



โครงการ การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การปรับปรุงโครงสร้างแถบพลังงานของสารประกอบโลหะเจือ $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ ที่ถูกเติมด้วยโลหะมีสกุลโดยใช้แบบจำลองทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น
Electronic Band Structure Engineering of Noble Metal Doped $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ Alloy by DFT Simulation

ชื่อนิสิต นายสภานต์ คำแก้ว **เลขประจำตัว** 5933447623

ภาควิชา ฟิสิกส์

ปีการศึกษา 2562

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ชื่อโครงการ : การปรับปรุงโครงสร้างแถบพลังงานของสารประกอบโลหะเจือ $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ ที่ถูกเติมด้วยโลหะ มีสกลโดยใช้แบบจำลองทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

ภาควิชา : ฟิสิกส์


ชื่อนิติ : นายสกันต์ คำแก้ว รหัสประจำตัวนิติ : 5933447623


อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ : รศ. ดร. ธิติ บวรรัตน์รักษ์


อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม : อ. ดร. อรรณพ เอกธาราวงศ์


โครงการนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ภาคการศึกษาปลายปีการศึกษา 2562

คณะกรรมการสอบได้รับรองรายงานฉบับนี้แล้ว


..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. นคร ไพศาลกิตติสกุล)


..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. สกุลธรรม เสนาะพิมพ์)


..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(รองศาสตราจารย์ ดร. ธิติ บวรรัตน์รักษ์)


..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(อาจารย์ ดร. อรรณพ เอกธาราวงศ์)

ชื่อโครงการ: การปรับปรุงโครงสร้างแถบพลังงานของสารประกอบโลหะเจือ $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ ที่ถูกเติมด้วยโลหะมีสกุลโดยใช้แบบจำลองทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

ภาควิชา: ฟิสิกส์

ชื่อนิติ: นายสกานต์ คำแก้ว รหัสประจำตัวนิติ: 5933447623

อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ: รศ. ดร. ธิติ บวรรัตนารักษ์

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม: อ. ดร. อรรณพ เอกธาราวงค์

บทคัดย่อ

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดแมกนีเซียมซิลิไซด์ได้รับความสนใจในด้านวัสดุทางเลือกที่มีคุณสมบัติทำการอยู่ในย่านกลาง (600-1200 K) ซึ่งมีความพิเศษคือสามารถหาได้ง่ายบนพื้นโลกและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยการนำมาทำเป็นอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกจะต้องใช้สารที่มีสภาพนำไฟฟ้าชนิดพี (p-type) และชนิดเอ็น (n-type) มาต่อร่วมกัน ซึ่งแมกนีเซียมซิลิไซด์ที่สมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นดังนั้นก็การพัฒนาแมกนีเซียมซิลิไซด์ที่มีสภาพนำไฟฟ้าเป็นชนิดเอ็นจึงถูกพัฒนาประสิทธิภาพได้ดีกว่า แต่สำหรับชนิดพีนั้นยังคงยากต่อการสังเคราะห์ขึ้นมาอยู่ โดยการจะทำให้สารมีสภาพนำไฟฟ้าเป็นชนิดพีได้นั้นจะต้องมีการนำมาทำเป็นโลหะเจือ (alloy) กับสารกึ่งตัวนำชนิดพี เช่น แมกนีเซียมเจอร์เมไนด์ หรือเติมอะตอมที่มีโฮล (hole) ลงไปเพิ่มเพื่อให้มีสภาพนำไฟฟ้าเป็นชนิดพี สำหรับงานวิจัยนี้เลือกพิจารณาระบบของโลหะเจือชนิดแมกนีเซียมซิลิไซด์กับเจอร์เมเนียม $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ ซึ่งมีการเติมโลหะมีสกุล (noble metal) เช่น โลหะเงิน (silver) โลหะทองแดง (copper) และ โลหะทอง (gold) เข้าไปเพื่อให้มีสภาพนำไฟฟ้าเป็นชนิดพี โดยใช้แบบจำลองด้วยคอมพิวเตอร์จากทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น ซึ่งโครงสร้างที่นำมาจำลองระบบโลหะเจือนี้จะเป็นโครงสร้างเสมือนสุ่มพิเศษ (special quasirandom structure : SQS) เพื่อเป็นตัวแทนของระบบโลหะเจือที่มีอัตราส่วน x ที่สนใจพิจารณา คือ $x = 0.25, 0.50$ และ 0.75 หลังจากนั้นจึงนำสารประกอบโลหะเจือที่มีอัตราส่วน $x = 0.5$ มาทำการเติมโลหะมีสกุลเข้าไป 1 อะตอม แล้วจึงพบว่า การเติมโลหะเงินเข้าไปโดยเข้าไปแทนที่อะตอมแมกนีเซียมในผลึก จะทำให้สารประกอบโลหะเจือนี้มีสภาพนำไฟฟ้าเป็นชนิดพี ในทางกลับกันโลหะทองแดงและโลหะทองมีแนวโน้มที่จะเข้าไปแทนที่ช่องว่างกลางโครงสร้างและซิลิกอนตามลำดับ แล้วทำให้มีสภาพนำไฟฟ้าชนิดเอ็นแทน แต่อย่างไรก็ตาม พลังงานก่อเกิด (formation Energy) ระหว่างการที่โลหะเงินเข้าไปแทนที่แมกนีเซียมและช่องว่างกลางโครงสร้าง มีค่าแตกต่างกันเพียง 0.1 eV จึงทำให้ในเชิงการทดลองการสังเคราะห์สาร มีโอกาสที่โลหะเงินจะเกิดการแทนที่ช่องว่างกลางโครงสร้างในผลึก ซึ่งเป็นผลให้สารประกอบโลหะเจือชนิดนี้เปลี่ยนจากสภาพนำไฟฟ้าชนิดพีไปเป็นชนิดเอ็นได้

คำสำคัญ: วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก, แมกนีเซียมซิลิไซด์, โลหะเจือ, โลหะมีสกุล, ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

Title: Electronic Band Structure Engineering of Noble Metal Doped $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ Alloy by DFT Simulation

Major: Physics

Name: Mr. Sakarn Khamkaeo **Student's Code:** 5933447623

Adviser: Assoc. Prof. Dr. Thiti Bovornratanaraks

Co-adviser: Dr. Annop Ektarawong

Abstract

Magnesium Silicide semiconductor (Mg_2Si) is a promising mid-temperature (600-1200 K) thermoelectric material which is environmentally friendly. Thermoelectric module can be built by using both n-type and p-type thermoelectric materials. Mg_2Si intrinsically possesses n-type conductivity, and n-type dopants are generally used for improving its thermoelectric performance but p-type Mg_2Si is still difficult to be synthesized. There are two methods that can make Mg_2Si has p-type conductivity. One is making alloy with p-type semiconductor such as Mg_2Ge and the other is doping with p-type dopants. This project aims at investigating the change in electronic properties of Mg_2Si when it is being alloyed with Mg_2Ge and being doped with noble metals (Ag, Cu and Au) by performing computational simulations based on density functional theory (DFT). The results showed that the conductivity of $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$, which $x = 0.25, 0.50$ and 0.75 , is still n-type but Fermi energy decreases as germanium increases. Moreover, the result of doping $Mg_2Si_{0.5}Ge_{0.5}$ with noble metal shows that, Ag-doped systems exhibit the lowest formation energy when Ag is substituted in Mg-site that causes $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ to show p-type conductivity. On the other hand, the conductivity Cu-doped and Au-doped systems are n-type because Cu and Au are more likely to substitute in interstitial site and Si-site respectively. However, in Ag-doped systems, the difference in formation energy of substituting Ag in Mg-site (p-type) and interstitial site (n-type) is only 0.1 eV, which can cause the experimental instability of p-type conductivity.

Keywords: Thermoelectric, Magnesium Silicide, Alloy, Noble metal, Density functional theory

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัย “การปรับปรุงโครงสร้างแถบพลังงานของสารประกอบโลหะเจือ $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ ที่ถูกเติมด้วยโลหะมีสกุลโดยใช้แบบจำลองทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น” สามารถสำเร็จลุล่วงได้ตามวัตถุประสงค์ของโครงการ ด้วยความช่วยเหลือและการให้คำแนะนำจากบุคคลหลายท่าน

ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร. ธิติ บวรรัตนารักษ์ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการและอาจารย์ ดร. อรรถณพ เอกธรวางศ์ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการร่วม สำหรับคำแนะนำและการให้คำปรึกษาที่ดี ทั้งยังช่วยเสนอแนวทางการแก้ไขปัญหาและอุปสรรคระหว่างการทำดำเนินงานได้อย่างเหมาะสม ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร. อุดมศิลป์ ปิ่นสุข อาจารย์ผู้สอนรายวิชาโครงงานวิทยาศาสตร์ สำหรับการติดตามและประชาสัมพันธ์รายละเอียดของรายวิชาตลอดการทำดำเนินงานโครงการนี้ ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร. นคร ไพศาลกิตติสกุล ประธานกรรมการสอบโครงการและรองศาสตราจารย์ ดร. สกฤษธรรม เสนาะพิมพ์ กรรมการสอบโครงการ สำหรับคำแนะนำในการปรับปรุงแก้ไขโครงการ

ขอขอบพระคุณทุนพัฒนาและส่งเสริมผู้มีความสามารถพิเศษทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (พสวท.) สำหรับโอกาสในการรับทุนสนับสนุนในการศึกษาวิจัย ณ ต่างประเทศ และขอขอบพระคุณ Prof. Ryo Maezono, Assoc. Prof. Kenta Hongo รวมทั้งสมาชิกในกลุ่ม Maezono and Hongo Laboratory ทุกท่านที่สถาบันวิจัย Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST) สำหรับคำแนะนำและความอนุเคราะห์ในการใช้ทรัพยากรทางคอมพิวเตอร์อันเป็นประโยชน์อย่างยิ่งสำหรับการศึกษาโครงการนี้

และสุดท้ายนี้ผู้จัดทำโครงการขอขอบพระคุณผู้มีส่วนเกี่ยวข้องที่อาจไม่ได้กล่าวถึง ณ ที่นี้ สำหรับการสนับสนุนข้าพเจ้าตลอดมา

นายสกันต์ คำแก้ว

ผู้จัดทำโครงการ

สารบัญ

บทคัดย่อ (ภาษาไทย)	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ)	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญรูปภาพ	ช
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการเสนอโครงการ	1
1.1.1 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก	1
1.1.2 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดแมกนีเซียมซิลิไซด์	1
1.1.3 สารประกอบโลหะเจือระหว่างแมกนีเซียมซิลิไซด์และแมกนีเซียมเจอร์เมไนด์	1
1.1.4 การเติมอะตอมเข้าไปยังวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแมกนีเซียมซิลิไซด์	3
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ	4
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
1.3.1 ประโยชน์ต่อตัวนิสิตเอง	4
1.3.2 ประโยชน์ต่อผู้อื่น	4
บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	
2.1 ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Density Functional Theory)	5
2.1.1 ทฤษฎีบทโฮเฮนเบิร์ก-โคห์น (Hohenberg-Kohn Theorem)	6
2.1.2 สมการโคห์น-ชาม (Kohn-Sham equation)	6
2.1.3 พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ (exchange-correlation energy)	7
2.1.4 การแก้สมการโคห์น-ชามด้วยวิธี Self-consistent field (SCF)	7
2.2 โครงสร้างเสมือนสุ่มแบบพิเศษสำหรับจำลองระบบของสารโลหะเจือ	9

บทที่ 3 การดำเนินงาน	
3.1 แผนการศึกษา	10
3.2 แผนระยะเวลาที่ศึกษา	11
บทที่ 4 ผลการศึกษาและอภิปรายผลการศึกษา	
4.1 ความหนาแน่นสถานะและโครงสร้างแถบพลังงานของแมกนีเซียมซิลิไซด์ และแมกนีเซียมเจอร์เมไนด์	12
4.2 ระบบโลหะเจือระหว่างแมกนีเซียมซิลิไซด์และแมกนีเซียมเจอร์เมไนด์	16
4.3 โครงสร้างเสมือนสุ่มแบบพิเศษของโลหะเจือแมกนีเซียมซิลิไซด์และแมกนีเซียมเจอร์เมไนด์	18
4.4 ผลของการเติมโลหะมีสกุลเข้าไปยังโครงสร้างโลหะเจือ $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$	20
บทที่ 5 สรุปผลการศึกษา	26
เอกสารอ้างอิง	27

สารบัญตาราง

ตารางที่ 3.1 แผนระยะเวลาที่ศึกษา	11
ตารางที่ 4.1 พลังงานก่อเกิดสำหรับโลหะเจือ $Mg_2Si_{0.5}Ge_{0.5}$ แต่ละรูปแบบ	18
ตารางที่ 4.2 พลังงานก่อเกิดของการเข้าไปแทนที่ของโลหะเงินแต่ละรูปแบบเปรียบเทียบกัน ระหว่าง 2 ตำแหน่งที่แตกต่างกัน	21
ตารางที่ 4.3 พลังงานก่อเกิดของการเติมโลหะมีสกุลเข้าไปยังโครงสร้างโลหะเจือ	23

สารบัญรูปภาพ

ภาพที่ 1.1 ค่าพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับสารเทอร์โมอิเล็กทริก $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ ที่ขึ้นกับอุณหภูมิ	2
ภาพที่ 1.2 ค่าพารามิเตอร์ของสารเทอร์โมอิเล็กทริกแมกนีเซียมซิลิไซด์ที่ถูกเติมด้วยโลหะเงินที่ขึ้นกับอุณหภูมิ	3
ภาพที่ 2.1 ผังงานการคำนวณพลังงานรวมของระบบด้วยวิธี SCF	8
ภาพที่ 2.2 ผังงานการคลายโครงสร้าง (relaxation)	8
ภาพที่ 2.3 การใช้ตัวแปรสปินเพื่อช่วยจำแนกรูปแบบการจัดเรียงของโครงสร้างโลหะเจือ	9
ภาพที่ 4.1 ภาพโครงสร้างหน่วยเล็กที่สุด (primitive cell) ของแมกนีเซียมซิลิไซด์	12
ภาพที่ 4.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของพลังงานรวมต่อหนึ่งหน่วยเซลล์กับพลังงานคัทออฟเมื่อจำนวนจุดในปริภูมิโมเมนตัม (k-point) เท่ากับ $12 \times 12 \times 12$	12
ภาพที่ 4.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวมต่อหนึ่งหน่วยเซลล์กับจำนวนจุดในปริภูมิโมเมนตัม (k-point) เมื่อพลังงานคัทออฟเท่ากับ 65 eV	13
ภาพที่ 4.4 กราฟแสดงความหนาแน่นสถานะและพลังงานของแมกนีเซียมซิลิไซด์	13
ภาพที่ 4.5 เส้นทางในปริภูมิโมเมนตัมสำหรับโครงสร้างแบบ face centered cubic	14
ภาพที่ 4.6 โครงสร้างแถบพลังงานของแมกนีเซียมซิลิไซด์	14
ภาพที่ 4.7 กราฟแสดงความหนาแน่นสถานะและพลังงานของแมกนีเซียมเจอร์เมไนด์	15
ภาพที่ 4.8 โครงสร้างแถบพลังงานของแมกนีเซียมเจอร์เมไนด์	15
ภาพที่ 4.9 ตัวอย่างพิกัดของอะตอมในขั้นตอนการสร้างซูเปอร์เซลล์	16
ภาพที่ 4.10 โครงสร้างของโลหะเจือ $Mg_2Si_{0.5}Ge_{0.5}$ ขนาด $1 \times 1 \times 1$	17
ภาพที่ 4.11 โครงสร้างของโลหะเจือ $Mg_2Si_{0.5}Ge_{0.5}$ ขนาด $2 \times 1 \times 1$	17
ภาพที่ 4.12 โครงสร้างของโลหะเจือ $Mg_2Si_{0.5}Ge_{0.5}$ ขนาด $2 \times 2 \times 1$	17
ภาพที่ 4.13 กราฟพลังงานก่อกำเนิดของโลหะเจือ $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ ที่มีโครงสร้างเหมือนส้มแบบพิเศษ	18
ภาพที่ 4.14 กราฟพลังงานกิบส์ต่ออัตราส่วน x ที่อุณหภูมิ 0 , 100 , 200 และ 300 เคลวิน	19
ภาพที่ 4.15 ความหนาแน่นสถานะของโครงสร้างโลหะเจือ $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$	20
ภาพที่ 4.16 รูปแบบการเข้าไปแทนที่ของโลหะมีสกุลภายในโครงสร้างโลหะเจือ $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$	21

ภาพที่ 4.17 ความหนาแน่นสถานะของ $Mg_2Si_{0.5}Ge_{0.5}$ ที่ถูกเติมด้วยโลหะเงิน	22
ภาพที่ 4.18 ความหนาแน่นสถานะย่อย $Mg_2Si_{0.5}Ge_{0.5}$ และ $Mg_2Si_{0.5}Ge_{0.5}$ ที่ถูกเติมด้วยโลหะเงิน $Mg_2Si_{0.5}Ge_{0.5}$ ที่ถูกเติมด้วยโลหะเงิน	23
ภาพที่ 4.19 ความหนาแน่นสถานะของ $Mg_2Si_{0.5}Ge_{0.5}$ ที่ถูกเติมด้วยโลหะทองแดง	24
ภาพที่ 4.20 ความหนาแน่นสถานะของ $Mg_2Si_{0.5}Ge_{0.5}$ ที่ถูกเติมด้วยโลหะทอง	25

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการเสนอโครงการ

1.1.1 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกได้รับความสนใจในด้านพลังงานทดแทนในยุคปัจจุบัน ซึ่งหลักการของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกคือการเปลี่ยนพลังงานความร้อนให้กลายเป็นพลังงานไฟฟ้าด้วยปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect) โดยสิ่งที่ใช้กำหนดประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกคือ ฟิเจอร์ออฟเมอริทของเทอร์โมอิเล็กทริก (figure of merit : zT) ซึ่งมีค่าแปรผันตรงกับสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) ยกกำลังสองและค่าสภาพนำไฟฟ้า (electrical conductivity) แต่แปรผกผันกับค่าสภาพนำความร้อนของวัสดุ (thermal conductivity) กล่าวคือวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีต้องนำไฟฟ้าได้ดีแต่นำความร้อนได้แย่ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดแรกๆ ที่ได้รับความสนใจคือบิสมัทเทลลูไรด์ซึ่งมีฟิเจอร์ออฟ-เมอริทประมาณ 0.5 ที่อุณหภูมิห้อง บิสมัทเทลลูไรด์ถูกนำมาประยุกต์ใช้ทำเป็นตู้เย็นเทอร์โมอิเล็กทริก[1] ในเวลาต่อมาได้มีการปรับปรุงโครงสร้างของบิสมัทเทลลูไรด์โดยนำไปทำเป็นโลหะเจือกับพลวงกลายเป็นบิสมัทแอนติโมนีเทลลูไรด์ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี เจือกับซีลีเนียมกลายเป็นบิสมัทซีลีเนียมเทลลูไรด์เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น จนได้อัตราส่วนที่เหมาะสมที่ทำให้ฟิเจอร์ออฟเมอริทเพิ่มขึ้นเป็น 1.4 และ 1.0 ที่ประมาณอุณหภูมิห้องตามลำดับ[2-3] แต่ปัญหาของบิสมัทเทลลูไรด์คือความเป็นพิษของเทลลูเรียมต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม[4]

1.1.2 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดแมกนีเซียมซิลิไซด์

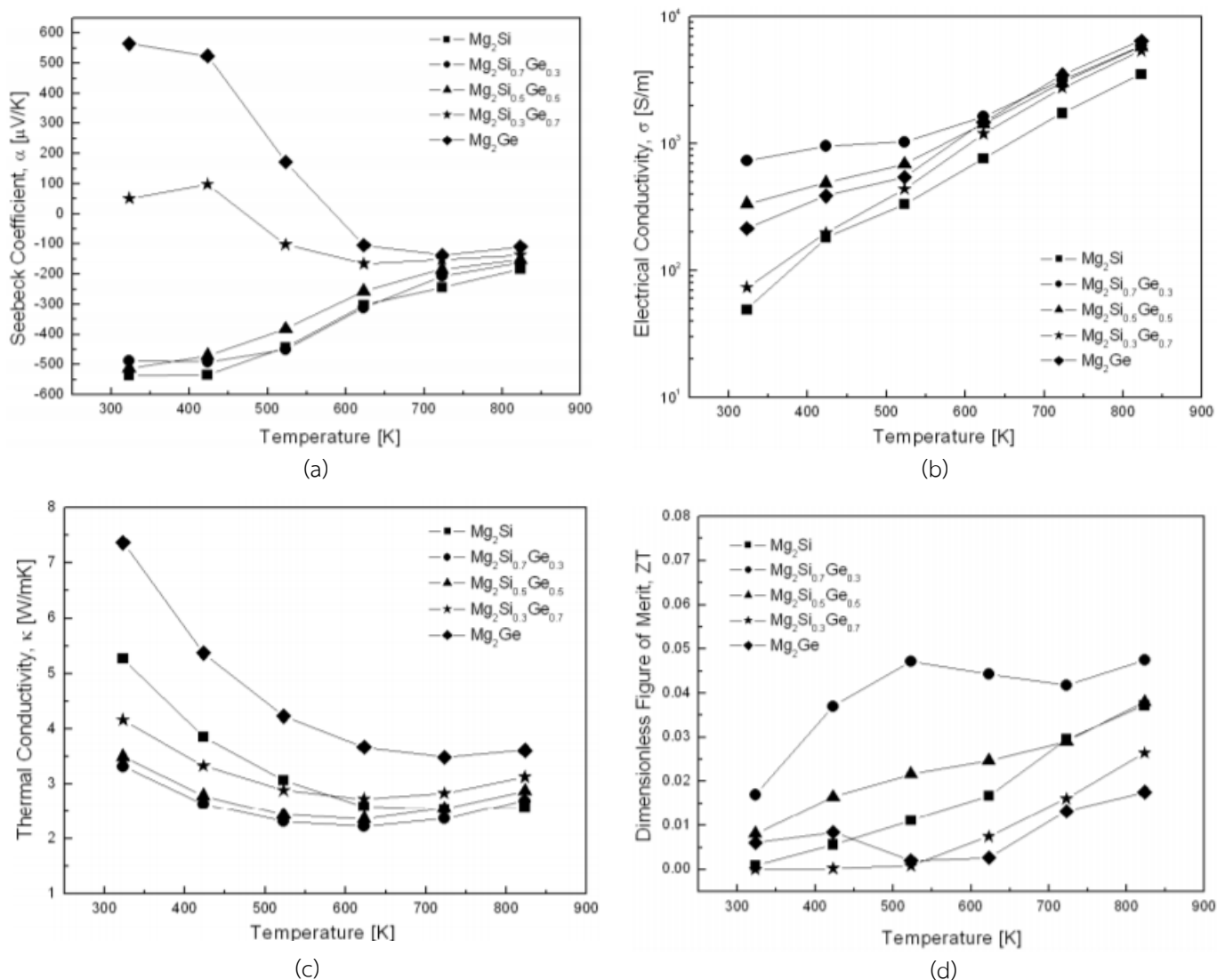
แมกนีเซียมซิลิไซด์เป็นอีกทางเลือกสำหรับการนำไปใช้ในเชิงเทอร์โมอิเล็กทริกในอุณหภูมิปานกลาง (600-1200 K) และเป็นวัสดุที่มีส่วนประกอบจากสารที่หาได้ง่ายบนพื้นโลกซึ่งเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม แมกนีเซียมซิลิไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) มีช่องว่างแถบพลังงานเล็กน้อยประมาณ 0.77 eV [5] แต่ฟิเจอร์ออฟเมอริทยังคงต่ำอยู่ ซึ่งต่อมาได้มีการศึกษาโลหะเจือของแมกนีเซียมซิลิไซด์ และพบว่าโลหะเจือที่มีสภาพการนำไฟฟ้าเป็นชนิดเอ็น (n-type conductivity) เช่น โลหะเจือของแมกนีเซียมซิลิไซด์กับดีบุก มีฟิเจอร์ออฟเมอริทสูงขึ้นเป็น 1.1 ที่ 800 K [6] และยังมี การนำไปทำโลหะเจือเพิ่มเติมเจอร์เมเนียมและเติมบิสมัทเข้าไปเล็กน้อยเพื่อทำให้ผลึกมีโครงสร้างซับซ้อนยิ่งขึ้นและทำให้ความนำความร้อนลดลงเป็นผลทำให้ฟิเจอร์ออฟเมอริทมีค่ามากขึ้น[7-9] แต่อย่างไรก็ตามวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในกลุ่มแมกนีเซียมซิลิไซด์ที่สภาพการนำไฟฟ้าเป็นชนิดพี (p-type conductivity) ยังคงมีฟิเจอร์ออฟเมอริทต่ำอยู่ [10-11] ซึ่งได้มีงานวิจัยที่จำลองการเติมโลหะมีสกุลเข้าไปยังแมกนีเซียมซิลิไซด์แต่ก็ศึกษาแค่รูปแบบการเข้าไปแทนที่เท่านั้น [12]

1.1.3 สารประกอบโลหะเจือระหว่างแมกนีเซียมซิลิไซด์และแมกนีเซียมเจอร์เมไนด์

ในปี ค.ศ. 2014 ได้มีงานวิจัยเกี่ยวกับการสังเคราะห์สารประกอบโลหะเจือระหว่างแมกนีเซียมซิลิไซด์กับแมกนีเซียมเจอร์เมไนด์กลายเป็น $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ โดยที่อัตราส่วน x มีค่าเท่ากับ 0 , 0.3 , 0.5 , 0.7 และ

1 [13] เนื่องจากสมบัติในเชิงเทอร์โมอิเล็กทริกที่น่าสนใจและความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม หลังจากสังเคราะห์สารได้สำเร็จ จึงนำไปหาค่าพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับฟิเจอร์ออฟเมอร์ิทของเทอร์โมอิเล็กทริก ซึ่งประกอบไปด้วย ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพนำไฟฟ้า และ ค่าสภาพนำความร้อน

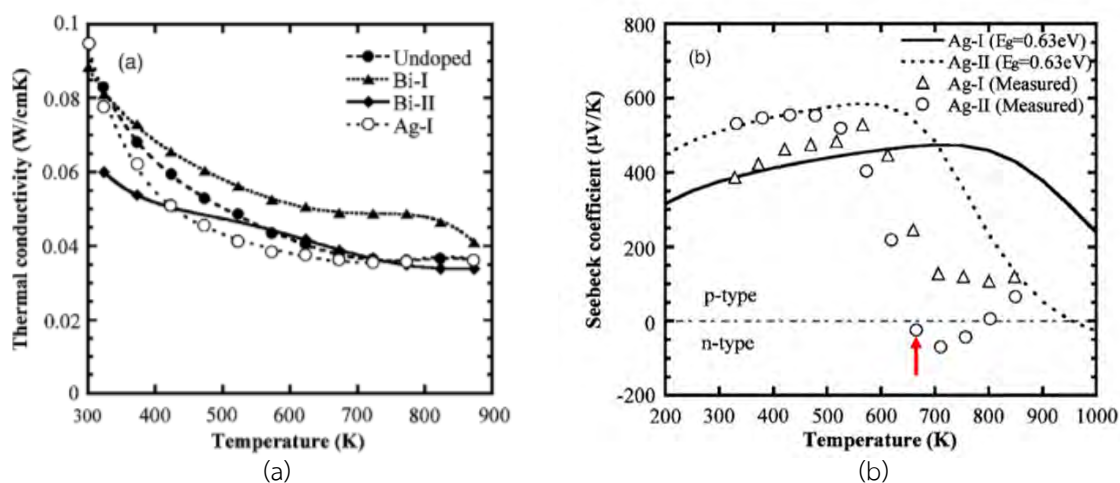
ผลที่ได้คือจากสัมประสิทธิ์ซีเบคดังภาพที่ 1a พบว่าสารโลหะเจือจะเปลี่ยนแปลงจากสภาพการนำไฟฟ้าชนิดเอ็นเป็นชนิดพีที่อุณหภูมิห้องเมื่ออัตราส่วน x มากกว่าหรือเท่ากับ 0.7 ส่วนค่าสภาพนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้องมีค่ามากที่สุดเมื่ออัตราส่วน x มีค่าเท่ากับ 0.3 รองลงมาคือ 0.5 , 1 , 0.7 และ 0 ตามลำดับดังภาพที่ 1b สำหรับค่าสภาพนำความร้อน พบว่ามีค่าลดลงจากการกระเจิงโฟนอน (phonon scattering) เมื่อเพิ่มเจอร์เมเนียมเข้าไป ดังภาพที่ 1c โดยที่มีค่าต่ำสุดเมื่ออัตราส่วน x เท่ากับ 0.3 รองลงมาคือ อัตราส่วน x เท่ากับ 0.5 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกันมาก และสุดท้ายเมื่อนำพารามิเตอร์ทั้งสามมาคำนวณหาฟิเจอร์ออฟเมอร์ิท จะได้ผลดังภาพที่ 1d ซึ่งพบว่าได้ค่าสูงสุดเมื่ออัตราส่วน x เท่ากับ 0.3 รองลงมาคือ 0.5 แต่ก็ยังคงต่ำมากอยู่ ซึ่งมาสามารถทำให้ดีขึ้นได้โดยการเติมอะตอมเพื่อปรับปรุงความเข้มข้นพาหะนำไฟฟ้าของสารโลหะเจือชนิดนี้



ภาพที่ 1.1 ค่าพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับสารเทอร์โมอิเล็กทริก $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ ที่ขึ้นกับอุณหภูมิ (a) ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (b) ค่าสภาพนำไฟฟ้า (c) ค่าสภาพนำความร้อน (d) ฟิเจอร์ออฟเมอร์ิท [13]

1.1.4 การเติมอะตอมเข้าไปยังวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแมกนีเซียมซิลิไซด์

ได้มีงานวิจัยที่ทำการทดลองเติมโลหะเงินเข้าไปยังแมกนีเซียมซิลิไซด์เพื่อปรับปรุงสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ให้มีสภาพการนำไฟฟ้าเป็นชนิดพี [14] ซึ่งผลของการเติมโลหะเงินเข้าไปส่งผลต่อค่าสภาพนำความร้อนให้มีค่าลดลง แต่เมื่อทำการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าที่อุณหภูมิมากกว่า 650 เคลวิน ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารชนิดนี้ได้เปลี่ยนจากค่าบวกเป็นค่าลบ หรือกล่าวคือมีการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์จากสภาพการนำไฟฟ้าจากชนิดพีเป็นชนิดเอ็นดังภาพที่ 2 ทำให้เป็นปัญหาใหญ่ในการสร้างวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแมกนีเซียมซิลิไซด์ชนิดพี



ภาพที่ 1.2 ค่าพารามิเตอร์ของสารเทอร์โมอิเล็กทริกแมกนีเซียมซิลิไซด์ที่ถูกเติมด้วยโลหะเงินที่ขึ้นกับอุณหภูมิ (a) ค่าสภาพนำความร้อน (b) ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค [14]

ต่อมาได้มีงานวิจัยเกี่ยวกับการจำลองการเข้าไปแทนที่ของโลหะเงินภายในโครงสร้างแมกนีเซียมซิลิไซด์ [12] ซึ่งพบว่าโลหะเงินมีโอกาสที่จะเข้าไปแทนที่อะตอมแมกนีเซียมในโครงสร้างมากถึง 87% ส่งผลให้สารมีสภาพการนำไฟฟ้าเป็นชนิดพี แต่อย่างไรก็ตาม โอกาสที่โลหะเงินจะเข้าไปแทนที่ช่องว่างภายในโครงสร้างซึ่งทำให้สารมีสภาพการนำไฟฟ้าเป็นชนิดเอ็นนั้นมีถึง 12% และพลังงานก่อกำเนิดของการเข้าไปแทนที่ทั้งสองรูปแบบมีค่าต่างกันเพียงเล็กน้อย ทำให้เมื่อได้รับความร้อน อาจเกิดการเปลี่ยนตำแหน่งของอะตอมโลหะเงินจนนำไปสู่การเปลี่ยนแปลงของสภาพการนำไฟฟ้าจากชนิดพีเป็นชนิดเอ็นได้

โครงการนี้จึงจะเลือกศึกษาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกกลุ่มแมกนีเซียมซิลิไซด์ที่เป็นโลหะเจือกับเจอร์เมเนียมซึ่งเป็นสารกึ่งโลหะชนิดพี โดยเติมโลหะกลุ่มโลหะมีสกุลเข้าไปเล็กน้อยเพื่อเพิ่มความซับซ้อนของโครงสร้างและเพื่อศึกษารูปแบบการจัดเรียงอะตอมและรูปแบบการแทนที่ของโลหะมีสกุลที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกกลุ่มนี้ ซึ่งจะเป็ประโยชน์ต่อการเป็นตัวเลือกของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมในอนาคตต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 1.2.1 เพื่อศึกษาผลของอัตราส่วนในโลหะเจือแมกนีเซียมซิลิไซด์กับเจอร์เมเนียมและการจัดเรียงอะตอมภายในผลึกต่อสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของโลหะเจือชนิดนี้
- 1.2.2 เพื่อศึกษาตำแหน่งในผลึกของโลหะมีสกุลเมื่อถูกเติมเข้าไปในโลหะเจือแมกนีเซียมซิลิไซด์กับเจอร์เมเนียม
- 1.2.3 เพื่อศึกษาผลของการเติมโลหะมีสกุลเข้าไปในโลหะเจือแมกนีเซียมซิลิไซด์กับเจอร์เมเนียมต่อสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของโลหะเจือชนิดนี้

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.3.1 ประโยชน์ต่อตัวนิสิตเอง
 - 1.3.1.1 ได้รับความรู้ทางฟิสิกส์ด้านกลศาสตร์ควอนตัม ฟิสิกส์ของสถานะของแข็ง ฟิสิกส์สถิติและ อุณหพลศาสตร์
 - 1.3.1.2 ได้รับทักษะในด้านการทำงานวิจัยด้วยกระบวนการทางวิทยาศาสตร์ รวมทั้งได้รับทักษะในการเขียนโปรแกรมและการวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากการจำลองด้วยคอมพิวเตอร์ด้วยฟิสิกส์
- 1.3.2 ประโยชน์ต่อผู้อื่น
 - 1.3.2.1 การเจือสารเข้าไปยังวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกอาจทำให้วัสดุมีพีเกอร์ออฟเฟอร์ที่มากขึ้นจนสามารถนำไปใช้ทดแทนวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในปัจจุบันได้ และอาจเป็นแนวทางในการศึกษาเพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพในลำดับต่อไปอีกด้วย
 - 1.3.2.2 ทราบถึงรูปแบบการจัดเรียงของอะตอมภายในผลึกของโลหะเจือจากการคำนวณหาพลังงาน ทำให้เป็นแนวทางการศึกษาในขั้นตอนการทดลองต่อไปได้
 - 1.3.2.3 ทราบผลของการเติมโลหะมีสกุลเข้าไปยังวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแมกนีเซียมซิลิไซด์ต่อสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งเป็นแนวทางการศึกษาในขั้นตอนการทดลองต่อไปได้

บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Density Functional Theory)

ในกลศาสตร์ควอนตัมข้อมูลของอนุภาคจะถูกเก็บไว้ในฟังก์ชันคลื่นแบบที่ไม่ขึ้นกับเวลา (time-independent wave function : $\psi(\vec{r})$) เช่นพลังงาน โมเมนตัม หรือโอกาสในการพบอนุภาค โดยฟังก์ชันคลื่นสามารถหาได้จากสมการชเรอดิงเงอร์ที่ไม่ขึ้นกับเวลา (time-independent Schrödinger equation)

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = \epsilon\psi(\vec{r}) \quad (2.1)$$

เมื่อ ϵ คือค่าพลังงานไอเกน และ V คือศักย์ของระบบ สมการที่ 2.1 เป็นสมการชเรอดิงเงอร์สำหรับอนุภาค 1 ตัว โดยฟังก์ชันคลื่นจะแตกต่างกันไปตามพจน์ศักย์ของระบบ แต่ถ้าหากพิจารณาระบบที่มีอนุภาคหลายตัวโดยที่พิจารณาเป็นอิเล็กตรอน สมการชเรอดิงเงอร์ที่ไม่ขึ้นกับเวลาจะเปลี่ยนเป็น

$$\hat{H}\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \epsilon\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (2.2)$$

โดยที่ N คือจำนวนอิเล็กตรอนในระบบและ \hat{H} คือตัวดำเนินการแฮมิลโตเนียนของระบบที่ประกอบด้วยพลังงานจลน์ พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับไอออน และพลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน ซึ่งจากการประมาณของบอร์น-ออปเพนไฮเมอร์ (Born-Oppenheimer approximation) จะได้ว่าพลังงานจลน์ของไอออนและพลังงานศักย์ระหว่างไอออนไม่มีผลต่ออิเล็กตรอน แต่การแก้สมการที่ 2.2 ยังคงซับซ้อนจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน

เพื่อคำนวณฟังก์ชันคลื่นในระบบอิเล็กตรอนหลายตัว พิจารณาให้มีอิเล็กตรอนถูกกักขังอยู่กับไอออน เกิดเป็นนิวเคลียสที่ให้พลังงานศักย์เทียม (pseudopotential) และจากที่เคยพิจารณาอิเล็กตรอนเป็นฟังก์ชันคลื่น N ฟังก์ชัน เราจะเปลี่ยนไปพิจารณาความหนาแน่นอิเล็กตรอนแทน โดยจะสามารถเขียนความหนาแน่นอิเล็กตรอน (n) จากฟังก์ชันคลื่นได้เป็น

$$n(r) = N \int \dots \int |\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 dr_1 \dots dr_N \quad (2.3)$$

โดยที่ผลรวมทั่วระบบของความหนาแน่นอิเล็กตรอนจะเท่ากับจำนวนอิเล็กตรอน N ตัว ซึ่งความหนาแน่นอิเล็กตรอนรวมของวัสดุจะเกิดจากความหนาแน่นอิเล็กตรอนย่อยของแต่ละอะตอมในวัสดุ ดังนั้นถ้ารู้ความหนาแน่นอิเล็กตรอนย่อยของแต่ละอะตอม จะสามารถนำไปคำนวณหาฟังก์ชันคลื่นได้และนำไปคำนวณสมบัติอื่นของวัสดุต่อไปได้

2.1.1 ทฤษฎีบทโฮเซนเบิร์ก-โคห์น (Hohenberg-Kohn Theorem)

สมบัติที่สถานะพื้นของระบบอนุภาค N ตัวสามารถอนุมานได้จากความหนาแน่นอิเล็กตรอนโดยทฤษฎีบทของโฮเซนเบิร์ก-โคห์น

1. พลังงานศักย์ภายนอกเป็นฟังก์ชันหนึ่งต่อหนึ่งกับความหนาแน่นอิเล็กตรอน ดังนั้นค่าพลังงานศักย์ภายนอกหนึ่งจะให้ความหนาแน่นอิเล็กตรอนเพียงหนึ่งเดียวเท่านั้น ซึ่งในทางกลับกัน หากทราบความหนาแน่นอิเล็กตรอนก็จะสามารถคำนวณกลับไปหาพลังงานศักย์ภายนอกได้เช่นกัน
2. มีเพียงความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่ถูกต้องเท่านั้นที่จะทำให้พลังงานของระบบเป็นพลังงานที่สถานะพื้นได้ ซึ่งสอดคล้องกับหลักการแปรผัน (variational principle) โดยที่ความหนาแน่นอิเล็กตรอนจะเป็นพารามิเตอร์สำหรับปรับหาพลังงานที่ต่ำที่สุดได้

$$E[n] = E_{ext}[n] + E_{in}[n] \geq E_{GS} \quad (2.4)$$

2.1.2 สมการโคห์น-ชาม (Kohn-Sham equation)

พิจารณาระบบที่อนุภาคไม่มีอันตรกิริยาระหว่างกันดังนั้นฟังก์ชันคลื่นจะสามารถเขียนให้อยู่ในรูปผลคูณของโคห์น-ชามออบิตัล (Kohn-Sham orbital : $\varphi_i(\vec{r})$) และความหนาแน่นอิเล็กตรอนจะเขียนในรูปของโคห์น-ชามออบิตัลได้เป็น

$$n(\vec{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.5)$$

จากทฤษฎีบทของโฮเซนเบิร์ก-โคห์น พิจารณาฟังก์ชันนอลพลังงานของระบบในรูปของความหนาแน่นอิเล็กตรอน

$$E[n] = T[n] + E_{ext}[n] + E_H[n] + \varepsilon_{xc}[n] \quad (2.6)$$

$$E[n] = T_{non}[n] + E_{ext}[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] \quad (2.7)$$

หรือ

$$E[n] = T_{non}[n] + U_{eff}[n] \quad (2.8)$$

โดยที่ T พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนทั้งหมดประกอบไปด้วยพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่มีอันตรกิริยาระหว่างกันและ T_{non} คือพลังงานจลน์สำหรับอิเล็กตรอนที่ไม่มีอันตรกิริยาระหว่างกัน โดยพลังงานจลน์สำหรับอิเล็กตรอนที่มีอันตรกิริยาระหว่างกันจะไปรวมอยู่ในพจน์ของพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ (exchange-correlation potential : E_{xc}) แทน ส่วน E_{ext} คือพลังงานศักย์จากภายนอกหรือศักย์จากนิวเคลียส E_H คือพลังงานศักย์ของฮาร์ทรี่ซึ่งเป็นอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับความหนาแน่นอิเล็กตรอน

เฉลี่ยของระบบ และสุดท้ายคือพลังงานศักย์แลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ซึ่งเป็นปัญหาหลักของวิธีนี้ โดยในปัจจุบัน ได้มีฟังก์ชันนอลมากมายที่ถูกพัฒนาขึ้นมาเพื่อแก้ปัญหาพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์นี้

และจากสมการที่ 2.8 พลังงานที่เป็นฟังก์ชันนอลของความหนาแน่นอิเล็กตรอนจะสามารถคำนวณกลับไปเป็นสมการค่าไอเกนที่คล้ายกับสมการชเรอดิงเงอร์ เรียกว่าสมการโคห์น-ชาม (Kohn-Sham equation) ดังสมการที่ 2.9 ได้ โดยตัวดำเนินการแฮมิลโตเนียนจะกลายเป็น โคห์น-ชามแฮมิลโตเนียน (Kohn-Sham Hamiltonian : \hat{H}_{KS}) ซึ่งประกอบไปด้วยพจน์พลังงานจลน์และพจน์ศักย์ยังผล (effective potential)

$$\hat{H}_{KS}\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}) \quad (2.9)$$


จากสมการที่ 2.9 ค่าพลังงานไอเกน ε_i ที่ได้เป็นพลังงานของแต่ละออร์บิทัล

2.1.3 พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ (exchange-correlation energy)

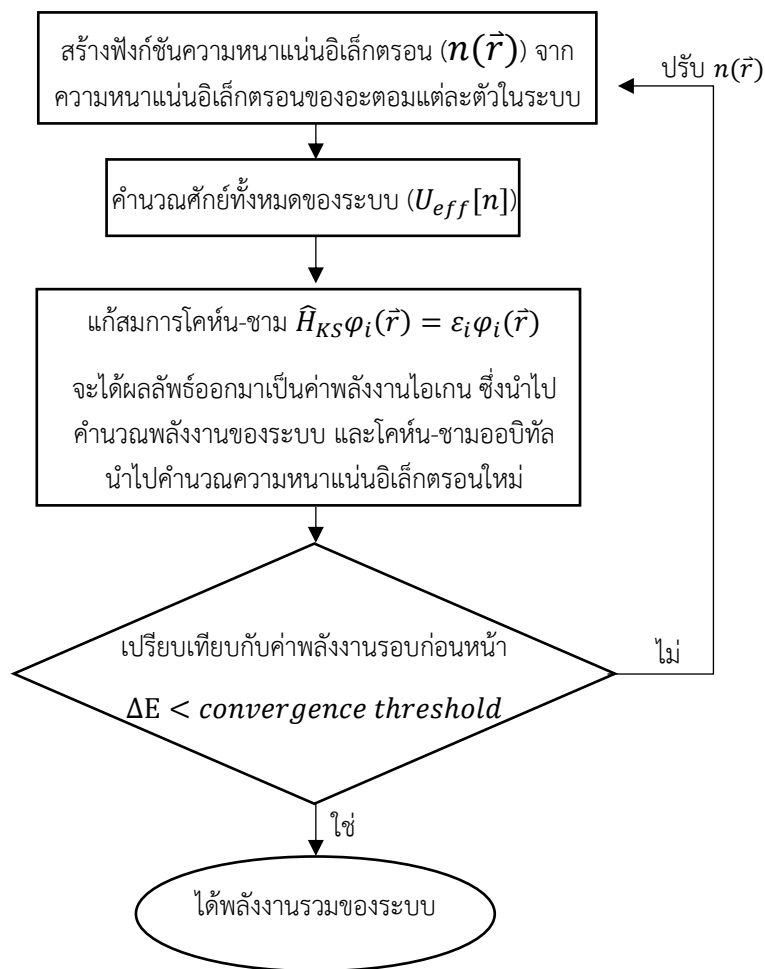
พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์เป็นพลังงานซึ่งเป็นผลมาจากสปินของอิเล็กตรอนซึ่งส่งผลต่อความหนาแน่นอิเล็กตรอนในแต่ละบริเวณ โดยอิเล็กตรอนที่มีสปินเหมือนกันจะพยายามผลักออกจากกันเนื่องจากหลักการกีดกันของเพาลี (Pauli's principle) เรียกว่าเป็นผลของการแลกเปลี่ยน (exchange) และอิเล็กตรอนที่มีสปินต่างกันจะพยายามดูดเข้าหากัน เรียกว่าเป็นผลของสหสัมพันธ์ (correlation) โดยฟังก์ชันนอลที่นำมาใช้คำนวณในปัจจุบันมีอยู่ 2 แบบคือ แบบ LDA (Local Density Approximation) ซึ่งเป็นฟังก์ชันของความหนาแน่นอิเล็กตรอนในแต่ละตำแหน่ง และ แบบ GGA (Generalized Gradient Approximation) ซึ่งเป็นฟังก์ชันของความหนาแน่นอิเล็กตรอนและการเปลี่ยนแปลงของความหนาแน่นอิเล็กตรอนต่อตำแหน่ง

2.1.4 การแก้สมการโคห์น-ชามด้วยวิธี Self-consistent Field (SCF)

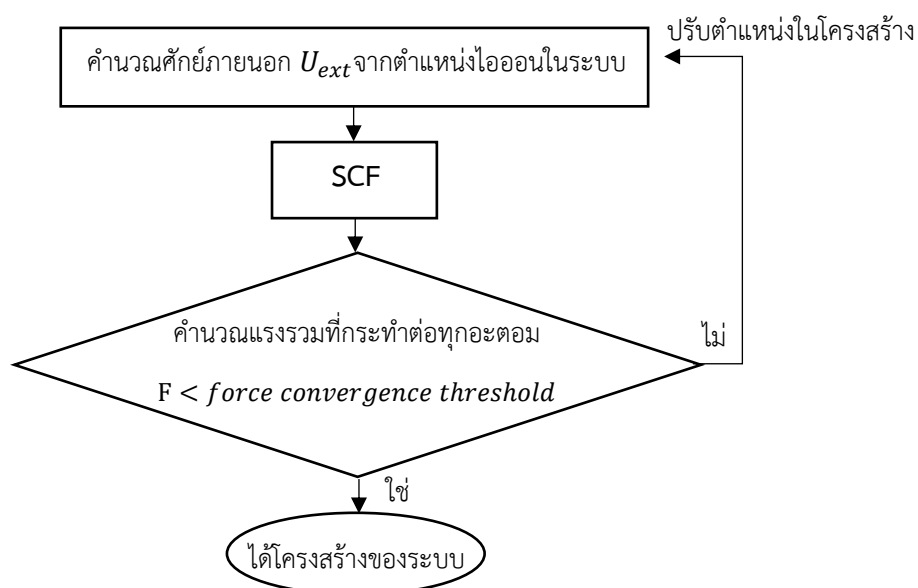
จากสมการโคห์น-ชามจะสังเกตได้ว่าหากทราบความหนาแน่นอิเล็กตรอน จะสามารถนำไปหาโคห์น-ชามแฮมิลโตเนียนได้จากนั้นก็หาแฮมิลโตเนียนไปหาโคห์น-ชามออร์บิทัลได้และโคห์น-ชามออร์บิทัลก็สามารถนำกลับไปคำนวณความหนาแน่นอิเล็กตรอนได้ หรือสามารถเขียนเป็นความสัมพันธ์ของทั้งสามค่าได้ดังนี้

$$\varphi_i(\vec{r}) \rightarrow n(\vec{r}) \rightarrow \hat{H}_{KS}[n] \quad (2.10)$$


และจากหลักการแปรผัน สามารถใช้วิธี SCF ในการปรับค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนเพื่อคำนวณพลังงานที่ต่ำที่สุดที่เป็นไปได้ของระบบเพื่อให้เป็นพลังงานสถานะพื้น และใช้คู่กับการแก้สมการค่าไอเกนด้วยวิธีการคูณเมทริกซ์แนวทแยงซ้ำ (iterative diagonalization) โดยสามารถสรุปเป็นผังงานได้ดังภาพที่ 2.1 และ 2.2 ซึ่งเป็นการคำนวณภายในโปรแกรม Quantum Espresso ที่ใช้ในโครงการนี้



ภาพที่ 2.1 ผังงานการคำนวณพลังงานรวมของระบบด้วยวิธี SCF



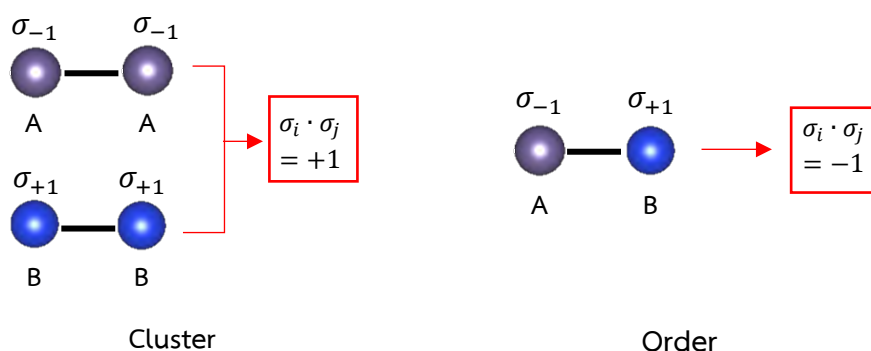
ภาพที่ 2.2 ผังงานการคลายโครงสร้าง (relaxation)

2.2 โครงสร้างเสมือนสุ่มแบบพิเศษสำหรับจำลองระบบของสารโลหะเจือ

หากพิจารณาระบบโลหะเจือ $A_{1-x}B_x$ การจัดเรียงของอะตอมภายในโครงสร้างจะมีความสัมพันธ์ระหว่างอะตอมเป็นคู่ได้ 2 แบบ คือ การที่อะตอมเดียวกันอยู่รวมกัน เรียกว่าแบบกลุ่ม (cluster) และการที่อะตอมต่างกันอยู่ด้วยกัน เรียกว่าแบบลำดับ (order) โดยสามารถจำแนกได้โดยใช้ตัวแปรสปิน σ_i สำหรับอะตอม i ใดๆ ซึ่งในที่นี้จะถูกกำหนดให้มีค่าเป็น $+1$ สำหรับอะตอม A และ -1 สำหรับอะตอม B หากพิจารณาผลคูณระหว่างสปินจะได้ว่า ผลคูณของสปินจากอะตอมเดียวกันจะให้ค่าเป็น $+1$ ในทางกลับกันผลคูณของสปินจากอะตอมที่ต่างกันจะให้ค่าเป็น -1 ซึ่งแสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างอะตอมแบบคู่ได้เช่นกัน โดยให้ผลคูณระหว่างสปินที่เป็นค่า $+1$ เป็นความสัมพันธ์แบบกลุ่ม ส่วนค่า -1 เป็นความสัมพันธ์แบบลำดับ ดังนั้นการพิจารณารูปแบบการจัดเรียงของอะตอมภายในโครงสร้างโลหะเจือจะถูกกำหนดด้วยค่าเฉลี่ยของผลคูณของสปินระหว่างอะตอม i กับอะตอม j ที่มีระยะห่างจากอะตอม i เท่ากัน และเฉลี่ยสำหรับทุกอะตอม i เรียกว่าฟังก์ชันสหสัมพันธ์ของอะตอมแบบคู่ (atomic pairs correlation function)

$$\xi_\alpha(\sigma) = \left\langle \sum_{j=1}^M \frac{\sigma_i \sigma_j}{M} \right\rangle = \frac{1}{N \cdot M} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \sigma_i \sigma_j \quad (2.11)$$

โดยที่ $\sigma = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \dots)$ คือเวกเตอร์ของตัวแปรสปินภายในโครงสร้าง α อันดับของอะตอมที่พิจารณายกตัวอย่างเช่นหากพิจารณาอะตอมที่ติดกันจะเรียกว่าอันดับที่ 1 ถัดไปคืออันดับที่ 2 เป็นต้น N คือ จำนวนอะตอม i และ M คือจำนวนอะตอม j จะสังเกตได้ว่าค่าที่ได้จากฟังก์ชันนี้มีค่าได้ตั้งแต่ -1 หรือมีโครงสร้างเป็นแบบลำดับ จนถึง $+1$ หรือมีโครงสร้างเป็นแบบกลุ่มนั่นเอง แต่ถ้าค่าที่ได้เข้าใกล้ 0 แล้ว จะสามารถกล่าวได้ว่าระบบโลหะเจือนี้มีการจัดเรียงของอะตอมแบบเสมือนสุ่ม (special quasirandom structure: SQS) หรือก็คือมีโครงสร้างแบบลำดับและแบบกลุ่มคละกัน โดยในเชิงการคำนวณสมบัติของสารทางคอมพิวเตอร์ การใช้โครงสร้างเสมือนสุ่มแบบพิเศษจะถูกมองว่าเป็นโครงสร้างที่ไม่มีอคติ (unbiased structure) ซึ่งจะให้ผลเป็นค่ากลางหรือค่าเฉลี่ยสำหรับสมบัติของสารนั้นๆ



ภาพที่ 2.3 การใช้ตัวแปรสปินเพื่อช่วยจำแนกรูปแบบการจัดเรียงของโครงสร้างโลหะเจือ

บทที่ 3 การดำเนินงาน

3.1 แผนการศึกษา

1. ศึกษาและทบทวนการใช้แบบจำลองด้วยคอมพิวเตอร์ของทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นเพื่อเลือกเงื่อนไขฟังก์ชันที่เหมาะสมกับระบบวัสดุที่เป็นโลหะเจือ
2. จำลองโครงสร้างของแมกนีเซียมซิลิไซด์ โดยเลือกใช้ฟังก์ชันที่เหมาะสมและคำนวณหาโครงสร้างแถบพลังงานและค่าช่องว่างแถบพลังงาน
3. สร้างโปรแกรมจำลองระบบโครงผลึกขนาดใหญ่เพื่อนำไปใช้เป็นข้อมูลขาเข้าในการคำนวณโครงสร้างแถบพลังงานของวัสดุโลหะเจือ
4. กำหนดรูปแบบการจัดเรียงของอะตอมภายในโครงผลึกโลหะเจือและอัตราส่วนแล้วนำมาคำนวณหาพลังงานผลึกเพื่อเลือกนำไปคำนวณหาโครงสร้างแถบพลังงานของระบบโลหะเจือ
5. นำแบบจำลองโครงผลึกของโลหะเจือมาเติมโลหะมีสกุลเข้าไป โดยพิจารณาถึงชนิด รูปแบบการเข้าไปแทนที่ในผลึกและอัตราส่วนของโลหะมีสกุล แล้วนำมาคำนวณหาพลังงานผลึกเพื่อเลือกนำไปคำนวณหาโครงสร้างแถบพลังงานของระบบโลหะเจือ
6. วิเคราะห์และอธิบายผลของการเจือสารเจอร์เมเนียมลงไปในแมกนีเซียมซิลิไซด์ และผลจากการเติมโลหะมีสกุลเข้าไปยังผลึกของโลหะเจือต่อโครงสร้างแถบพลังงานและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ที่เปลี่ยนแปลงไป
7. สรุปผลและเขียนเล่มรายงาน

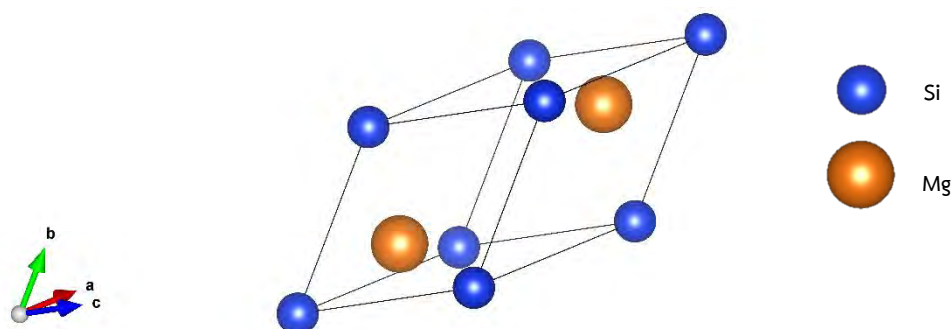
3.2 แผนระยะเวลาที่ศึกษา

การดำเนินงาน	พ.ศ. 2562							พ.ศ. 2563			
	มิ.ย.	ก.ค.	ส.ค.	ก.ย.	ต.ค.	พ.ย.	ธ.ค.	ม.ค.	ก.พ.	มี.ค.	เม.ย.
1. ศึกษาการใช้โปรแกรมเพื่อเลือกเงื่อนไขและฟังก์ชันที่เหมาะสม	←	→									
2. จำลองโครงสร้างของแมกนีเซียม-ซิลิไซด์ แล้วคำนวณโครงสร้างแถบพลังงานและช่องว่างแถบพลังงาน		←	→								
3. สร้างโปรแกรมจำลองระบบโครงผลึกขนาดใหญ่				←	→						
4. จำลองรูปแบบการจัดเรียงอะตอมภายในโครงผลึกและปรับอัตราส่วนของเจอร์เมเนียมที่เติมเข้าไป แล้วคำนวณพลังงานผลึก				←	→						
5. จำลองการเติมโลหะมีสกุลลงไปในการผลึกโลหะเจือ และศึกษารูปแบบการเข้าไปแทนที่ แล้วคำนวณพลังงานผลึก							←	→			
9. วิเคราะห์และอธิบายผลของการเจือเจอร์เมเนียมลงในแมกนีเซียมซิลิไซด์ และผลของการเติมโลหะมีสกุลลงในสารโลหะเจือต่อโครงสร้างแถบพลังงานและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์						←	→				
10. สรุปผลและเขียนเล่มรายงาน							←	→			

บทที่ 4 ผลการศึกษาและอภิปรายผลการศึกษา

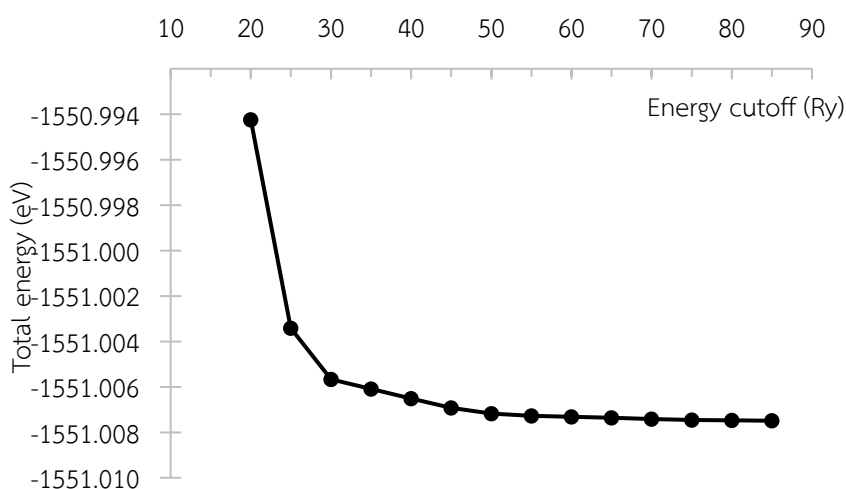
4.1 ความหนาแน่นสถานะและโครงสร้างแถบพลังงานของแมกนีเซียมซิลิไซด์และแมกนีเซียมเจอร์เมไนด์

เริ่มสร้างโครงสร้างของแมกนีเซียมซิลิไซด์ซึ่งมีระบบผลึกแบบบรอมโบอีดรัล (rhombohedral) มีค่าคงที่ผลึก (lattice constant) 12.00 a.u. (6.35 Å) โดยมีอะตอมซิลิกอนอยู่ที่ตำแหน่ง (0,0,0) และ แมกนีเซียมอยู่ที่ตำแหน่ง (1/4,1/4,1/4) และ (3/4,3/4,3/4) ดังภาพที่ 4.1

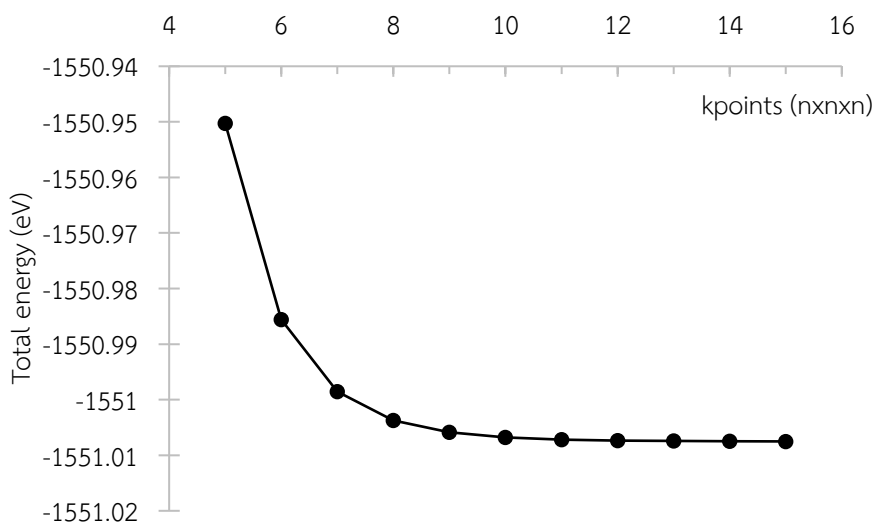


ภาพที่ 4.1 ภาพโครงสร้างหน่วยเล็กที่สุด (primitive cell) ของแมกนีเซียมซิลิไซด์

ก่อนที่จะนำโครงสร้างมาคลาย (relax) ต้องทำการทดสอบความลู่เข้า (convergence test) เพื่อหาพลังงานคัทออฟ (energy cutoff) และ จำนวนจุดในปริภูมิโมเมนตัม (k-point) ที่เหมาะสมสำหรับระบบก่อน โดยการปรับค่าพลังงานคัทออฟ และ จำนวนจุดในปริภูมิโมเมนตัม แล้วทำการคำนวณด้วยวิธี SCF เพื่อหาพลังงานรวมของระบบ จากนั้นนำพลังงานรวมที่ได้จากแต่ละค่าพลังงานคัทออฟ และ จำนวนจุดในปริภูมิโมเมนตัม มาเขียนกราฟ เพื่อดูความลู่เข้าของพลังงานรวมดังภาพที่ 4.2 และ 4.3



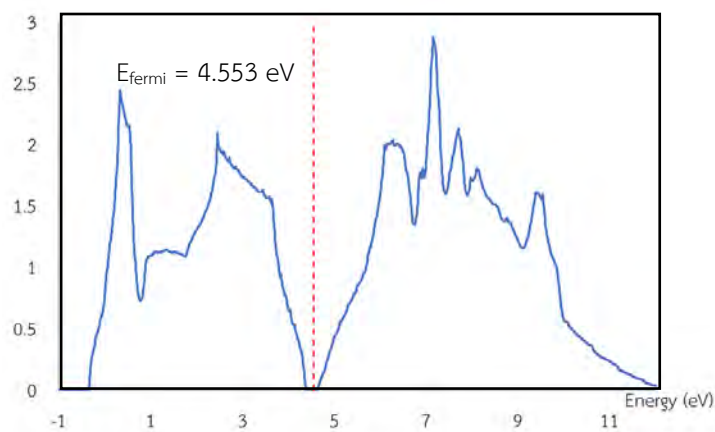
ภาพที่ 4.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของพลังงานรวมต่อหนึ่งหน่วยเซลล์กับพลังงานคัทออฟ เมื่อจำนวนจุดในปริภูมิโมเมนตัม (k-point) เท่ากับ 12x12x12



ภาพที่ 4.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวมต่อหนึ่งหน่วยเซลล์กับจำนวนจุดในปริภูมิโมเมนตัม (k-point) เมื่อพลังงานคutoffเท่ากับ 65 eV

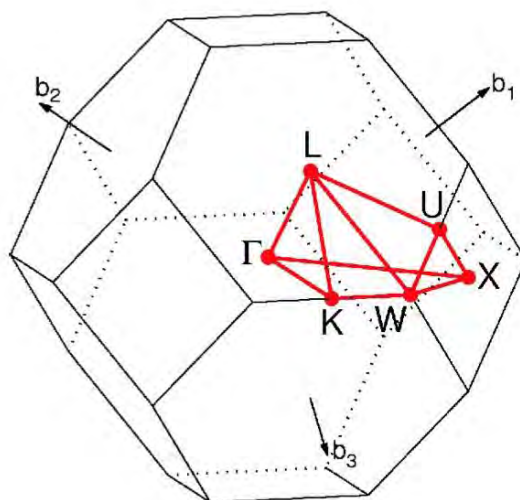
ซึ่งจากการทำทดสอบความถี่พบว่าค่าพลังงานคutoff และจำนวนจุดในปริภูมิโมเมนตัมที่เหมาะสมคือ 65 Ry และ $12 \times 12 \times 12$ ตามลำดับ โดยค่าความแตกต่างกับค่าก่อนหน้าสำหรับพลังงานคutoffอยู่ในระดับ 10^{-4} eV และสำหรับจำนวนจุดในปริภูมิโมเมนตัม 10^{-4} eV ทั้งนี้การทำทดสอบความถี่เข้ามีจุดประสงค์เพื่อหาค่าพลังงานคutoff และ จำนวนจุดในปริภูมิโมเมนตัมที่ต่ำที่สุดที่ทำให้พลังงานรวมมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่ได้เมื่อปรับให้พลังงานคutoff และจำนวนจุดในปริภูมิโมเมนตัมมีค่าสูง ซึ่งลดเวลาในการคำนวณลงได้แต่ให้ผลลัพธ์ใกล้เคียงกัน

ต่อมานำค่าพลังงานคutoffและจำนวนจุดในปริภูมิโมเมนตัมที่ได้จากทดสอบความถี่เข้าไปใช้สำหรับการคลายโครงสร้างแมกนีเซียมซิลิไซด์ และหลังจากทำการคลายโครงสร้างเรียบร้อยแล้วจึงนำตำแหน่งใหม่และค่าคงที่ผลึกใหม่ที่ได้หลังจากการคลายโครงสร้างมาใช้ในไฟล์ขาเข้าของการคำนวณด้วยวิธี SCF เพื่อให้ได้ฟังก์ชันคลื่นสำหรับโครงสร้างหลังจากคลายโครงสร้าง แล้วจึงนำไปคำนวณอย่างอื่นต่อไป ซึ่งเมื่อนำไปคำนวณความหนาแน่นสถานะ (density of state : DOS) จะได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานและความหนาแน่นสถานะดังภาพที่ 4.4

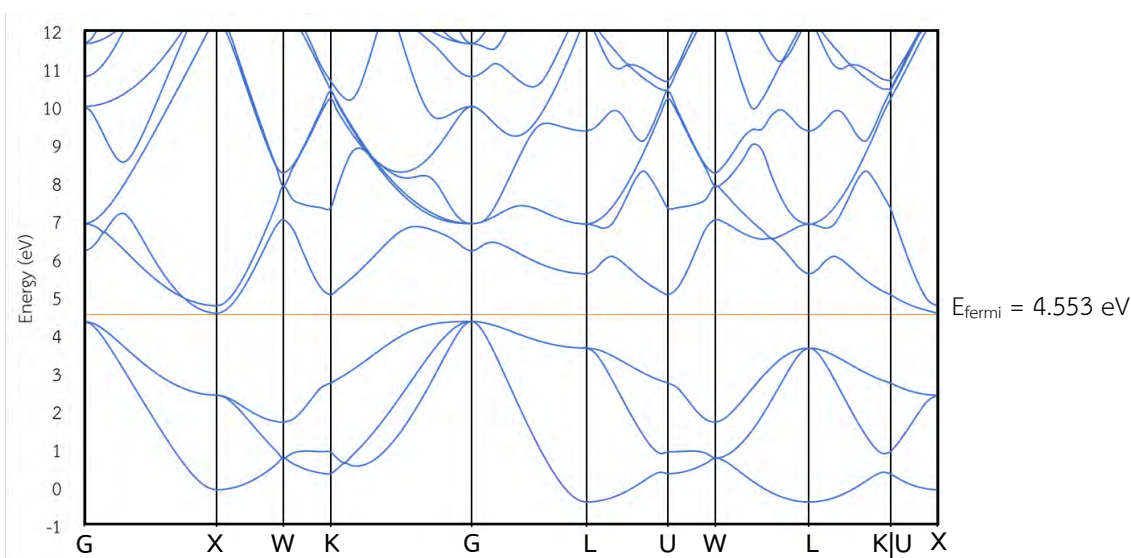


ภาพที่ 4.4 กราฟแสดงความหนาแน่นสถานะและพลังงานของแมกนีเซียมซิลิไซด์ และเส้นประสีแดงคือระดับพลังงานเฟอร์มี

และจากการคำนวณพบว่าพลังงานเฟอร์มี (fermi level) มีค่าเท่ากับ 4.553 eV ต่อมานำมาคำนวณโครงสร้างแถบพลังงาน โดยเลือกเส้นทางภายในปริภูมิโมเมนตัม (k-path) ให้ครบทุกจุดที่มีสมมาตรสูง คือ จุด Gamma (0,0,0) , X (1/2,0,1/2) , L (1/2,1/2,1/2) , W (1/2,1/4,3/4) , U (5/8,1/4,5/8) และ K (3/8,3/8,3/4) ดังภาพที่ 4.5 ซึ่งได้โครงสร้างแถบพลังงานเป็นดังภาพที่ 4.6



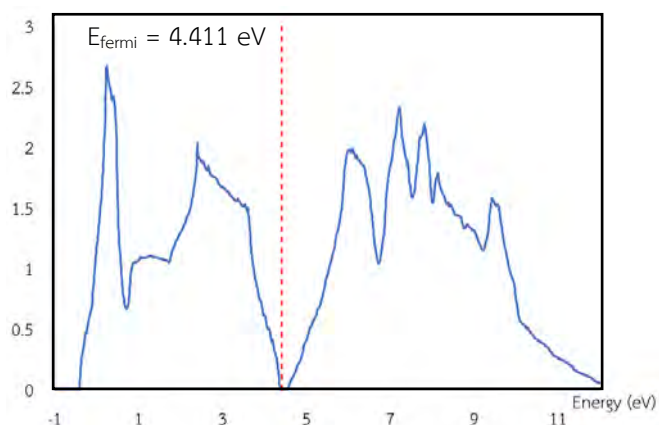
ภาพที่ 4.5 เส้นทางในปริภูมิโมเมนตัมสำหรับโครงสร้างแบบ face centered cubic



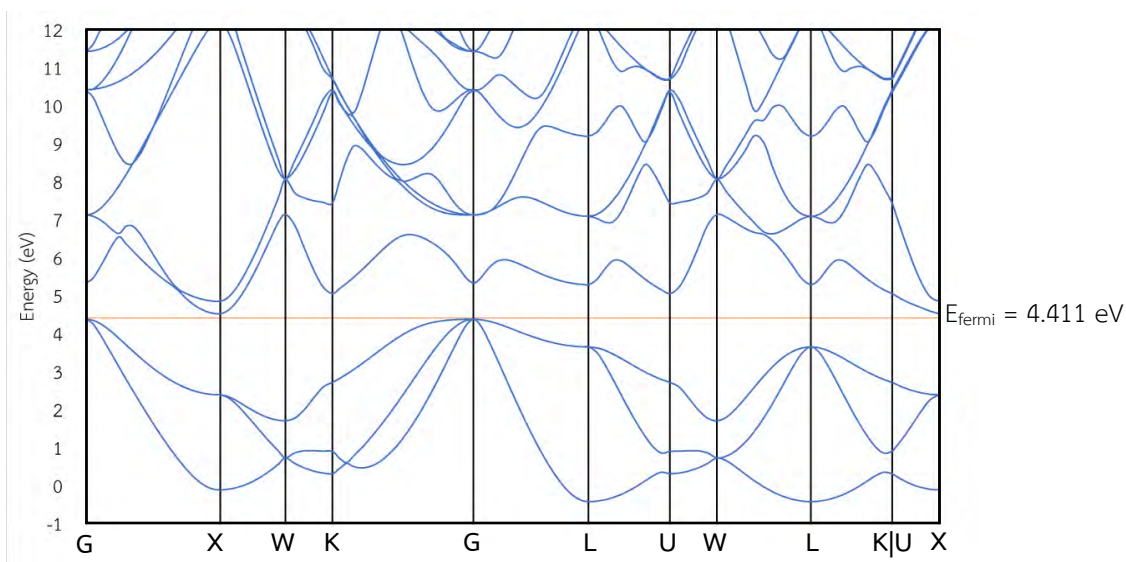
ภาพที่ 4.6 โครงสร้างแถบพลังงานของแมกนีเซียมซิลิไซด์

จากโครงสร้างแถบพลังงานพบว่าแมกนีเซียมซิลิไซด์มีช่องว่างแถบพลังงานแบบไม่ตรง (indirect bandgap) ระหว่างจุด Gamma กับ X โดยมีค่าเท่ากับ 0.2182 eV (ค่าจากการทดลอง 0.77 eV [5] และค่าจากการคำนวณในงานวิจัยอื่น 0.22 eV [15]) และแสดงลักษณะเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น

ต่อมาพิจารณาระบบของสารที่ต้องการจะนำไปผสมกับแมกนีเซียมซิลิไซด์ คือ แมกนีเซียมเจอร์เมไนด์ ที่มีโครงสร้างเป็นผลึกแบบบรอมโบอิดรัล ซึ่งมีอะตอมซิลิกอนอยู่ที่พิกัด (0,0,0) และมีอะตอมเจอร์เมเนียมอยู่ที่พิกัด (1/4,1/4,1/4) และ (3/4,3/4,3/4) เหมือนกับแมกนีเซียมซิลิไซด์แต่แตกต่างกันที่ค่าคงที่ผลึก โดยในขั้นต้นจะใช้ค่าเริ่มต้นเท่ากับ 12.00 a.u. เท่ากับแมกนีเซียมซิลิไซด์ไปก่อนแล้วนำไปทำการคลายผลึกเพื่อหาค่าคงที่ผลึกที่ถูกต้อง โดยใช้พลังงานคัทออฟและจำนวนจุดในปริภูมิโมเมนตัมเท่ากับ 65 Ry และ 12x12x12 ตามลำดับเช่นเดียวกันกับในแมกนีเซียมซิลิไซด์ เมื่อทำการคลายผลึกเรียบร้อยแล้วจึงนำโครงสร้างและตำแหน่งอะตอมหลังการคลายผลึกมาคำนวณหาฟังก์ชันคลื่นโดยใช้วิธี SCF และนำฟังก์ชันคลื่นที่ได้ไปคำนวณความหนาแน่นสถานะ และ โครงสร้างแถบพลังงานตามลำดับเช่นเดียวกับในแมกนีเซียมซิลิไซด์ ได้ผลดังภาพที่ 4.7 และ 4.8



ภาพที่ 4.7 กราฟแสดงความหนาแน่นสถานะและพลังงานของแมกนีเซียมเจอร์เมไนด์ และเส้นประสีแดงคือระดับพลังงานเฟอร์มี



ภาพที่ 4.8 โครงสร้างแถบพลังงานของแมกนีเซียมเจอร์เมไนด์

ซึ่งจากการคำนวณจะได้ว่าพลังงานเฟอร์มีมีค่าเท่ากับ 4.411 eV และจากโครงสร้างแถบพลังงานพบว่า แมกนีเซียมเจอร์เมไนด์มีช่องว่างแถบพลังงานแบบไม่ตรง ระหว่างจุด Gamma และจุด X เช่นเดียวกันกับใน แมกนีเซียมซิลิไซด์ โดยมีค่าช่องว่างแถบพลังงานเท่ากับ 0.1431 eV (ค่าจากการทดลอง 0.74 eV [16] และค่า จากการคำนวณในงานวิจัยอื่น 0.17 eV [15]) และแสดงลักษณะการเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี จะเห็นได้ว่า โครงสร้างแถบพลังงานของแมกนีเซียมซิลิไซด์กับแมกนีเซียมเจอร์เมไนด์นั้นมีลักษณะคล้ายกันมาก จึง เหมาะสมที่จะนำมาทำเป็นโลหะเจือเพื่อให้สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ใกล้เคียงเดิมและความเป็นชนิดพีของ แมกนีเซียมเจอร์เมไนด์จะช่วยลดพลังงานเฟอร์มีของแมกนีเซียมซิลิไซด์อีกด้วย

4.2 ระบบโลหะเจือระหว่างแมกนีเซียมซิลิไซด์และแมกนีเซียมเจอร์เมไนด์

ก่อนจะนำมาทำเป็นระบบโลหะเจือ ต้องสร้างซูเปอร์เซลล์ (supercell) ขึ้นมาก่อน เพื่อรองรับ สำหรับการจัดเรียงตัวของโลหะเจือหลายรูปแบบ โดยซูเปอร์เซลล์จะถูกสร้างจากการเขียนโปรแกรม ซึ่ง หลักการคือเมื่อใส่โครงสร้างแบบหน่วยเล็กสุด (primitive cell) หรือโครงสร้างแรกเริ่มเข้าไปและกำหนด ขนาดของซูเปอร์เซลล์ที่ต้องการสร้าง ตัวโปรแกรมจะทำการสร้างซูเปอร์เซลล์ออกไปทีละแกนโดย เรียงลำดับจากแกน a, b และ c ตามลำดับ จากนั้นจะได้ไฟล์ขาออกเป็นซูเปอร์เซลล์ที่ภายในไฟล์จะประกอบ ไปด้วย ชื่ออะตอมและพิกัดของอะตอมนั้น โดยเป็นรูปแบบเดียวกับภายในไฟล์ขาเข้าในส่วนพิกัดอะตอมของ โปรแกรม Quantum Espresso ดังภาพที่ 4.9 เพื่อจะสามารถนำไปใช้ในการคำนวณต่อได้ทันที

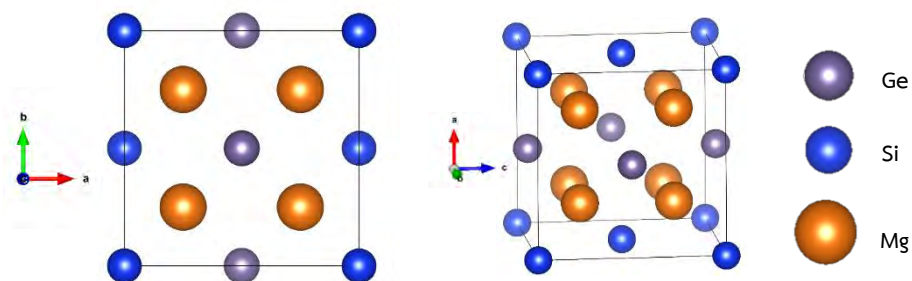
Si	0.00	0.00	0.00
Si	0.50	0.50	0.00
Si	0.00	0.50	0.50
Si	0.50	0.00	0.50
Mg	0.25	0.25	0.25
Mg	0.75	0.75	0.75
Mg	0.25	0.75	0.75
Mg	0.75	0.25	0.75
Mg	0.75	0.75	0.25
Mg	0.25	0.25	0.75
Mg	0.75	0.25	0.25
Mg	0.25	0.75	0.25
Si	0.00	0.00	0.00
Si	0.25	0.50	0.00
Ge	0.00	0.50	0.50
Ge	0.25	0.00	0.50
Mg	0.125	0.25	0.25
Mg	0.375	0.75	0.75
Mg	0.125	0.75	0.75
Mg	0.375	0.25	0.75
Mg	0.375	0.75	0.25
Mg	0.125	0.25	0.75
Mg	0.375	0.25	0.25
Mg	0.125	0.75	0.25
Ge	0.50	0.00	0.00
Ge	0.75	0.50	0.00
Si	0.50	0.50	0.50
Si	0.75	0.00	0.50
Mg	0.625	0.25	0.25
Mg	0.875	0.75	0.75
Mg	0.625	0.75	0.75
Mg	0.875	0.25	0.75
Mg	0.875	0.75	0.25
Mg	0.625	0.25	0.75
Mg	0.875	0.25	0.25
Mg	0.625	0.75	0.25

(a)

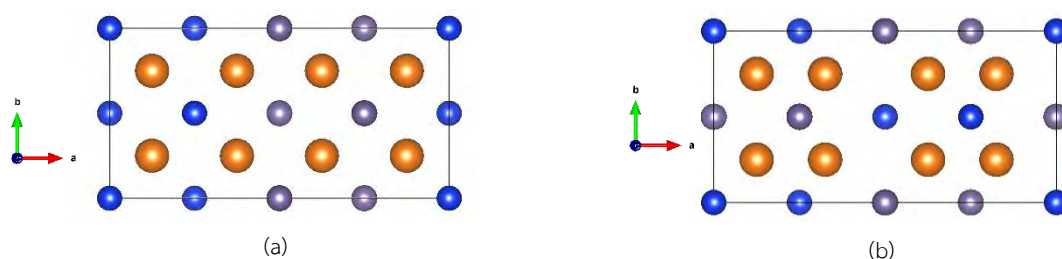
(b)

ภาพที่ 4.9 ตัวอย่างพิกัดของอะตอมในขั้นตอนการสร้างซูเปอร์เซลล์ (a) ไฟล์ขาเข้าสำหรับการสร้างซูเปอร์เซลล์ของ แมกนีเซียมซิลิไซด์ซึ่งมีโครงสร้างแบบ face centered cubic (b) ไฟล์ขาออกหลังจากผ่านการสร้างซูเปอร์เซลล์ 2x1x1 และใส่อะตอมเจอร์เมเนียมเข้าไป

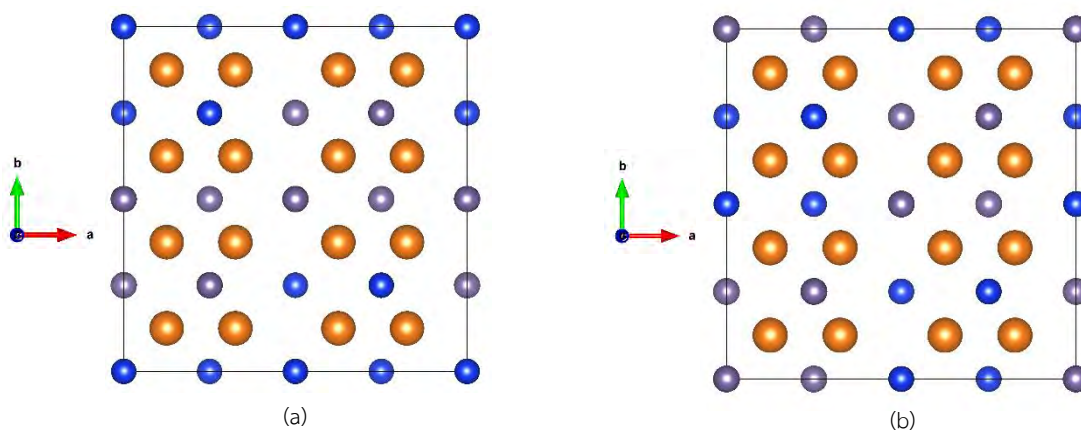
โดยรูปแบบโลหะเจือที่สนใจจะสนใจถึงแค่รูปแบบที่ซูปเปอร์เซลล์ใหญ่ที่สุดที่พิจารณาคือขนาด $2 \times 2 \times 2$ ของ face centered cubic ซึ่งในโครงสร้างแรกเริ่ม (ขนาด $1 \times 1 \times 1$) มีอะตอมอยู่ทั้งหมด 12 ตัว (Si รวมกับ Ge 4 อะตอม และ Mg 8 อะตอม) โดยเริ่มพิจารณาโลหะเจือ $Mg_2Si_{0.5}Ge_{0.5}$ ขนาด $1 \times 1 \times 1$, $2 \times 1 \times 1$ และ $2 \times 2 \times 1$ ดังภาพที่ 4.10 ถึง 4.12



ภาพที่ 4.10 โครงสร้างของโลหะเจือ $Mg_2Si_{0.5}Ge_{0.5}$ ขนาด $1 \times 1 \times 1$



ภาพที่ 4.11 โครงสร้างของโลหะเจือ $Mg_2Si_{0.5}Ge_{0.5}$ ขนาด $2 \times 1 \times 1$ รูปแบบ (a) และ รูปแบบ (b)



ภาพที่ 4.12 โครงสร้างของโลหะเจือ $Mg_2Si_{0.5}Ge_{0.5}$ ขนาด $2 \times 2 \times 1$ รูปแบบ (a) และ รูปแบบ (b)

นำโครงสร้างเหล่านี้ไปคลายผลึกก่อนที่จะนำไปคำนวณด้วยวิธี SCF เพื่อหาฟังก์ชันคลื่นสำหรับโครงสร้างที่คลายผลึกแล้ว โดยพลังงานคutoffและจำนวนจุดในปริภูมิโมเมนตัมจะใช้เท่ากับเมื่อตอนพิจารณาโครงสร้างหน่วยเล็กสุดของแมกนีเซียมซิลิไซด์ คือเท่ากับ 65 Ry และ $12 \times 12 \times 12$ ตามลำดับ เมื่อคลายผลึกเรียบร้อยแล้วจึงนำไปวิเคราะห์พลังงานก่อเกิด (formation energy) ของโลหะเจือแต่ละรูปแบบจากสมการ

$$\Delta E_{formation} = E(Mg_2Si_{1-x}Ge_x) - (1-x) \cdot E(Mg_2Si) - x \cdot E(Mg_2Ge) \quad (4.1)$$

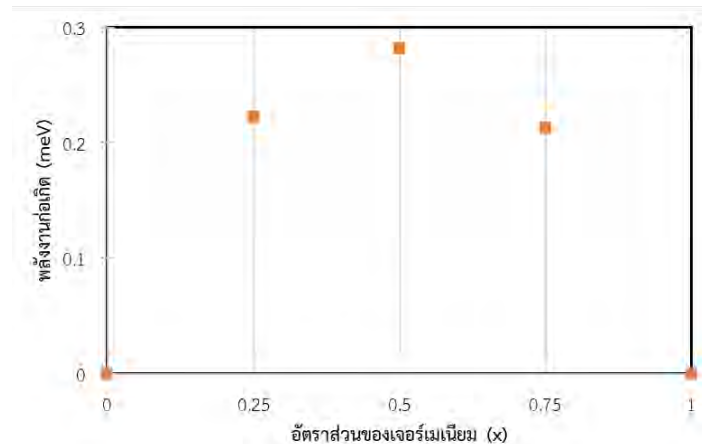
ได้ผลดังตารางที่ 4.1

รูปแบบของโลหะเจือ $Mg_2Si_{0.5}Ge_{0.5}$	พลังงานก่อเกิด (meV)
ขนาด $1 \times 1 \times 1$	0.351
ขนาด $2 \times 1 \times 1$ รูปแบบ a	0.198
ขนาด $2 \times 1 \times 1$ รูปแบบ b	0.414
ขนาด $2 \times 2 \times 1$ รูปแบบ a	0.323
ขนาด $2 \times 2 \times 1$ รูปแบบ b	0.236

ตารางที่ 4.1 พลังงานก่อเกิดสำหรับโลหะเจือ $Mg_2Si_{0.5}Ge_{0.5}$ แต่ละรูปแบบ

4.3 โครงสร้างเหมือนสุ่มแบบพิเศษของโลหะเจือแมกนีเซียมซิลิไซด์และแมกนีเซียมเจอร์เมไนด์

หลังจากพิจารณาพลังงานก่อเกิดของทั้ง 5 รูปแบบดังตารางที่ 4.1 แล้วพบว่ามีความใกล้เคียงกันในช่วงประมาณ 0.2 meV ซึ่งต่ำกว่าพลังงานความร้อนที่อุณหภูมิห้องมาก (25 meV) เสมือนว่าพลังงานก่อเกิดนั้นไม่ขึ้นอยู่กับรูปแบบการจัดเรียงตัวของซิลิกอนและเจอร์เมเนียมภายในโครงสร้างโลหะเจือ ดังนั้นต่อจากนี้จะใช้ซูเปอร์เซลล์โครงสร้างเหมือนสุ่มแบบพิเศษขนาด $2 \times 2 \times 2$ เพื่อเป็นตัวแทนของโครงสร้างโลหะเจือ $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ โดยที่ x มีค่าเท่ากับ 0.25, 0.5 และ 0.75 ตามลำดับ และนำไปคำนวณพลังงานก่อเกิดได้เป็นกราฟคอนเวกซ์ฮัลล์ (convex hull) ดังภาพที่ 4.13 ซึ่งค่าพลังงานก่อเกิดในระบบที่สนใจนี้มีค่าใกล้ 0 มาก โดยคาดว่าอาจเกิดจากความคล้ายคลึงกันของลักษณะโครงสร้าง และความใกล้เคียงกันของขนาดโครงสร้างระหว่างแมกนีเซียมซิลิไซด์กับแมกนีเซียมเจอร์เมไนด์



ภาพที่ 4.13 กราฟพลังงานก่อเกิดของโลหะเจือ $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ ที่มีโครงสร้างแบบเหมือนสุ่มแบบพิเศษ

จากนั้นจึงนำข้อมูลไปพิตกับพหุนามกำลังสามแล้วคำนวณหาพลังงานเสรีของกิบส์ (Gibbs Free Energy) ที่อุณหภูมิ 0 , 100 , 200 , 300 เคลวิน ตามลำดับ โดยใช้ความสัมพันธ์ดังสมการ

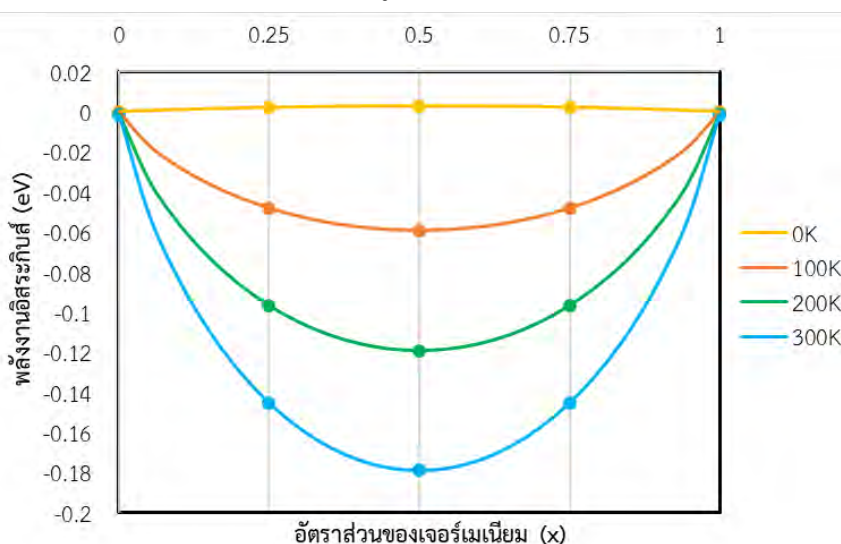
$$G = H - TS \quad (4.2)$$

เมื่อ G คือพลังงานเสรีของกิบส์ H คือเอนทัลปีของระบบที่ 0 เคลวิน T คืออุณหภูมิ และ S คือเอนโทรปี ซึ่งจะใช้การประมาณของสเตอร์ลิง (Stirling approximation) มาคำนวณเอนโทรปีของระบบที่อัตราส่วน x ต่างๆ ดังสมการ

$$S_{per\ atom} = k(-x_{Si} \ln x_{Si} - x_{Ge} \ln x_{Ge}) \quad (4.3)$$

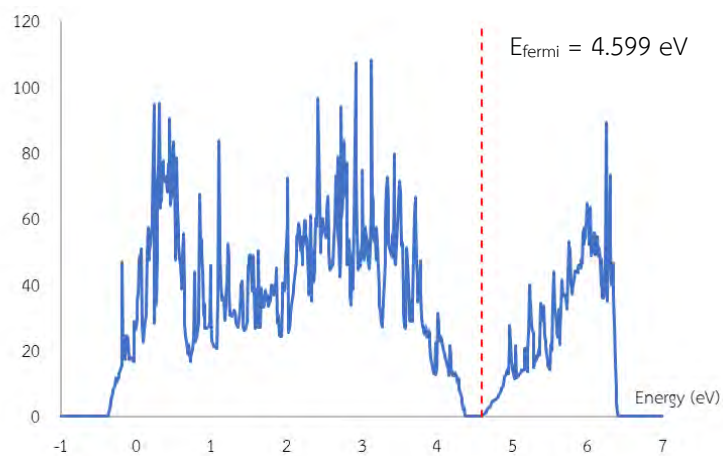
โดยที่ k คือค่าคงที่บ็อลทซ์มันน์ (Boltzmann constant) คือ x_{Si} อัตราส่วนของซิลิกอนภายในโครงสร้างโลหะเจอร์ และ x_{Ge} คืออัตราส่วนของเจอร์เมเนียมภายในโครงสร้างโลหะเจอร์

ได้กราฟพลังงานเสรีของกิบส์ต่ออัตราส่วน x ที่อุณหภูมิดังที่กล่าวมา ดังภาพที่ 4.14

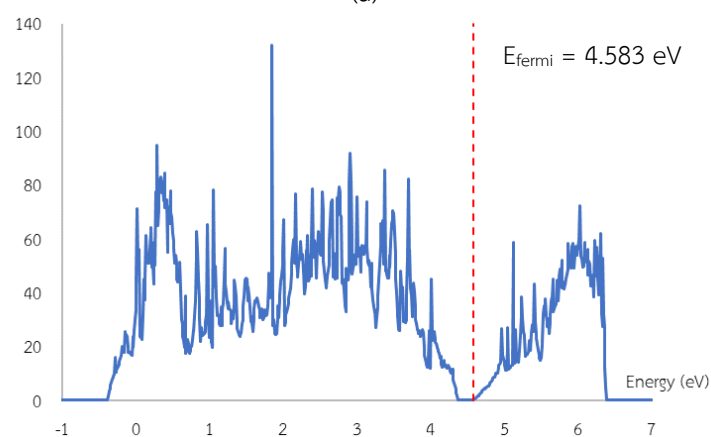


ภาพที่ 4.14 กราฟพลังงานกิบส์ต่ออัตราส่วน x ที่อุณหภูมิ 0 , 100 , 200 และ 300 เคลวิน

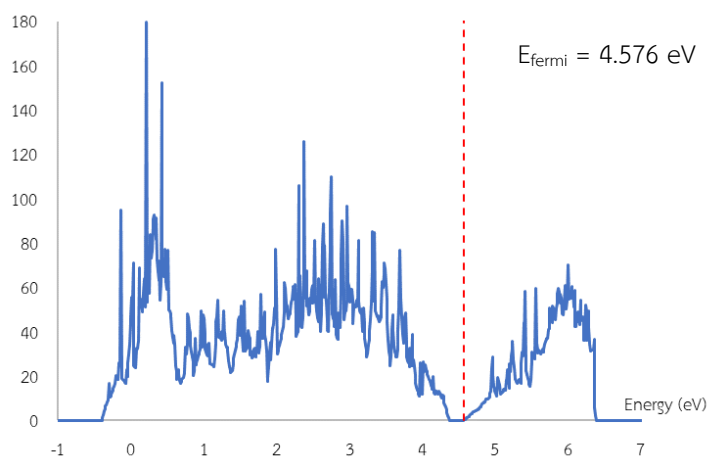
จากนั้นจึงนำโครงสร้างเสมือนสุ่มพิเศษของโลหะเจอร์ $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ มาคำนวณความหนาแน่นสถานะ ได้ดังภาพที่ 4.15 โดยจะสังเกตเห็นได้ว่าระดับพลังงานเฟอร์มีมีค่าลดลงเมื่ออัตราส่วนของเจอร์เมเนียมเพิ่มขึ้นและอยู่ใกล้กับแถบคอนดักชัน (conduction band) ซึ่งแสดงถึงสมบัติของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น สำหรับค่าอัตราส่วน x เท่ากับ 0.25 , 0.5 และ 0.75 นอกจากนี้เมื่อพิจารณาค่าช่องว่างแถบพลังงานจะพบว่าเมื่อค่าประมาณ 0.22 , 0.23 และ 0.24 eV ตามลำดับ ซึ่งใกล้เคียงกับค่าช่องว่างแถบพลังงานของแมกนีเซียมซิลิไซด์ที่ได้คำนวณไปก่อนหน้านี้ (2.182 eV)



(a)



(b)



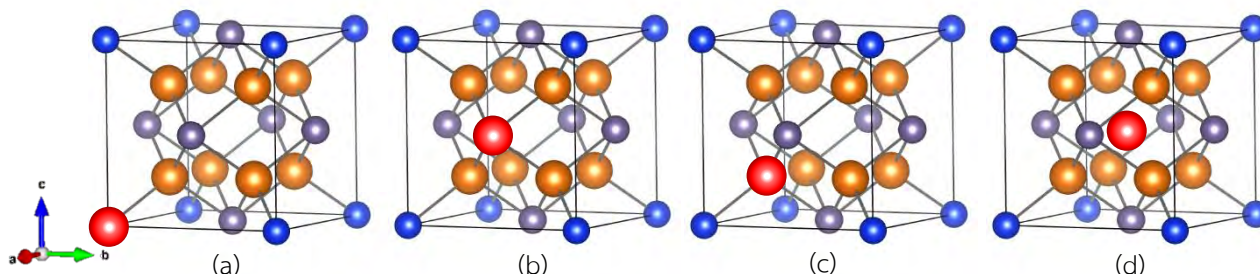
(c)

ภาพที่ 4.15 ความหนาแน่นสถานะของโครงสร้างโลหะเจือ $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ (a) $x = 0.25$ (b) $x = 0.5$ (c) $x = 0.75$ และเส้นประสีแดงคือระดับพลังงานเฟอร์มี

4.4 ผลของการเติมโลหะมีสกุลเข้าไปยังโครงสร้างโลหะเจือ $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$

เมื่อได้โครงสร้างที่เป็นตัวแทนของโครงสร้างโลหะเจือ $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ หลังจากนั้นจะนำโครงสร้างโลหะเจือที่มีอัตราส่วน x เท่ากับ 0.5 มาศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ที่เปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากการเติมโลหะมีสกุล

เข้าไป โดยโลหะมีสกุลที่สนใจในโครงการนี้คือ โลหะเงิน (Silver : Ag) โลหะทองแดง (Copper : Cu) และ โลหะทอง (Gold : Au) ซึ่งจะนำโลหะมีสกุลข้างต้นไปเติมในโครงสร้างโลหะเจือ 1 อะตอม โดยที่มีรูปแบบการเข้าไปเติม 4 รูปแบบ คือ เข้าไปแทนที่อะตอมซิลิกอน เจอร์เมเนียม แมกนีเซียม และเข้าไปอยู่ภายในช่องว่างกลางโครงสร้าง ดังภาพที่ 4.16



ภาพที่ 4.16 รูปแบบการเข้าไปแทนที่ของโลหะมีสกุลภายในโครงสร้างโลหะเจือ $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ (a) เข้าไปแทนที่ซิลิกอน (b) เจอร์เมเนียม (c) แมกนีเซียม และ (d) ช่องว่างกลางโครงสร้าง โดยที่อะตอมสีแดงคืออะตอมของโลหะมีสกุล

อันดับแรกจะเริ่มพิจารณาจากการเติมโลหะเงินเข้าไปยังโครงสร้างโลหะเจือก่อน เมื่อสร้างโครงสร้างโลหะเจือที่มีโลหะเงินเข้าไปเติมแล้ว จึงนำโครงสร้างนั้นมาคลายโครงสร้างและนำไปคำนวณหาพลังงานก่อเกิดดังสมการ

$$E_{formation} = E_{doped} - E_{undoped} + E_{substituted\ atom(s)} - E_{Noble\ metal} \quad (4.4)$$

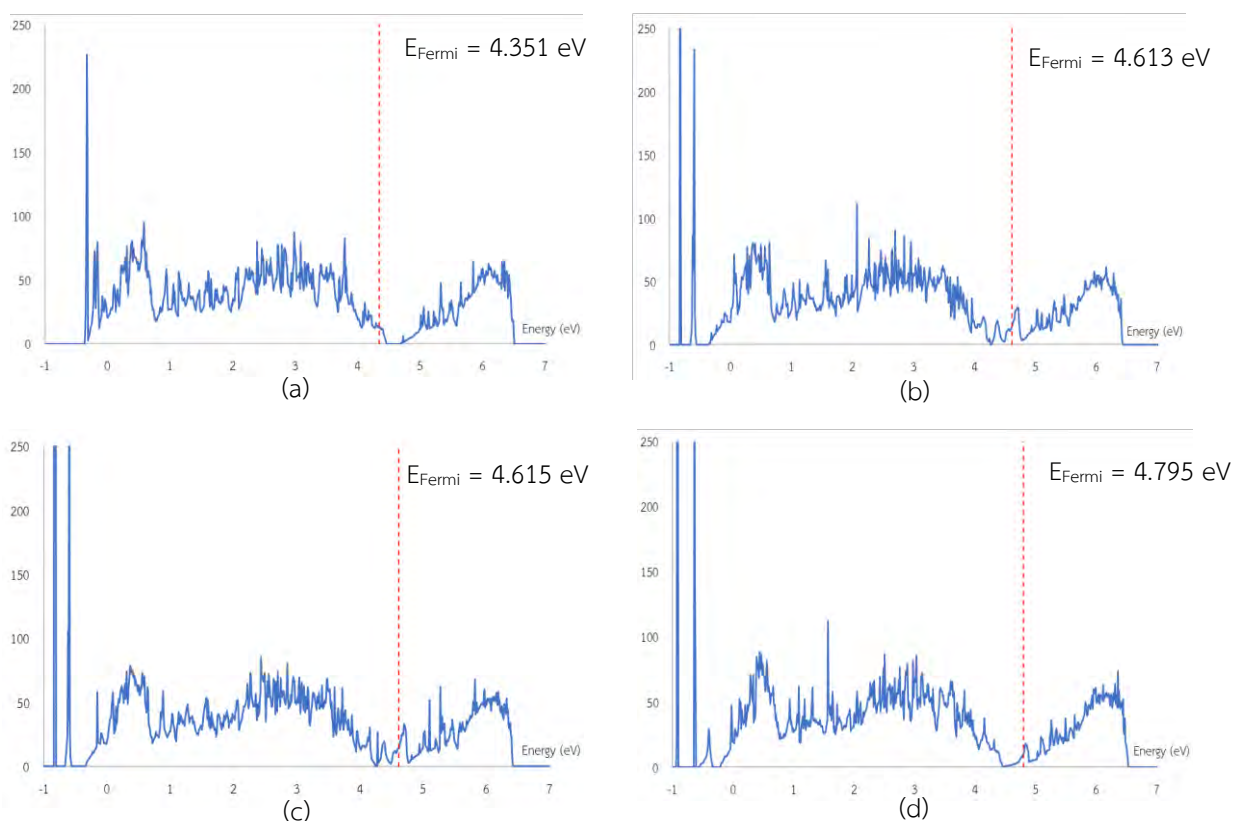
แล้วนำพลังงานก่อเกิดสำหรับการเติมโลหะมีเงินทั้ง 4 รูปแบบมาเปรียบเทียบกัน แต่ก่อนอื่นจะต้องเปรียบเทียบพลังงานก่อเกิดระหว่างการเติมเข้าไปในรูปเดียวกันแต่คนละตำแหน่งกัน เช่น เปรียบเทียบพลังงานก่อเกิดของโครงสร้างโลหะเจือที่ถูกเติมด้วยโลหะเงินโดยแทนที่อะตอมซิลิกอนคนละตำแหน่งกัน เพื่อศึกษาผลของการแทนที่ในรูปเดียวกันแต่คนละตำแหน่งต่อพลังงานก่อเกิด ซึ่งจากตารางที่ 4.2 พบว่าพลังงานก่อเกิดนั้นไม่แตกต่างกันมาก แสดงให้เห็นว่าการเติมโลหะมีสกุลเข้าไปในโครงสร้างโลหะเจือชนิดนี้สามารถพิจารณาให้มีเพียง 4 รูปแบบดังที่กล่าวมาข้างต้น โดยแต่ละรูปแบบจะสามารถเติมหรือแทนที่ในตำแหน่งใดก็ได้ ดังนั้นในโครงการนี้จึงจะเลือกใช้โครงสร้างโลหะเจือ $Mg_2Si_{0.5}Ge_{0.5}$ ที่ถูกเติมด้วยโลหะมีสกุลทั้งสามชนิด ชนิดละ 4 รูปแบบดังภาพที่ 4.16

รูปแบบการเข้าไปแทนที่ของโลหะเงินภายในโครงสร้างโลหะเจือ	พลังงานก่อเกิด (eV)	
	ตำแหน่งที่ 1	ตำแหน่งที่ 2
ซิลิกอน	1.0260	1.0167
เจอร์เมเนียม	1.3523	1.3584
แมกนีเซียม	0.6063	0.5761
ช่องว่างกลางโครงสร้าง	0.7243	0.7255

ตารางที่ 4.2 พลังงานก่อเกิดของการเข้าไปแทนที่ของโลหะเงินแต่ละรูปแบบเปรียบเทียบกันระหว่าง 2 ตำแหน่งที่แตกต่างกัน

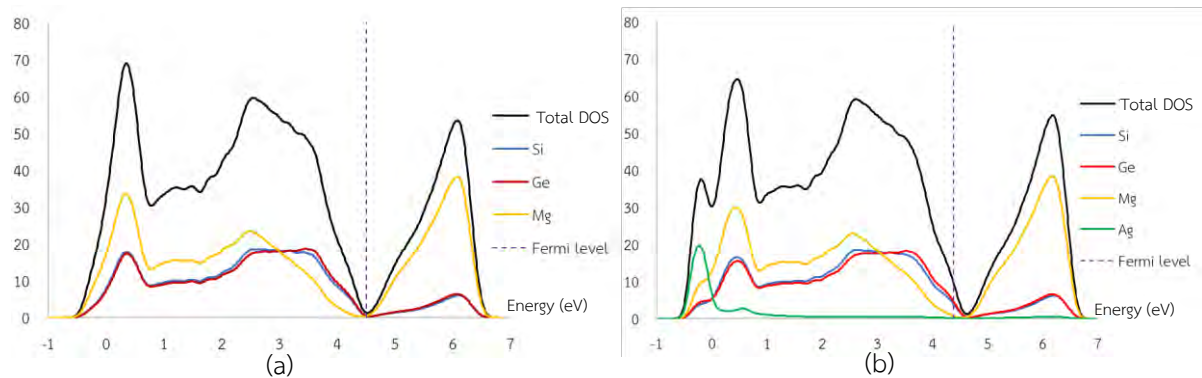
ดังนั้นผลจากตารางที่ 4.2 จึงแสดงให้เห็นว่าโลหะเงินจะเข้าไปแทนที่อะตอมแมกนีเซียมเมื่อถูกเติมลงในโครงสร้างโลหะเจือ เพราะพลังงานก่อก่เกิดของรูปแบบการเข้าไปแทนที่อะตอมแมกนีเซียมนั้นมีค่าต่ำที่สุด รองลงมาคือ การเข้าไปแทนที่ช่องว่างกลางโครงสร้าง แทนที่อะตอมซิลิกอน และแทนที่อะตอมเจอร์เมเนียม ตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตามความแตกต่างระหว่างพลังงานก่อก่เกิดของรูปแบบการเข้าไปแทนที่อะตอมแมกนีเซียมกับการเข้าไปแทนที่ช่องว่างกลางโครงสร้างนั้นมีค่าแตกต่างกันเพียงประมาณ 0.1 eV เท่านั้น ซึ่งเป็นผลให้ในการทดลองจริงโลหะเงินจะมีโอกาสเข้าไปแทนที่ช่องว่างกลางโครงสร้างได้เช่นกัน

หลังจากพิจารณาพลังงานก่อก่เกิดของโครงสร้างโลหะเจือที่ถูกเติมด้วยโลหะเงินแล้ว จะต้องนำโครงสร้างดังกล่าวมาคำนวณความหนาแน่นสถานะเพื่อศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ที่เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งได้ผลคือรูปแบบที่โลหะเงินเข้าไปแทนที่อะตอมแมกนีเซียม จะทำให้ระดับพลังงานเฟอร์มีลดลงเหลือ 4.351 eV โดยลงไปต่ำกว่าแถบวาเลนซ์ซึ่งแสดงถึงสภาพการนำไฟฟ้าชนิดพี ส่วนรูปแบบการเข้าไปแทนที่อะตอมซิลิกอนเจอร์เมเนียม และช่องว่างกลางโครงสร้างจะทำให้ระดับพลังงานเฟอร์มีสูงขึ้นเป็น 4.613 eV , 4.615 eV และ 4.795 eV ตามลำดับ โดยเข้าไปอยู่ในแถบคอนดักชันซึ่งแสดงถึงสภาพการนำไฟฟ้าชนิดเอ็น ดังนั้นเมื่อรวมกับผลลัพธ์ของพลังงานก่อก่เกิดแล้วสามารถสรุปได้ว่า การเติมโลหะเงินเข้าไปยังโครงสร้างโลหะเจือทำให้สารมีสภาพการนำไฟฟ้าเป็นชนิดพี



ภาพที่ 4.17 ความหนาแน่นสถานะของ $Mg_2Si_{0.5}Ge_{0.5}$ ที่ถูกเติมด้วยโลหะเงิน (a) แทนที่อะตอมแมกนีเซียม (b) แทนที่อะตอมซิลิกอน (c) แทนที่อะตอมเจอร์เมเนียม (d) แทนที่ช่องว่างกลางโครงสร้าง และเส้นประสีแดงคือระดับพลังงานเฟอร์มี

นอกจากศึกษาความหนาแน่นสถานะแล้ว จะนำโครงสร้างที่มีสภาพการนำไฟฟ้าเป็นชนิดพีมาคำนวณความหนาแน่นสถานะย่อย เพื่อศึกษาผลของสถานะย่อยของอิเล็กตรอนจากโลหะเงิน และเปรียบเทียบกับความหนาแน่นสถานะย่อยของโครงสร้างโลหะเจือ $Mg_2Si_{0.5}Ge_{0.5}$ ซึ่งจากผลที่ได้ดังภาพที่ 4.18 จะสังเกตเห็นว่าความหนาแน่นสถานะย่อยจากโลหะเงินส่งผลต่อความหนาแน่นสถานะรวมที่บริเวณใกล้เคียงระดับพลังงานเฟอร์มีเพียงเล็กน้อยเท่านั้น และสถานะที่เพิ่มขึ้นมายังส่งผลให้อิเล็กตรอนถูกเติมได้ครบก่อน จึงทำให้ระดับพลังงานเฟอร์มีมีค่าลดลงและทำให้สารมีสภาพการนำไฟฟ้าเป็นชนิดพี



ภาพที่ 4.18 ความหนาแน่นสถานะย่อย (a) $Mg_2Si_{0.5}Ge_{0.5}$ (b) $Mg_2Si_{0.5}Ge_{0.5}$ ที่ถูกเติมด้วยโลหะเงิน

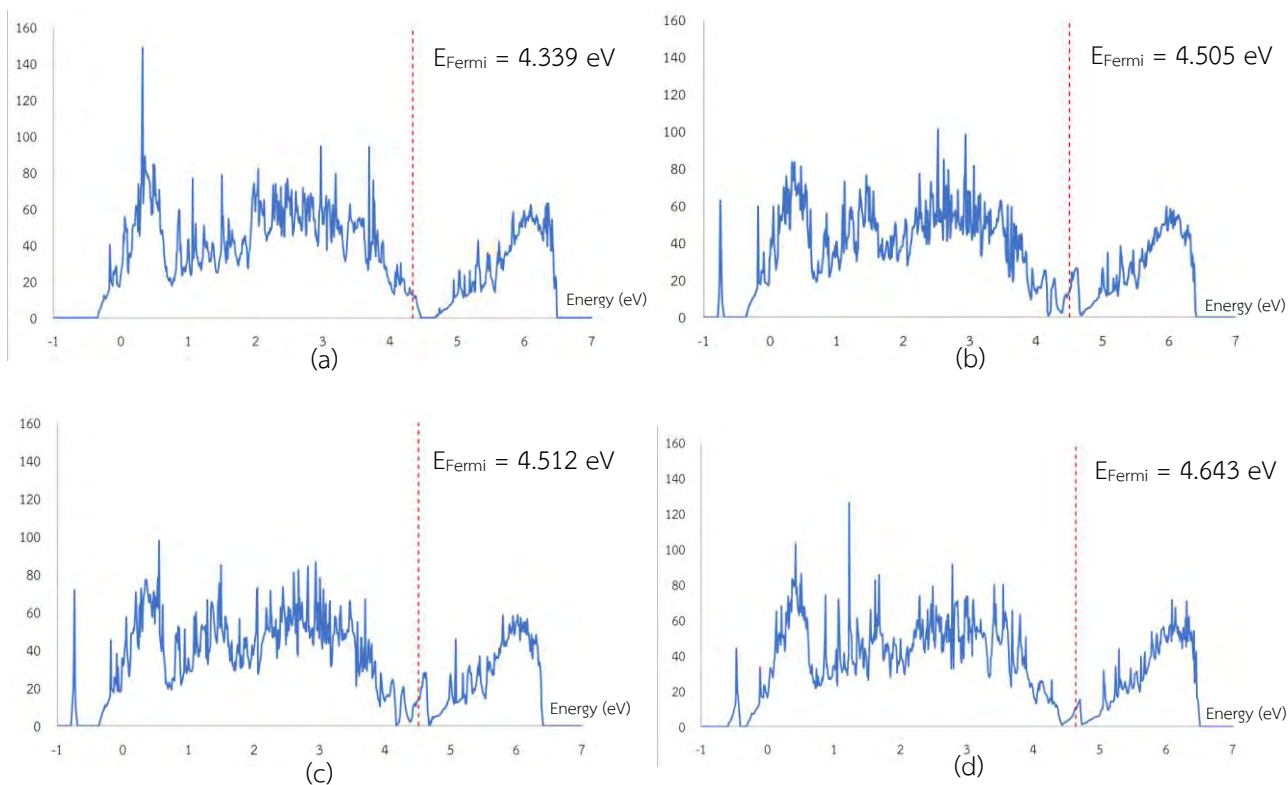
หลังจากพิจารณาผลของการเติมโลหะเงินเข้าไปยังโครงสร้างโลหะเจือแล้ว จึงมาพิจารณาผลของการเติมโลหะมีสกุลชนิดที่เหลือเข้าไปยังโครงสร้าง โดยนำโครงสร้างที่ถูกเติมด้วยโลหะทองแดงและโลหะทองชนิดละ 4 รูปแบบ ดังภาพที่ 4.17 มาคล้ายโครงสร้างแล้วคำนวณพลังงานก่อเกิดของแต่ละรูปแบบจากสมการที่ 4.4 ซึ่งได้ผลดังตารางที่ 4.3

รูปแบบการเข้าไปแทนที่ของโลหะทองแดงและโลหะทองภายในโครงสร้างโลหะเจือ	พลังงานก่อเกิด (eV)	
	โลหะทองแดง	โลหะทอง
ซิลิกอน	1.2902	-0.2723
เจอร์เมเนียม	1.6189	0.0536
แมกนีเซียม	0.9809	0.3722
ช่องว่างกลางโครงสร้าง	0.8994	0.2372

ตารางที่ 4.3 พลังงานก่อเกิดของการเติมโลหะมีสกุลเข้าไปยังโครงสร้างโลหะเจือ

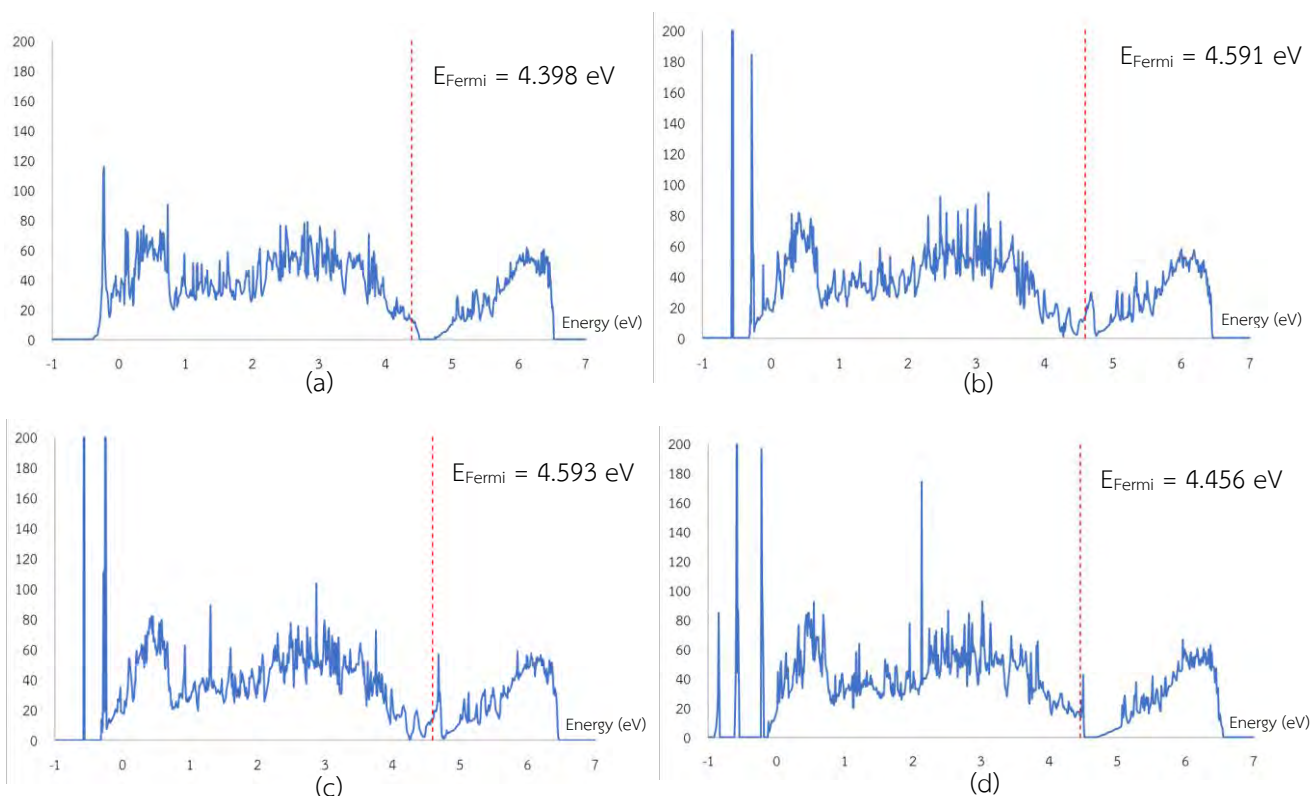
ผลจากตารางที่ 4.3 พบว่าพลังงานก่อเกิดของการเติมโลหะทองแดงเข้าไปแทนที่ช่องว่างกลางโครงสร้างนั้นมีค่าต่ำที่สุด รองลงมาคือการเข้าไปแทนที่อะตอมแมกนีเซียม แทนที่อะตอมซิลิกอน และแทนที่อะตอมเจอร์เมเนียม แต่อย่างไรก็ตามความแตกต่างระหว่างพลังงานก่อเกิดของรูปแบบการเข้าไปแทนที่อะตอมแมกนีเซียมกับการเข้าไปแทนที่ช่องว่างกลางโครงสร้างนั้นมีค่าแตกต่างกันเพียง 0.1 eV ส่วนสำหรับโลหะทอง พบว่าพลังงานก่อเกิดของการเติมโลหะทองเข้าไปแทนที่อะตอมซิลิกอนนั้นมีค่าต่ำที่สุด รองลงมาคือการเข้าไปแทนที่อะตอมเจอร์เมเนียม แทนที่ช่องว่างกลางโครงสร้าง และแทนที่อะตอมแมกนีเซียม ตามลำดับ

หลังจากนั้นจึงนำโครงสร้างทั้งหมดมาคำนวณหาความหนาแน่นสถานะเพื่อศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ที่เปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากการเติมโลหะมีสกุลเข้าไป แล้วได้ผลดังภาพที่ 4.19 และภาพที่ 4.20 ซึ่งสำหรับกรณีของโลหะทองแดง พบว่าความหนาแน่นสถานะของรูปแบบการเข้าไปแทนที่แมกนีเซียมจะทำให้ค่าพลังงานเฟอร์มีลดลงเหลือ 4.339 eV โดยลงไปต่ำกว่าแถบวาเลนซ์ซึ่งแสดงถึงสภาพการนำไฟฟ้าชนิดพี ส่วนรูปแบบการเข้าไปแทนที่อะตอมซิลิกอน และเจอร์เมเนียม จะทำให้ระดับพลังงานเฟอร์มีลดลงเป็น 4.505 eV และ 4.512 eV ตามลำดับ แต่ลดลงไม่ถึงแถบวาเลนซ์และมีสถานะเพิ่มเข้ามาในบริเวณช่องว่างแถบพลังงานแล้วกลายเป็นแถบคอนดักชันทำให้รูปแบบทั้งสองนี้แสดงสภาพการนำไฟฟ้าชนิดเอ็น ส่วนรูปแบบการเข้าไปแทนที่ช่องว่างกลางโครงสร้างจะทำให้ระดับพลังงานเฟอร์มีสูงขึ้นเป็น 4.643 eV โดยเข้าไปอยู่ในแถบคอนดักชันซึ่งแสดงถึงสภาพการนำไฟฟ้าชนิดเอ็น เมื่อรวมกับผลลัพธ์ของพลังงานก่อกเนิดแล้วสามารถสรุปได้ว่า การเติมโลหะทองแดงเข้าไปยังโครงสร้างโลหะเจือทำให้สารมีสภาพการนำไฟฟ้าเป็นชนิดเอ็นซึ่งไม่ใช่สภาพการนำไฟฟ้าที่ตรงตามความต้องการ



ภาพที่ 4.19 ความหนาแน่นสถานะของ $Mg_2Si_{0.5}Ge_{0.5}$ ที่ถูกเติมด้วยโลหะทองแดง (a) แทนที่อะตอมแมกนีเซียม (b) แทนที่อะตอมซิลิกอน (c) แทนที่อะตอมเจอร์เมเนียม (d) แทนที่ช่องว่างกลางโครงสร้าง และเส้นประสีแดงคือระดับพลังงานเฟอร์มี

และสำหรับกรณีของโลหะทอง พบว่าความหนาแน่นสถานะของรูปแบบการเข้าไปแทนที่แมกนีเซียม จะทำให้ค่าพลังงานเฟอร์มีลดลงเหลือ 4.398 eV โดยลงไปต่ำกว่าแถบวาเลนซ์เช่นเดียวกับทั้งกรณีการเติมโลหะเงินและโลหะทองแดง ซึ่งแสดงถึงสภาพการนำไฟฟ้าชนิดพี ส่วนรูปแบบการเข้าไปแทนที่อะตอมซิลิกอนและเจอร์เมเนียม จะทำให้ระดับพลังงานเฟอร์มีเพิ่มขึ้นเป็น 4.591 eV และ 4.593 eV ตามลำดับ โดยเข้าไปอยู่ในแถบคอนดักชันซึ่งแสดงถึงสภาพการนำไฟฟ้าชนิดเอ็น แต่รูปแบบการเข้าไปแทนที่ช่องว่างกลางโครงสร้างในกรณีของโลหะทองนั้นจะทำให้ระดับพลังงานเฟอร์มีลดลงเป็น 4.456 eV โดยเข้าไปอยู่ในแถบวาเลนซ์ซึ่งแสดงถึงสภาพการนำไฟฟ้าชนิดพี เมื่อรวมกับผลลัพธ์ของพลังงานก่อกเนิดแล้วสามารถสรุปได้ว่า การเติมโลหะทองเข้าไปยังโครงสร้างโลหะเจือทำให้สารมีสภาพการนำไฟฟ้าเป็นชนิดเอ็นเช่นเดียวกับกรณีของโลหะทองแดง



ภาพที่ 4.20 ความหนาแน่นสถานะของ $Mg_2Si_{0.5}Ge_{0.5}$ ที่ถูกเติมด้วยโลหะทอง (a) แทนที่อะตอมแมกนีเซียม (b) แทนที่อะตอมซิลิกอน (c) แทนที่อะตอมเจอร์เมเนียม (d) แทนที่ช่องว่างกลางโครงสร้าง และเส้นประสีแดงคือระดับพลังงานเฟอร์มี

บทที่ 5 สรุปผลการศึกษา

จากผลการคำนวณด้วยวิธีฟังก์ชันอนุกรมความหนาแน่นในโครงการนี้ จะได้ว่าผลลัพธ์พลังงานก่อเกิดของโครงสร้างโลหะเจือ $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ นั้นมีค่าเข้าใกล้ศูนย์ และมีค่าใกล้เคียงกันมากสำหรับรูปแบบการจัดเรียงที่แตกต่างกันจนเสมือนว่ารูปแบบการจัดเรียงของซิลิกอนและเจอร์เมเนียมไม่ส่งผลต่อพลังงานก่อเกิด โดยคาดว่าอาจเกิดจากความคล้ายคลึงกันของลักษณะโครงสร้าง และความใกล้เคียงกันของขนาดโครงสร้างผลึกระหว่างแมกนีเซียมซิลิไซด์กับแมกนีเซียมเจอร์เมไนด์ ทำให้สามารถเลือกใช้โครงสร้างที่เป็นโครงสร้างเหมือนลุ่มแบบพิเศษมาเป็นตัวแทนโดยไม่คำนึงถึงรูปแบบการจัดเรียงของซิลิกอนและเจอร์เมเนียม เพื่อใช้คำนวณพลังงานก่อเกิดของโครงสร้างโลหะเจือ $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ที่มีค่าอัตราส่วน x เท่ากับ 0.25 , 0.50 และ 0.75 แล้วนำมาเขียนกราฟคอนเวกซ์ฮัลล์ และพบว่าทั้ง 3 ค่าอัตราส่วน x มีพลังงานก่อเกิดเป็นบวกที่อุณหภูมิ 0 เคลวิน ซึ่งหมายความว่าโลหะเจือจะไม่เกิดการผสมกัน จากนั้นจึงนำค่าพลังงานก่อเกิดจากคอนเวกซ์ฮัลล์มาคำนวณพลังงานอิสระกิบส์ที่อุณหภูมิ 100 , 200 และ 300 เคลวิน ได้ว่าพลังงานอิสระกิบส์เริ่มเป็นค่าลบที่อุณหภูมิมากกว่า 100 เคลวินเป็นต้นไป ซึ่งหมายความว่าโลหะเจือเกิดการผสมกันเป็นอย่างดี โดยผลจากเอนโทรปีส่งผลอย่างมากต่อพลังงานอิสระกิบส์จนทำให้มีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งมีโลหะเจือบางชนิดที่พลังงานก่อเกิดมีค่าสูงมากและเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึงจุดหลอมเหลวของโลหะผสมชนิดนั้นก็ยังไม่สามารถทำให้พลังงานอิสระกิบส์มีค่าเป็นลบได้ แตกต่างกับโลหะเจือชนิดนี้ที่มีพลังงานก่อเกิดต่ำมาก นอกจากนี้เมื่อนำโครงสร้างตัวแทนของ $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ มาศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ก็พบว่า ผลของการเพิ่มเจอร์เมเนียมเข้าไปในโลหะเจือชนิดนี้จะส่งผลให้โลหะเจือชนิดนี้มีค่าพลังงานเฟอร์มีลดลงซึ่งเนื่องจากสมบัติความเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพีของแมกนีเซียมเจอร์เมไนด์ แต่อย่างไรก็ตามสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของโลหะเจือชนิดนี้ก็ยังคงเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นเช่นเดิม

ต่อมาจึงเลือกนำโครงสร้างเหมือนลุ่มแบบพิเศษของ $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ มาศึกษารูปแบบการเข้าไปแทนที่ของโลหะมีสกุลและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อถูกเติมด้วยโลหะมีสกุล โดยจะพิจารณาโลหะมีสกุล 3 ชนิด ประกอบด้วย โลหะเงิน โลหะทองแดง และโลหะทอง ซึ่งได้ผลว่าการเติมโลหะเงินเข้าไปยังโครงสร้างโลหะเจือชนิดนี้จะมีแนวโน้มที่โลหะเงินเข้าไปแทนที่แมกนีเซียมในโครงสร้าง และทำให้สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของสารมีสภาพการนำไฟฟ้าเป็นชนิดพีเนื่องจากสถานะของอิเล็กตรอนจากโลหะเงินนั้นส่งผลให้ค่าพลังงานเฟอร์มีมีค่าลดลงไปอยู่ในแถบวาเลนซ์ ซึ่งเป็นสมบัติที่เป็นที่ต้องการสำหรับการสร้างวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกของแมกนีเซียมซิลิไซด์ชนิดพี แต่สำหรับการเติมโลหะทองแดงและโลหะทองเข้าไปยังโครงสร้างโลหะเจือชนิดนี้จะมีแนวโน้มที่โลหะทองแดงและโลหะทองเข้าไปแทนที่ช่องว่างกลางโครงสร้างและซิลิกอนในโครงสร้างตามลำดับ ซึ่งทำให้สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของสารมีสภาพการนำไฟฟ้าเป็นชนิดเอ็นแทน แต่อย่างไรก็ตามค่าพลังงานก่อเกิดของรูปแบบการเข้าไปแทนที่อะตอมแมกนีเซียมของโลหะเงิน (มีสภาพการนำไฟฟ้าเป็นชนิดพี) มีค่าแตกต่างกับรูปแบบการเข้าไปแทนที่ช่องว่างกลางโครงสร้าง (มีสภาพการนำไฟฟ้าเป็นชนิดเอ็น) อยู่เพียง 0.1 eV เท่านั้น ซึ่งส่งผลให้ในการสังเคราะห์สารจริงมีโอกาสที่จะเกิดสารที่มีสภาพการนำไฟฟ้าเป็นชนิดเอ็นได้เช่นกัน

บรรณานุกรม

- [1] The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration; H. J. Goldsmid, R. W. Douglas; British Journal of Applied Physics (1954)
- [2] High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys; B. Poudel, et al.; Science (2008)
- [3] Experimental studies on anisotropic thermoelectric properties and structures of n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$; X. Yan, et al., Nano Letters (2010)
- [4] A review on bismuth telluride (Bi_2Te_3) nanostructure for thermoelectric applications; Mohammad Ruhul Amin Bhuiyana, Hayati Mamur; ISVOS Journal (2018)
- [5] Electrical properties of intermetallic compounds Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn and Mg_2P ; U. Winkler, Helvetica; Physica Acta (1955)
- [6] Highly effective $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ thermoelectrics; V. K. Zaitsev, M. I. Fedorov, E. A. Gurieva, I. S. Eremin, P. P. Konstantinov, A. Yu. Samunin, M. V. Vedernikov; Physical Review B (2006)
- [7] Thermoelectric transport behaviours of n-type Mg_2 (Si,Sn,Ge) quaternary solid solutions; Övgü Ceyda Yelgel, Celal Yelge; Journal of Magnesium and Alloy (2019)
- [8] High thermoelectric figure of merit of $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.55}\text{Sn}_{0.4}\text{Ge}_{0.05}$ materials doped with Bi and Sb; A.U. Khan, N. Vlachos, Th. Kyratsi; Scripta Materialia (2013)
- [9] Thermoelectric properties of highly efficient Bi-doped $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Ge}_y$ materials; A.U. Khan, N.V. Vlachos, E. Hatzikraniotis, G.S. Polymeris, Ch.B. Lioutas, E.C. Stefanaki, K.M. Paraskevopoulos, I. Giapintzakis, Th. Kyratsi; Acta Materialia (2014)
- [10] Thermoelectric properties and electronic structure of p-type Mg_2Si and $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$ compounds doped with Ga; H. Ihou-Mouko, C. Mercier, J. Tobola, G. Pont, H. Scherrer; Journal of Alloys and Compounds (2011)
- [11] Improving p-type thermoelectric performance of $\text{Mg}_2(\text{Ge},\text{Sn})$ compounds via solid solution and Ag doping; G. Jiang, L. Chen, J. He, H. Gao, Z. Du, X. Zhao, T.M. Tritt, T. Zhu; Intermetallics (2013)
- [12] Substitutional and interstitial impurity p-type doping of thermoelectric Mg_2Si : at theoretical study; Naomi Hirayama, Tsutomu Iida, Mariko Sakamoto, Keishi Nishio, Noriaki Hamada; Science and Technology of Advance Materials (2019)
- [13] Thermoelectric Properties of $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ Prepared by Using a Solid-state Reaction; Sin-Wook You, Il-Ho Kim; Journal of the Korean Physical Society (2014)

- [14] The thermoelectric properties of bulk crystalline n-and p-type Mg₂Si prepared by the vertical Bridgman method; Akasaka M, Iida T, Matsumoto A, et al.; Japan Apply Physics. (2008)
- [15] Efficient Thermoelectric Materials Based on Solid Solutions of Mg₂X Compounds (X = Si, Ge, Sn); V.K. Zaitsev, Grigoriy N. Isachenko Alexander, T. Burkov; Thermoelectrics for Power Generation - A Look at Trends in the Technology (2016)
- [16] THERMOELECTRIC SILICIDES: PAST, PRESENT AND FUTURE; M.I. Fedorov; Journal of Thermoelectricity No.2 (2009)
- [17] EFFECT OF PRESSURE ON ELECTRONIC AND OPTICAL PROPERTIES OF MAGNESIUM SILICIDE AND GERMANIDE; V. L. SHAPOSHNIKOV, A. V. KRIVOSHEEVA, V. E. BORISENKO; J. Belarus. State Univ. Phys. (2017)
- [18] Electrical properties of magnesium silicide and magnesium germanide; Charles R. Whitset, G. C. Danielson; Ames Laboratory ISC Technical Reports (1955)
- [19] Density Functional Theory; Yehuda B. Band, Yshai Avishai; Quantum Mechanics with Applications to Nanotechnology and Information Science (2013)
- [20] Special Quasirandom Structures; Alex Zunger, S.-H. Wei, L. G. Ferreira, James E. Bernard; Physics Review Letters (1989)