PAW pseudo-potential was used in the relaxation to represent the electron-ionic core interaction [19]. Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) formulation based on generalized gradient approximation (GGA) method was employed in the optimization and electronic calculation. Electrons from Co $3d^74s^2$, O $2s^22p^4$ and P $3s^23p^3$ states were treated as valence electrons. The $2 \times 2 \times 2$ k -point sampling Monkhorst–Pack grid was used for Brillouin zone integration [20]. The kinetic cutoff energy of plane wave was 500 eV. Full-cell relaxation

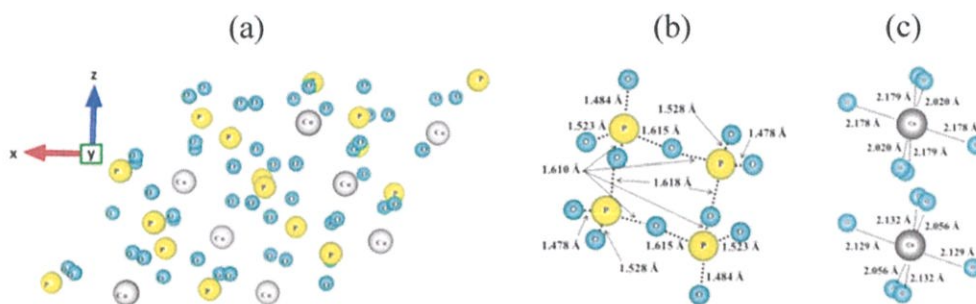


Figure 1. Full-relaxed crystal of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$: (a) monoclinic unit cell projected on (010) plane, (b) centro-symmetrical P_4O_{12} group, (c) equivalent octahedral $[\text{Co}(\text{I})\text{O}_6]$ and $[\text{Co}(\text{II})\text{O}_6]$ sites.

was performed until residual force was less than $0.1 \text{ meV}/\text{\AA}$. In this work, monoclinic angle (β) was fixed at $118.51(1)^\circ$ [11–12].

Calculated XRD spectrum of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ crystal was performed using *XPOW* software [21]. XAFS spectrum of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ at Co *K*-edge was calculated using full multiple scattering scheme as implemented in *FEFF* code [22]. Self-consistent potential was calculated within $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ cluster with radius of 6 \AA and FMS value of 2 \AA surrounding each Co atom. With this configuration, number of atoms in the cluster is 75 atoms which is sufficient to minimize the calculation time and still achieve convergence calculation with full feature spectrum. The XRD and XAFS calculations were performed based on the optimized crystal model.

3. Results and Discussion

3a) Crystal structure

The result of the first principles relaxation process of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ gives lattice parameters of $a = 11.993 \text{ \AA}$, $b = 8.328 \text{ \AA}$, $c = 10.150 \text{ \AA}$ and $\beta = 118.51^\circ$. The unit cell after relaxation process is illustrated in Fig. 1a. Before the crystal structure of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ will be

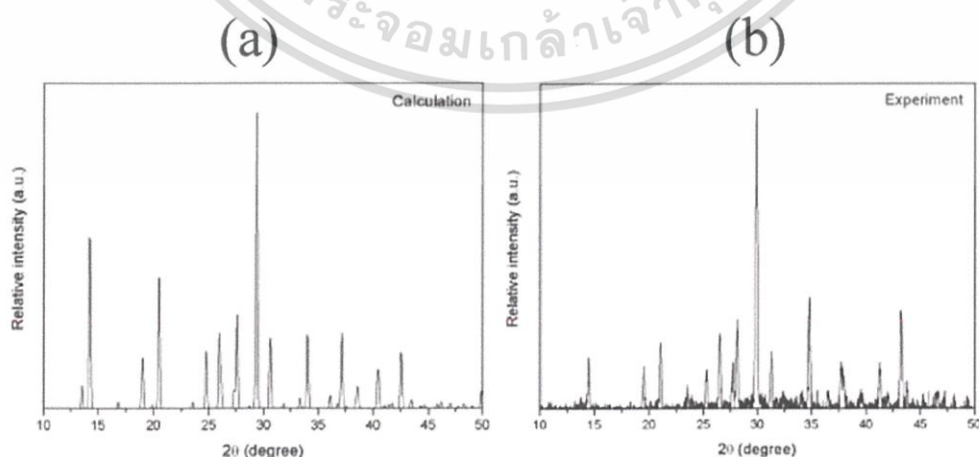


Figure 2. Comparison on normalized XRD of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$: (a) calculation, (b) experiment.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

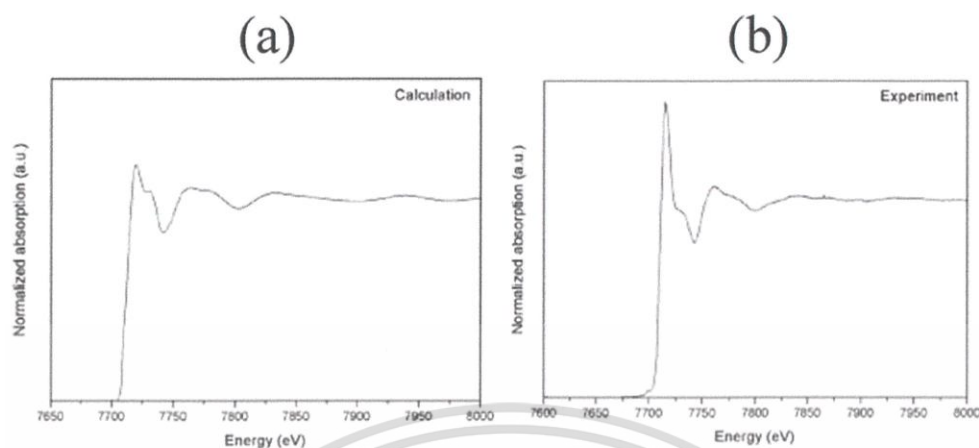


Figure 3. Comparison on normalized XAFS of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (at Co K -edge of 7709 eV): (a) calculation, (b) experiment.

discussed in more details, it is worth to firstly verify the crystal structure of our theoretical model by investigating an agreement between the experimental spectra and the theoretical spectra calculated from the relaxed model for both XRD and XAS. The theoretical and experimental XRD spectra are shown in Fig. 2a and 2b respectively. It can be clearly seen that both theoretical and experimental spectra are in very good agreement. The XRD spectra showed a major peak at about 29.5 degree. All major features from both experimental and theoretical spectra are compatible. The theoretical and experimental XAS spectra are illustrated in Fig. 3a and 3b respectively. It can be seen that both XAS from Co K -edge have

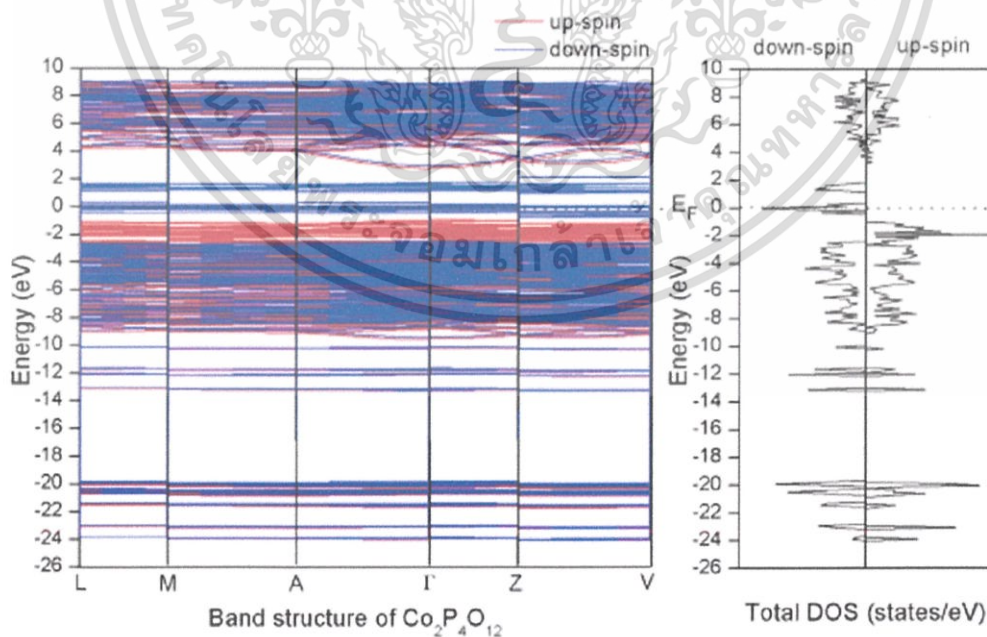


Figure 4. Khon Sham spin-polarized band structures and total DOS of monoclinic $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ when majority spin and minority spin electrons are shown in red and blue lines, respectively.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

First Principles Calculations on Crystal and Electronic of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ [275]/119

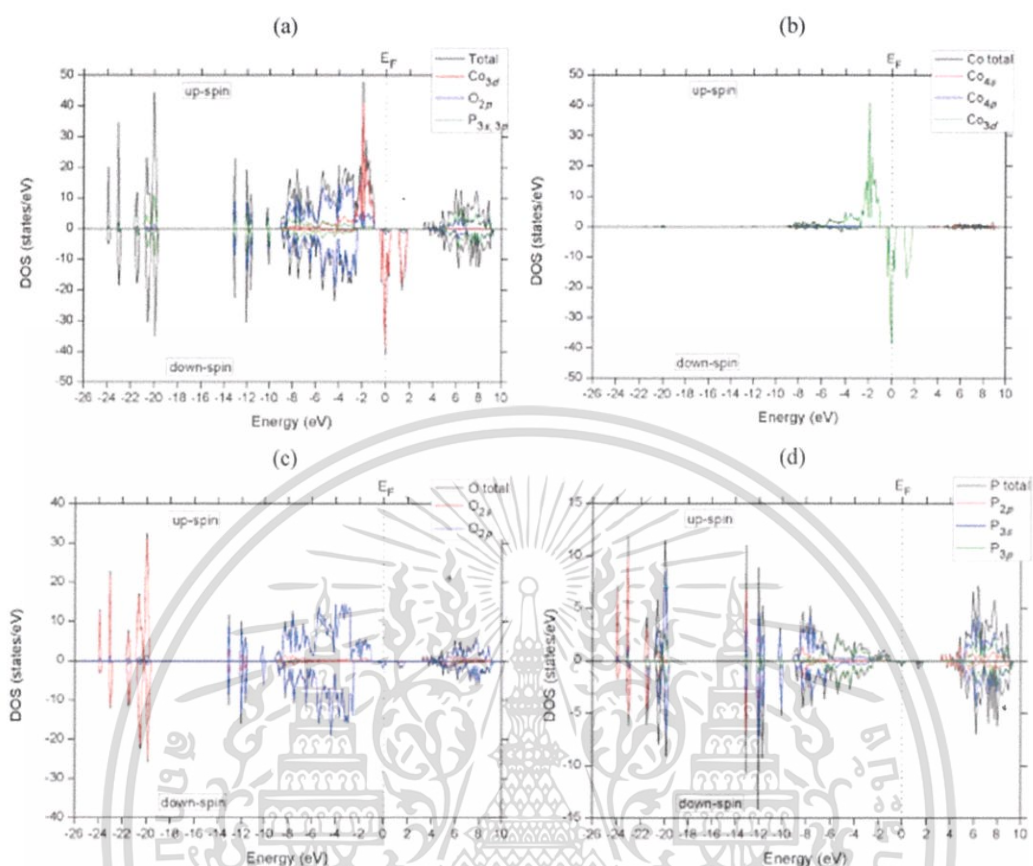


Figure 5. Spin-polarized total/partial DOS of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ when majority spin and minority spin electrons are set to be positive and negative respectively: (a) DOS projected onto Co_{3d} , O_{2p} and $\text{P}_{3s,3p}$ orbitals, (b) DOS projected onto Co_{4s} , Co_{4p} and Co_{3d} orbitals, (c) DOS projected onto O_{2s} and O_{2p} orbitals, (d) DOS projected onto P_{2p} , P_{3s} and P_{3p} orbitals.

very similar features including absorption edge at 7709 eV, small shoulder after white line at about 7735 eV, humps at around 7750 and 7850 eV. The agreement between theoretical and experimental spectra in both XRD and XAS spectra leads to the conclusion that the structure of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ is monoclinic C_2/c ($Z = 4$) with the lattice parameters as reported above. The unit cell of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ consists of 72 atoms including 8 atoms of cobalt, 16 atoms of phosphorus and 48 atoms of oxygen. Fig. 1b and 1c showed the centro-symmetrical ring of four PO_4 and local atomic of nonequivalent CoO_6 in the $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ structure including the interatomic distances. It is noted that there are 2 species of nonequivalent cobalt and phosphorus atoms as seen in Fig. 1. This verified $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ structure was used in first principles calculation to study its electronic structure.

3b) Electronic Structure

Figure 4 presents Khon Sham spin-polarized band structure of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. The band structure was calculated along high symmetry points of the Brillouin zone of the monoclinic crystal. The band structure is mostly flat in both valence and conduction bands except dispersion in the conduction bands at around 2 eV to 4 eV. In Fig. 4, total density of states (DOS) is

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

also presented on the right. It can be seen in the total DOS that there is a big energy gap of about 4 eV in the majority electrons while there are some states presented at the Fermi energy in the minority electrons. This result indicated a half metal ferromagnetic behavior of this material. This behavior is not in agreement with the previous experimental studies which stated that the $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ is paramagnetic material [7].

The total and partial DOS of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ are shown in Fig. 5. The Fermi energy level was set at zero and is indicated by a vertical dash line. Figure 5a shows the spin-polarized total DOS and partial DOS projected on Co-3d, O-2p and P-3s3p orbitals. It can be seen that deep valence band states (between -9 and -2 eV) are dominated by O-2p orbital (blue line) while shallow valence band states (above -3 eV) are dominated by Co-3d orbital (red line). Partial DOS of Co-3d and O-2p can be clearly seen in Fig. 5b and 5c respectively. This DOS indicated covalent interaction between Co-3d and O-2p orbitals in octahedral CoO_6 . There are minority electron states at the Fermi energy which are dominated by Co-3d orbital. This result indicated half metal ferromagnetic properties of this material as discussed above. It can be seen in Figure 5 that the main origin of half metal ferromagnetism is provided by Co-3d orbital. Since the previous experimental studies stated that $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ is paramagnetic material [7], this theoretical calculation based on GGA/PBE provided disagreement with the experimental knowledge.

4. Conclusion

Crystal structure, density of states and band structure of cobalt cyclotetraphosphate, $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, were investigated for the first time using first principles calculations technique based on DFT. XRD and XAS were used to study crystal structure of this material. We found that crystal structure of the cobalt cyclotetraphosphate is monoclinic space group C_2/c ($Z = 4$) with the lattice parameters of $a = 11.993 \text{ \AA}$, $b = 8.328 \text{ \AA}$, $c = 10.150 \text{ \AA}$ and $\beta = 118.51^\circ$. There are 2 different species for Co and P atoms and their local structure information are provided. The theoretical DOS in the valence band is dominated by Co-3d and O-2p orbitals. This indicated that Co-O bonds are covalent. There is a big energy gap for the majority electrons while there are some states presented at the Fermi energy for the minority electrons. This result indicated a half metal ferromagnetic behavior of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. The behavior from theoretical calculation based on GGA/PBE method disagreed with the previous experimental studies which stated that the $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ is paramagnetic material. The disagreement suggested that more theoretical studies of this material are still needed.

Acknowledgments

Authors would like to express thanks to Asst. Prof. Dr. Jiraroj T-Thienprasert and computational resource at the Synchrotron Light Research Institute, Suranaree University of Technology, Nakornratchasima, Thailand for high performance computing facility.

Funding

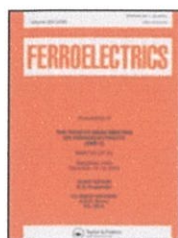
This work has partially been supported by the National Nanotechnology Center (NANO-OTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

References

1. M. Trojan, D. Brandová, and Z. Šolc, Study of the thermal preparation and stability of tetrametaphosphates of bivalent metals. *Thermochim. Acta* **110**, 343–358 (1978).
2. M. Belaïche, M. Bakhache, M. Drillon, A. Derory, and J.-P. Lambour, Magnetic properties of $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$). *M. J. Condens. Matt.* **5**, 1–3 (2004).
3. W. Gunsser, D. Fruehauf, K. Rohwer, A. Zimmermann, and A. Wiedenmann, Synthesis and magnetic properties of transition metal cyclotetraphosphates $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$). *J. Solid State Chem.* **82**, 43–51 (1989).
4. M. Trojan and D. Brandová, Problems connected with the melting of NiII, CoII and MnII cyclo-tetraphosphates. *Thermochim. Acta* **88**, 415–419 (1985).
5. M. Bagieu-Beucher, M. Gondrand, and M. ET Perroux, Etude à Haute Pression des Tétramétaphosphates du Type $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cd}$). Données Cristallographiques sur tous les Composés $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. *J. Solid State Chem.* **19**, 353–357 (1976).
6. G. S. Kuanysheva, K. U. Dzhamansarieva, and G. Z. H. Sdikova, Stability of 3d-Element Cyclotetraphosphates in Water. *Russ. J. Inorg. Chem.* **52**(9), 1363–1364 (2007).
7. V. Koleva and D. Mehandjiev, Characterization of $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) and their in situ thermal decomposition by magnetic measurements. *Mat. Res. Bull.* **41**, 469–477 (2006).
8. B. Boonchom and N. Vittayakorn, A rapid synthesis of cobalt cyclotetraphosphate $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ at low temperature. *Ceram. Inter.* **39**, S395–S398 (2013).
9. A. El-Maghraby, M. K. Elsabawy, and S. M. Refat, Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Colour Spinel Powder by Low Temperature Combustion Used in Ceramics Materials (Synthesis of Colored Nano-Spinel and Micro-Structural Feature of Cobalt-Cyclotetraphosphates for Application as Protective Layer for Bio-degradable Bones). *Der. Pharm. Chem.* **4** (3), 834–841 (2012).
10. M. K. Elsabawy and A. El-Maghraby, AFM-Investigations, Structural Visualization Studies, and Temperature Optimization of Single Metal Cyclotetraphosphates Synthesized at Elevated Temperature. *Eur. Chem. Bull.* **1** (6), 223–231 (2012).
11. B. Boonchom and C. Danvirutai, Study of the Dehydration of $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *J. Chem. Eng. Data* **54** (4), 1225–1230 (2009).
12. B. Boonchom, Synthesis of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ porous structure and non-isothermal decomposition kinetics of $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ precursor in air atmospheres. *J. Opt. and Biomed. Mat.* **1** (1), 103–114 (2009).
13. X. Xu and W. A. Goddard III, The extended Perdew–Burke–Ernzerhof functional with improved accuracy for thermodynamic and electronic properties of molecular systems. *J. Chem. Phys.* **121** (9), 4068–4082 (2004).
14. B. Ravel and M. Newville, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchr. Radiat.* **12**, 537–541 (2005).
15. P. Hohenberg, and W. Kohn Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964).
16. W. Kohn, and L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **140**, A1133–1138 (1965).
17. G. Kresse and J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B* **47**, 558–561 (1993).
18. G. Kresse, and J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B* **54**, 11169–11186 (1996).
19. J. Paier, R. Hirschl, M. Marsman, and G. Kresse, The Perdew–Burke–Ernzerhof exchange correlation functional applied to the G2-1 test set using a plane-wave basis set. *J. Chem. Phys.* **122**, 234102-1-234102-13 (2005).
20. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **13**, 5188–5192 (1976).
21. R. T. Downs K. L. Bartelmehs, G. V. Gibbs, and M. B. Boisen, Jr, Interactive software for calculating and displaying X-ray or neutron powder diffractometer patterns of crystalline materials. *Am. Mineral.* **78**, 1104–1107 (1993).
22. J. R. John, J. K. Joshua, P. P. Micah, P. S. Adam, T. Yoshinari, and V. Fernando, Ab initio theory and calculations of X-ray spectra. *Compt. Rendus Phys.* **10**, 548–559 (2009).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Ferroelectrics

ISSN: 0015-0193 (Print) 1563-5112 (Online) Journal homepage: <http://www.tandfonline.com/loi/gfer20>

First-Principles Investigation on Structural and Electronic Properties of Ferromagnetic $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$

Pathompong Rerksompus, Kanoknan Sarasamak, Banjong Boonchom & Pitiporn Thanomngam

To cite this article: Pathompong Rerksompus, Kanoknan Sarasamak, Banjong Boonchom & Pitiporn Thanomngam (2015) First-Principles Investigation on Structural and Electronic Properties of Ferromagnetic $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, *Ferroelectrics*, 482:1, 113-120, DOI: [10.1080/00150193.2015.1057083](https://doi.org/10.1080/00150193.2015.1057083)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2015.1057083>



Published online: 03 Nov 2015.



Submit your article to this journal [↗](#)



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)

Full Terms & Conditions of access and use can be found at
<http://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=gfer20>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

First-Principles Investigation on Structural and Electronic Properties of Ferromagnetic $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$

PATHOMPONG RERKSOMPUS,¹
 KANOKNAN SARASAMAK,^{1,2,3} BANJONG BOONCHOM,⁴
 AND PITIPORN THANOMNGAM^{1,2,3,*}

¹College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology
 Ladkrabang, Chalongkrung road, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

²Thailand Center of Excellence in Physics (ThEP Center), Commission on
 Higher Education, Bangkok 10400, Thailand

³Nanotec-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices, King
 Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung road,
 Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

⁴Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of
 Technology Ladkrabang, Chalongkrung road, Ladkrabang, Bangkok, 10520,
 Thailand

Structural and electronic properties of $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ have been investigated using first-principles calculation technique. The results indicated that the $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ structure is monoclinic of C_2/c with lattice parameters of $a = 12.228 \text{ \AA}$, $b = 8.530 \text{ \AA}$, $c = 9.835 \text{ \AA}$ and $\beta = 118.67^\circ$. Two nonequivalent octahedral FeO_6 from the calculation have an average Fe–O distance of 2.143 Å. Both FeO_6 are dominated by covalent interactions assigned to Fe_{3d} and O_{2p} at the valent electronic states. The DOS calculation gives well explanation on its half-metallic ferromagnetic property. These results are in very good agreement with the previous experimental reports.

Keywords: Ferromagnetic materials, structure, electronic property, first-principles calculation

1. Introduction

In the last decade, iron cyclotetraphosphate, $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, is rather interesting material that it can be applied in the field of ferroelectric, lithium battery, magnetic recording, catalyst, wastewater purification system and ferrofluid. The phosphate belongs to inorganic family compounds of cyclotetraphosphate phase $M_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ consisted of transition metal cation ($M = \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ and Cd) and ring of $\text{P}_n\text{O}_{3n}^{n-}$ ($n = 4$) anion. These inorganic compounds have wide range of industrial applications such as fuel cell materials, pigment, catalysts, fluorescent materials, dielectrics, food additives, ceramics, metal surface treatment agent, detergents, etc. [1–7]. Nevertheless, to our knowledge, there were

Received in final form November 4, 2014.

*Corresponding author. E-mail: ktpitipo@gmail.com

Color versions of one or more figures in this article can be found online at www.tandfonline.com/gfer.

specific experimental reports in synthesis methods, crystallography and various properties of these isostructural phosphates [1–12]. There is insufficient information about theoretical crystals and electronic structures of these interesting materials.

Synthesis of iron cyclotetraphosphate $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ using simple chemical process, which is cost-effective and benign environmental route was highly studied by our research group [11–12]. Our previous experimental studies indicated that crystal structures of $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ are in space group of C_2/c ($Z = 4$). These experimental results are in good agreement with works from other research groups that studied the same species of material but with different cations i.e. Mn, Mg, Co, Ni, Cd and Cu [1–7]. Available previous reports on $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ have been discussed mainly in terms of preparations, chemical, optical, physical and magnetic properties [6–12]. No theoretical report is currently available for understanding properties of this material and therefore more theoretical studies of this material is needed.

In this present work, first-principles investigation of structural and electronic properties of $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ has been performed and these theoretical results will be reported for the first time. Geometrical parameters, structural bonding, electronic band structure and local spin-polarized density of states of the $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ were completely investigated. Theoretical X-rays diffraction spectrum of $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ was also calculated from fully optimized crystal parameters and was then reported. In this work PBE formulation based on generalized gradient approximation approach has been used to calculate in the first-principles based on DFT method since the PBE has been proved to improve the accuracy for electronic property calculations of molecular systems [14].

2. Methodology

The present study has been carried out to understand structural and electronic properties of $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ compound. Theoretical crystallographic model of the compound was produced using first-principles geometrical optimization. An initial model of the structure in the relaxation process was based on structural information from previous experimental studies of the compound [7–12]. The experimental results showed that $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ has monoclinic structure in space group of C_2/c with four molecules in the unit cell ($Z = 4$). The monoclinic lattice parameters of $a = 12.800 \text{ \AA}$, $b = 8.804 \text{ \AA}$ and $c = 10.560 \text{ \AA}$ were used as initial parameters for the crystal relaxation. The β angle was fixed at 118.67° [11].

The first-principles ground state calculation were performed using plane-wave basis set periodic DFT method with projected augmented wave (PAW) pseudopotentials as implemented in *Vienna ab initio simulation package* (VASP) code [15–19]. Formulation of Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) based on generalized gradient approximation (GGA) approach was utilized in crystal relaxation and electronic investigation. The electrons from $\text{Fe-}3d^74s^1$, $\text{O-}2s^22p^4$ and $\text{P-}3s^23p^3$ states were treated as valence electrons. The $2 \times 2 \times 2$ k -point sampling Monkhorst–Pack grid was used for Brillouin zone integration [20]. A cut-off kinetic energy of 500 eV was used by converging residual force to less than 0.1 meV/\AA . *XPOW* software was performed to simulate theoretical XRD spectrum based on full-relaxed crystallographic model of $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ [21].

3. Results and Discussion

3.1. Structural Properties

Full-relaxed unit cell of monoclinic $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ after first-principles optimization process is illustrated in Figure 1a. The unit cell composes of 72 atoms, which are

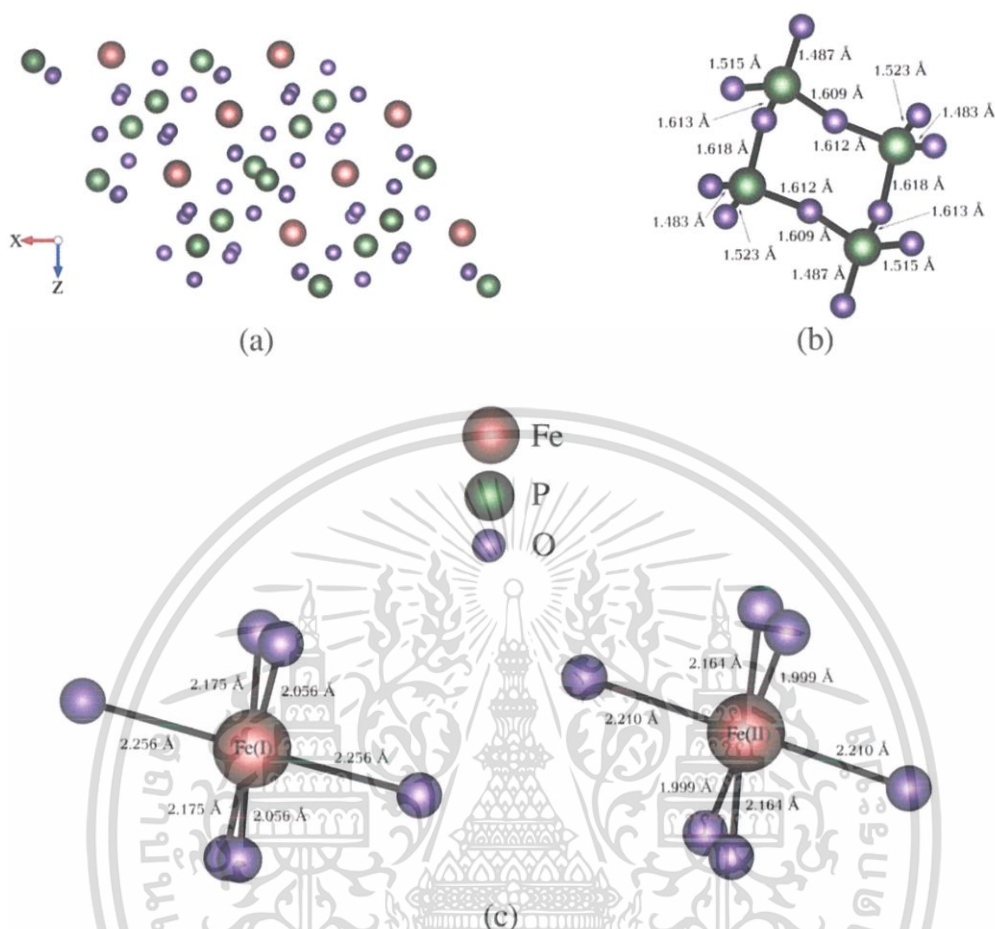


Figure 1. Optimized structure of the monoclinic $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$: (a) unit cell of 72 atoms projected on (010) plane, (b) centrosymmetrical phase $[\text{P}_4\text{O}_{12}]$, (c) nonequivalent octahedral phases $[\text{Fe}(\text{I})\text{O}_6]$ and $[\text{Fe}(\text{II})\text{O}_6]$.

8 atoms of Fe, 16 atoms of P and 48 atoms of O. The lattice constants of $a = 12.228 \text{ \AA}$, $b = 8.530 \text{ \AA}$ and $c = 9.835 \text{ \AA}$ were obtained with fixed β angle at 118.67° . The calculated lattice parameters are in good agreement with our previous experimental lattice parameters. Figure 1b and 1c show centro-symmetrical ring of four PO_4 and local atomic arrangement of nonequivalent octahedral coordinated FeO_6 with the interatomic distances respectively. Calculated results on two species of the FeO_6 indicate an average Fe–O distance of 2.143 \AA which agreed with previous experimental report of Anders G. Nord [8]. The two species of nonequivalent Fe and P atoms can be clearly seen in Figure 1c. This optimized $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ structure was then used in first-principles calculation to study its electronic properties as will be discussed in section 3.2 and 3.3. The calculated XRD spectrum of $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ is presented in Figure 2. The XRD spectrum has a major peak at about 29.5° . It is in very good agreement with theoretical $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ spectrum [13] which has very similar crystal structure. This major feature is also compatible and in agreement with our experimental reports from previous researches [11–12].

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

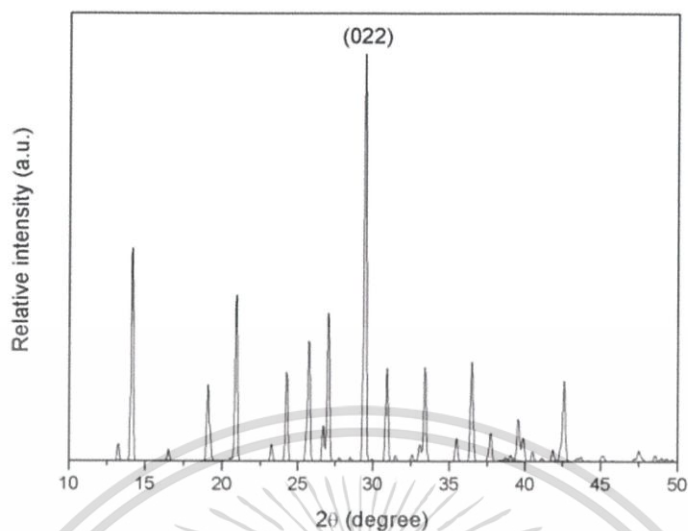


Figure 2. Simulated XRD spectrum of monoclinic $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$.

3.2. Electronic Band Structure

The energy band structure of $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ calculated by first-principles calculation based on DFT method is presented in Figure 3. The Kohn/Sham spin-polarized band structure is plotted along high symmetry points of the monoclinic Brillouin zone, where the labeled k -points are shown as L (0.5, 0.5, 0.5), M (0.0, 0.5, 0.5), A (0.5, 0.5, 0.0), Γ (0.0, 0.0, 0.0), Z (0.5, 0.0, 0.0) and V (0.0, 0.5, 0.0) respectively. For simplicity, the band structure could be investigated in the vicinity of the Fermi energy to discuss the electronic states of the material. In Figure 3, total density of states (TDOS) is also presented on the right to compare and verify the electronic states with the band structure. It can be seen that both valence and conduction bands mostly appear to be flat except dispersion along A– Γ –Z–V–L in the conduction band at around 2 eV to 4 eV. For the majority spin electrons, we found that the top of the occupied valence band and the bottom of the unoccupied conduction band are separated by a large

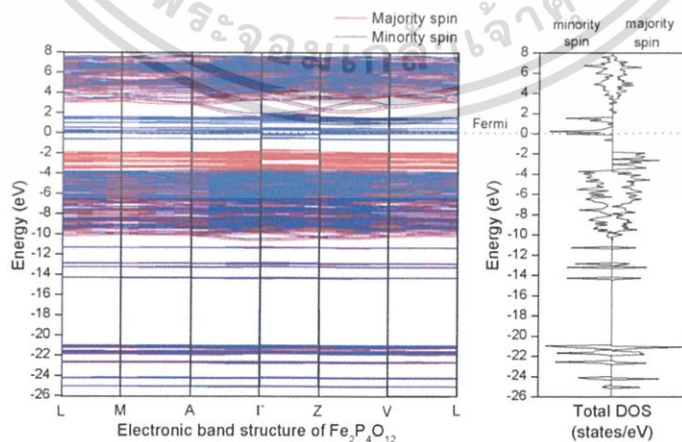


Figure 3. Spin-polarized electronic band structure and total DOS of monoclinic $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ when red and blue lines represent majority spin and minority spin electrons, respectively.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

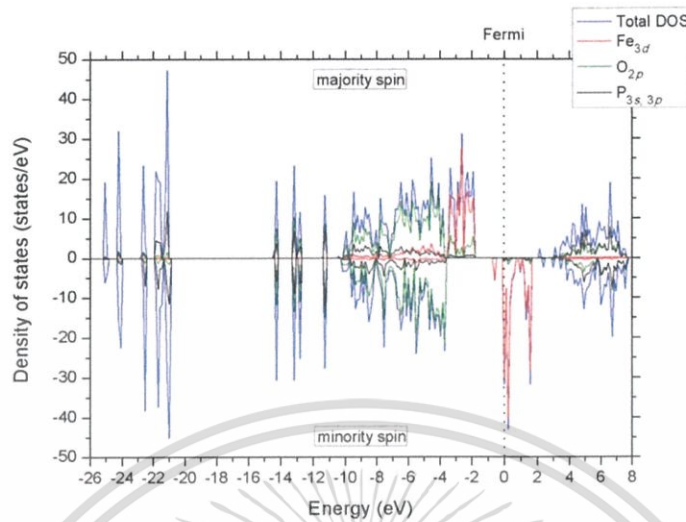


Figure 4. Spin-polarized total/partial DOS of $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ projected onto Fe_{3d} , O_{2p} and $\text{P}_{3s,3p}$ states. The majority spin and minority spin electrons are shown as positive and negative values, respectively. The Fermi level is set at zero energy and is plotted by a vertical dash line.

energy gap of about 5 eV around the Fermi energy. In addition, there are some states presented at the Fermi energy in the minority spin electrons which indicated metallic behavior. The electronic configuration of both majority and minority spin electrons resulted in half-metallic behavior of this system.

3.3. Local Density of States

Figures 4–7 present the spin-polarized total and partial density of states, as well as the energy level of the $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ cluster. The majority (up) and minority (down) spin

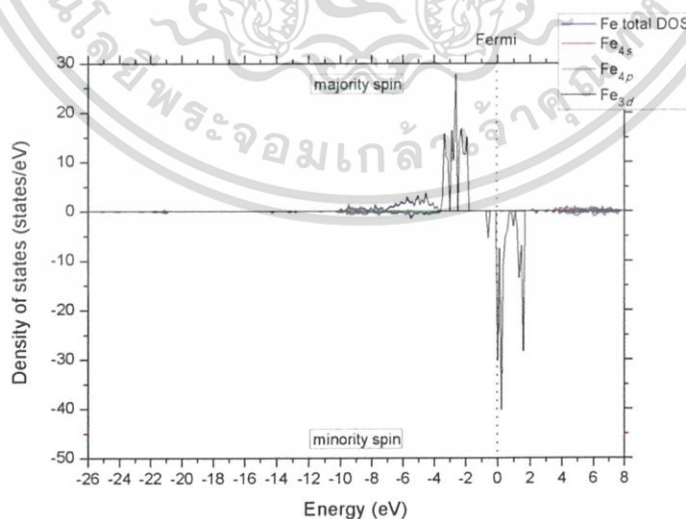


Figure 5. Spin-polarized total/partial DOS of $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ projected onto Fe_{4s} , Fe_{4p} and Fe_{3d} states. The majority spin and minority spin electrons are shown as positive and negative values, respectively. The Fermi level is set at zero energy and is plotted by a vertical dash line.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

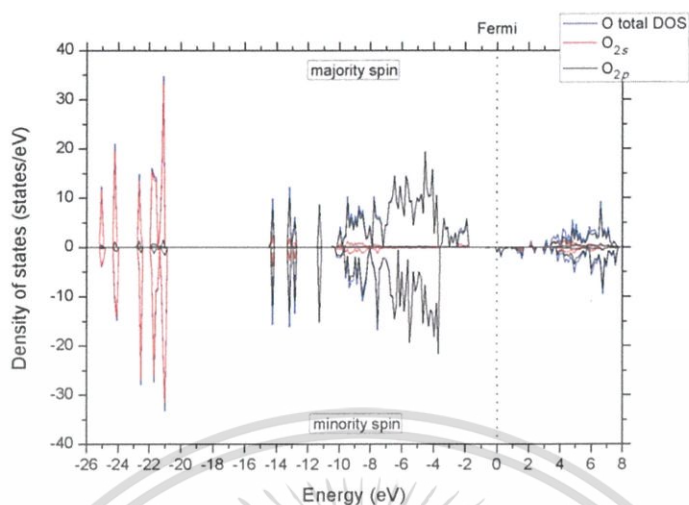


Figure 6. Spin-polarized total/partial DOS of $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ projected onto O_{2s} and O_{2p} states. The majority spin and minority spin electrons are shown as positive and negative values, respectively. The Fermi level is set at zero energy and is plotted by a vertical dash line.

electrons are plotted. The energy levels of each atomic orbital are drawn with different colors. The positive and negative values of the DOS represent the up-spin and down-spin channels respectively. The total and partial DOS projected on Fe_{3d} , O_{2p} and P_{3s3p} states are also shown in Figure 4. One can see that the total DOS distribution of the up- and down-spin electrons of $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ are obviously split in the vicinity of the Fermi energy where occupied and unoccupied minority spin channel are fully located at the Fermi level. It can be seen that deep electronic valence states (between -10 and -3 eV) are mainly composed of O_{2p} state (blue line) while shallow valence band states (above -3.5 eV) are

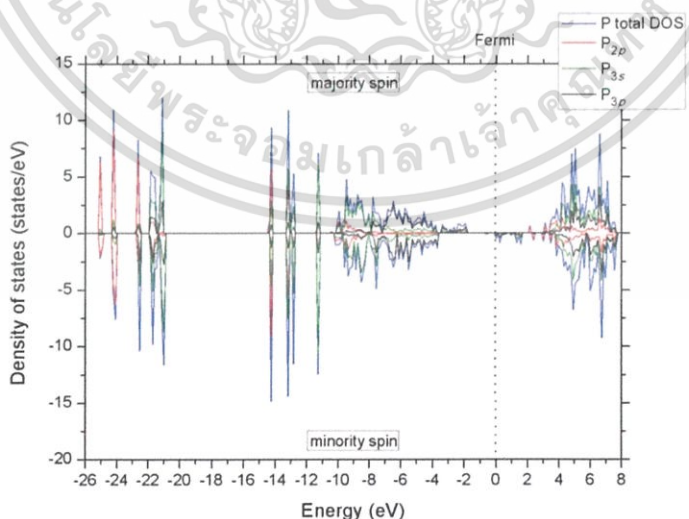


Figure 7. Spin-polarized total/partial DOS of $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ projected onto P_{2p} , P_{3s} and P_{3p} states. The majority spin and minority spin electrons are shown as positive and negative values, respectively. The Fermi level is set at zero energy and is plotted by a vertical dash line.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

mainly composed of Fe_{3d} state (red line). Octahedral FeO_6 of the structure indicated covalent interaction by localized Fe-3d and O-2p electron energy levels which are clearly seen in occupied valence bands of partial DOS in Figure 5 and 6 respectively. More interestingly, the total DOS of this phosphate system showed that the majority spin energy bands present a large band gap of about +5 eV indicating band structure of insulator while the minority spin energy bands close band gap at the Fermi level exhibiting metallic character. It means that the results of the spin-polarized DOS indicated well-defined half-metallic ferromagnetic nature of $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. This type of ferromagnetism half metallic behavior is dominated by electronic splitting of Fe d states in the octahedral environment. This theoretical electronic calculation based on GGA/PBE approach provided good agreement with the experimental knowledge which stated that $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ is ferromagnetic material [9–12].

4. Conclusion

First-principles calculation via density functional theory for $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ compound was performed for the first time to investigate its theoretical crystallography, density of states and electronic band structure. We found that the crystal structure is monoclinic of C_2/c ($Z = 4$) with its lattice parameters of $a = 12.228 \text{ \AA}$, $b = 8.530 \text{ \AA}$, $c = 9.835 \text{ \AA}$ and $\beta = 118.67^\circ$. In the $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ system, two different species of Fe and P atoms with their local structure information are obtained. Two nonequivalent FeO_6 are provided with an average Fe–O distance of 2.143 \AA . The spin-polarized DOS plotting with the spin-polarized band structure indicated that the valence states is dominated by 3d state of Fe and 2p state of O presenting covalent Fe–O in the octahedral FeO_6 . There is a large energy gap of +5 eV for the majority electrons while there are some states shown at the Fermi energy for the minority electrons. This result leads to conclusion that $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ exhibits half-metallic ferromagnetic ground state character which is in agreement with its experimental knowledge. Finally, structural and electronic properties of $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ from this present work provided good agreement with previous experimental studies.

Acknowledgments

Authors would like to express thanks for computational resource at the Synchrotron Light Research Institute, Suranaree University of Technology, Nakhonratchasima, Thailand for high performance computing facility.

Funding

This work has partially been supported by the National Nanotechnology Center (NANO-TEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network.

References

1. M. Trojan, D. Brandová, Z. Šolc, Study of the thermal preparation and stability of tetrametaphosphates of bivalent metals. *Thermochim. Acta*, **110**, 343–358 (1978).
2. M. Belaïche, M. Bakhache, M. Drillon, A. Derory, J.-P. Lambour, Magnetic properties of $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($M = \text{Ni, Co, Cu}$). *M.J. Condens. Matt.*, **5**, 1–3 (2004).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. W. Gunsser, D. Fruehauf, K. Rohwer, A. Zimmermann, A. Wiedenmann, Synthesis and magnetic properties of transition metal cyclotetraphosphates $M_2P_4O_{12}$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu$). *J. Solid State Chem.*, **82**, 43–51 (1989).
4. M. Trojan, D. Brandová, Problems connected with the melting of NiII, CoII and MnII cyclo-tetraphosphates. *Thermochim. Acta*, **88**, 415–419 (1985).
5. V. Koleva, D. Mehandjiev, Characterization of $M(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($M = Mn, Co, Ni$) and their in situ thermal decomposition by magnetic measurements. *Mat. Res. Bull.*, **41**, 469–477 (2006).
6. G. S. Kuanysheva, K. U. Dzhamsarieva, G. Zh. Sdikova, Stability of 3d-Element Cyclotetraphosphates in Water. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **52** (9), 1363–1364 (2007).
7. M. Bagieu-Beucher, M. Gondrand, E. T. M. Perroux, Etude à Haute Pression des Tétramétaphosphates du Type $M_2P_4O_{12}$ ($M = Ni, Mg, Cu, Co, Fe, Mn, Cd$). Données Cristallographiques sur tous les Composés $M_2P_4O_{12}$. *J. Solid State Chem.*, **19**, 353–357 (1976).
8. A. G. Nord, The crystal structure of iron(II) tetrametaphosphate. *Zeit. Für. Kris.*, **192**, 83–90 (1990).
9. T. Ericsson, A. G. Nord, M. M. O. Ahmed, A. Gismelseed, F. Khang, $Fe_2P_2O_7$ and $Fe_2P_4O_{12}$ studied between 5 – 800 K. *Hyperf. Interact.*, **57**, 2179–2186 (1990).
10. W. Gunßer, B. R. Röhl, A. Schütze, E. Gmelin, E. Wiedenmann, Magnetic Properties of Iron (II)-Cyclo-Tetraphosphate $Fe_2P_4O_{12}$. *Ber. Buns. Phys. Chem.*, **96** (11), 1698–1700 (1992).
11. B. Boonchom, C. Danvirutai, S. Youngme, S. Maensiri, Simple Synthesis, Magnetic Properties, and Nonisothermal Decomposition Kinetics of $Fe(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 7642–7647 (2008).
12. B. Boonchom, S. Maensiri, S. Youngme, C. Danvirutai, A simple synthesis and room temperature magnetic properties of new binary $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot xH_2O$ obtained from a rapid co-precipitation at ambient temperature. *Sol. State. Sci.*, **11**, 485–490 (2009).
13. P. Rerksompus, K. Sarasamak, B. Boonchom, P. Thanomngam, First Principles Calculations on Crystal and Electronic Structure of $Co_2P_4O_{12}$. *Integrated. Ferro elec.*, **156** (1), 115–121 20141.
14. X. Xu, W. A. Goddard III, The extended Perdew–Burke–Ernzerhof functional with improved accuracy for thermodynamic and electronic properties of molecular systems. *J. Chem. Phys.*, **121** (9), 4068–4082 (2004).
15. P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas. Phys. Rev.*, **136**, B864–B871 (1964).
16. W. Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, **140**, A1133–1138 (1965).
17. G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, **47**, 558–561 (1993).
18. G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, **54**, 11169–11186 (1996).
19. J. Paier, R. Hirschl, M. Marsman, G. Kresse, The Perdew–Burke–Ernzerhof exchange correlation functional applied to the G2-1 test set using a plane-wave basis set. *J. Chem. Phys.*, **122**, 234102-1–234102-13 (2005).
20. H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, **13**, 5188–5192 (1976).
21. R. T. Downs, K. L. Bartelmehs, G. V. Gibbs, M. B. Boisen, Jr., Interactive software for calculating and displaying X-ray or neutron powder diffractometer patterns of crystalline materials. *Am. Mineral.*, **78**, 1104–1107 (1993).



First-principles calculations on crystal and electronic structure of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$



Pathompong Rerksompus^{1,2,*}, Kanoknan Sarasamak^{1,2,3}, Banjong Boonchom⁴, Pitiporn Thanomngam^{1,2,3}

¹College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalokkrung road, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

²Thailand Center of Excellence in Physics (THEP Center), Commission on Higher Education, Bangkok 10400, Thailand

³Nanotec-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalokkrung road, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

⁴Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalokkrung road, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

ABSTRACT

Crystal and electronic structure of violet-pink $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ have been investigated using first principles calculations based on density functional theory. Its theoretical X-ray diffraction and X-ray absorption fine structure spectra were calculated and compared with their experimental spectra to verify its monoclinic. The calculated spectra are in good agreement with the experimental data giving parameters of $a = 11.993 \text{ \AA}$, $b = 8.328 \text{ \AA}$, $c = 10.150 \text{ \AA}$ and $\beta = 118.51^\circ$. Our calculations on band structure and density of states of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ showed that its major electronic transition is associated with internal Co-3d. The calculations indicated that $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ is a half metal ferromagnetic material which disagreed with the experimental knowledge.

INTRODUCTION

This study was interested in the cobalt cyclo-tetraphosphate, $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, because of its advantages such as a violet-pink hue of pigment, low toxicity, anticorrosion ability, luminescence and relatively stable compounds. In addition, this compound was obtained by simple and rapid, low cost, safety, benign environmental route from our research group. Although there were many previous reports on $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ in terms of synthesis methods, chemical, optical and physical properties, its structural and electronic information are very insufficient.

MATERIAL AND METHODS

Experimental detail

In this work, $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ crystalline powder has been prepared by solid state method as reported by Boonchom et al.

- X-ray diffraction (XRD) experiment was performed with $\text{Cu K}\alpha$ radiation. The scanning XRD angles ranged from 10-50 with a step size of 0.02 at 1 s/step were used.
- X-ray absorption fine structure (XAFS) experiment was performed at the Synchrotron light research institute (public organization), Nakornrachasima, Thailand. The XAFS was performed at Co K-edge (7709 eV) in fluorescence mode. The scanning range is 7650-8000 eV with a step of 1 eV/s. Ge-220 double crystal monochromator and Ge detector were used in the experiment. The XAFS spectrum was treated using ATHENA software.

Computational detail

In order to understand structural and electronic behavior of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, its theoretical model was produced based on first principles relaxation process.

- Since previous XRD studies provided basic structural information of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, that it has monoclinic space group of C_2/c with four molecules of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ in the unit cell ($Z = 4$), this structure has been used as an initial structural model in the calculation with lattice parameters of $a = 11.83(8) \text{ \AA}$, $b = 8.22(6) \text{ \AA}$, $c = 9.94(0) \text{ \AA}$ and fixed $\beta = 118.51(1)^\circ$.
- Plane wave basis set periodic density functional theory has been employed in ground state calculation for the unit cell optimization, as implemented by VASP code. PAW pseudo-potential was used in the relaxation to represent the electron-ion core interaction. GGA/PBE method was employed in the optimization and electronic calculation. Electrons from Co $3d^7 4s^2$, O $2s^2 2p^4$ and P $3s^2 3p^3$ states were treated as valence electrons. The $2 \times 2 \times 2$ k-point sampling Monkhorst-Pack grid was used for Brillouin zone integration. The kinetic cutoff energy of plane wave was 500 eV which full-cell relaxation was performed until residual force was less than 0.1 meV/\AA.

Calculated XRD and XAFS were performed based on the optimized crystal model.

- Calculated XRD spectrum of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ crystal was performed using XPOW software.
- XAFS spectrum of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ at Co K-edge was calculated using full multiple scattering scheme as implemented in FEFF code. Self-consistent potential was calculated within $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ cluster with radius of 6 \AA and FMS value of 2 \AA surrounding each Co atom with the cluster is 75 atoms which is sufficient to minimize the calculation time and still achieve convergence calculation with full feature spectrum.

RESULTS

--- Crystal structure of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ---

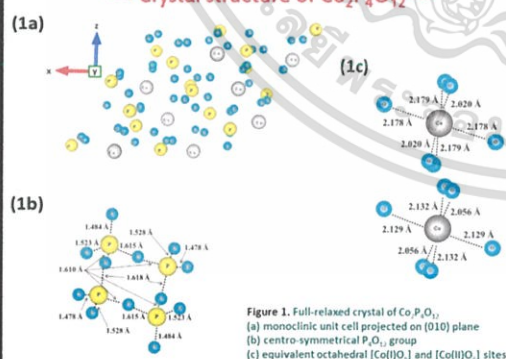


Figure 1. Full-relaxed crystal of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, (a) monoclinic unit cell projected on (010) plane (b) centro-symmetrical P_4O_{12} group (c) equivalent octahedral $[\text{Co(II)}]$ and $[\text{Co(III)}]$ sites

Acknowledgements

This work has partially been supported by the National Nanotechnology Network (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network. Authors would like to express deep thank to Asst. Prof. Dr. Jarong T. Tangtrakul and computational resource at Synchrotron Light Research Institute (SLRI), Faculty, Suranaree University of Technology (SUT), Nakornrachasima, Thailand for a very high performance computing facility.

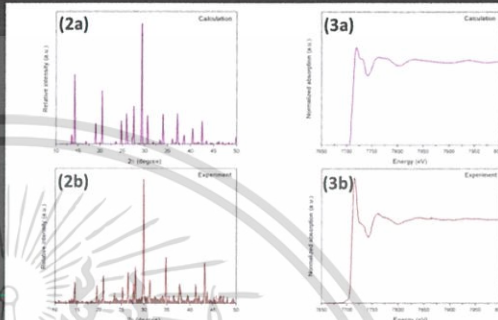


Figure 2. Feature comparison on normalized XRD of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, (a) calculation, (b) experiment. Figure 3. Fingerprint comparison on normalized XAFS of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ at Co K-edge of 7709 eV; (a) calculation, (b) experiment

--- Electronic structure of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ---

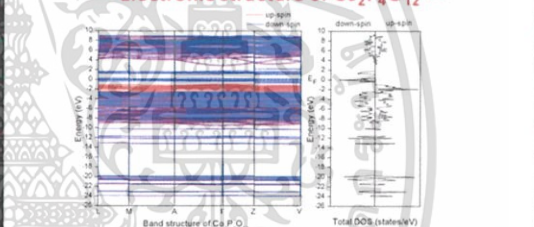


Figure 4. Spin-polarized band structures and total density of states (DOS) of monoclinic $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, when majority spin and minority spin electrons are shown in red and blue lines, respectively

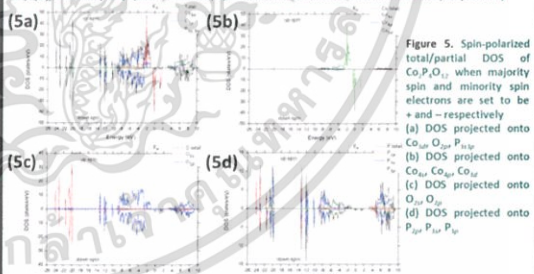


Figure 5. Spin-polarized total/partial DOS of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, when majority spin and minority spin electrons are set to be + and - respectively (a) DOS projected onto $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, (b) DOS projected onto Co , (c) DOS projected onto O, (d) DOS projected onto P

CONCLUSIONS

Crystal structure, DOS and band structure of cobalt cyclo-tetraphosphate were investigated using first principles calculations technique based on DFT. XRD and XAS were used to study crystal structure of this material. We found that crystal structure of the cobalt cyclo-tetraphosphate is monoclinic space group C_2/c ($Z = 4$) with the lattice parameters of $a = 11.993 \text{ \AA}$, $b = 8.328 \text{ \AA}$, $c = 10.150 \text{ \AA}$ and $\beta = 118.51^\circ$. There are 2 different species for Co and P atoms and their local information are provided. The theoretical DOS in the valence band is dominated by Co_{3d} and O_{2p} orbitals. This indicated that Co-O bonds are covalent. There is a big energy gap for the majority electrons while there are some states presented at the Fermi energy for the minority electrons. This result indicated a half metal ferromagnetic behavior of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. The behavior from theoretical calculation based on GGA/PBE method disagreed with the previous experimental studies which stated that the $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ is paramagnetic material. The disagreement suggested that more theoretical studies of this material are still needed.

References

- Boonchom B. Synthesis of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ crystal structure and non-orthogonal absorption bands of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ powder in an atmosphere. J. Opt. and Biomed. Opt. 2005; 11(1): 101-104.
- Kerka A, Farkasova L. Efficient iteration schemes for self-consistent energy calculations using plane-wave basis set. Phys. Rev. B 1996; 54: 11339-11339.
- Ku K, Gohda M A. The extended Fermi-Dirac Brillouin Functional with improved accuracy for thermodynamic and electronic properties of molecular systems. J. Chem. Phys. 2004; 120(12): 4888-8892.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข้อมูลเกี่ยวกับการศึกษาด้วยวิธีแบบเฟสต์พรินซิเพิล

สำหรับการใช้โปรแกรม VASP

- INCAR ใช้ตั้งค่าพารามิเตอร์คำสั่งจากโปรแกรม VASP ว่าต้องการรูปแบบคำนวณอะไรบ้าง ซึ่งตัวอย่างที่เลือกใช้ในงานนี้ได้แก่ การลู่เข้า (Converge) ของพลังงาน, พลังงาน Cut-off (Cut-off energy), จำนวนรอบคำนวณ, แพกเตอร์ Smearing, อิเล็กตรอนสปิน และอื่น ๆ
- KPOINTS คือข้อมูลการตั้งค่า K-point ทั้งหมดเพื่อกำหนดจุดตำแหน่งคำนวณใน k-space สำหรับ Brillouin zone ของผลึกใด ๆ ซึ่งตัวอย่างที่เลือกใช้ในงานนี้ได้แก่ กริดอัตโนมัติ (Automatic grid) แบบ $3 \times 3 \times 3$ และ $2 \times 2 \times 2$
- POTCAR อ้างถึงฟังก์ชันนัลของการกำหนดค่าศักย์เทียมที่ใช้ในการคำนวณระบบใด ๆ ซึ่งมีรูปแบบที่สามารถเรียกใช้ได้โดยตรงจากฐานข้อมูลของโปรแกรม VASP ต่างกันไปตามชนิดของพลังงาน สำหรับคำนวณในงานนี้เลือกใช้วิธี PAW และศักย์เทียมแบบ PBE
- POSCAR ระบุข้อมูลทั้งหมดเกี่ยวกับ Geometry ของระบบผลึก เช่น ตำแหน่งและจำนวนอะตอมหรือไอออน เวกเตอร์ระบุตำแหน่งไอออนในโครงสร้างผลึก และแลตทิซพารามิเตอร์ เป็นต้น

วิธีการระบุข้อมูลเพื่อคำนวณสารที่ทราบโครงสร้างผลึกเบื้องต้นแล้ว แสดงตัวอย่างในไฟล์ POSCAR ของโปรแกรม VASP ดังรูปที่ ข.1 บรรทัดที่ 1 และ 2 แสดงชื่อการคำนวณและค่าคงที่แลตทิซ a ตามลำดับ บรรทัดที่ 3-5 แสดงข้อมูลผลึกในแนวแกน x , y และ z ระบุตามพริมีทีฟ เวกเตอร์ผลึกนั้น ๆ ทหารด้วยค่าคงที่แลตทิซ a บรรทัดที่ 7 แสดงชนิดของตำแหน่งไอออนที่ระบุ ส่วนบรรทัดที่ 6 (คอลัมน์แรก) และ 8-15 สัมพันธ์กันแสดงตัวอย่างจำนวนและตำแหน่ง Fe ตามลำดับ

```

Fe2P4O12-PBE-a
11.9927571785397
1.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.6875000000000000 0.0000000000000000
-0.3958054311750000 0.0000000000000000 0.7238529267750000
8 48 16
Direct
0.2500000000000000 0.2500000000000000 0.0000000000000000
0.7500000000000000 0.7500000000000000 0.0000000000000000
0.7500000000000000 0.2500000000000000 0.5000000000000000
0.2500000000000000 0.7500000000000000 0.5000000000000000
0.0000000000000000 0.5500781527711095 0.2500000000000000
0.5000000000000000 0.0500781527711167 0.2500000000000000
0.0000000000000000 0.4499218472288762 0.7500000000000000
0.5000000000000000 0.9499218472288905 0.7500000000000000

```

รูปที่ ข.1 ตัวอย่างไฟล์ POSCAR แบบสัดส่วนกับโครงสร้างผลึก (Fractional coordinate) สำหรับคำนวณหนึ่งหน่วยเซลล์ของสาร $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ แถบสีเทาด้านซ้ายแสดง Tag จำนวนของบรรทัดข้อมูล

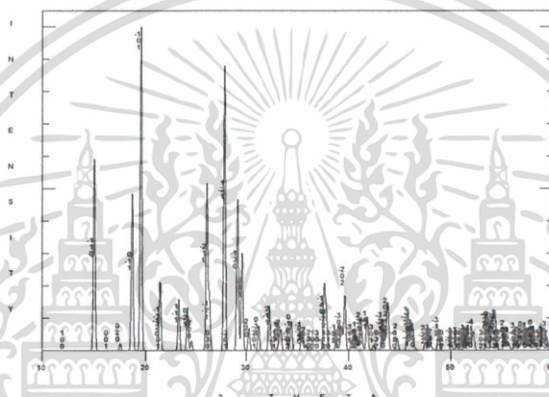
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข้อมูลเกี่ยวกับการศึกษาด้วยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

โปรแกรม XPOW

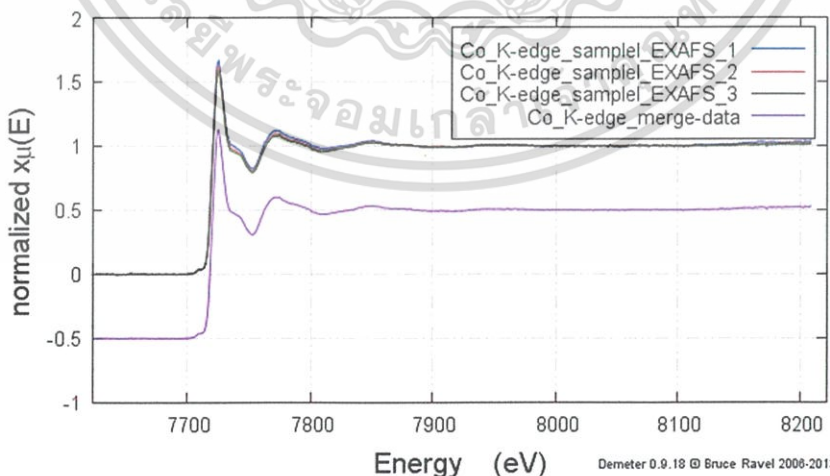
FeDHP-PBE-etotal VASP structure			
7.309437968071795	10.150449601244498	5.4268384455785625	90 95.71 90 p21/n
Fe (1)	0.5000000000000000	0.5000000000000000	0.5000000000000000
Fe (2)	0.0000000000000000	0.0000000000000000	0.0000000000000000
H (1)	0.0966006392771193	0.3899935957915170	0.6635719604006066
H (2)	0.4033993607228808	0.8899935957915170	0.8364280395993934
H (3)	0.9033993607228806	0.6100064042084830	0.3364280395993934
H (4)	0.5966006392771194	0.1100064042084829	0.1635719604006065

รูปที่ ข.2 ตัวอย่างไฟล์การตั้งค่าข้อมูลในโปรแกรม XPOW เพื่อคำนวณการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสาร $Fe(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ประกอบด้วย ชื่อการคำนวณ พารามิเตอร์โครงสร้างผลึก สเปซกรุป และชนิดพร้อมตำแหน่งไอออนทั้งหมดในโครงสร้างผลึก



รูปที่ ข.3 ตัวอย่างข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ได้จากการจำลองด้วยวิธี XPOW ในผลการคำนวณสามารถระบุถึงระนาบจากโครงสร้างผลึกซึ่งสัมพันธ์กับตำแหน่งของยอดแหลมได้

ข้อมูลเกี่ยวกับการศึกษาด้วยวิธีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์



รูปที่ ข.4 ตัวอย่างสเปกตรัมข้อมูลดิบที่วัดได้จากการทดลอง XAS เส้นสีม่วงแสดงกราฟที่ขอบการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์พลังงาน 7,709 eV ชั้น K ของ Co โดยสแกนตั้งแต่ -100 eV ถึง 500 eV จากขอบการดูดกลืนและเป็นสเปกตรัมที่ได้จากวิธี Merge ค่าเฉลี่ยจากผลการสแกนจำนวน 3 ครั้ง

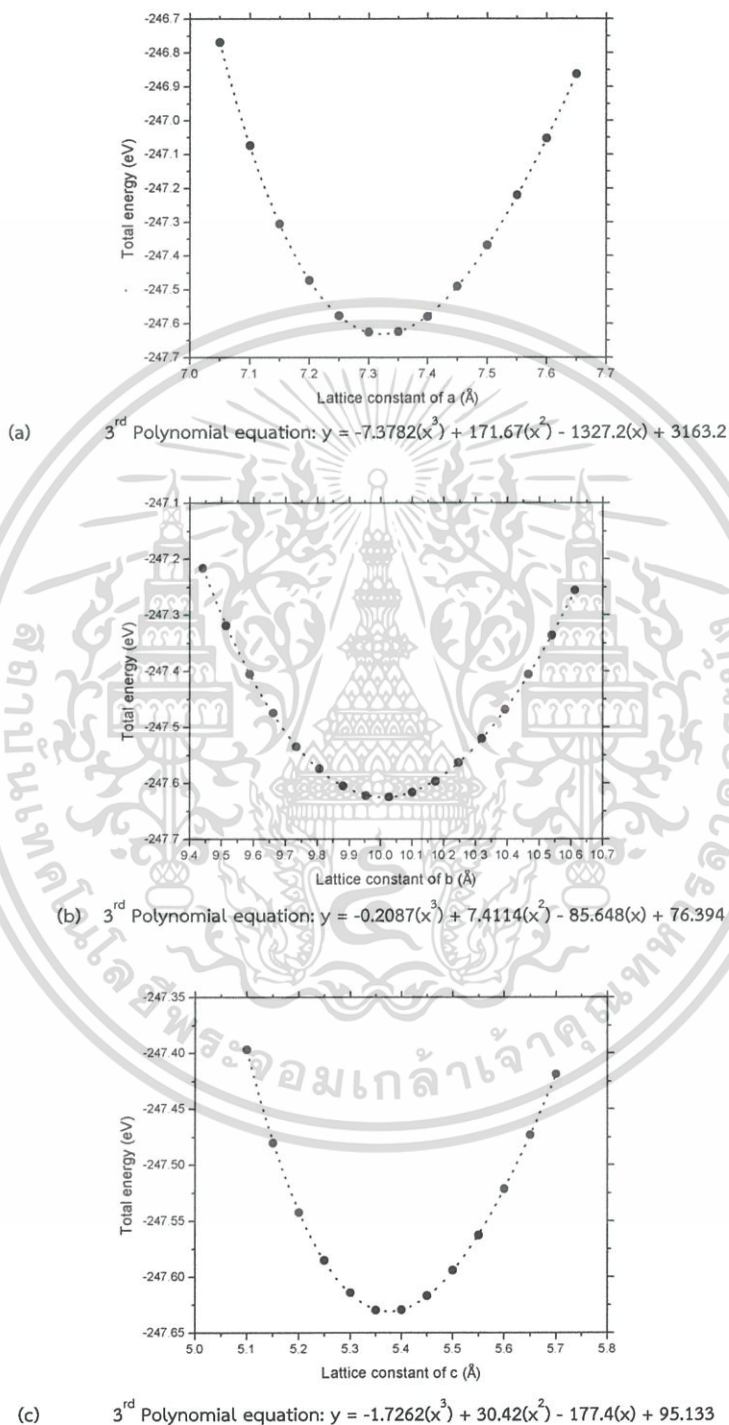
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข้อมูลเกี่ยวกับการศึกษาโครงสร้างผลึก

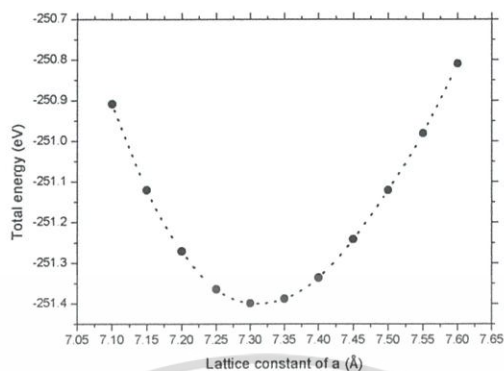
การรีแลกซ์อย่างสมบูรณ์ของสาร $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ โดยใช้วิธี PAW/PBE



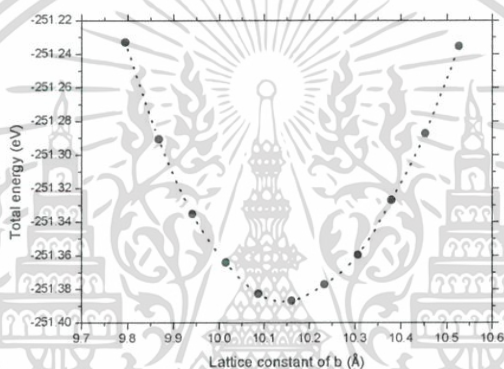
รูปที่ ค.1 ผลการคำนวณค่าคงที่แลตทิซทางทฤษฎี (a) ด้าน $a = 7.32 \text{ \AA}$, (b) ด้าน $b = 10.01 \text{ \AA}$ และ (c) ด้าน $c = 5.38 \text{ \AA}$ ของสาร $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งมีความมุมผลึกโมนอคลิติก $\beta = 94.88^\circ$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

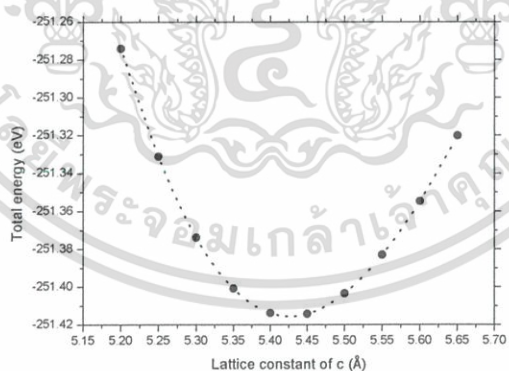
การรีแลกซ์อย่างสมบูรณ์ของสาร $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ โดยใช้วิธี PAW/PBE



(a) 3^{rd} Polynomial equation: $y = -7.5766(x^3) + 175.52(x^2) - 1351.5(x) + 3208.9$



(b) 3^{rd} Polynomial equation: $y = -0.2277(x^3) + 8.0788(x^2) - 93.626(x) + 104.71$

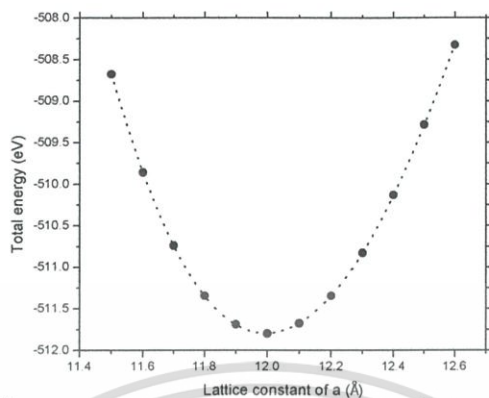


(c) 3^{rd} Polynomial equation: $y = -1.8641(x^3) + 32.678(x^2) - 189.98(x) + 115.11$

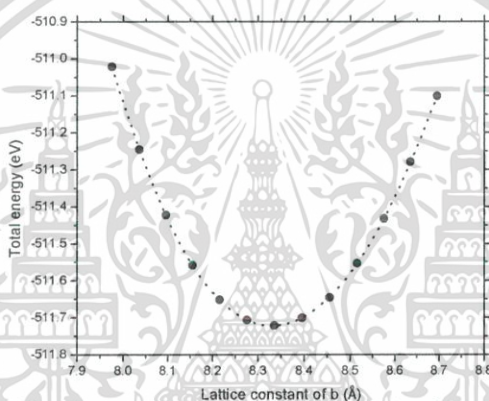
รูปที่ ค.2 ผลการคำนวณค่าคงที่แลตทิซทางทฤษฎี (a) ด้าน $a = 7.31 \text{ \AA}$, (b) ด้าน $b = 10.15 \text{ \AA}$ และ (c) ด้าน $c = 5.43 \text{ \AA}$ ของสาร $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งมีค่ามุมผลึกโมนอคลีนิก $\beta = 95.71^\circ$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

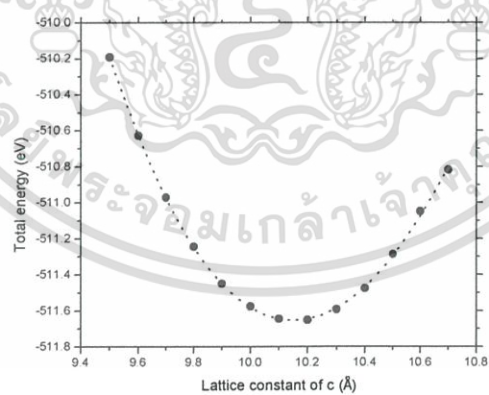
การรีแลกซ์อย่างสมบูรณ์ของสาร $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ โดยใช้วิธี PAW/PBE



(a) 3rd Polynomial equation: $y = -3.0124(x^3) + 119.68(x^2) - 1570.8(x) + 6309.8$



(b) 3rd Polynomial equation: $y = -1.2472(x^3) + 36.293(x^2) - 345(x) + 564.72$

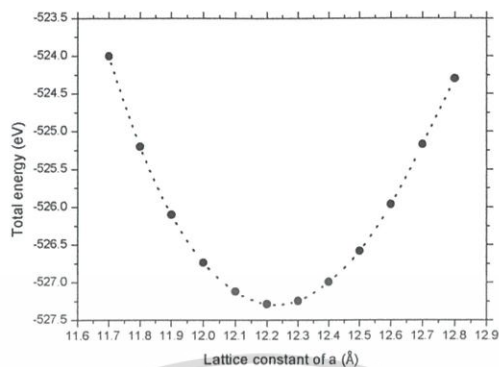


(c) 3rd Polynomial equation: $y = -0.5353(x^3) + 19.41(x^2) - 228.58(x) + 368.52$

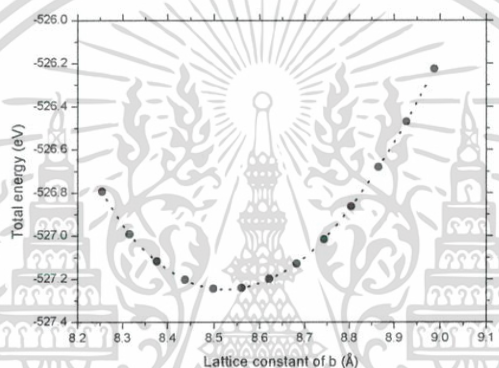
รูปที่ ค.3 ผลการคำนวณค่าคงที่แลตทิซทางทฤษฎี (a) ด้าน $a = 11.99 \text{ \AA}$, (b) ด้าน $b = 8.33 \text{ \AA}$ และ (c) ด้าน $c = 10.15 \text{ \AA}$ ของสาร $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ซึ่งมีค่ามุมผลึกโมโนคลีนิก $\beta = 118.51^\circ$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

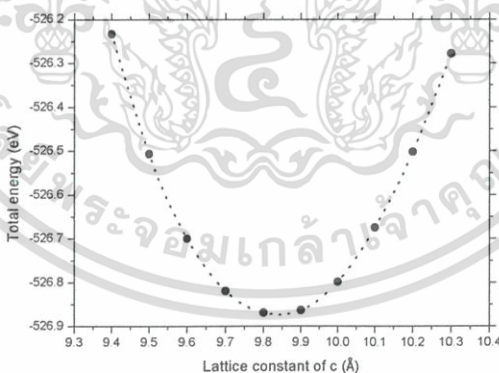
การรีแลกซ์อย่างสมบูรณ์ของสาร $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ โดยใช้วิธี PAW/PBE



(a) 3rd Polynomial equation: $y = -2.5097(x^3) + 102.62(x^2) - 1383.9(x) + 5639$



(b) 3rd Polynomial equation: $y = -1.457(x^3) + 42.813(x^2) - 412.35(x) + 779.27$

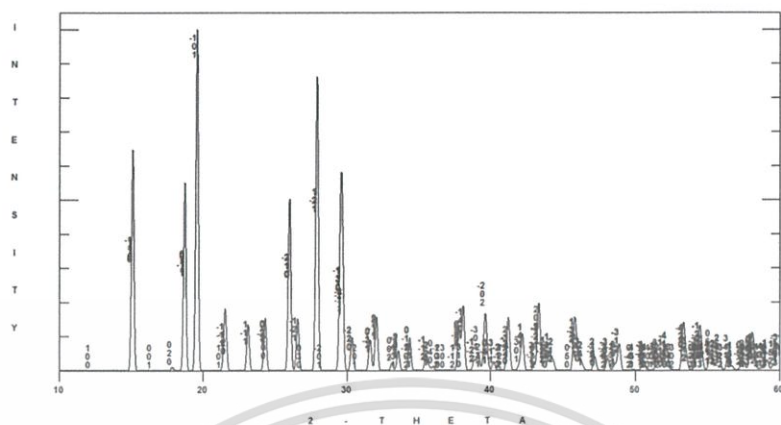


(c) 3rd Polynomial equation: $y = -0.6866(x^3) + 23.346(x^2) - 259.98(x) + 425$

รูปที่ ค.4 ผลการคำนวณค่าคงที่แลตทิซทางทฤษฎี (a) ด้าน $a = 12.23 \text{ \AA}$, (b) ด้าน $b = 8.53 \text{ \AA}$ และ (c) ด้าน $c = 9.84 \text{ \AA}$ ของสาร $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ซึ่งมีค่ามุมผลึกโมนอคลิก $\beta = 118.67^\circ$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

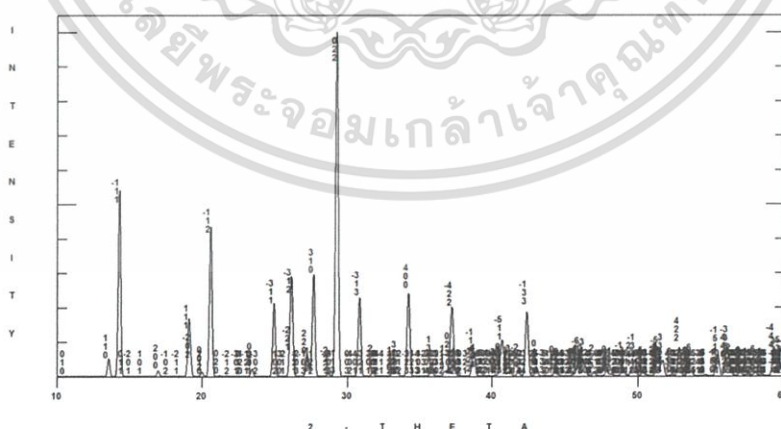
ข้อมูลเกี่ยวกับการศึกษาโครงสร้างผลึกเฟสทวิภาค



รูปที่ ค.5 ผล XRD จากการคำนวณแบบจำลอง DHP ด้วยผลึกสัดส่วน Co:Fe = 1:1

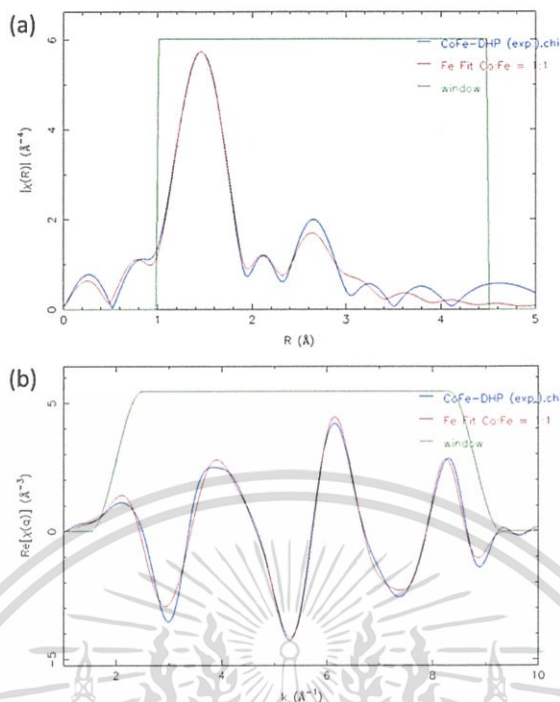


รูปที่ ค.6 ผล XRD จากการคำนวณแบบจำลอง CTP ด้วยผลึกสัดส่วน Fe(I):Co(II) = 1:1



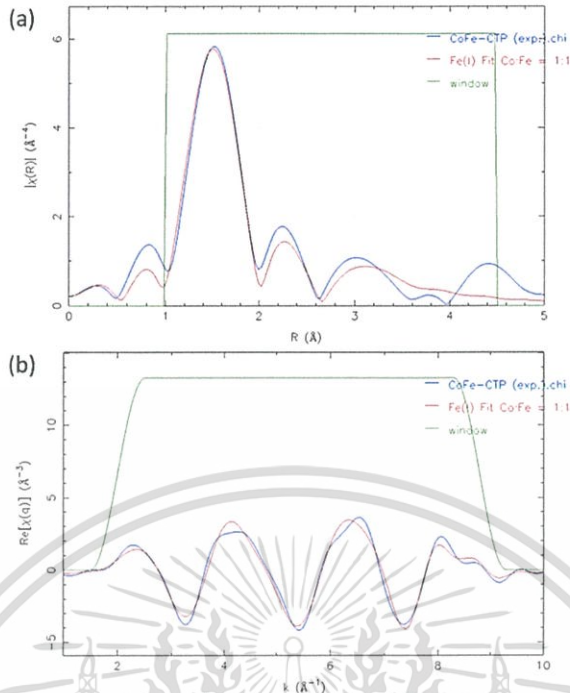
รูปที่ ค.7 ผล XRD จากการคำนวณแบบจำลอง CTP ด้วยผลึกสัดส่วน Co(I):Fe(II) = 1:1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

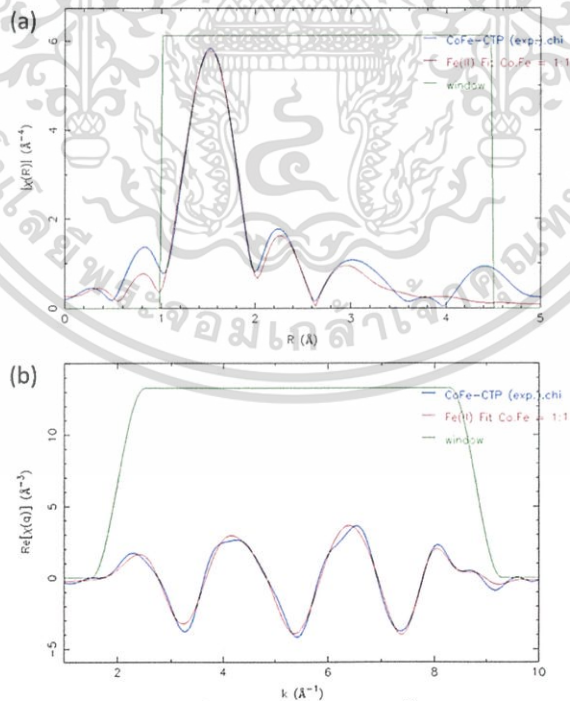


รูปที่ ค.8 ผลการฟิตสเปกตรัม EXAFS ที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Fe ระหว่างผลการทดลองสาร $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ กับผลการคำนวณกรณีแทนอะตอม Fe ด้วย Co:Fe = 1:1 ลงใน Co แบบ 1 ตำแหน่งสมมูล แสดงเป็นฟังก์ชันการสั่นแบบ (a) สเปซ R (b) สเปซ q

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ค.9 ผลการฟิตสเปกตรัม EXAFS ที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Fe ระหว่างผลการทดลองสาร $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ กับผลการคำนวณกรณีแทนอะตอม Fe ด้วย Co:Fe = 1:1 ลงใน Co แบบ 2 ตำแหน่งไม่สมดุคที่ I แสดงเป็นฟังก์ชันการสั่นแบบ (a) สเปซ R (b) สเปซ q

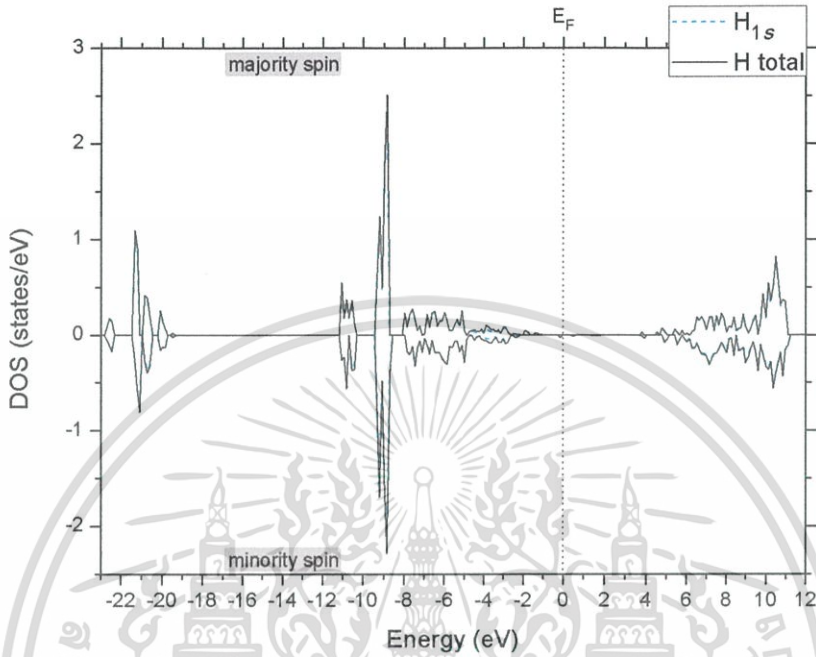


รูปที่ ค.10 ผลการฟิตสเปกตรัม EXAFS ที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอม Fe ระหว่างผลการทดลองสาร $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ กับผลการคำนวณกรณีแทนอะตอม Fe ด้วย Co:Fe = 1:1 ลงใน Co แบบ 2 ตำแหน่งไม่สมดุคที่ II แสดงเป็นฟังก์ชันการสั่นแบบ (a) สเปซ R (b) สเปซ q

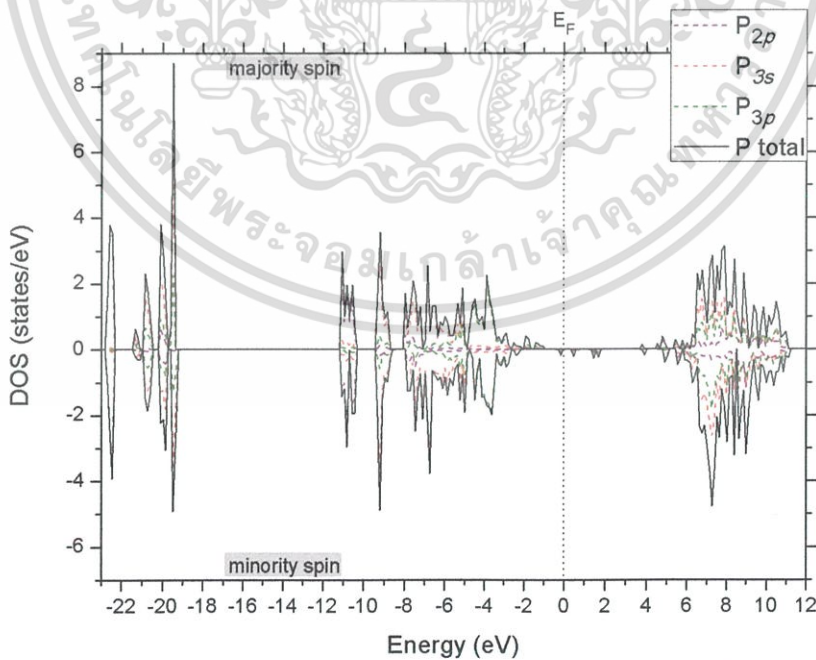
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข้อมูลเกี่ยวกับการศึกษาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์

ผลการคำนวณ DOS

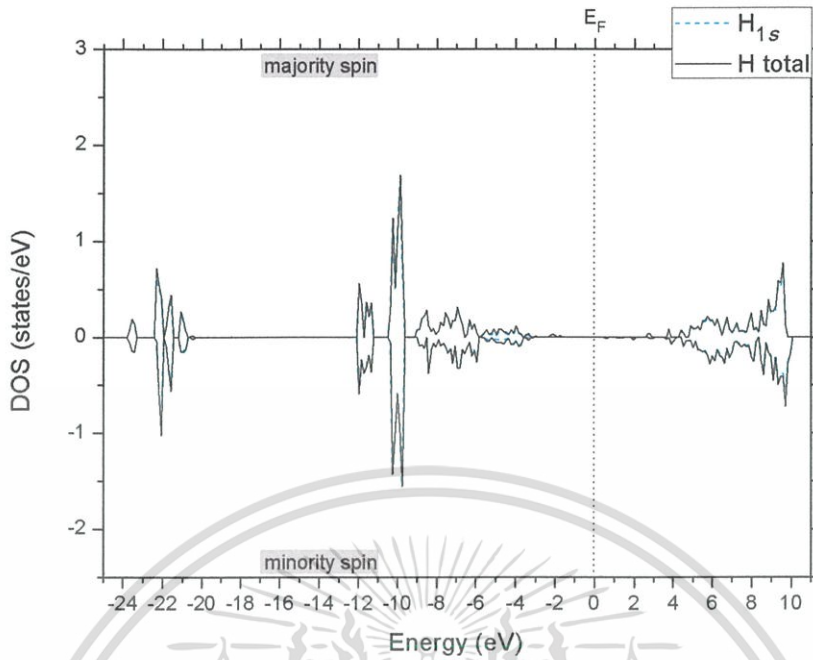


รูปที่ ค.11 ความหนาแน่นของสถานะแบบรวมและแบบบางส่วนสปินโพลาไรซ์ของ H ในผลึก $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ แสดงผลเฉพาะสถานะ H_{1s}

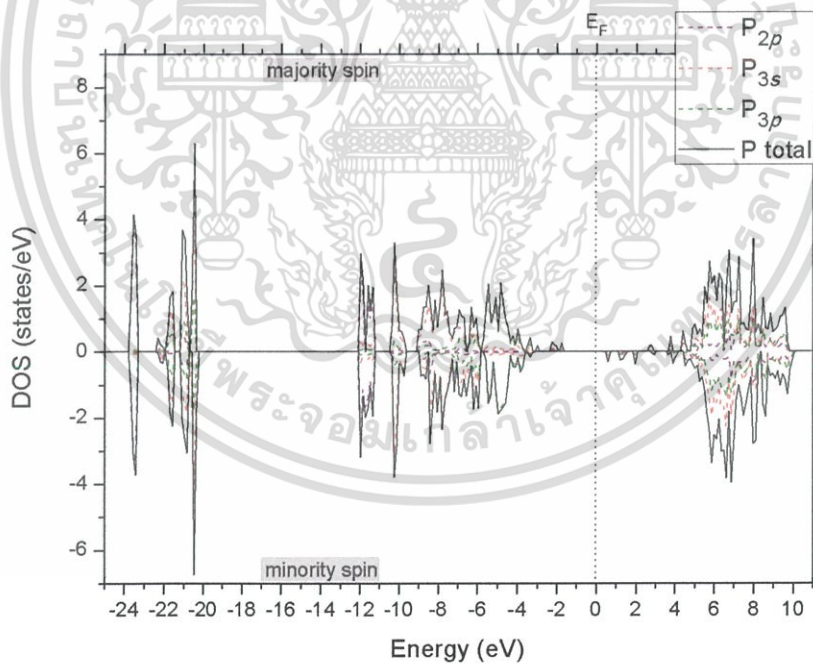


รูปที่ ค.12 ความหนาแน่นของสถานะแบบรวมและแบบบางส่วนสปินโพลาไรซ์ของ P ในผลึก $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ แสดงผลเฉพาะสถานะ P_{2p} , P_{3s} , และ P_{3p}

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

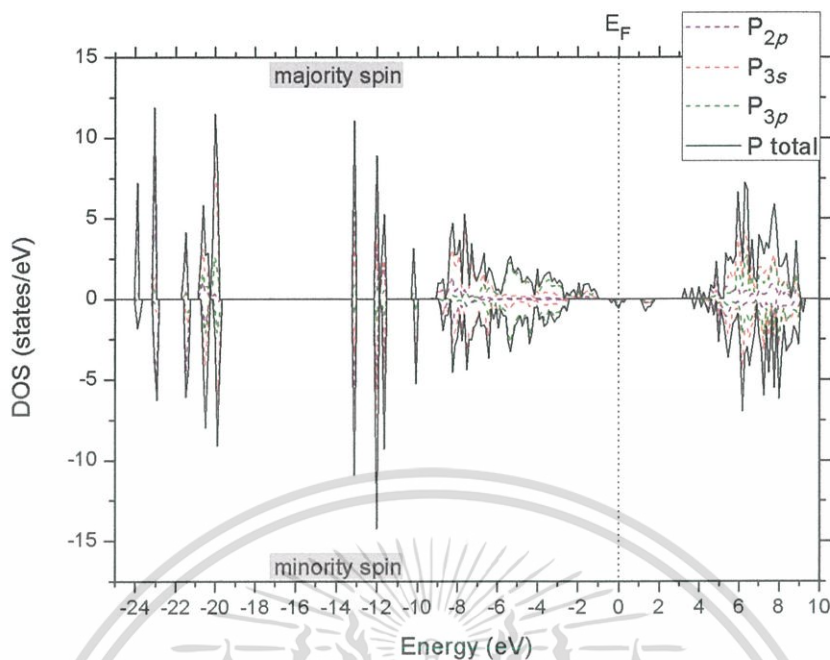


รูปที่ ค.13 ความหนาแน่นของสถานะแบบรวมและแบบบางส่วนสปินโพลาไรซ์ของ H ในผลึก $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ แสดงผลเฉพาะสถานะ H_{1s}

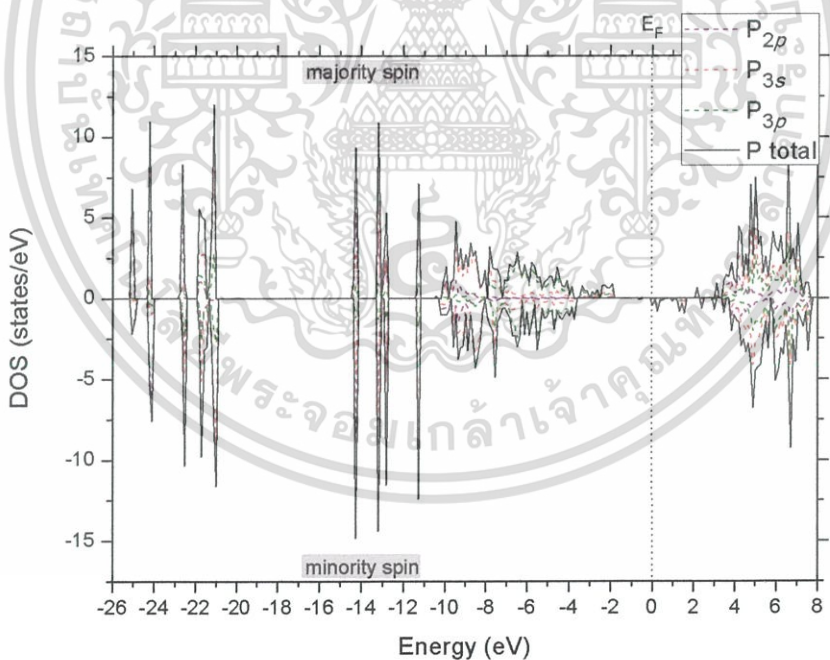


รูปที่ ค.14 ความหนาแน่นของสถานะแบบรวมและแบบบางส่วนสปินโพลาไรซ์ของ P ในผลึก $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ แสดงผลเฉพาะสถานะ P_{2p} , P_{3s} , และ P_{3p}

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ค.15 ความหนาแน่นของสถานะแบบรวมและแบบบางส่วนสปินโพลาไรซ์ของ P ในผลึก $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ แสดงผลเฉพาะสถานะ P_{2p} , P_{3s} , และ P_{3p}



รูปที่ ค.16 ความหนาแน่นของสถานะแบบรวมและแบบบางส่วนสปินโพลาไรซ์ของ P ในผลึก $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ แสดงผลเฉพาะสถานะ P_{2p} , P_{3s} , และ P_{3p}

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนแสงย่านอัลตราไวโอเล็ต-วิซีเบิล

สารเคมีส่วนใหญ่ซึ่งได้แก่สารอินทรีย์ (Organic compound) หรือสารประกอบเชิงซ้อน (Complex compound) หรือสารอนินทรีย์ (Inorganic compound) ทั้งที่มีสีและไม่มีสี นั้นสามารถดูดกลืนแสงหรือรังสีที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเล็ต (UV) และวิซีเบิล (Visible) ซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 190-800 นาโนเมตร การดูดกลืนแสงดังกล่าวนี้ได้นำมาใช้วิเคราะห์ทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณอย่างกว้างขวาง เพราะวิธีนี้ให้ความเที่ยงตรง ความแม่นยำดี และมีสภาพไวสูง (High sensitivity) โดยอาจทำการวิเคราะห์ในรูปของธาตุหรือโมเลกุลได้ โดยทั่วไปเทคนิคการวิเคราะห์นี้บางครั้งนิยมเรียกว่า UV-Vis spectrophotometry ถ้าสารที่วิเคราะห์มีสีหรือเกิดสีขึ้น สารที่มีสีนั้นจะดูดกลืนแสงช่วงวิซีเบิล อาจเรียกว่า คัลเลอร์ิเมตรี (Colorimetry) เมื่อให้ลำแสงที่เคลื่อนที่อย่างต่อเนื่องกัน (Continuous beam of radiation) ผ่านเข้าไปในวัตถุใสจะพบว่าแสงบางส่วนถูกดูดกลืน (Absorption) บางส่วนเกิดการสะท้อน (Reflection) บางส่วนกระเจิง (Scattering) และบางส่วนทะลุออกไป (Transmission) ถ้าให้แสงที่ทะลุออกไปนั้นผ่านเข้าเครื่องกระจายแสง เช่น ปริซึมหรือ เกรตติง จะเห็นว่าสเปกตรัมหายไปส่วนหนึ่ง ส่วนที่หายไปนี้เรียกว่า Absorption spectrum พลังงานที่ถูกดูดกลืนไปนั้นจะทำให้โมเลกุลหรืออะตอมเปลี่ยนระดับพลังงานจากสถานะพื้น (Ground state) ไปยังสถานะกระตุ้น (Excited state)

เมื่อแสงที่อยู่ในช่วงแสงอัลตราไวโอเล็ต-วิซีเบิลผ่านเข้าไปในโมเลกุลของสาร สารนั้นจะถูกดูดกลืนแสงเฉพาะบางช่วงทำให้เกิดมีการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานประมาณ 30-150 kcal/mole และอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้อง คืออิเล็กตรอนที่อยู่วงนอกสุดหรืออิเล็กตรอนที่เกิดพันธะแล้ว หรืออิเล็กตรอนที่ยังไม่เกิดพันธะซึ่งจะมีพลังงานที่แตกต่างกัน

ตัวอย่างผลการทดลองวัดสเปกตรัมการเปล่งแสง

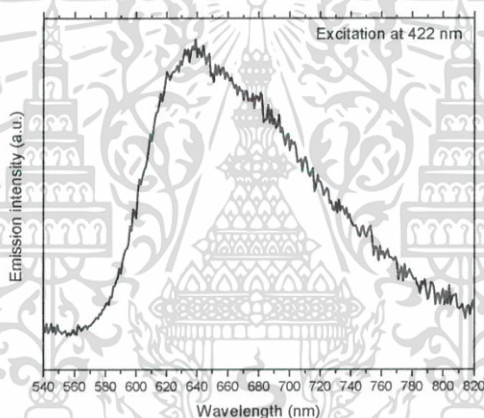
วิธีทดลองสเปกโทรสโกปีการเปล่งแสง (Photoluminescence spectroscopy) ใช้สารตัวอย่างชนิดผงสารประกอบ $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ เช่นเดียวกับการวัดการดูดกลืนแสงแสงอัลตราไวโอเล็ต-วิซีเบิลข้างต้น ทำการทดลองด้วยเครื่องมือ Micro plate ยี่ห้อ TECAN รุ่น InfiniteM200pro ทำการสแกนข้อมูลหาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มการเปล่งแสง (Emission intensity) กับค่าความยาวคลื่นแสง ด้วยตำแหน่งค่าสัญญาณ Excitation intensity สูงที่สุด คำนวณค่า Energy gap ได้จากค่าความยาวคลื่นที่ทำให้สัญญาณ Emission intensity มีค่าสูงสุดในกราฟ และในทางทฤษฎีค่าช่องว่างพลังงานที่ได้จากการวัด PL มีความสัมพันธ์กับค่าจากการวัดสเปกโทรสโกปีอัลตราไวโอเล็ต-วิซีเบิล (UV-Visible spectroscopy) อย่างสมเหตุสมผล เมื่อใช้สารตัวอย่างในการทดลองชนิดเดียวกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป ค.17 เครื่องมือและหน้าต่างโปรแกรมของการทดลองสเปกโทรสโกปีการเปล่งแสงในงานนี้

ผลการวัดสเปกตรัมความสัมพันธ์ระหว่างการเปล่งแสงและความยาวคลื่นแสงของผงสีม่วง-ชมพู $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ แสดงตามรูป ค.18 พบว่าตำแหน่งที่ให้ค่าพลังงานของความเข้มการกระตุ้น (Excitation intensity) ซึ่งมีค่าสูงสุด 422 nm สามารถคำนวณระบุค่าความเข้มการสูงที่สุด ณ ตำแหน่งความยาวคลื่นเท่ากับ 639 nm (1.94 eV) ผลค่าพลังงานดังกล่าวมีความสอดคล้องกับค่าช่องว่างพลังงานที่วัดได้จากสเปกตรัมการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ต-วิซีเบิลซึ่งมีค่า 2 eV



รูปที่ ค.18 ผลการทดลองวัดสเปกตรัมการเปล่งแสงของผงผลึก $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

ชื่อ-นามสกุล

ปฐมพงษ์ ฤกษ์สมมุส

วัน/เดือน/ปีเกิด

31 ธันวาคม พ.ศ. 2529

ที่อยู่ตามทะเบียนบ้าน

159/7 หมู่บ้านสมุน ถนนยันตรกิจโกศล
ตำบลตุ้ใต้ อำเภอเมือง จังหวัดน่าน 55000

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2548-2551

วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาฟิสิกส์ประยุกต์
(เครื่องมือวิทยาศาสตร์และอุตสาหกรรม)
เกียรตินิยมอันดับที่ 2 คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
(สจล.) กรุงเทพมหานคร

พ.ศ. 2552-2559

วิทยาศาสตรมหาบัณฑิตและปรัชญาดุษฎีบัณฑิต
สาขานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
คณะวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
(สจล.) กรุงเทพมหานคร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้