



โครงการ การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การศึกษาการดูดซับแผ่นกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111) ด้วยวิธีการทางเคมีคอมพิวเตอร์
A Computational Chemical Study of Graphene Adsorbed on the Ag(111) Surface

ชื่อนิสิต นายสลาตัน ดั่งแดงโชติ

ภาควิชา เคมี

ปีการศึกษา 2559

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การศึกษาการดูดซับแผ่นกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111) ด้วยวิธีการทางเคมีคอมพิวเตอร์
(A Computational Chemical Study of Graphene Adsorbed on the Ag(111) Surface)

โดย
นายสลตัน ด้วงแดงโชติ

รายงานฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2559

เรื่อง การศึกษาการดูดซับแผ่นกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111) ด้วยวิธีการทางเคมีคอมพิวเตอร์


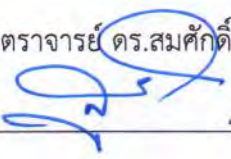
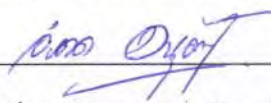
โดย นายสลาตัน ดวงแดงโชติ

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ


_____ ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ เพ็ชรวิช)

_____ อาจารย์ที่ปรึกษา
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ ทารหนองบัว)

_____ กรรมการ
(อาจารย์ ดร.วิภาค อนุตรศักดิ์ดา)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)

หัวหน้าภาควิชาเคมี

วันที่ เดือน ธันวาคม พ.ศ. 2559

คุณภาพของการเขียนรายงานฉบับนี้อยู่ในระดับ: ดีมาก ดี พอใช้

ชื่อโครงการ การศึกษาการดูดซับแผ่นกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111) ด้วยวิธีการทางเคมีคอมพิวเตอร์

ชื่อนิติโนโครงการ นายสลาตัน ดวงแดงโชติ เลขประจำตัวนิติ 563 31509 23

ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ ทารหนองบัว

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2559

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นแบบ DFT-D2 โดยใช้ฟังก์ชัน PBE เพื่อศึกษาการดูดซับอะตอมคาร์บอน โมเลกุลมีเทน และแผ่นกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111) ผลการศึกษาพบว่าอะตอมคาร์บอนเกิดการดูดซับที่แข็งแรงและเสถียรมากที่ตำแหน่งการดูดซับเหนือช่องว่างรูปสามเหลี่ยมบนพื้นผิว Ag(111) แต่โมเลกุลมีเทนมีการดูดซับที่ไม่แข็งแรงโดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อมีการปกคลุมผิวสูง สำหรับการศึกษาดูดซับแผ่นกราฟีน พบว่าแผ่นกราฟีนที่มีความหนาหนึ่งชั้นมีความเสถียรมากกว่าสองชั้นและสามชั้นตามลำดับ อีกทั้งยังได้มีการเปรียบเทียบความเสถียรของแผ่นกราฟีนที่มีความหนาสองชั้นและสามชั้นที่มีรูปแบบการซ้อนทับแตกต่างกัน สำหรับแผ่นกราฟีนที่มีความหนาสองชั้นพบว่า การซ้อนทับรูปแบบ AB มีความเสถียรทางพลังงานมากกว่ารูปแบบ AA แต่แผ่นกราฟีนที่มีความหนาสามชั้นพบว่า การซ้อนทับรูปแบบ ABA และ ABC มีความเสถียรใกล้เคียงกัน

คำสำคัญ: กราฟีน Ag(111) ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น กระบวนการเคลือบผิวด้วยไอเคมี แผ่นกราฟีนความหนาสองชั้น แผ่นกราฟีนความหนาสามชั้น

Title A Computational Chemical Study of Graphene Adsorbed on the Ag(111) Surface

Student Name Mr. Salatan Duangdangchote ID 563 31509 23

Advisor Name Professor Dr. Supot Hannongbua

**Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University,
Academic Year 2016**



Abstract

The DFT-D2 method with the PBE functional has been employed to study the adsorption of atomic carbon, methane and graphene on the Ag(111) surface. The results show that carbon atoms are strongly adsorbed and prefer three-fold hollow sites of the Ag(111) surface. In contrast, the adsorption of methane molecules is much less stable, in particular, at high coverage. For graphene adsorption, the monolayer graphene is more stable than bilayer and trilayer graphene, respectively. Moreover, the stability of bilayer and trilayer graphene on the Ag(111) with difference stacking sequences has been compared. For bilayer graphene, the AB stacking is energetically more preferable than the AA one. For trilayer graphene, both ABA and ABC stacking are comparably stable.

Keywords: Graphene, Ag(111), DFT, CVD, bilayer graphene, trilayer graphene

กิตติกรรมประกาศ

รายงานฉบับนี้ได้สำเร็จลุล่วงอย่างสมบูรณ์ ด้วยความช่วยเหลือและเอาใจใส่เป็นอย่างสูงจาก ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ที่ให้คำปรึกษาและข้อมูลต่าง ๆ ที่เป็นประโยชน์ตลอดการดำเนินโครงการนี้

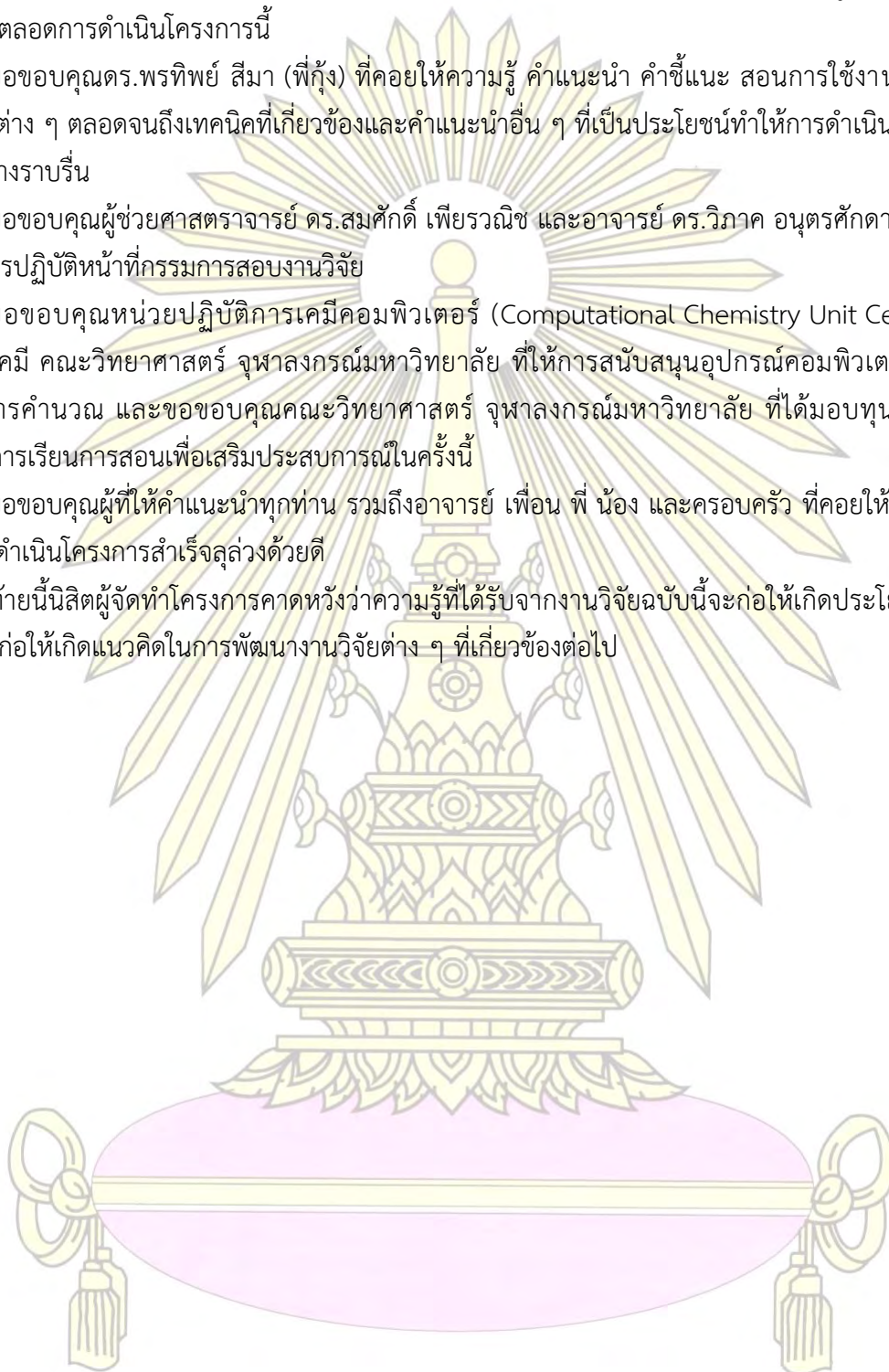
ขอขอบคุณดร.พรทิพย์ สีมา (พี่กุง) ที่คอยให้ความรู้ คำแนะนำ คำชี้แนะ สอนการใช้งานคำสั่งและโปรแกรมต่าง ๆ ตลอดจนจนถึงเทคนิคที่เกี่ยวข้องและคำแนะนำอื่น ๆ ที่เป็นประโยชน์ทำให้การดำเนินโครงการนี้เป็นไปอย่างราบรื่น

ขอขอบคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ เพ็ชรวิช และอาจารย์ ดร.วิภาค อนุตรศักดิ์ ที่เสียสละเวลาในการปฏิบัติหน้าที่กรรมการสอบงานวิจัย

ขอขอบคุณหน่วยปฏิบัติการเคมีคอมพิวเตอร์ (Computational Chemistry Unit Cell; CCUC) ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้การสนับสนุนอุปกรณ์คอมพิวเตอร์แม่ข่ายสำหรับการคำนวณ และขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้มอบทุนสนับสนุนโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ในครั้งนี้

ขอขอบคุณผู้ที่ให้คำแนะนำทุกท่าน รวมถึงอาจารย์ เพื่อน พี่ น้อง และครอบครัว ที่คอยให้กำลังใจจนทำให้การดำเนินโครงการสำเร็จลุล่วงด้วยดี

ท้ายนี้ผู้จัดทำโครงการคาดหวังว่าความรู้ที่ได้รับจากงานวิจัยฉบับนี้จะก่อให้เกิดประโยชน์แก่ผู้สนใจและก่อให้เกิดแนวคิดในการพัฒนางานวิจัยต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องต่อไป

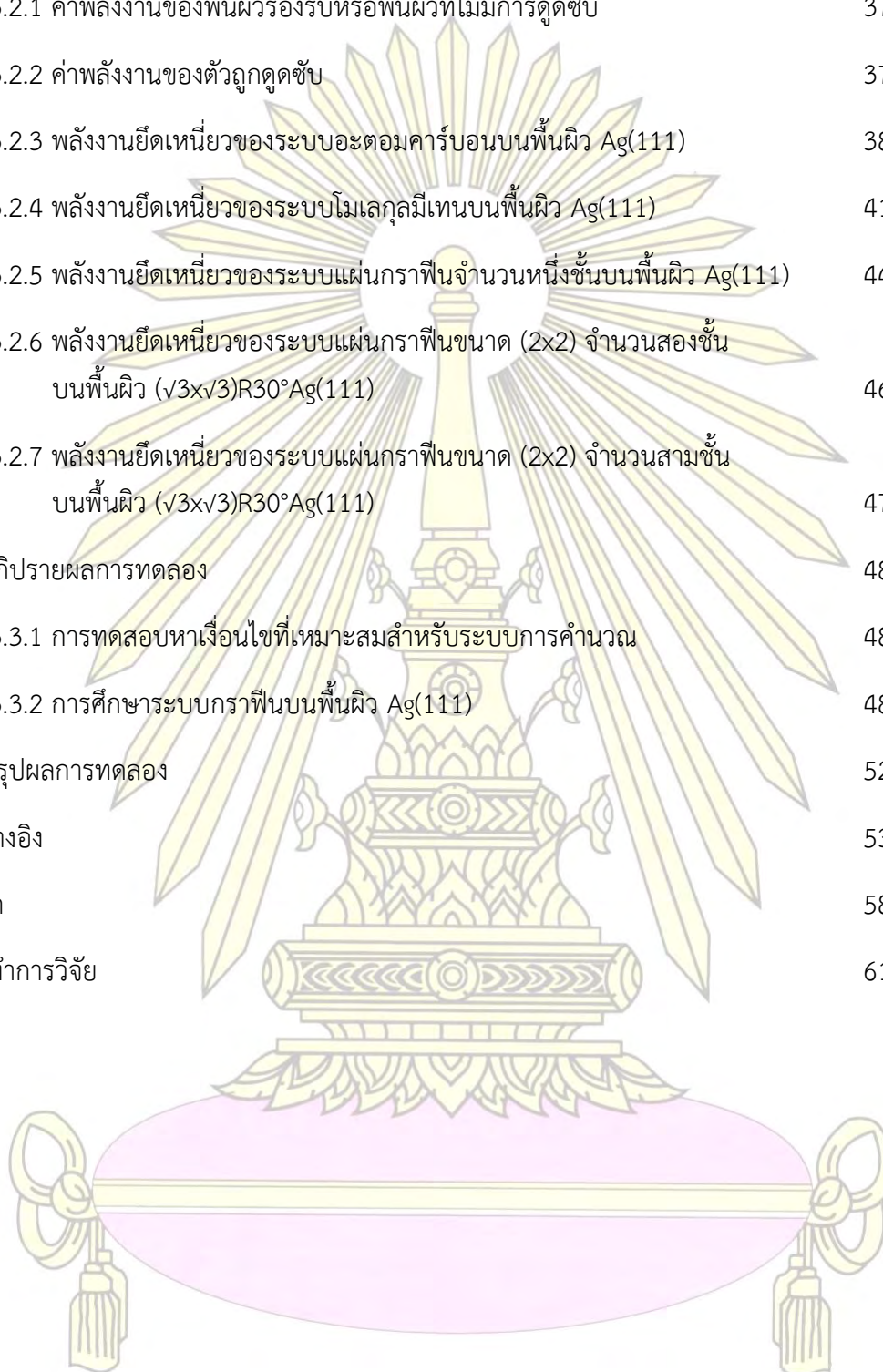


สารบัญ

เรื่อง	หน้า
บทคัดย่อ (ภาษาไทย)	ค
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ)	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญรูปภาพ	ฌ
สารบัญตาราง	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 มูลเหตุจูงใจและความสำคัญ	1
1.2 กราฟีนและการค้นพบกราฟีน	2
1.3 สมบัติของกราฟีน	4
1.3.1 สมบัติทางกายภาพของกราฟีน	4
1.3.2 สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของกราฟีน	5
1.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องและการใช้ประโยชน์จากกราฟีน	6
1.5 กระบวนการสร้างแผ่นกราฟีน	7
1.5.1 กระบวนการลอกผิวแกรไฟต์	7
1.5.2 กระบวนการสลายตัวของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่อุณหภูมิสูง	8
1.5.3 กระบวนการเคลือบผิวด้วยไอเคมี	8
1.6 ระบบกราฟีนบนพื้นผิวโลหะ	10
1.6.1 สมบัติของกราฟีนบนพื้นผิวโลหะที่แตกต่างจากกราฟีนอิสระ	10
1.6.2 ระบบกราฟีนบนพื้นผิวโลหะเงินและพื้นผิวระนาบ (111) ของโลหะเงิน	15
1.7 การศึกษาโดยวิธีการทางเคมีคอมพิวเตอร์	17
1.7.1 เคมีควอนตัมและการหาค่าพลังงานของอิเล็กตรอน	18
1.7.2 ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น	19

เรื่อง	หน้า
1.7.3 การประยุกต์ใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น กับระบบกราฟีนบนพื้นผิวโลหะ	21
1.7.4 ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นกับระบบกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111)	23
1.8 วัตถุประสงค์	25
1.9 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	25
บทที่ 2 การทดลอง	26
2.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่เกี่ยวข้อง	26
2.1.1 เครื่องคอมพิวเตอร์	26
2.1.2 ระบบปฏิบัติการ	26
2.1.3 โปรแกรมที่เกี่ยวข้อง	26
2.2 ขั้นตอนและวิธีการทดลอง	27
2.3 รูปแบบการคำนวณ	28
2.3.1 การคำนวณแบบ scf	28
2.3.2 การคำนวณแบบ relax	28
บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	29
3.1 การทดสอบหาเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับระบบการคำนวณ	29
3.1.1 การทดสอบหาค่า <i>k-point</i> ที่เหมาะสมกับระบบโลหะเงินขนาดใหญ่	30
3.1.2 การทดสอบหาค่า cut-off energy ที่เหมาะสมกับ ระบบโลหะเงินขนาดใหญ่	31
3.1.3 การทดสอบหาค่าคงที่แลตทิซที่เหมาะสมกับระบบโลหะเงินขนาดใหญ่	32
3.1.4 การทดสอบหาค่าความหนาแน่นสุญญากาศที่เหมาะสมกับ ระบบพื้นผิว Ag(111)	34
3.1.5 การทดสอบหาจำนวนชั้นที่เหมาะสมและค่าพลังงานพื้นผิวในแต่ละชั้น ของระบบพื้นผิว Ag(111)	35

เรื่อง	หน้า
3.2 การศึกษาระบบกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111)	37
3.2.1 ค่าพลังงานของพื้นผิวรองรับหรือพื้นผิวที่ไม่มีการดูดซับ	37
3.2.2 ค่าพลังงานของตัวถูกดูดซับ	37
3.2.3 พลังงานยึดเหนี่ยวของระบบอะตอมคาร์บอนบนพื้นผิว Ag(111)	38
3.2.4 พลังงานยึดเหนี่ยวของระบบโมเลกุลมีเทนบนพื้นผิว Ag(111)	41
3.2.5 พลังงานยึดเหนี่ยวของระบบแผ่นกราฟีนจำนวนหนึ่งชั้นบนพื้นผิว Ag(111)	44
3.2.6 พลังงานยึดเหนี่ยวของระบบแผ่นกราฟีนขนาด (2x2) จำนวนสองชั้นบนพื้นผิว ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°Ag(111)	46
3.2.7 พลังงานยึดเหนี่ยวของระบบแผ่นกราฟีนขนาด (2x2) จำนวนสามชั้นบนพื้นผิว ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°Ag(111)	47
3.3 อภิปรายผลการทดลอง	48
3.3.1 การทดสอบหาเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับระบบการคำนวณ	48
3.3.2 การศึกษาระบบกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111)	48
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	52
เอกสารอ้างอิง	53
ภาคผนวก	58
ประวัติผู้ทำการวิจัย	61



สารบัญรูปภาพ

รูปที่	หน้า
รูปที่ 1 วัสดุคล้ายแกรไฟต์ในมิติต่าง ๆ	2
รูปที่ 2 งานวิจัยเกี่ยวกับกราฟีนที่ได้รับรางวัลโนเบลสาขาฟิสิกส์ปี ค.ศ. 2010	3
รูปที่ 3 กราฟิกลงแสดงความแข็งแรงของกราฟีน	4
รูปที่ 4 ตัวอย่างแผงวงจรรวมจากกราฟีน	5
รูปที่ 5 ตัวอย่างตัวตรวจวัดเชิงแสงจากกราฟีน	6
รูปที่ 6 กระบวนการลอกผิวแกรไฟต์	7
รูปที่ 7 กระบวนการสลายตัวของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่อุณหภูมิสูง	8
รูปที่ 8 กระบวนการเคลือบผิวด้วยไอเคมี	9
รูปที่ 9 การวางตัวของอะตอมคาร์บอนบนพื้นผิว Ni(111) เป็นโครงร่างของกราฟีน	11
รูปที่ 10 ตัวอย่างของหน่วยเซลล์	11
รูปที่ 11 ตำแหน่งการดูดซับที่มีสมมาตรสูงบนระนาบพื้นผิว (111) ของพื้นผิวแบบลูกบาศก์กึ่งกลางหน้า	12
รูปที่ 12 ลักษณะการดูดซับที่มีสมมาตรสูงของกราฟีนบนพื้นผิว Ni(111)	12
รูปที่ 13 กราฟีนแบบมอยเร่ย์	13
รูปที่ 14 ปรากฏการณ์มอยเร่ย์บนภาพถ่าย	14
รูปที่ 15 โลหะเงิน	15
รูปที่ 16 แผนภูมิแสดงผลต่างของระดับพลังงานกับพลังงานที่จุดเฟอร์มิของแผ่นนาโนกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111)	16
รูปที่ 17 วงจร “self-consistent”	21
รูปที่ 18 ตัวอย่างไฟล์นำเข้าที่แสดงผลโดยโปรแกรม XCrySDen	27
รูปที่ 19 แผนภูมิแสดงผลการหาค่า k -point ที่เหมาะสมกับระบบโลหะเงินขนาดใหญ่	30
รูปที่ 20 แผนภูมิแสดงผลการหาค่า cut-off energy ที่เหมาะสมกับระบบโลหะเงินขนาดใหญ่	31

รูปที่	หน้า
รูปที่ 21 แผนภูมิแสดงผลการหาค่าคงที่แลตทิซที่เหมาะสมกับระบบโลหะเงินขนาดใหญ่	33
รูปที่ 22 แผนภูมิแสดงผลการหาค่าความหนาสุญญากาศที่เหมาะสมกับระบบพื้นผิว Ag(111)	34
รูปที่ 23 จำนวนชั้นที่แตกต่างกันของระบบพื้นผิว Ag(111)	35
รูปที่ 24 ตำแหน่งการดูดซับของระบบอะตอมคาร์บอนบนพื้นผิว (1x1)Ag(111)	38
รูปที่ 25 ตำแหน่งการดูดซับของระบบอะตอมคาร์บอนบนพื้นผิว ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°Ag(111)	39
รูปที่ 26 ตำแหน่งการดูดซับของระบบอะตอมคาร์บอนบนพื้นผิว (2x2)Ag(111)	40
รูปที่ 27 ตำแหน่งการดูดซับของระบบโมเลกุลมีเทนบนพื้นผิว (1x1)Ag(111)	41
รูปที่ 28 ตำแหน่งการดูดซับของระบบโมเลกุลมีเทนบนพื้นผิว ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°Ag(111)	42
รูปที่ 29 ตำแหน่งการดูดซับของระบบโมเลกุลมีเทนบนพื้นผิว (2x2)Ag(111)	43
รูปที่ 30 ลักษณะการดูดซับของระบบแผ่นกราฟีนขนาด (1x1) บนพื้นผิว (1x1)Ag(111)	44
รูปที่ 31 ลักษณะการดูดซับของระบบแผ่นกราฟีนขนาด (2x2) บนพื้นผิว ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°Ag(111)	45
รูปที่ 32 รูปแบบการซ้อนทับของระบบแผ่นกราฟีนขนาด (2x2) จำนวนสองชั้นบนพื้นผิว ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°Ag(111)	46
รูปที่ 33 รูปแบบการซ้อนทับของระบบแผ่นกราฟีนขนาด (2x2) จำนวนสามชั้นบนพื้นผิว ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°Ag(111)	47
รูปที่ 34 แผนภูมิแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่ตำแหน่งการดูดซับต่างๆ ของระบบอะตอมคาร์บอนและระบบโมเลกุลมีเทนบนพื้นผิว Ag(111)	49
รูปที่ 35 แผนภูมิแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานยึดเหนี่ยวและความเข้มข้นของอะตอมคาร์บอนที่ดูดซับบนพื้นผิว Ag(111)	50

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
ตารางที่ 1 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมคาร์บอน ระยะห่างที่สมดุล และพลังงานที่จุดใดแรกของระบบกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111) ที่มีฟังก์ชันค่าพลังงานแลกเปลี่ยนและค่าพลังงานสหสัมพันธ์แตกต่างกัน	24
ตารางที่ 2 ผลการหาค่า k -point ที่เหมาะสมกับระบบโลหะเงินขนาดใหญ่	30
ตารางที่ 3 ผลการหาค่า cut-off energy ที่เหมาะสมกับระบบโลหะเงินขนาดใหญ่	31
ตารางที่ 4 ผลการหาค่าคงที่แลตทิซที่เหมาะสมกับระบบโลหะเงินขนาดใหญ่	32
ตารางที่ 5 ผลการหาค่าคงที่แลตทิซจากชุดคำสั่งเมอนาฮาน	33
ตารางที่ 6 ผลการหาค่าความหนาสุญญากาศที่เหมาะสมกับระบบพื้นผิว Ag(111)	34
ตารางที่ 7 ผลการหาจำนวนชั้นที่เหมาะสมและค่าพลังงานพื้นผิวในแต่ละชั้นของระบบพื้นผิว Ag(111)	36
ตารางที่ 8 ค่าพลังงานของพื้นผิวรองรับหรือพื้นผิวที่ไม่มีการดูดซับ	37
ตารางที่ 9 ค่าพลังงานของตัวถูกดูดซับ	37
ตารางที่ 10 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของระบบอะตอมคาร์บอนบนพื้นผิว (1x1)Ag(111) ที่ตำแหน่งการดูดซับแตกต่างกัน	38
ตารางที่ 11 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของระบบอะตอมคาร์บอนบนพื้นผิว ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°Ag(111) ที่ตำแหน่งการดูดซับแตกต่างกัน	39
ตารางที่ 12 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของระบบอะตอมคาร์บอนบนพื้นผิว (2x2)Ag(111) ที่ตำแหน่งการดูดซับแตกต่างกัน	40
ตารางที่ 13 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของระบบโมเลกุลมีเทนบนพื้นผิว (1x1)Ag(111) ที่ตำแหน่งการดูดซับแตกต่างกัน	41
ตารางที่ 14 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของระบบโมเลกุลมีเทนบนพื้นผิว ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°Ag(111) ที่ตำแหน่งการดูดซับแตกต่างกัน	42
ตารางที่ 15 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของระบบโมเลกุลมีเทนบนพื้นผิว (2x2)Ag(111) ที่ตำแหน่งการดูดซับแตกต่างกัน	43
ตารางที่ 16 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว ความยาวเฉลี่ยของพันธะ และระยะห่างที่สมดุลของระบบแผ่นกราฟีนขนาด (1x1) บนพื้นผิว (1x1)Ag(111) ที่ลักษณะการดูดซับแตกต่างกัน	44

ตารางที่	หน้า
ตารางที่ 17 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว ความยาวเฉลี่ยของพันธะ และระยะห่างที่สมดุลของระบบแผ่นกราฟีนขนาด (2x2) บนพื้นผิว ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°Ag(111) ที่ลักษณะการดูดซับแตกต่างกัน	45
ตารางที่ 18 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว และระยะห่างระหว่างแผ่นกราฟีนของระบบแผ่นกราฟีนขนาด (2x2) จำนวนสองชั้นบนพื้นผิว ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°Ag(111) ที่มีรูปแบบการซ้อนทับแตกต่างกัน	46
ตารางที่ 19 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว และระยะห่างระหว่างแผ่นกราฟีนของระบบแผ่นกราฟีนขนาด (2x2) จำนวนสามชั้นบนพื้นผิว ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°Ag(111) ที่มีรูปแบบการซ้อนทับแตกต่างกัน	47



บทที่ 1

บทนำ

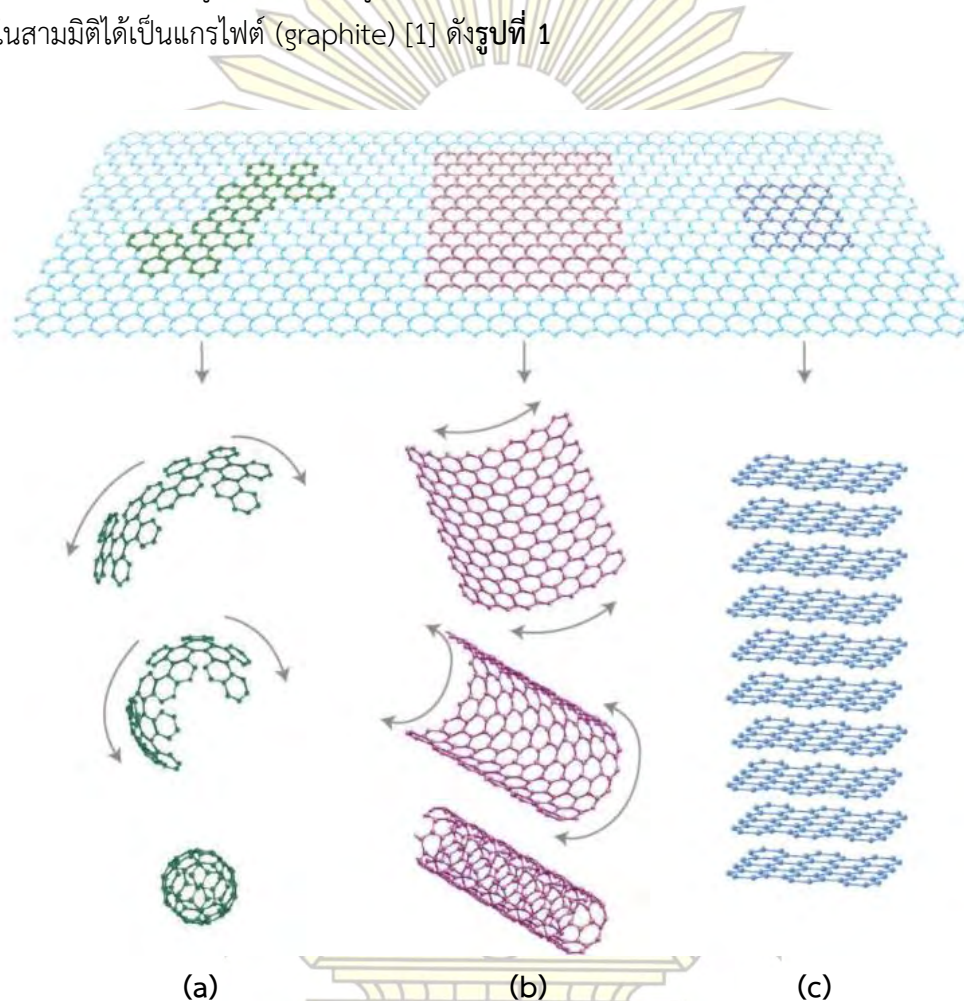
1.1 มูลเหตุจูงใจและความสำคัญ

กราฟีนมีสมบัติที่น่าทึ่งและแตกต่างจากวัสดุที่คุ้นเคยในชีวิตประจำวัน กราฟีนมีความแข็งแรงสูงมาก แต่มีน้ำหนักเบาและบางมาก อีกทั้งยังมีการนำไฟฟ้าและความร้อนที่ดีมาก จากสมบัติดังกล่าวทำให้กราฟีนได้รับความสนใจอย่างสูงในวงการวิทยาศาสตร์และอิเล็กทรอนิกส์ในฐานะวัสดุที่จะปฏิวัติวงการอิเล็กทรอนิกส์ ในปัจจุบัน การสร้างกราฟีนมีหลายวิธี ซึ่งวิธีการที่มีประสิทธิภาพมากและได้รับความนิยมสูงคือกระบวนการเคลือบผิวด้วยไอเคมีบนพื้นผิวโลหะ โดยกระบวนการดังกล่าวนี้สามารถสร้างแผ่นกราฟีนที่มีความหนาและสมบัติแตกต่างกันตามชนิดของพื้นผิวโลหะที่เลือกใช้ อย่างไรก็ตามในปัจจุบันยังไม่มีหลักเกณฑ์ที่ระบุว่าโลหะกลุ่มใดหรือระนาบใดจะให้กราฟีนที่มีความหนาและสมบัติแตกต่างกันอย่างไร จึงจำเป็นต้องศึกษาระบบของกราฟีนบนพื้นผิวโลหะชนิดต่าง ๆ โดยโลหะเงินเป็นโลหะชนิดหนึ่งที่มีความน่าสนใจในการเป็นวัสดุรองรับในการสร้างแผ่นกราฟีน เนื่องจากให้แผ่นกราฟีนที่เป็นสารกึ่งตัวนำประเภทเอ็นและให้ศักย์พลาสมอนิกที่ดีมาก ซึ่งเหมาะสำหรับการนำไปสร้างตัวตรวจวัดเชิงแสง แต่ในปัจจุบันนี้ มีงานวิจัยไม่มากที่ศึกษาเกี่ยวกับระบบกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111) และส่วนมากเป็นการศึกษาทางห้องปฏิบัติการ ซึ่งไม่สามารถให้ข้อมูลในระดับโมเลกุลเกี่ยวกับโครงสร้าง ค่าพลังงาน ตำแหน่งและลักษณะการดูดซับได้ จึงทำให้ผู้วิจัยมีความสนใจในการศึกษาทางทฤษฎีของระบบดังกล่าว โดยคาดหวังว่าผลการศึกษาที่ได้จะสามารถนำไปลดขอบเขตการศึกษาทางห้องปฏิบัติการและสามารถนำไปประยุกต์ต่อยอดในการสร้างกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111) ในอนาคตได้



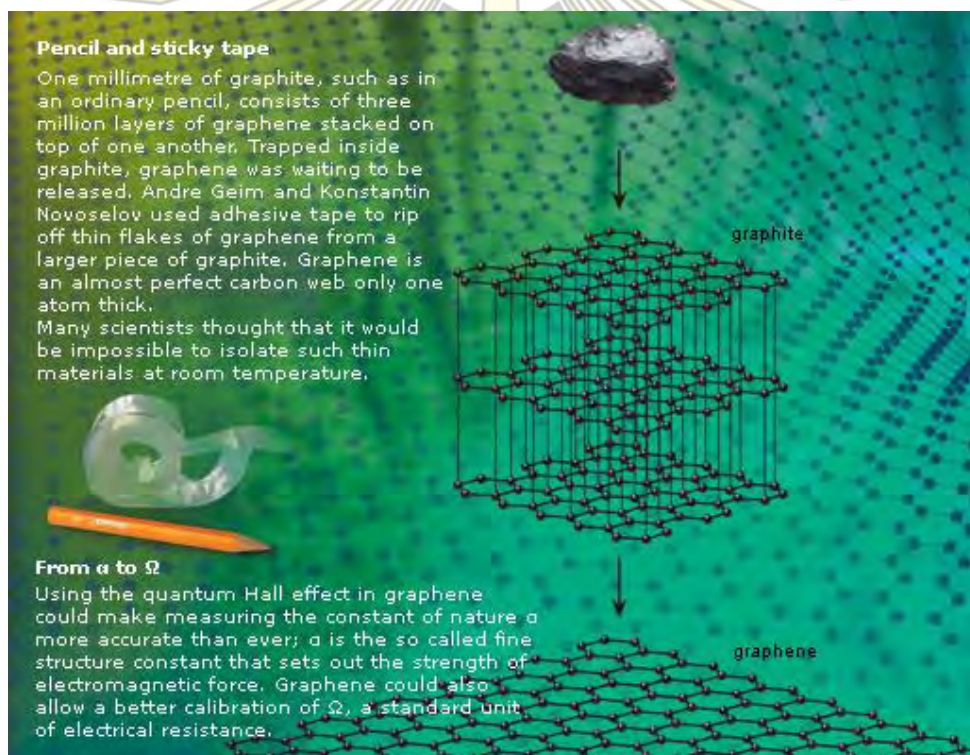
1.2 กราฟีนและการค้นพบกราฟีน

กราฟีนเป็นอัญรูป (allotrope) หนึ่งของคาร์บอน (carbon) ประกอบขึ้นจากอะตอมคาร์บอนเพียงชั้นเดียวที่จัดเรียงตัวอย่างแน่นหนาเป็นโครงสร้างสองมิติในรูปแบบรังผึ้ง (honeycomb) จากโครงสร้างดังกล่าวทำให้กราฟีนเป็นโครงสร้างพื้นฐานของวัสดุคล้ายแกรไฟต์ (graphitic materials) ชนิดอื่น ๆ โดยกราฟีนสามารถนำมาห่อในศูนย์มิติได้เป็นฟูลเลอร์รีน (fullerene) ม้วนในหนึ่งมิติได้เป็นท่อนาโน (nanotube) หรือซ้อนในสามมิติได้เป็นแกรไฟต์ (graphite) [1] ดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 วัสดุคล้ายแกรไฟต์ในมิติต่าง ๆ [1] (a) การห่อกราฟีนในศูนย์มิติได้เป็นฟูลเลอร์รีน (b) การม้วนกราฟีนในหนึ่งมิติได้เป็นท่อนาโน (c) การซ้อนกราฟีนในสามมิติได้เป็นแกรไฟต์

กราฟีนมีการศึกษาและรู้จักกันในช่วง 70 ปีที่ผ่านมา โดยกราฟีนถูกกล่าวถึงครั้งแรกในแบบจำลอง tight-binding ในงานวิจัย “ทฤษฎีแถบพลังงานของแกรไฟต์” (the band theory of graphite) [2] แต่ยังไม่พบจากการทดลองในขณะนั้น ในขณะที่แกรไฟต์มีการค้นพบและใช้งานในรูปของไส้ดินสอมาตั้งแต่ปี ค.ศ. 1564 ซึ่งทุก ๆ ครั้งที่เขียนดินสอจะมีกราฟีนหลุดออกมาจำนวนเล็กน้อย ที่ผ่านมานักวิทยาศาสตร์คาดการณ์ว่ากราฟีนไม่สามารถอยู่ได้อย่างอิสระและไม่มีเครื่องมือหรือวิธีที่สามารถสร้างแผ่นของอนุภาคใด ๆ ที่มีความหนาเพียงชั้นเดียวได้ จนกระทั่งปี ค.ศ. 2004 K. S. Novoselov และคณะสามารถสกัดแยกกราฟีนอิสระได้ [3] และสามารถตรวจสอบกราฟีนอิสระดังกล่าวได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์เชิงแสง รวมทั้งได้พบว่ากราฟีนมีสมบัติหลายประการที่โดดเด่นและน่าทึ่ง ทำให้เกิดปรากฏการณ์กราฟีนขึ้นในวงการวิทยาศาสตร์และมิจงานวิจัยเกี่ยวกับกราฟีนเกิดขึ้นมากมาย จนทำให้ K. S. Novoselov และ A. Geim ได้รับรางวัลโนเบลสาขาฟิสิกส์ในปี ค.ศ. 2010 [4] ในหัวข้อ “การทดลองที่สร้างการค้นพบใหม่เกี่ยวกับวัสดุกราฟีนสองมิติ” (for groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene) ดังรูปที่ 2



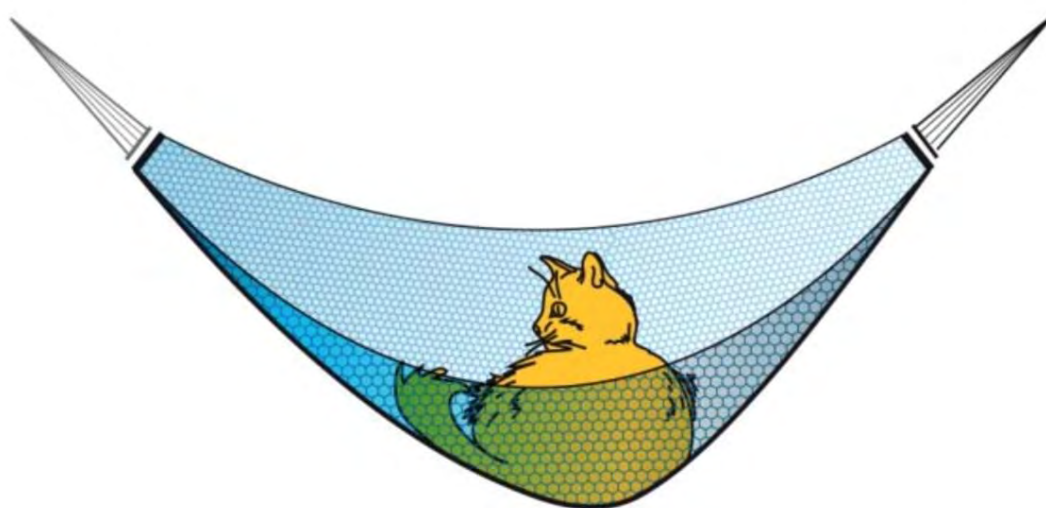
รูปที่ 2 งานวิจัยเกี่ยวกับกราฟีนที่ได้รับรางวัลโนเบลสาขาฟิสิกส์ปี ค.ศ. 2010 [4]



1.3 สมบัติของกราฟีน

1.3.1 สมบัติทางกายภาพของกราฟีน

กราฟีนมีการจัดเรียงตัวในรูปแบบไฮบริดเซชัน (hybridization) แบบ sp^2 ในแต่ละอะตอมคาร์บอน จะจัดเรียงเป็นรูปทรงสามเหลี่ยมแบนราบ (trigonal planar) มีมุมระหว่างพันธะ 120° ในรูปทรงหกเหลี่ยม (hexagonal) โดยมีระยะห่างระหว่างอะตอมประมาณ 1.42 \AA [5] แต่ละอะตอมมีพันธะ σ 3 พันธะ และพันธะ π 1 พันธะ โดยพันธะ π นี้ประกอบด้วยแถบ π และแถบ π^* ซึ่งแถบดีงกล่าวคือแถบเวเลนซ์ (valence band) และแถบการนำ (conduction band) ของกราฟีนตามลำดับ โดยแถบพลังงานดังกล่าวนี้มีความสำคัญมากต่อสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของกราฟีน และจากโครงสร้างของกราฟีนที่มีประกอบด้วยอะตอมคาร์บอนเพียงชนิดเดียวทำให้กระแสอิเล็กตรอนที่ไหลผ่านไม่เกิดการกระจัดกระจาย รวมทั้งทำให้กราฟีนมีความสามารถในการนำความร้อนและไฟฟ้าอย่างดีเยี่ยม แม้ว่าจะไม่เท่าตัวนำยิ่งยวด (superconductor) แต่เมื่อเปรียบเทียบการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้องพบว่ากราฟีนมีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดีมากกว่า ทำให้กราฟีนมีข้อได้เปรียบในการใช้งานมากกว่าตัวนำยิ่งยวดมาก รวมถึงโครงสร้างของกราฟีนที่มีอะตอมคาร์บอนชั้นเดียวทำให้กราฟีนเป็นวัสดุที่บางที่สุดและมีความโปร่งแสงสูงมาก โดยมีการดูดซับแสงเพียง 2.3% และจากโครงสร้างที่มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบของกราฟีนทำให้เป็นวัสดุที่แข็งแกร่งที่สุดเท่าที่มีการค้นพบในปัจจุบัน โดยมีความแข็งแรงกว่าเหล็กกล้าที่มีความหนาเท่ากันประมาณ 100 เท่า โดยสามารถยกตัวอย่างความเบาและความแข็งแรงของกราฟีนได้ดังนี้ แผ่นกราฟีนความหนาหนึ่งชั้นขนาด 1 m^2 ซึ่งมีน้ำหนักน้อยกว่า 1 mg สามารถรับน้ำหนักได้มากถึง 4 kg โดยไม่แตกหักหรือขาดออก [1] ดังรูปที่ 3

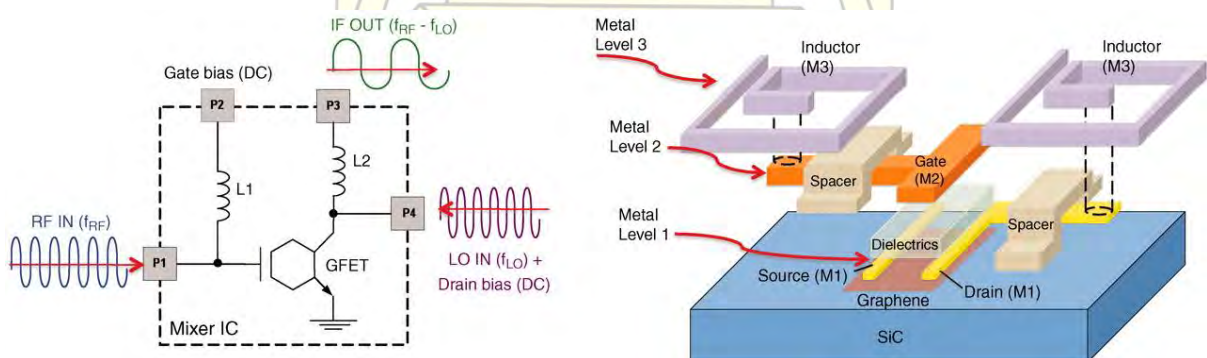


รูปที่ 3 กราฟีนแสดงความแข็งแรงของกราฟีน โดยแผ่นกราฟีนความหนาหนึ่งชั้นขนาด 1 m^2 ซึ่งมีน้ำหนักน้อยกว่า 1 mg สามารถรับน้ำหนักได้มากถึง 4 kg (เทียบเท่ากับน้ำหนักโดยประมาณของแมว 1 ตัว) โดยไม่แตกหักหรือขาดออก [1]

1.3.2 สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของกราฟีน

กราฟีนจัดเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดไร้ช่องว่างของระดับพลังงาน (zero-gap semiconductors) เนื่องจากแถบเวเลนซ์และแถบการนำตัดกันพอดีทำให้ไม่มีช่องว่างของระดับพลังงาน โดยเรียกจุดที่ตัดกันนี้ว่า จุดไดแรก (dirac point) ส่งผลให้กราฟีนมีสมบัติที่แตกต่างจากวัสดุปกติ ได้แก่ โลหะ สารกึ่งตัวนำ และฉนวน จากการศึกษาพบว่ากราฟีนมีลักษณะการเป็นสารกึ่งตัวนำแบบไร้ช่องว่างทำให้การถ่ายเทประจุของกราฟีนนั้นเกิดขึ้นได้ง่ายมาก [1] จึงเป็นการจุดประกายให้กับวงการอิเล็กทรอนิกส์ในฐานะวัสดุที่จะมาทดแทนสารกึ่งตัวนำอื่น ๆ ที่ใช้ในปัจจุบัน [6] โดยในช่วงครึ่งศตวรรษที่ผ่านมาเทคโนโลยีเกี่ยวกับสารกึ่งตัวนำนั้นได้ก้าวหน้าไปมากและได้เปลี่ยนแปลงวิถีชีวิตของคนมากมาย โดยเทคโนโลยีเกี่ยวกับสารกึ่งตัวนำนั้นไม่เพียงแต่จะอยู่ในด้านคอมพิวเตอร์และการคำนวณเท่านั้น แต่ยังเกี่ยวข้องไปถึงการสื่อสาร อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ รวมถึงอุปกรณ์รับรู้ (sensors) [7] มากมาย ในปัจจุบันสารกึ่งตัวนำมักทำมาจากซิลิกอน [8,9] ซึ่งนำไปสร้างเป็นหน่วยประมวลผลต่าง ๆ ในอุตสาหกรรมเทคโนโลยีคอมพิวเตอร์มากมาย โดยการสร้างหน่วยประมวลผลในปัจจุบันให้มีประสิทธิภาพสูงจะทำโดยการลดขนาดทรานซิสเตอร์ลงเรื่อย ๆ โดยหากขนาดของทรานซิสเตอร์มีขนาดเล็กมากเท่าใดในพื้นที่เท่าเดิมก็จะสามารถบรรจุทรานซิสเตอร์ได้มากขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพการประมวลผลดีขึ้น โดยนักธุรกิจชาวอเมริกันผู้ร่วมก่อตั้งบริษัทอินเทล G. E. Moore ได้กล่าวว่าจำนวนทรานซิสเตอร์ในวงจรรวม (integrated circuit; IC) จะเพิ่มเป็นเท่าตัวในทุก ๆ สองปี รู้จักกันโดยทั่วไปว่า “กฎของมัวร์” [10] มาจนถึงในปัจจุบัน (ปีค.ศ. 2016) ที่เทคโนโลยีการผลิตหน่วยประมวลผลต่าง ๆ อยู่ในระดับที่ทรานซิสเตอร์มีขนาด 10 นาโนเมตร [11] ซึ่งในระดับดังกล่าวใกล้จะถึงขีดจำกัดทางกายภาพของสารกึ่งตัวนำแล้ว หากขนาดของทรานซิสเตอร์เล็กลงไปเรื่อย ๆ ก็จะมีขนาดที่เล็กกว่าอะตอมของซิลิกอน ซึ่งเป็นไปไม่ได้ในกระบวนการผลิต จึงอาจส่งผลให้การพัฒนาด้านหน่วยประมวลผลหยุดชะงัก

ดังนั้นนักวิทยาศาสตร์จึงได้มุ่งเน้นที่จะหาวัสดุอื่นมาทดแทนซิลิกอน [12] ซึ่งกราฟีนนั้นตอบโจทย์ในทุก ๆ ด้าน เช่น กราฟีนมีขนาดเล็ก มีน้ำหนักเบา แข็งแรง และยืดหยุ่นกว่าซิลิกอนมาก ทำให้มีความได้เปรียบในด้านขนาด นอกจากนี้กราฟีนยังมีความสามารถในการเคลื่อนที่ของพาหะประจุไฟฟ้า (charge carrier) ที่สูงมาก ทำให้กราฟีนนั้นได้รับการตั้งความหวังอย่างมากในฐานะวัสดุที่จะมาทดแทนซิลิกอน และวัสดุที่จะปฏิวัติวงการอิเล็กทรอนิกส์ในปัจจุบัน [13] ตัวอย่างแผงวงจรรวมจากกราฟีนดังรูปที่ 4

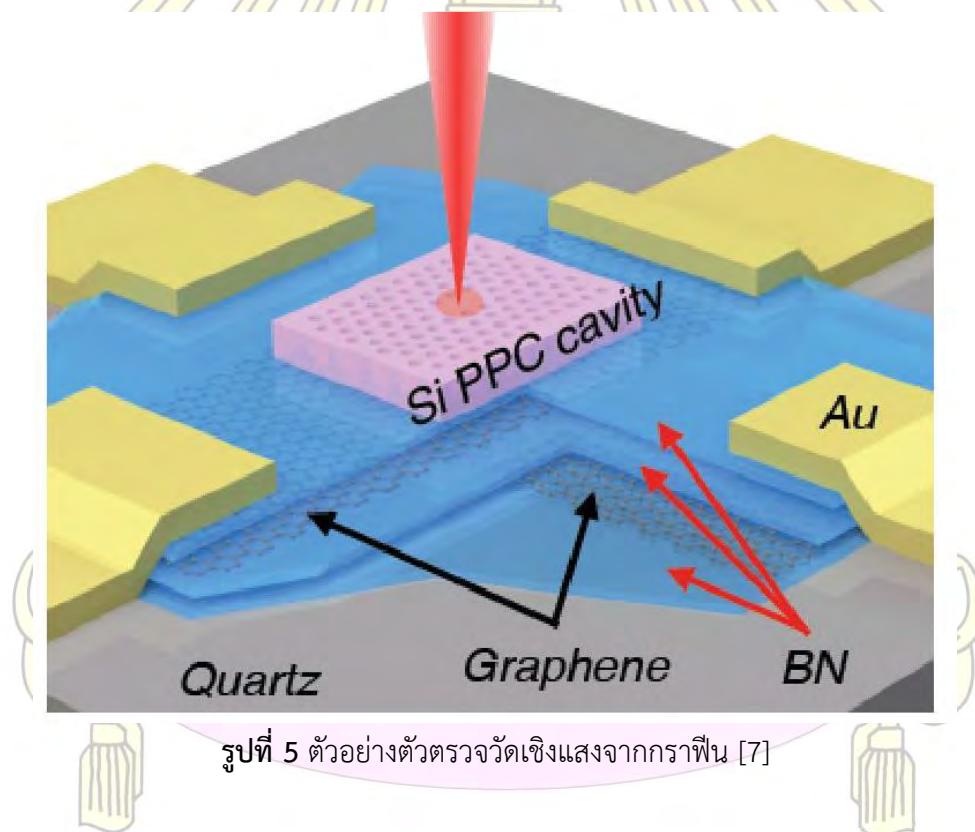


รูปที่ 4 ตัวอย่างแผงวงจรรวมจากกราฟีน [13]

กราฟีนมีความสามารถในการแสดงสนามไฟฟ้าได้ทั้งสองขั้ว (ambipolar electric field effect) ดังนั้นพาหะประจุไฟฟ้าจึงสามารถเคลื่อนที่อย่างต่อเนื่องระหว่างอิเล็กตรอน และช่องว่าง (holes) ในระดับความเข้มข้นเท่ากับ 10^{13} cm^{-2} และมีค่าการเคลื่อนที่ของพาหะ (mobility; μ) สูงกว่า $15,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ภายใต้ภาวะที่ถูกควบคุม [1] ซึ่งสูงกว่าสารกึ่งตัวนำอื่น ๆ เช่น สูงกว่าซิลิกอนถึง 2-3 เท่า

1.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องและการใช้ประโยชน์จากกราฟีน

จากสมบัติอันโดดเด่นของกราฟีนที่เหนือกว่าวัสดุอื่น เช่น มีขนาดและรูปร่างที่เป็นสองมิติสมบูรณ์ มีความแข็งแรงและยืดหยุ่น มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง มีความบางในระดับอะตอม มีการนำไฟฟ้าและความร้อนอย่างดีเยี่ยม ความหนาแน่นของประจุที่เหมาะสม ทำให้มีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับกราฟีนมากมาย กราฟีนสามารถนำมาประยุกต์ใช้ได้หลากหลายศาสตร์มาก ซึ่งงานวิจัยเกี่ยวกับกราฟีนในปัจจุบันนั้นมุ่งเน้นไปในทางการใช้ประโยชน์จากกราฟีนเป็นหลัก เช่น กราฟีนถูกใช้เป็นวัสดุสำหรับถ่ายโอนอิเล็กตรอนและสปิน [14] ในด้านอิเล็กทรอนิกส์ เทคโนโลยีทรานซิสเตอร์ และหน่วยประมวลผล [13] กราฟีนยังถูกนำไปสร้างเป็นเนื้อเยื่อเทียมเนื่องจากสมบัติที่ยืดหยุ่นและแข็งแรงของกราฟีน [15] นอกจากนี้กราฟีนยังสามารถนำไปสร้างตัวตรวจวัดต่าง ๆ ทั้งทางชีวภาพและทางเคมีได้อย่างมีประสิทธิภาพ [7] ตัวอย่างตัวตรวจวัดเชิงแสงจากกราฟีนดังรูปที่ 5



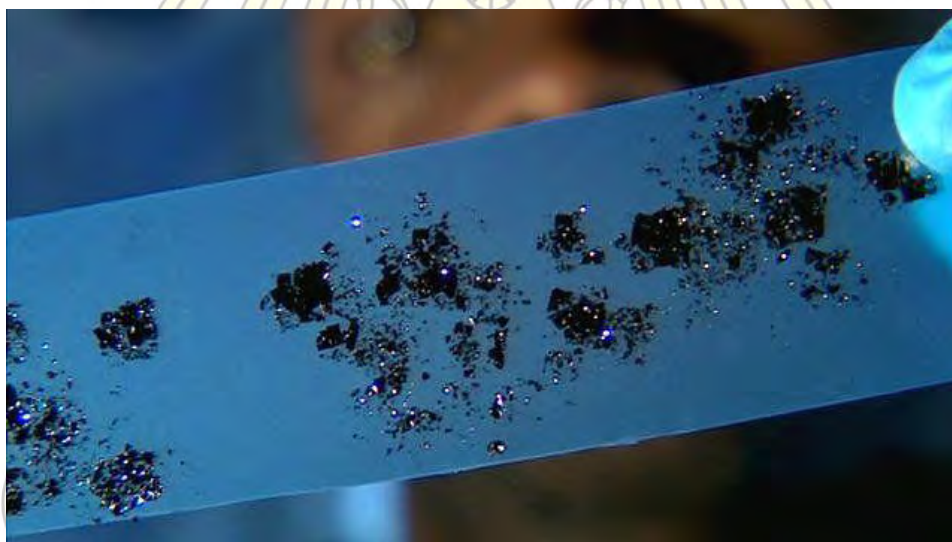
1.5 กระบวนการสร้างแผ่นกราฟีน

นอกจากจะมีงานวิจัยมากมายที่เกี่ยวข้องกับการใช้ประโยชน์จากกราฟีนแล้ว ยังมีงานวิจัยอีกด้านหนึ่งที่สำคัญมากนั่นคือการวิจัยและพัฒนากระบวนการสร้างและปรับปรุงคุณภาพของแผ่นกราฟีนที่ผลิตได้ โดยแผ่นกราฟีนที่มีคุณภาพนั้นจะต้องมีความเป็นผลึกสูงและสามารถเคลื่อนย้ายไปยังวัสดุรองรับอื่น ๆ ได้ง่าย [16] ซึ่งในปัจจุบันนี้การสร้างกราฟีนนั้นยังอยู่ในกระบวนการวิจัยเพื่อหาวิธีการสร้างที่เหมาะสม ให้แผ่นกราฟีนที่มีคุณภาพและประสิทธิภาพตามต้องการ รวมถึงมีความซับซ้อนและต้นทุนในการผลิตต่ำ ซึ่งหากพัฒนากระบวนการสร้างจนทำให้ได้กราฟีนที่มีประสิทธิภาพในด้านต่าง ๆ มากขึ้นและมีความคล่องตัวในการสร้างจนทำให้สามารถผลิตกราฟีนในปริมาณมากได้ จะเป็นประโยชน์มากต่ออุตสาหกรรมที่ใช้ประโยชน์จากกราฟีน ทำให้สามารถต่อยอดงานวิจัยต่าง ๆ ได้มหาศาล และในอนาคตหากกราฟีนถูกใช้อย่างแพร่หลายจะเป็นประโยชน์ต่อมวลมนุษยชาติเป็นอย่างมาก

ในปัจจุบันนี้มีกระบวนการสร้างแผ่นกราฟีนที่สำคัญหลายวิธี เช่น

1.5.1 กระบวนการลอกผิวแกรไฟต์ (graphite exfoliation)

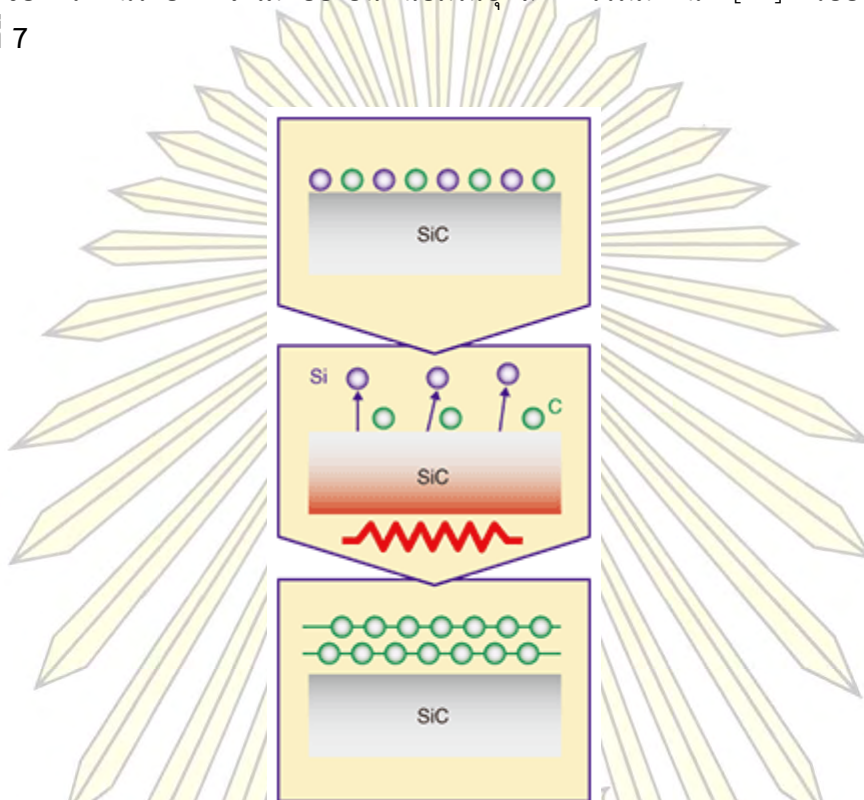
เป็นวิธีการที่ง่ายที่สุดในการสร้างแผ่นกราฟีน โดยการใช้เทปกาวลอกผิวของแกรไฟต์ที่เกิดจากการเขียนดินสอ แล้วลอกผิวของแกรไฟต์ด้วยเทปกาวหลาย ๆ รอบ (ดังรูปที่ 6) จนได้แผ่นแกรไฟต์ที่มีความหนาน้อยลงเรื่อย ๆ จนได้เป็นกราฟีนที่มีความหนาเพียงชั้นเดียว [1] แต่กราฟีนที่ได้จากกระบวนการนี้มีขนาดเล็ก มีคุณภาพที่ต่ำ ไม่สามารถควบคุมการสร้างได้ และไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้มากนัก ทำให้กระบวนการนี้ไม่ถูกนำมาใช้ในกระบวนการผลิตกราฟีนในอุตสาหกรรม [17]



รูปที่ 6 กระบวนการลอกผิวแกรไฟต์ [18]

1.5.2 กระบวนการสลายตัวของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่อุณหภูมิสูง (thermal decomposition of SiC)

กระบวนการนี้ให้แผ่นกราฟีนที่มีคุณภาพสูง ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการลอกผิวแกรไฟต์แล้วพบว่า กระบวนการนี้สามารถเคลื่อนย้ายกราฟีนที่ได้ไปยังวัสดุอื่นได้ง่ายกว่า แต่กระบวนการนี้ยังควบคุมความหนาหรือจำนวนชั้นของกราฟีนได้ยาก จึงไม่ค่อยเป็นที่นิยมในอุตสาหกรรมมากนัก [17] ตัวอย่างกระบวนการดังกล่าวดังรูปที่ 7



รูปที่ 7 กระบวนการสลายตัวของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่อุณหภูมิสูง [19]

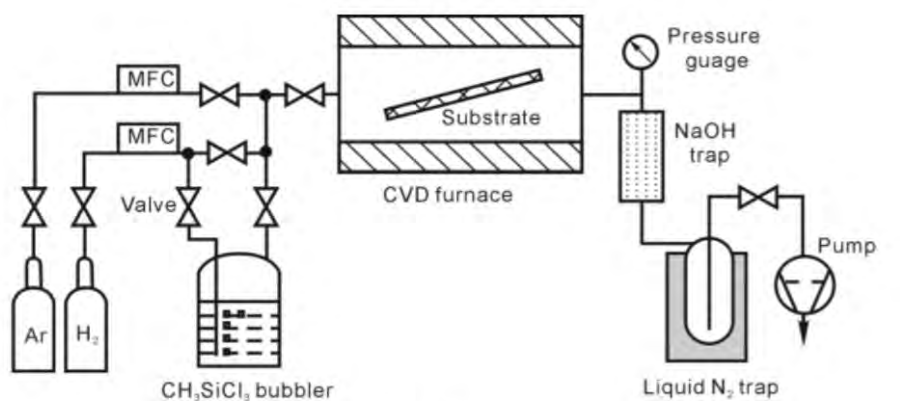
1.5.3 กระบวนการเคลือบผิวด้วยไอเคมี (chemical vapor deposition; CVD)

กระบวนการเคลือบผิวด้วยไอเคมีเป็นกระบวนการที่นิยมมากในการสร้างแผ่นฟิล์มเคลือบบนผิวของวัสดุรองรับชนิดต่าง ๆ [17] สารที่เป็นแหล่งของฟิล์มจะมาจากแหล่งของธาตุที่เป็นอะตอมหรือโมเลกุลก็ได้ โดยมีธาตุจำนวนมากมายที่สามารถนำมาสร้างแผ่นฟิล์มบนผิวของวัสดุได้ [20]

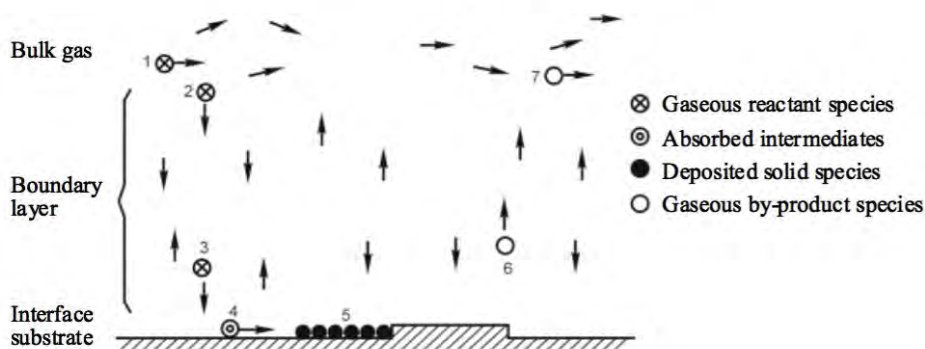
กระบวนการดังกล่าวได้มีการศึกษามายาวนานและแพร่หลายตั้งแต่ช่วงกลางทศวรรษที่ 1960 โดยเป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพ สามารถใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย และให้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพ ดังนั้นจึงมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการดังกล่าวอย่างต่อเนื่อง ในเวลาต่อมากระบวนการเคลือบผิวด้วยไอเคมีนั้นได้กลายเป็นเทคโนโลยีที่สำคัญในการสร้างแผ่นของแผงวงจรรวม (integrated circuit chips) ซึ่งเป็นส่วนสำคัญในการขับเคลื่อนอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ แสดงให้เห็นว่ากระบวนการดังกล่าวมีประสิทธิภาพมากเพียงใด [20]

โดยกระบวนการเคลือบผิวด้วยไอเคมีนั้นมีขั้นตอนต่าง ๆ ที่สำคัญ [20,21] (ดังรูปที่ 8) ดังนี้

- (1) การผ่านแก๊สที่เป็นสารตั้งต้นของฟิล์มมาอยู่เหนือพื้นผิวของสารตั้งต้นเกิดเป็นชั้นของแก๊สขนาดใหญ่ (bulk gas)
- (2) เกิดการแพร่ของแก๊สจากชั้นของแก๊สขนาดใหญ่ไปยังชั้นเขตแดนของพื้นผิวของสารตั้งต้น (boundary layer)
- (3) เกิดการดูดซับแก๊สหรือสารตัวกลางในปฏิกิริยาที่เป็นผลจากแก๊สนั้น (intermediates) บนพื้นผิวของสารตั้งต้น
- (4) เกิดการโยกย้าย (migration) ปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous reaction) การรวมตัวของอะตอมที่จะเคลือบผิวสารตั้งต้นเพื่อสร้างการเติบโตของแผ่นฟิล์มบนพื้นผิว (inclusion of coating atom) และการเกิดสารที่เป็นผลพลอยได้ (byproduct) ของปฏิกิริยาบนพื้นผิว
- (5) การหลุดตัวของสารที่เป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยาบนพื้นผิว ออกจากพื้นผิวของสารตั้งต้น
- (6) การแพร่ของสารที่เป็นผลพลอยได้ไปยังชั้นของแก๊สขนาดใหญ่
- (7) การเคลื่อนย้ายแก๊สที่เป็นผลพลอยได้ออกจากสารตั้งต้น (exhaust)



(a)



(b)

รูปที่ 8 กระบวนการเคลือบผิวด้วยไอเคมี [20,21]

- (a) แผนผังแสดงเครื่องมือต่าง ๆ ในกระบวนการเคลือบผิวด้วยไอเคมี
- (b) แสดงการเคลื่อนที่ของอนุภาคต่าง ๆ ในระหว่างกระบวนการเคลือบผิวด้วยไอเคมี

เนื่องจากกระบวนการเคลือบผิวด้วยไอเคมีสามารถใช้ในการสร้างแผ่นฟิล์มที่มีสมบัติหลากหลาย ขึ้นอยู่กับแหล่งของฟิล์มที่เลือกใช้ แผ่นฟิล์มที่ได้มีประสิทธิภาพและคุณภาพสูง กระบวนการดังกล่าวสามารถสร้างกราฟีนซึ่งประกอบไปด้วยอะตอมคาร์บอนเพียงชนิดเดียวได้อย่างมีประสิทธิภาพ [22] โดยวัสดุรองรับหรือพื้นผิวของสารตั้งต้นที่นิยมคือโลหะทรานซิชัน เนื่องจากสามารถสร้างแผ่นกราฟีนขนาดใหญ่ที่มีความหนาหนึ่งชั้นและมากกว่าหนึ่งชั้นได้ตามต้องการ นอกจากนี้ยังพบว่ากราฟีนที่ได้จากกระบวนการดังกล่าวมีคุณภาพสูง สามารถเคลื่อนย้ายกราฟีนที่สร้างขึ้นไปยังวัสดุรองรับอื่น ๆ ได้ง่าย เช่น ตัวรองรับที่เป็นฉนวนหรือพอลิเมอร์ และสามารถปรับเปลี่ยนการสร้างเพื่อให้ได้กราฟีนที่ตรงตามความต้องการมากที่สุด [23]

แหล่งของคาร์บอนที่นำมาสร้างเป็นกราฟีนนั้นสามารถมาจากอะตอมคาร์บอน (ผ่านกระบวนการแยกของอะตอมคาร์บอน; segregation of carbon) หรือโมเลกุลไฮโดรคาร์บอน (ผ่านกระบวนการสลายตัวของโมเลกุลไฮโดรคาร์บอน; decomposition of hydrocarbons) [24]

การสร้างแผ่นกราฟีนโดยกระบวนการเคลือบผิวด้วยไอเคมีบนพื้นผิวของโลหะทรานซิชันนั้น เกิดจากการดูดซับแหล่งของคาร์บอนเกิดเป็นแผ่นกราฟีนบนพื้นผิวโลหะ ทำให้ได้ระบบกราฟีนที่ดูดซับบนพื้นผิวโลหะ โดยสามารถเรียกระบบดังกล่าวโดยย่อว่า “ระบบกราฟีนบนพื้นผิวโลหะ” [23]

1.6 ระบบกราฟีนบนพื้นผิวโลหะ

กระบวนการเคลือบผิวด้วยไอเคมีสามารถใช้ในการสร้างกราฟีนบนพื้นผิวโลหะได้ จากการศึกษาพบว่า การเลือกใช้สารตั้งต้นที่เป็นพื้นผิวของโลหะที่แตกต่างกันจะมีผลต่อสมบัติและความหนาของแผ่นกราฟีนที่สร้างได้ [17,23] ดังนั้นการศึกษาระบบกราฟีนบนพื้นผิวโลหะจึงมีความสำคัญมากต่ออุตสาหกรรมกราฟีนในปัจจุบัน

1.6.1 สมบัติของกราฟีนบนพื้นผิวโลหะที่แตกต่างจากกราฟีนอิสระ

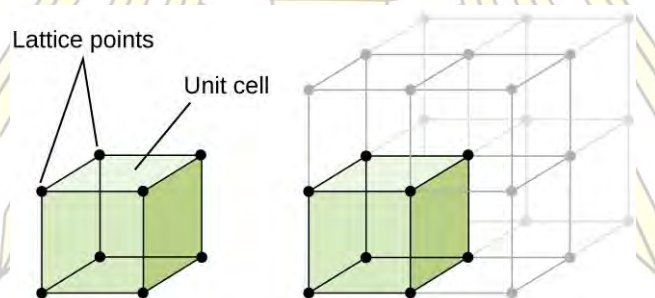
จากการศึกษาพบว่ากราฟีนที่ดูดซับบนพื้นผิวโลหะนั้นมีความแตกต่างจากกราฟีนอิสระหรือกราฟีนในอุดมคติ เนื่องมาจากลักษณะการดูดซับที่ต่างกัน โดยสามารถแบ่งออกเป็นสองลักษณะ [24-26] ดังนี้

- (1) กราฟีนที่เกิดการดูดซับทางกายภาพกับโลหะ (physisorption) กราฟีนที่เกิดจากการดูดซับทางกายภาพจะมีระยะห่างระหว่างแผ่นกราฟีนกับโลหะที่เป็นสารตั้งต้นมาก (มากกว่า 3 Å) การดูดซับทางกายภาพก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างแถบพลังงานของกราฟีนเพียงเล็กน้อย ส่งผลให้กราฟีนที่ได้มีสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์คล้ายคลึงกับกราฟีนในอุดมคติ
- (2) กราฟีนที่เกิดการดูดซับทางเคมีกับโลหะ (chemisorption) กราฟีนที่เกิดจากการดูดซับทางเคมีจะมีระยะห่างระหว่างแผ่นกราฟีนกับโลหะที่เป็นสารตั้งต้นน้อย (ประมาณ 2 Å) โดยการดูดซับทางเคมีส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างแถบพลังงานของกราฟีนอย่างมาก ทำให้สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของกราฟีนเปลี่ยนแปลงไปมากจากกราฟีนในอุดมคติ

การศึกษาเกี่ยวกับลักษณะการดูดซับที่แตกต่างกันนั้นเริ่มจากการศึกษาระนาบพื้นผิว (111) ของพื้นผิวแบบลูกบาศก์กลางหน้า (face-centered cubic) ของโลหะนิกเกิล หรือ Ni(111) โดยพบว่าพื้นผิว Ni(111) มีความสะดวกในการศึกษามากเนื่องจากพื้นผิวดังกล่าวมีค่าคงที่แลตทิซ (lattice constant) ที่ใกล้เคียงกับกราฟีนมาก (2.43 Å เทียบกับกราฟีนที่ 2.46 Å) [26] ดังรูปที่ 9



รูปที่ 9 การวางตัวของอะตอมคาร์บอนบนพื้นผิว Ni(111) เป็นโครงร่างของกราฟีน [27] (C^{fcc} คือ อะตอมคาร์บอนที่ตำแหน่งการดูดซับ fcc และ C^{top} คือ อะตอมคาร์บอนที่ตำแหน่งการดูดซับ top)

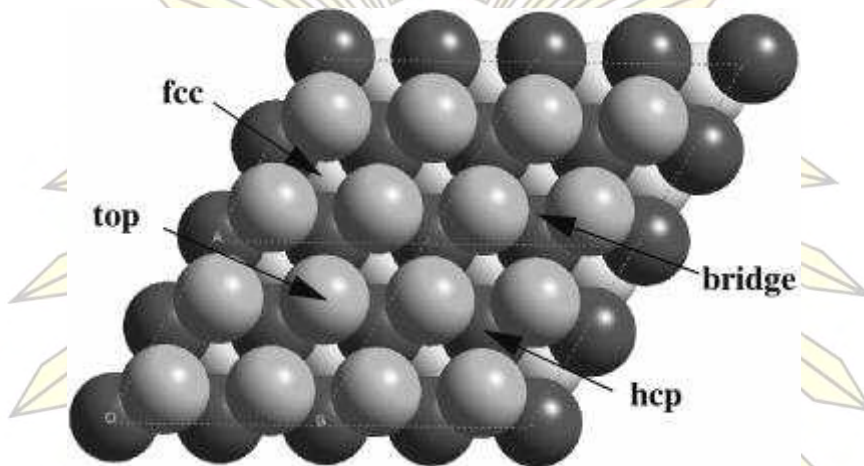


รูปที่ 10 ตัวอย่างของหน่วยเซลล์ซึ่งเป็นหน่วยขนาดเล็กที่สุดที่สามารถเป็นตัวแทนโครงสร้างทั้งหมดของวัสดุได้ [28,29]

การที่ค่าคงที่แลตทิซของกราฟีน และ Ni(111) มีค่าใกล้เคียงกันมาก (มีความเหลื่อมล้ำกันเพียง 1% [30]) ในการศึกษาทางทฤษฎีจึงประมาณให้ความยาวของหน่วยเซลล์ (unit cell) (ตัวอย่างหน่วยเซลล์ดังรูปที่ 10) ของกราฟีนเท่ากับ ความยาวของหน่วยเซลล์ของ Ni(111) โดยย่อขนาดหน่วยเซลล์ของกราฟีนเล็กน้อยให้มีขนาดพอดีกับหน่วยเซลล์ของ Ni(111) ซึ่งผลการคำนวณที่ได้นั้นสอดคล้องกับผลการทดลองทางห้องปฏิบัติการ [26] โดยในการศึกษาในระบบพีริออดิก (periodic system) จะทำซ้ำหน่วยเซลล์ไปเรื่อย ๆ ทุกทิศทางไม่สิ้นสุด ซึ่งมีลักษณะเดียวกับในผลึกของสารจริง ดังนั้นจึงสะท้อนถึงสถานะที่เป็นจริงในก้อนโลหะ (bulk metal) ได้ ดังนั้นจากขนาดของหน่วยเซลล์ที่ใกล้เคียงกันมาก จึงใช้หน่วยเซลล์ขนาดเล็กที่สุดได้โดยหน่วยเซลล์ขนาดเล็กที่สุดคือ ขนาด (1x1) ของ Ni(111) ซึ่งในหนึ่งหน่วยเซลล์ประกอบด้วยคาร์บอน 2 อะตอมวางตัวในตำแหน่งที่แตกต่างกัน โดยพื้นผิวระนาบ (111) แบบลูกบาศก์กลางหน้าของโลหะโดยทั่วไปจะมีตำแหน่งการดูดซับที่มีสมมาตรสูง (high-symmetry adsorption site) อยู่ 4 ตำแหน่ง [30] (ดังรูปที่ 11) ดังนี้

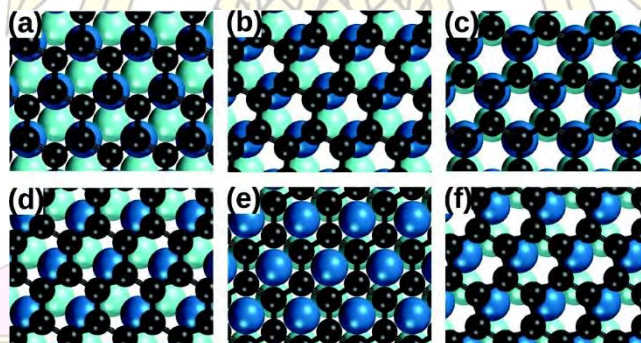
- (1) ตำแหน่ง top คือ ตำแหน่งอะตอมที่ถูกดูดซับวางตัวเหนืออะตอมชั้นบนสุดของโลหะ
- (2) ตำแหน่ง hcp คือ ตำแหน่งอะตอมที่ถูกดูดซับวางตัวเหนืออะตอมชั้นที่สองจากด้านบนของโลหะ
- (3) ตำแหน่ง fcc คือ ตำแหน่งอะตอมที่ถูกดูดซับวางตัวเหนืออะตอมชั้นที่สามจากด้านบนของโลหะ
- (4) ตำแหน่ง bridge คือ ตำแหน่งอะตอมที่ถูกดูดซับวางตัวอยู่เหนือสะพานเชื่อมอะตอมชั้นบนสุดสองอะตอม

โดยตำแหน่ง hcp และ fcc สามารถเรียกได้ว่าเป็นตำแหน่งการดูดซับเหนือช่องว่างรูปสามเหลี่ยม (three-fold hollow sites)



รูปที่ 11 ตำแหน่งการดูดซับที่มีสมมาตรสูงบนระนาบพื้นผิว (111) ของพื้นผิวแบบลูกบาศก์กลางหน้า [31]

การศึกษาการดูดซับของกราฟีนบนเซลล์ขนาด (1x1) ของพื้นผิว Ni(111) โดย Kozlov, S. M. และคณะพบว่ากราฟีนเกิดลักษณะการดูดซับได้ทั้งหมด 6 รูปแบบ [26] (ดังรูปที่ 12) ได้แก่ ลักษณะการดูดซับ top-fcc, bridge-top, top-hcp, bridge-fcc, hcp-fcc และ bridge-hcp

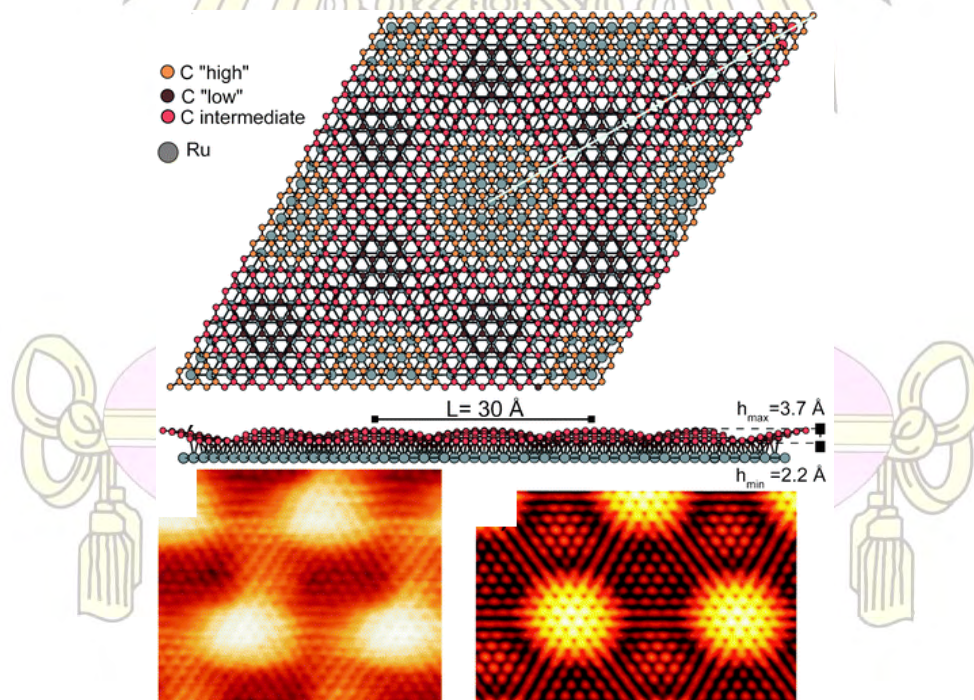


รูปที่ 12 ลักษณะการดูดซับที่มีสมมาตรสูงของกราฟีนบนพื้นผิว Ni(111) [26]

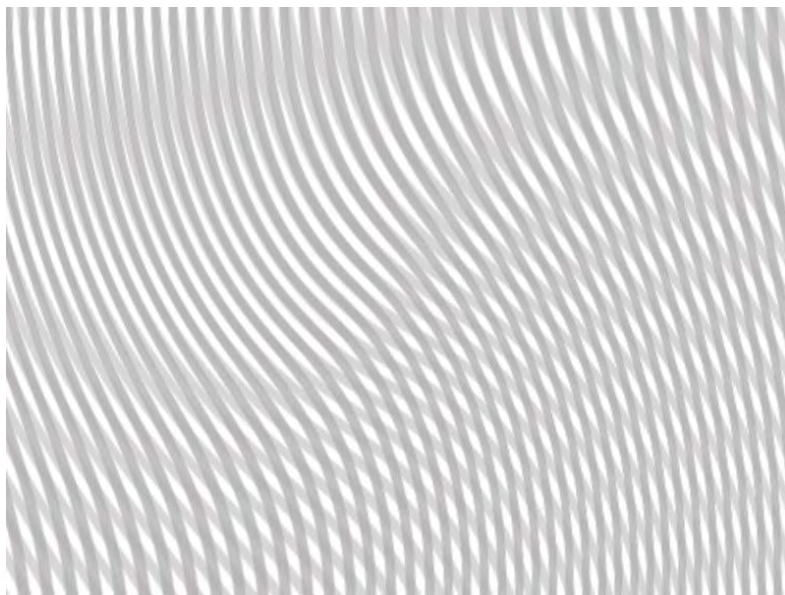
- (a) top-fcc (b) bridge-top (c) top-hcp,
(d) bridge-fcc (e) hcp-fcc (f) bridge-hcp

จากผลการศึกษาก่อนหน้านี้พบว่าบนพื้นผิว Ni(111) เกิดการดูดซับทางเคมีในลักษณะการดูดซับ top-fcc และ bridge-top สำหรับตำแหน่งอื่น ๆ เกิดการดูดซับทางกายภาพ [26]

แม้ว่า Ni(111) จะมีขนาดของหน่วยเซลล์ที่ใกล้เคียงกับกราฟีน แต่ยังมีการเหลื่อมล้ำของขนาดเล็กน้อย ดังนั้นในโครงสร้างขนาดใหญ่ (superstructures) จะสังเกตเห็นการเหลื่อมล้ำได้เล็กน้อย นั่นคือแผ่นกราฟีนบนพื้นผิว Ni(111) มีความสูง-ต่ำที่ไม่เท่ากัน [32] แต่เนื่องจากขนาดที่ต่างกันน้อยทำให้สังเกตการเปลี่ยนแปลงได้ยาก ในขณะที่โลหะชนิดอื่น ๆ เช่น โลหะทรานซิชันคาบ 4 และ 5 มีค่าคงที่แลตทิซที่มากกว่า Ni(111) ทำให้ขนาดหน่วยเซลล์ของกราฟีนและโลหะนั้นแตกต่างกันในระดับที่สูงกว่า Ni(111) (ผลต่างประมาณ 10%) เรียกระยะของขนาดที่ไม่เท่ากันนี้ว่า ระยะพีริออดิกซิตี (periodicities range) [26] โดยหน่วยเซลล์ของกราฟีน จะเหลื่อมกับหน่วยเซลล์ของโลหะไปเรื่อย ๆ ทำให้ตำแหน่งการดูดซับเลื่อนไปเรื่อย ๆ และเหลื่อมกันไปจนกว่าขนาดของหน่วยเซลล์ขนาดใหญ่ (supercells) จะพอดีกันหรือใกล้เคียงกันในระดับความแตกต่างที่น้อยมาก โดยจากผลการศึกษาก่อนหน้านี้พบว่าพื้นผิว Ag(111) Au(111) Pd(111) และ Pd(111) จะต้องใช้หน่วยเซลล์ขนาดใหญ่ของกราฟีนขนาด (2x2) กับหน่วยเซลล์ขนาดใหญ่ของโลหะขนาด ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° (R30° คือการหมุนหน่วยเซลล์ในแนวแกน z ไป 30°) จึงจะได้ขนาดของหน่วยเซลล์ใกล้เคียงกัน และจากผลต่างของค่าคงที่แลตทิซที่สูงมาก ดังนั้นในโครงสร้างขนาดใหญ่จะสังเกตเห็นความสูง-ต่ำของกราฟีนที่ไม่เท่ากันได้อย่างชัดเจน ตัวอย่างโครงสร้างขนาดใหญ่ของกราฟีนบน Rh(111) ที่มีหน่วยเซลล์ขนาด (12x12) ของกราฟีนบนหน่วยเซลล์ขนาด (11x11) ของ Rh(111) [33,34] ในโครงสร้างดังกล่าวจะสังเกตเห็นกราฟีนมีลักษณะเป็นคลื่นที่สมมาตร (ดังรูปที่ 13) เรียกปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นนี้ว่า ปรากฏการณ์มอยเร่ย์ (moiré effect) [25,35,36] โดยปกติปรากฏการณ์มอยเร่ย์เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดกับภาพถ่ายของวัตถุที่เป็นลายเส้นซึ่งมีความถี่เท่ากัน โดยจะเห็นเป็นลวดลายคล้ายกับลายคลื่นเป็นระลอกปรากฏอยู่บนภาพถ่าย [37] (ดังรูปที่ 14) โดยกราฟีนเมื่อมองจากด้านบนจะมีรูปร่างและลักษณะที่เป็นระเบียบและสม่ำเสมอมาก ดังนั้นเมื่อกราฟีนเกิดความสูง-ต่ำที่ไม่เท่ากันในลักษณะที่มีสมมาตร เมื่อมองจากด้านบนจะคล้ายกับการเกิดปรากฏการณ์มอยเร่ย์ จึงได้เรียกกราฟีนที่มีความสูง-ต่ำไม่เท่ากันนี้ว่ากราฟีนแบบมอยเร่ย์ และเรียกกราฟีนในอุดมคติ (กราฟีนอิสระที่ไม่มีอันตรกิริยากับสารอื่นหรือกราฟีนอิสระ) ว่ากราฟีนแบบดั้งเดิม (pristine graphene) [25]



รูปที่ 13 กราฟีนแบบมอยเร่ย์ เกิดจากกราฟีนมีความสูง-ต่ำไม่เท่ากัน เนื่องจากหน่วยเซลล์ที่ไม่พอดีกันระหว่างกราฟีนและโลหะในโครงสร้างขนาดใหญ่ [35]



รูปที่ 14 ปรางภูการณมอยเรย์บนภาพถ่าย [38]

สามารถสรุปได้ว่าอันตรกิริยาระหว่างพื้นผิวโลหะกับแผ่นกราฟีนนั้นขึ้นอยู่กับลักษณะของการดูด-ซับ โดยจะเกิดการดูดซับลักษณะใดนั้นขึ้นอยู่กับชนิดของพื้นผิวของโลหะเป็นหลัก [24,39] เช่น กราฟีนเกิดอันตรกิริยาที่แข็งแรงบนพื้นผิว Ru(0001) และ Ni(111) แต่เกิดอันตรกิริยาแบบอ่อนบนพื้นผิว Cu(111) Ag(111) Ir(111) และ Pt(111) [25,40] นอกจากนี้โครงสร้างขนาดใหญ่ของพื้นผิวโลหะแต่ละชนิดจะก่อให้เกิดรูปแบบของปรางภูการณมอยเรย์ที่แตกต่างกัน จากลักษณะการดูดซับและรูปแบบของปรางภูการณมอยเรย์ที่แตกต่างกันทำให้สมบัติของกราฟีนแตกต่างกันไป ดังนั้นในกระบวนการสร้างกราฟีนเพื่อนำไปใช้ประโยชน์ในลักษณะต่าง ๆ จะต้องเลือกวิธีการสร้างกราฟีนให้เหมาะสมเพื่อให้ได้กราฟีนที่มีสมบัติตามต้องการ

นอกจากการศึกษาระบบกราฟีนบนพื้นผิวโลหะเพื่อพัฒนากระบวนการสร้างกราฟีน ระบบกราฟีนบนพื้นผิวโลหะยังได้รับความสนใจในด้านวัสดุนาโนกราฟีนมากมาย [14] เช่น กราฟีนนาโนริบบอน (graphene nanoribbons; GNRs) เกล็ดกราฟีนขนาดนาโน (graphene nanoflakes; GNFs) กราฟีนควอนตัมดอท (graphene quantumdots; GQDs) และตัวเชื่อมต่อกราฟีนในระดับนาโน (graphene nanojunctions) นอกจากนี้ยังสามารถพัฒนาระบบกราฟีนบนพื้นผิวโลหะเพื่อใช้งานในด้านอิเล็กทรอนิกส์ หรือใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้อีกด้วย [25]

อย่างไรก็ตามยังไม่มีข้อมูลที่ชัดเจนเกี่ยวกับอันตรกิริยาระหว่างพื้นผิวของโลหะและกราฟีน [40] ผลจากการทดลองทางห้องปฏิบัติการสามารถระบุได้เพียงว่าการดูดซับทางกายภาพหรืออันตรกิริยาแบบอ่อนทำให้กราฟีนมีการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของแถบเวเลนซ์เล็กน้อยที่บริเวณจุดใดแรก สำหรับการดูดซับทางเคมีหรืออันตรกิริยาแบบแรง กราฟีนจะเกิดการเปลี่ยนแปลงทางอิเล็กทรอนิกส์อย่างมาก เช่น ระบบการดูดซับของกราฟีนบนพื้นผิว Ni(111) จากการศึกษาโดยวิธี angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) พบว่าจะเกิดการแยกตัวของสถานะ π ที่จุดใดแรก โดยพบพีก (peaks) จำนวนหลายพีกที่จุดใดแรก [41]

จากการที่มีโลหะหลายชนิดที่ให้กราฟีนที่มีสมบัติแตกต่างกัน และยังมีหลักเกณฑ์ที่ระบุว่าโลหะกลุ่มใดหรือระนาบใดจะให้กราฟีนที่มีสมบัติแตกต่างกันอย่างไร [24,25] จึงจำเป็นต้องศึกษาระบบของกราฟีนบนพื้นผิวโลหะต่าง ๆ มากมาย ดังนั้นการศึกษาระบบของกราฟีนบนพื้นผิวโลหะต่าง ๆ จึงมีความสำคัญมากสำหรับการวิจัยและพัฒนากระบวนการสร้างกราฟีนต่อไป

ในปัจจุบันนี้มีการศึกษาระบบกราฟีนบนพื้นผิวโลหะมากมาย แต่บนพื้นผิว Ag(111) นั้นยังมีงานวิจัยค่อนข้างน้อย และระบบดังกล่าวมีความน่าสนใจมาก โดยจะกล่าวรายละเอียดในหัวข้อถัดไป

1.6.2 ระบบกราฟีนบนพื้นผิวโลหะเงินและพื้นผิวระนาบ (111) ของโลหะเงิน

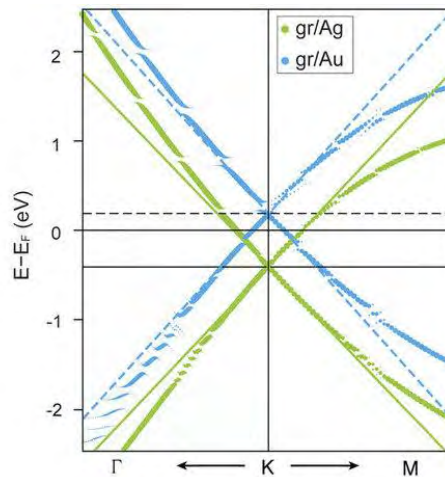
โลหะเงิน (ดังรูปที่ 15) เป็นธาตุที่มีเลขอะตอม 47 มีสัญลักษณ์ Ag (argentum) เป็นโลหะทรานซิชันคาบที่ 4 มีสีขาวเงิน สามารถนำความร้อนและไฟฟ้าได้ดีมาก [42]



รูปที่ 15 โลหะเงิน [43]

จากการศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของโลหะเงินพบว่าพื้นผิวระนาบ (111) ของโลหะเงินหรือ Ag(111) เป็นพื้นผิวระนาบที่เสถียรที่สุดของโลหะเงิน [44] และยังพบว่าพื้นผิวดังกล่าวเกิดการดูดซับแผ่นกราฟีนแบบกายภาพ ทำให้โครงสร้างแถบพลังงาน (band structure) ของกราฟีนแทบไม่เปลี่ยนแปลง [40] และจากผลการศึกษาก่อนหน้านี้ [14] พบว่าระบบกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111) จัดเป็นสารกึ่งตัวนำประเภทเอ็น (n-types) หรือเป็นระบบสารกึ่งตัวนำแบบเจือปนด้วยประจุลบ (n-doped) ซึ่งเกิดจากการถ่ายโอนประจุจากพื้นผิวของ Ag(111) ไปยังแผ่นกราฟีน (ดังรูปที่ 16) ซึ่งลักษณะดังกล่าวคล้ายคลึงกับระบบกราฟีนบนพื้นผิว Pt(111) ที่เกิดการดูดซับทางกายภาพและเป็นสารกึ่งตัวนำประเภทเอ็นเช่นเดียวกัน [25]





รูปที่ 16 แผนภูมิแสดงผลต่างของระดับพลังงานกับพลังงานที่จุดเฟอร์มิของแผ่นนาโนกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111) (เส้นสีเขียว) จะสังเกตเห็นว่าจุดใดแรก (จุดตัดของเส้นสีเขียว) ของกราฟีนอยู่ในช่วงที่เป็นลบ แสดงให้เห็นถึงการถ่ายโอนประจุจากพื้นผิว Ag(111) ไปยังแผ่นกราฟีน [14]

เนื่องจากอิเล็กตรอนมีความสามารถในการเคลื่อนที่สูงมากในกราฟีน [1] ทำให้มีความสนใจนำกราฟีนมาประยุกต์ใช้ในการสร้างตัวตรวจวัดเชิงแสงที่มีความไวสูง แต่เนื่องจากกราฟีนมีความสามารถในการดูดซับแสงต่ำมาก เพียง 2.3% ทำให้โอกาสที่แสงตกกระทบกราฟีนแล้วเกิดการไหลของประจุไฟฟ้าเป็นไปได้ยาก [45] แต่เนื่องจากระบบกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111) เป็นสารกึ่งตัวนำประเภทเอ็น จึงมีอิเล็กตรอนอยู่มาก ซึ่งส่งผลให้มีศักย์พลาสโมนิกที่มากพอที่จะเกิดการไหลของอิเล็กตรอนเมื่อมีแสงตกกระทบ ดังนั้นระบบกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111) จึงมีความน่าสนใจในการนำไปใช้เป็นตัวตรวจวัดเชิงแสง [46]

จากสมบัติพิเศษของโลหะเงินดังกล่าวรวมทั้งความสามารถในการเป็นวัสดุรองรับสำหรับสร้างวัสดุที่มีโครงสร้างสองมิติได้ดี [46] ทำให้มีความน่าสนใจในการนำโลหะเงินมาเป็นวัสดุรองรับในการสร้างกราฟีน แต่เนื่องจากความเฉื่อยตามธรรมชาติของโลหะเงินทำให้ไม่สามารถใช้กระบวนการเคลือบผิวด้วยไอเคมีแบบปกติที่มีแหล่งของคาร์บอนที่เป็นโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนได้ จำเป็นต้องใช้แหล่งของคาร์บอนที่เป็นธาตุ (อะตอมคาร์บอน) โดยตรงเท่านั้น [46] ซึ่งทำให้มีความท้าทายในการสร้างแผ่นกราฟีนบนโลหะเงินเป็นอย่างมาก และยังไม่มีคำอธิบายว่าเหตุใดจึงไม่สามารถสร้างแผ่นกราฟีนโดยกระบวนการเคลือบผิวด้วยไอเคมีแบบปกติได้ รวมถึงในปัจจุบันมีงานวิจัยไม่มากนักที่ศึกษาเกี่ยวกับสมบัติและการสร้างแผ่นกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111) โดยผู้วิจัยพบว่าม้งานวิจัยเพียง 3 เรื่องเท่านั้นที่ศึกษาระบบดังกล่าวโดยตรง [14,40,46]



- อีกทั้งยังพบว่างานวิจัยเกี่ยวกับ Ag(111) ที่ผ่านมายังไม่มีการศึกษาเกี่ยวกับสิ่งต่าง ๆ ดังต่อไปนี้
- (1) โครงสร้าง ค่าพลังงาน ตำแหน่ง และรูปแบบการดูดซับที่แตกต่างกันของแผ่นกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111)
 - (2) การสร้างแผ่นกราฟีนโดยกระบวนการเคลือบผิวด้วยไอเคมีไม่สามารถใช้แหล่งของคาร์บอนที่เป็นโมเลกุลได้ [46] แต่ยังไม่มีการศึกษาถึงการดูดซับที่แตกต่างกันระหว่างอะตอมคาร์บอนและโมเลกุลไฮโดรคาร์บอน
 - (3) ผลของความเข้มข้นของอะตอมคาร์บอนในกระบวนการเคลือบผิวด้วยไอเคมีมีผลอย่างไรต่อการดูดซับบนพื้นผิว Ag(111)
 - (4) กระบวนการเคลือบผิวด้วยไอเคมีสามารถสร้างแผ่นกราฟีนมากกว่าหนึ่งชั้นได้ [20] ซึ่งยังไม่มีการศึกษาว่าแผ่นกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111) ที่มีความหนาจำนวนสองชั้นและสามชั้นมีการดูดซับโครงสร้าง และการจัดเรียงตัวที่เสถียรที่สุดอย่างไร รวมถึงยังไม่มีการศึกษาเกี่ยวกับเสถียรภาพของแผ่นกราฟีนที่มีความหนาแตกต่างกันบนพื้นผิว Ag(111)

ซึ่งการศึกษาระบบกราฟีนบนพื้นผิวโลหะนั้นมีการศึกษาอย่างกว้างขวางทั้งในการทดลองทางห้องปฏิบัติการ และทางทฤษฎีโดยวิธีการทางเคมีคอมพิวเตอร์ (computational chemistry) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาหัวข้อที่ยังไม่มีการศึกษาดังกล่าวโดยใช้วิธีการทางเคมีคอมพิวเตอร์เพื่อเปรียบเทียบและอธิบายผลการทดลองที่ได้จากการศึกษาทางห้องปฏิบัติการ

1.7 การศึกษาโดยวิธีการทางเคมีคอมพิวเตอร์

การศึกษาโดยวิธีการทางเคมีคอมพิวเตอร์นั้นได้รับความนิยมมากนับตั้งแต่มีการพัฒนาเกี่ยวกับเคมีควอนตัม และกลศาสตร์ควอนตัม ซึ่งวิธีการดังกล่าวสามารถคำนวณเพื่อศึกษาเกี่ยวกับพลังงานในระดับโมเลกุลหรือทำการทดลองในลักษณะที่ไม่สามารถทำได้ในการทดลองทางห้องปฏิบัติการ สำหรับระบบกราฟีนบนพื้นผิวโลหะเป็นระบบที่ซับซ้อน การศึกษาทางห้องปฏิบัติการทำได้เพียงตรวจสอบรูปร่างของกราฟีนโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยายสูง แต่ไม่สามารถอธิบายถึงระดับพลังงานและกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ ในขณะที่วิธีการทางเคมีคอมพิวเตอร์สามารถศึกษาเกี่ยวกับพลังงานยึดเหนี่ยวระหว่างกราฟีนกับพื้นผิวโลหะ ลักษณะ โครงสร้าง ลักษณะการดูดซับ รวมถึงสถานะทรานซิชัน (transition state) ได้ อย่างไรก็ตาม การศึกษาโดยวิธีการทางเคมีคอมพิวเตอร์นั้นยังมีข้อจำกัดบางประการ เนื่องจากมีการใช้คณิตศาสตร์ขั้นสูงร่วมกับทฤษฎีทางเคมีควอนตัมในการคำนวณทำให้มีความซับซ้อนและยุ่งยากในการคำนวณมาก ดังนั้นในการศึกษาโดยวิธีการทางเคมีคอมพิวเตอร์จำเป็นต้องใช้คอมพิวเตอร์ที่มีสมรรถภาพสูงในการคำนวณ [47-49] โดยการศึกษาทางเคมีคอมพิวเตอร์นั้นมีจุดเริ่มต้นมาจากเคมีควอนตัมและการหาค่าพลังงานของอิเล็กตรอน ดังนี้

1.7.1 เคมีควอนตัมและการหาค่าพลังงานของอิเล็กตรอน

การที่จะเข้าใจธรรมชาติของสสารนั้นมีหลากหลายวิธีด้วยกัน วิธีการหนึ่งคือการทำนายพฤติกรรมสมบัติ และพลังงานของอิเล็กตรอน เนื่องจากสสารทุกชนิดนั้นประกอบด้วยอิเล็กตรอน ซึ่งอิเล็กตรอนในสสารแต่ละชนิดมีพฤติกรรม สมบัติ และพลังงานที่แตกต่างกัน ส่งผลให้สสารต่าง ๆ มีสมบัติทางเคมีต่างกันด้วย ดังนั้นหากเราเข้าใจธรรมชาติของอิเล็กตรอนว่าพฤติกรรมของอิเล็กตรอนต่าง ๆ นั้นมีผลอย่างไรต่อสมบัติของสสารจะทำให้เราเข้าใจเกี่ยวกับธรรมชาติของสสารรวมถึงสมบัติทางเคมีมากยิ่งขึ้น ในยุคปัจจุบันนั้นวิธีการทำนายพฤติกรรมของอิเล็กตรอนมีความก้าวหน้าไปมากนับตั้งแต่การนำกลศาสตร์ควอนตัม (quantum mechanics) มาประยุกต์ใช้งานในวิชาเคมี โดยจะเรียกว่า เคมีควอนตัม (quantum chemistry) [47,48]

ยุคเริ่มต้นของเคมีควอนตัมนั้นเริ่มมาจากนักวิทยาศาสตร์มีความเข้าใจที่มากขึ้นเกี่ยวกับบอนุภาคมูลฐานและพลังงานที่เกี่ยวข้องในระดับอนุภาค นับตั้งแต่การศึกษาการแผ่รังสีของวัตถุดำ (black body radiation) โดยแมกซ์ แพลงค์ (Max Planck) ในปีค.ศ. 1901 ซึ่งค้นพบว่าพลังงานที่เกี่ยวข้องกับการแผ่รังสีของวัตถุดำนั้นมีลักษณะที่ไม่ต่อเนื่อง (quanta) การค้นพบสมบัติทวิภาคของอนุภาค (wave-particle duality) โดยหลุยส์ เดอ บรอยล์ (Louis de Broglie) ในปีค.ศ. 1924 ซึ่งเป็นพื้นฐานแนวคิดของกลศาสตร์ควอนตัม จนกระทั่งในปีค.ศ. 1926 เออร์วิน ชโรดิงเงอร์ (Erwin Schrödinger) ได้เสนอวิธีในการหาค่าพลังงานของอิเล็กตรอน โดยมีรูปแบบของสมการชโรดิงเงอร์ (Schrödinger equation) ดังนี้ [47]

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- | | |
|-----------|---|
| \hat{H} | คือ ตัวดำเนินการฮามิลโทเนียน (Hamiltonian operator) ซึ่งเป็นตัวดำเนินการสำหรับการวัดค่าพลังงานในระบบกลศาสตร์แบบฮามิลตัน (Hamilton mechanics) โดยตัวดำเนินการดังกล่าวจะแสดงถึงค่าพลังงานรวมของระบบ ซึ่งเป็นผลรวมของพลังงานจลน์ และพลังงานศักย์ |
| E | คือ ค่าไอเกน (eigen value) ซึ่งเป็นค่าพลังงานรวมของระบบ |
| Ψ | คือ ฟังก์ชันคลื่น (wave function) รวมของระบบหรือฟังก์ชันไอเกน (eigen function) |

สมการดังกล่าวสามารถใช้ได้ดีกับระบบที่มีอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียว เช่น อะตอมของไฮโดรเจน หรือไอออนของธาตุอื่น ๆ ที่มีอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียว แต่สำหรับระบบที่มีอิเล็กตรอนมากกว่าหนึ่งตัวสมการดังกล่าวจะทวีความซับซ้อนมากยิ่งขึ้นจนการแก้สมการมีความยุ่งยากมาก จนไม่สามารถแก้สมการเพื่อหาผลเฉลยได้โดยตรง ทั้งนี้เนื่องมาจากสมการนั้นไม่สามารถแยกส่วนคิดได้หรือตัวแปรต่าง ๆ มีความเกี่ยวเนื่องกัน

สาเหตุที่มีความซับซ้อนมากเนื่องมาจากอิเล็กตรอนที่มีหลายตัวต่างมีอันตรกิริยาต่อกัน รวมถึงอันตรกิริยากับนิวเคลียสด้วย ทำให้จำนวนของพจน์และตัวแปรในตัวดำเนินการฮามิลโทเนียนทวีคูณมากขึ้น โดยยกตัวอย่างฮามิลโทเนียนของอะตอมฮีเลียม ซึ่งมีอิเล็กตรอน 2 ตัว ประกอบด้วยพจน์หรือตัวแปรต่าง ๆ ดังนี้ [49]

$$\hat{H}_{tot} = T_e + T_n + V_{en} + V_{ee} + V_{nn}$$

T_e	คือ ผลรวมของพลังงานจลน์จากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในระบบ
T_n	คือ ผลรวมของพลังงานจลน์จากการเคลื่อนที่ของนิวเคลียสในระบบ
V_{en}	คือ ผลรวมของพลังงานศักย์ที่เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างอิเล็กตรอนและนิวเคลียส
V_{ee}	คือ ผลรวมของพลังงานศักย์ที่เกิดจากแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนและอิเล็กตรอน
V_{nn}	คือ ผลรวมของพลังงานศักย์ที่เกิดจากแรงผลักระหว่างนิวเคลียสและนิวเคลียส

เนื่องจากพจน์หรือตัวแปรของผลรวมของพลังงานศักย์ที่เกิดระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน และอิเล็กตรอนกับนิวเคลียสนั้นจะทวีคูณตามจำนวนอิเล็กตรอนที่เพิ่มขึ้น จึงได้มีความพยายามในการประมาณค่าตัวแปรต่าง ๆ เพื่อลดความซับซ้อนในการคำนวณ โดยบอร์นและโอเพินไฮม์เมอร์ได้เสนอการประมาณการ (Born–Oppenheimer approximation) โดยแยกฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนและฟังก์ชันคลื่นของนิวเคลียสออกจากกันและมีอิสระต่อกัน เนื่องจากนิวเคลียสนั้นมีการเคลื่อนที่ช้ามากเทียบกับอิเล็กตรอนที่โคจรรอบนิวเคลียส ซึ่งทำให้การแก้สมการเพื่อหาค่าพลังงานสะดวกมากยิ่งขึ้น และจากการประมาณการดังกล่าวเมื่อใช้ร่วมกับวิธีการของฮาร์ทรีและฟอร์ค (Hartree–Fock method) ซึ่งไม่สนใจอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนด้วยกัน ทำให้อิเล็กตรอนแต่ละตัวจะมีฟังก์ชันคลื่นเป็นของตนเอง และยังสามารถเขียนฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนให้อยู่ในรูปของดีเทอร์มิแนนท์ของเมตริกซ์ (slater determinant) ทำให้สามารถหาผลเฉลยได้ง่ายขึ้น [49]

วิธีการประมาณของฮาร์ทรีและฟอร์คนั้นให้ผลเฉลยที่สามารถอธิบายอันตรกิริยาแลกเปลี่ยนหรือค่าพลังงานแลกเปลี่ยน (exchange energy) ที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนที่มีสปินเหมือนกันและสมบัติอสมมาตร (asymmetric property) ของฟังก์ชันคลื่นตามหลักการกีดกันของเพาลี (Pauli exclusion principle) อย่างไรก็ตามพบว่าพลังงานที่ได้จากวิธีการฮาร์ทรีและฟอร์คนั้นมีค่าสูงกว่าการทดลอง โดยจะเรียกพลังงานส่วนที่ต่างกับการทดลองนี้ว่า ค่าพลังงานสหสัมพันธ์ (correlation energy) ซึ่งเกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนที่มีสปินต่างกัน นอกจากนี้วิธีการประมาณดังกล่าวยังต้องการฟังก์ชันคลื่นที่แตกต่างกันสำหรับอิเล็กตรอนทุกตัว ทำให้ไม่เหมาะสมกับการนำมาใช้กับระบบที่มีอิเล็กตรอนมาก ๆ เพราะหากมีจำนวนอิเล็กตรอนมากจะทำให้การหาผลเฉลยจากดีเทอร์มิแนนท์ของเมตริกซ์ยุ่งยากมาก [49-51]

ดังนั้นจึงมีการคิดค้นทฤษฎีที่พยายามรวมทุกอันตรกิริยาของอนุภาคต่าง ๆ แต่ละชนิดในระบบให้อยู่ในรูปแบบที่ง่ายหรือมีตัวแปรจำนวนน้อย เพื่อลดความยุ่งยากในการแก้สมการ โดยทฤษฎีที่ได้รับความนิยมคือทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (density functional theory; DFT) [49,51]

1.7.2 ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นมีพื้นฐานมาจากทฤษฎีบทของโฮเฮนเบิร์กและโคห์น (Hohenberg-Kohn theorem) ที่กล่าวว่า พลังงานของระบบใด ๆ ในสถานะพื้นนั้นสามารถหาได้จากค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอน หรือกล่าวได้ว่าค่าพลังงานที่ตรวจวัดได้จากระบบหนึ่ง ๆ นั้นเกี่ยวข้องโดยตรงกับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน

ทฤษฎีบทดังกล่าวนี้ก่อให้เกิดแนวคิดใหม่ในการหาค่าพลังงานของอิเล็กตรอนโดยไม่จำเป็นต้องใช้การแก้สมการฟังก์ชันคลื่นดั้งเดิม ซึ่งมีความซับซ้อนมากเมื่อเป็นระบบขนาดใหญ่ การใช้ความหนาแน่นรวมของระบบนั้นมีข้อได้เปรียบหลายประการเมื่อเทียบกับการแก้สมการชโรดิงเงอร์แบบดั้งเดิม เนื่องจากการหาผลเฉลยจากสมการชโรดิงเงอร์แบบดั้งเดิมนั้นพจน์หรือตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับอิเล็กตรอนจะเพิ่มขึ้นอย่างทวีคูณเมื่อจำนวนอิเล็กตรอนมีมากขึ้น ทำให้การหาผลเฉลยจากสมการชโรดิงเงอร์สำหรับระบบที่มีอิเล็กตรอนจำนวนมากเป็นไปได้ยาก แต่สำหรับการใช้ความหนาแน่นรวมของระบบพจน์หรือตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับอิเล็กตรอนนั้นจะคงที่เสมอ ทำให้สามารถหาผลเฉลยของสมการได้สะดวกมากขึ้น [49,51]

ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นนั้นมืองค์ประกอบที่สำคัญคือสมการโคห์น-ชาม (Kohn-Sham equations) ซึ่งมีรูปแบบของสมการคล้ายกับสมการชโรดิงเงอร์ ดังนี้ [52]

$$\hat{H}_i^{KS} \Psi_i = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{eff} \right] \Psi_i = E_i \Psi_i$$

- \hat{H}_i^{KS} คือ ตัวดำเนินการแฮมิลโทเนียนของโคห์น-ชาม
 Ψ_i คือ โคห์น-ชามออร์บิทัล (Kohn-Sham orbital)
 E_i คือ ค่าไอเกนของโคห์น-ชาม (Kohn-Sham eigenvalue)
 V_{eff} คือ พลังงานศักย์ทั้งหมดหรือศักย์ยังผล (effective potential)

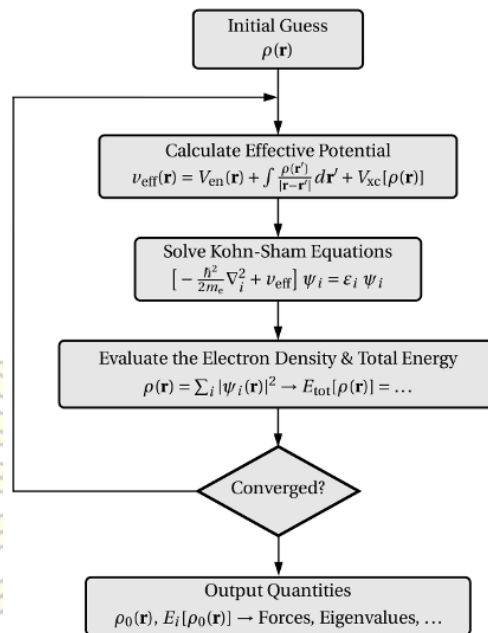
ซึ่งความหนาแน่นของอิเล็กตรอนนั้นมาจากความสัมพันธ์ ดังนี้

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2$$

- $\rho(r)$ คือ ฟังก์ชันความหนาแน่นของอิเล็กตรอน
 N คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในระบบ

นอกจากนี้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นได้รวมฟังก์ชันค่าพลังงานแลกเปลี่ยนและค่าพลังงานสหสัมพันธ์ไว้ด้วย (exchange-correlation functional; V_{xc}) โดยอยู่ในเทอมของศักย์ยังผล (V_{eff}) ทำให้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นมีความถูกต้องมากกว่าวิธีการของฮาร์ตรีและฟอรัคซึ่งไม่ได้รวมค่าพลังงานสหสัมพันธ์ไว้ [49,51]

อย่างไรก็ตามสมการโคห์น-ชามยังมีความยุ่งยากในการแก้สมการในระบบขนาดใหญ่ เนื่องจากฟังก์ชันต่าง ๆ ที่เป็นองค์ประกอบนั้นเป็นฟังก์ชันของคณิตศาสตร์ขั้นสูงซึ่งมีความซับซ้อนมาก จึงจำเป็นต้องใช้เครื่องคอมพิวเตอร์ในการช่วยคำนวณ โดยการแก้สมการโคห์น-ชามด้วยเครื่องคอมพิวเตอร์นั้นทำโดยการวนวงจรที่เรียกว่า “self-consistent” [53] ดังรูปที่ 17



รูปที่ 17 วงจร “self-consistent” [53]

โดยการดำเนินการเพื่อหาผลเฉลยของสมการโคห์น-ชามนั้นเริ่มต้นจากการสร้างความหนาแน่น $\rho(r)$ เพื่อนำมาคำนวณค่าศักย์ยังผล $V_{eff}(r)$ จากนั้นจึงนำมาแทนค่าในสมการโคห์น-ชามเพื่อหาผลเฉลย โดยจะได้ผลเฉลยเป็นค่าพลังงานไอเกนและโคห์น-ชามออร์บิทัลชุดใหม่ ซึ่งจะได้ความหนาแน่นชุดใหม่ด้วย จากนั้นจะเริ่มทำการคำนวณใหม่โดยใช้ความหนาแน่นชุดใหม่ แล้วเข้าสู่วงจรจนได้ผลเฉลยใหม่ออกมา จากนั้นจะเปรียบเทียบการลู่เข้ากับการคำนวณครั้งก่อนหน้า หากพบว่าค่าพลังงานลู่เข้าระบบจะทำการแสดงผลค่าพลังงานในสภาวะพื้นออกมา แต่หากยังไม่พบการลู่เข้าของค่าพลังงานระบบจะทำการวนวงจรไปเรื่อย ๆ จนกว่าจะได้ค่าพลังงานของระบบที่ลู่เข้า [53]

อย่างไรก็ตามทฤษฎีนี้ยังมีปัญหาอยู่ในส่วนของค่าพลังงานแลกเปลี่ยนและค่าพลังงานสหสัมพันธ์ซึ่งไม่สามารถหาฟังก์ชันที่แท้จริงได้หากระบบไม่ได้อยู่ในสภาวะแก๊สของอะตอมอิสระ ดังนั้นในการนำทฤษฎีนี้ไปใช้งานจำเป็นจะต้องมีการประมาณการฟังก์ชันค่าพลังงานแลกเปลี่ยนและฟังก์ชันค่าพลังงานสหสัมพันธ์ให้เหมาะสมกับระบบแต่ละชนิด โดย Perdew ได้จัดลำดับชั้นการประมาณการต่าง ๆ ตามระดับของความแม่นยำดังนี้ [49]

- (1) ระดับ local density approximation (LDA) เหมาะสมกับระบบที่คล้ายคลึงกับระบบในอุดมคติที่อิเล็กตรอนทั้งหมดกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ (uniform electron gas) โดยมองว่าการแลกเปลี่ยนและสหสัมพันธ์นั้นขึ้นอยู่กับความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่อยู่ภายใน (local) เท่านั้น ตัวอย่างฟังก์ชันที่เกี่ยวข้อง เช่น LDA LSDA X_a

- (2) ระดับ generalized gradient approximation (GGA) เน้นพิจารณาระบบที่อิเล็กตรอนไม่ได้กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ (non-uniform electron gas) โดยการแลกเปลี่ยนและสหสัมพันธ์นั้นขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่อยู่ภายในและอิเล็กตรอนที่ไม่ได้อยู่ภายในเป็นบางส่วน (semi-local) ซึ่งทำให้อธิบายอันตรกิริยาแผ่กระจาย (dispersion interactions) ได้ในระดับหนึ่ง และมีการใช้อนุพันธ์ของความหนาแน่นของอิเล็กตรอนร่วมด้วย ตัวอย่างฟังก์ชันที่เกี่ยวข้อง เช่น BLYP OPTX OLYP PW86 PW91 PBE HCTH
- (3) ระดับ meta-GGA ในระดับนี้จะเป็นอนุพันธ์ลำดับที่สองของการแลกเปลี่ยนและสหสัมพันธ์ และเปลี่ยนการนำเข้าข้อมูล (input) จากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเป็นความหนาแน่นของพลังงานจลน์ของออร์บิทัล (orbital kinetic energy density) รวมถึงใช้ค่าพลังงานแลกเปลี่ยนที่เกี่ยวข้องกับอิเล็กตรอนที่ไม่ได้อยู่ภายใน (non-local) จากวิธีการของฮาร์ทรีย์และพอร์คทำให้สามารถอธิบายอันตรกิริยาแผ่กระจายได้ดีขึ้น ตัวอย่างฟังก์ชันที่เกี่ยวข้อง เช่น BR B95 VSXC PKZB TPSS τ -HCTH
- (4) ระดับ hyper-GGA มีการใช้ฟังก์ชันค่าพลังงานแลกเปลี่ยนที่แม่นยำมากขึ้น ตัวอย่างฟังก์ชันที่เกี่ยวข้อง เช่น H+H ACM B3LYP B3PW91 O3LYP PBE0 TPSSh τ -HCTH-hybrid
- (5) ระดับ generalized random phase approximation (RPA) มีการสร้างออร์บิทัลจำลอง (virtual orbitals) เพิ่มขึ้น ทำให้สามารถอธิบายอันตรกิริยาแผ่กระจายได้ดีมาก ตัวอย่างฟังก์ชันที่เกี่ยวข้อง เช่น OEP2

การนำฟังก์ชันค่าพลังงานแลกเปลี่ยนและค่าพลังงานสหสัมพันธ์ (V_{xc}) วิธีต่าง ๆ ไปใช้นั้นต้องคำนึงถึงความแม่นยำ และเวลาที่ใช้ในการคำนวณ เนื่องจากวิธีการที่มีความแม่นยำมากย่อมใช้เวลาที่ใช้ในการคำนวณมากด้วย รวมถึงระบบแต่ละชนิดนั้นเหมาะสมกับวิธีการที่แตกต่างกัน ดังนั้นในการนำไปใช้งานจะต้องมีการเปรียบเทียบวิธีต่าง ๆ กับค่าที่ได้จากการทดลองทางห้องปฏิบัติการ เพื่อหาวิธีการที่เหมาะสมที่สุดสำหรับระบบที่ต้องการศึกษา

ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นนั้นเป็นวิธีการที่สะดวกและเหมาะสมมากในการหาค่าพลังงานของระบบหลายอนุภาค การใช้ค่าความหนาแน่นรวมของอิเล็กตรอนแทนที่จะมองอิเล็กตรอนที่ละตัว ทำให้การหาผลเฉลยของสมการเพื่อหาค่าพลังงานของระบบที่มีความซับซ้อนสามารถทำได้โดยง่าย และยังสามารถปรับปรุงและพัฒนาผลเฉลยของสมการโคห์น-ฮามได้โดยการเปลี่ยนแปลงฟังก์ชันค่าพลังงานแลกเปลี่ยนและฟังก์ชันค่าพลังงานสหสัมพันธ์ให้เหมาะสมกับระบบที่ต้องการศึกษา [49,51]

1.7.3 การประยุกต์ใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นกับระบบกราฟีนบนพื้นผิวโลหะ

จากความเหมาะสมของทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นในการหาค่าพลังงานของระบบที่มีอิเล็กตรอนจำนวนมาก ดังนั้นระบบกราฟีนบนพื้นผิวโลหะนั้นจึงเป็นระบบที่เหมาะสมสำหรับการแก้ปัญหาโดยทฤษฎีดังกล่าว [54] โดยมีการศึกษาระบบกราฟีนบนพื้นผิวโลหะโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นอยู่สองลักษณะ [23] ดังนี้

- (1) การศึกษาโครงสร้างทางผลึกศาสตร์ (crystallography structure) เนื่องจากการศึกษาทางด้านโครงสร้างผลึกทางห้องปฏิบัติการนั้นจะต้องใช้แผ่นกราฟีนที่มีคุณภาพสูงมาก แต่ในการสร้างแผ่นกราฟีนมักจะมีตำหนิเล็กน้อยเสมอ เช่น การเกิดช่องว่าง (vacancy) รวมถึงขนาดหน่วยเซลล์ที่ไม่เท่ากันของกราฟีนและพื้นผิวโลหะย่อมก่อให้เกิดปรากฏการณ์มอยเร่ซึ่งทำให้แผ่นกราฟีนที่ได้ไม่เรียบ ทำให้การศึกษาด้านโครงสร้างผลึกในการทดลองทางห้องปฏิบัติการเป็นไปอย่างยากลำบาก ดังนั้นการศึกษาโดยใช้วิธีการทางเคมีคอมพิวเตอร์โดยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นจึงได้รับความนิยมควบคู่ไปกับการทดลองทางห้องปฏิบัติการ การศึกษาโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นทำให้ทราบรูปร่าง โครงสร้าง ลักษณะการดูดซับ รวมถึงพลังงานยึดเหนี่ยวของกราฟีน ซึ่งเป็นประโยชน์อย่างมากในการอธิบายผลการทดลองทางห้องปฏิบัติการ รวมถึงยังสามารถตรวจสอบและวิเคราะห์โครงสร้างต่าง ๆ ในลักษณะที่การทดลองทางห้องปฏิบัติการไม่สามารถทำได้
- (2) การศึกษาโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ (electronic structure) เนื่องจากโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของกราฟีนบนพื้นผิวโลหะมีการเปลี่ยนแปลงไปจากกราฟีนอิสระขึ้นอยู่กับลักษณะการดูดซับ อีกทั้งการซ้อนทับกันระหว่างออร์บิทัลของกราฟีนและโลหะทำให้เกิดการถ่ายเทประจุซึ่งทำให้เกิดการเจือปน (doping) ทั้งแบบประจุลบ (n-doped) และประจุบวก (p-doped) ขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะ ดังนั้นระบบกราฟีนบนพื้นผิวโลหะจึงมีความน่าสนใจมากเนื่องจากสามารถปรับเปลี่ยนสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของกราฟีนได้ การใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นจะสามารถคำนวณลักษณะแถบพลังงานของกราฟีนที่เปลี่ยนแปลงไป และทำนายสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ที่เปลี่ยนแปลงได้

การศึกษาทั้งสองลักษณะทำให้สามารถนำไปอธิบายผลการทดลองทางห้องปฏิบัติการ รวมถึงนำมาประยุกต์ใช้เพื่อสร้างองค์ความรู้ใหม่ ๆ ได้ [23]

1.7.4 ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นกับระบบกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111)

โดยการศึกษากระบวนการดูดซับบนพื้นผิวจะมีค่าและตัวแปรต่าง ๆ ที่สำคัญ [55] ดังนี้

- (1) ค่าพลังงานรวมของระบบ (total energy of system; E_{tot}) เป็นค่าพลังงานที่ได้จากการคำนวณโดยตรง
- (2) ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy; E_b) คือ ค่าพลังงานที่บอกถึงความเสถียรของการดูดซับบนพื้นผิว ยิ่งค่าดังกล่าวมีค่าเป็นลบมากแสดงถึงการดูดซับที่ดี ซึ่งสามารถคำนวณค่าพลังงานยึดเหนี่ยวได้จากสมการ

$$E_b = \frac{1}{N} [E_{ads/slab} - E_{slab} - E_{ads}]$$

$E_{ads/slab}$ คือ พลังงานรวมของพื้นผิวที่มีการดูดซับ

E_{slab} คือ พลังงานของแผ่นรองรับ (slab) หรือพื้นผิวที่ไม่มีตัวถูกดูดซับ (clean surface)

E_{ads} คือ ค่าพลังงานของตัวถูกดูดซับ (adsorbate)

N คือ จำนวนอะตอมหรือโมเลกุลของตัวถูกดูดซับ

ทั้งนี้ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวดังกล่าวอาจมีการแก้ไขค่าตามฟังก์ชันค่าพลังงานแลกเปลี่ยนและค่าพลังงานสหสัมพันธ์ที่เลือกใช้งาน

(3) ค่าพลังงานพื้นผิว (surface energy; γ) คือ ค่าพลังงานที่ใช้ในการสร้างพื้นผิวระนาบหนึ่ง ๆ จากโลหะขนาดใหญ่ (bulk metal) ซึ่งสามารถคำนวณค่าพลังงานพื้นผิวได้จากสมการ

$$\gamma = \frac{1}{2A} [E_{slab} - N_{slab} \cdot E_{bulk}]$$

A คือ พื้นที่ผิวของพื้นผิวโลหะขนาดหนึ่งหน่วย

E_{slab} คือ พลังงานของแผ่นรองรับหรือพื้นผิวที่ไม่มีตัวถูกดูดซับ

N_{slab} คือ จำนวนของอะตอมโลหะที่ประกอบเป็นพื้นผิว

E_{bulk} คือ พลังงานของโลหะขนาดใหญ่ต่ออะตอมโลหะ

(4) ค่าระยะห่างที่สมดุล (equilibrium distance; d_{eq}) คือ ค่าระยะห่างระหว่างตัวถูกดูดซับ (อะตอมโมเลกุลหรือไอออน) กับพื้นผิวโลหะที่แรงผลัก (repulsive force) และแรงดึงดูด (attractive force) สมดุลกัน ซึ่งค่าดังกล่าวบ่งบอกถึงระยะห่างที่เสถียรที่สุดของระบบ

เนื่องจากระบบกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111) เป็นพื้นผิวโลหะที่เกิดการดูดซับแผ่นกราฟีนแบบกายภาพ ทำให้มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวค่อนข้างต่ำ และระบบดังกล่าวเกี่ยวข้องกับอิเล็กทรอนิกส์ที่ไม่ได้อยู่ภายในดังนั้นอันตรกิริยาแผ่กระจายจึงมีผลต่อระบบในระดับหนึ่ง ทำให้วิธีการ local (LDA) และ semi-local (GGA) ไม่เหมาะสม จึงมีการศึกษาเพื่อหาฟังก์ชันค่าพลังงานแลกเปลี่ยนและค่าพลังงานสหสัมพันธ์ที่เหมาะสมกับระบบกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111) ดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมคาร์บอน ระยะห่างที่สมดุล และพลังงานที่จุดใดแรก (E_D) ของระบบกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111) ที่มีฟังก์ชันค่าพลังงานแลกเปลี่ยนและค่าพลังงานสหสัมพันธ์แตกต่างกัน

	LDA [40]	PBE [56]	vdW-DF [40]	RPA [56]	PBE-D2 [14]	PBE-D3 [14]	การทดลอง [14,40]
E_b (meV/C)	-35	-2	-46	-78	-94.90	-74.34	-
d_{eq} (Å)	3.18	4.47	3.79	3.31	3.13	3.31	≈2.5
E_D (eV)	-	-	-	-	-0.54	-0.41	-0.56±0.08

จากตารางที่ 1 จะเห็นได้ว่าวิธี PBE-D2 (ฟังก์ชันค่าพลังงานแลกเปลี่ยนและค่าพลังงานสหสัมพันธ์แบบ Perdew Burke Ernzerhof (PBE) ที่มีการปรับปรุงค่าพลังงานแผ่กระจาย (dispersion energy) โดยวิธี DFT-D2 ที่พัฒนาโดยกริมม์ (Grimme) [57]) ให้ผลการคำนวณดีที่สุด เนื่องจากค่าระยะห่างที่สมดุลและค่าพลังงานที่จุดใดแรกใกล้เคียงกับค่าจากการทดลอง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้วิธี PBE-D2 ในการศึกษา

1.8 วัตถุประสงค์

ใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นด้วยวิธี PBE-D2 ในการศึกษาโครงสร้างของระบบกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111) โดยมีการเปรียบเทียบโครงสร้าง ค่าพลังงาน ตำแหน่ง รูปแบบการดูดซับ ของอะตอมคาร์บอน โมเลกุลมีเทน และแผ่นกราฟีนที่มีความหนาแตกต่างกันบนพื้นผิว Ag(111) เพื่อเปรียบเทียบและอธิบายผลการทดลองที่ได้จากการศึกษาทางห้องปฏิบัติการ

1.9 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- (1) ทราบโครงสร้าง ค่าพลังงาน ตำแหน่ง และรูปแบบการดูดซับของกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111)
- (2) ทราบความแตกต่างของความสามารถในการดูดซับของตัวถูกดูดซับชนิดต่าง ๆ บนพื้นผิว Ag(111)
- (3) ทราบผลของความเข้มข้นของอะตอมคาร์บอนต่อค่าพลังงานยึดเหนี่ยวและลักษณะการดูดซับของอะตอมคาร์บอนบนพื้นผิว Ag(111)
- (4) ทราบค่าพลังงานยึดเหนี่ยวและลักษณะการดูดซับที่แตกต่างกันของแผ่นกราฟีนที่มีความหนาตั้งแต่หนึ่งถึงสามชั้นบนพื้นผิว Ag(111)



บทที่ 2

การทดลอง

2.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่เกี่ยวข้อง

2.1.1 เครื่องคอมพิวเตอร์

2.1.1.1 เครื่องคอมพิวเตอร์แม่ข่าย (server computer) ของหน่วยปฏิบัติการเคมีคอมพิวเตอร์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.1.1.2 เครื่องคอมพิวเตอร์ส่วนบุคคล (personal computer) เพื่อเข้าถึง ส่งคำสั่ง และรับข้อมูลจากเครื่องคอมพิวเตอร์แม่ข่าย

2.1.2 ระบบปฏิบัติการ

2.1.2.1 เครื่องคอมพิวเตอร์แม่ข่าย: ระบบปฏิบัติการ CentOS รุ่นที่ 6.5

2.1.2.2 เครื่องคอมพิวเตอร์ส่วนบุคคล: ระบบปฏิบัติการ Ubuntu รุ่นที่ 14.04

2.1.3 โปรแกรมที่เกี่ยวข้อง

2.1.3.1 vi Editor (The Visual Editor): เป็นโปรแกรมสำหรับแก้ไขเอกสารผ่านทางหน้าจอสำหรับระบบปฏิบัติการที่มี Unix เป็นพื้นฐานทุกประเภท โดยในงานวิจัยนี้ใช้สำหรับสร้างไฟล์นำเข้า (input) ที่อยู่ในรูปแบบของไฟล์โปรแกรม PWscf [หัวข้อ 2.1.3.4] รวมถึงไฟล์สคริปต์สำหรับสั่งงานการคำนวณ

2.1.3.2 Terminal เป็นโปรแกรมสำหรับส่งคำสั่งควบคุม (command line) สำหรับระบบปฏิบัติการที่มี Unix เป็นพื้นฐานทุกประเภท

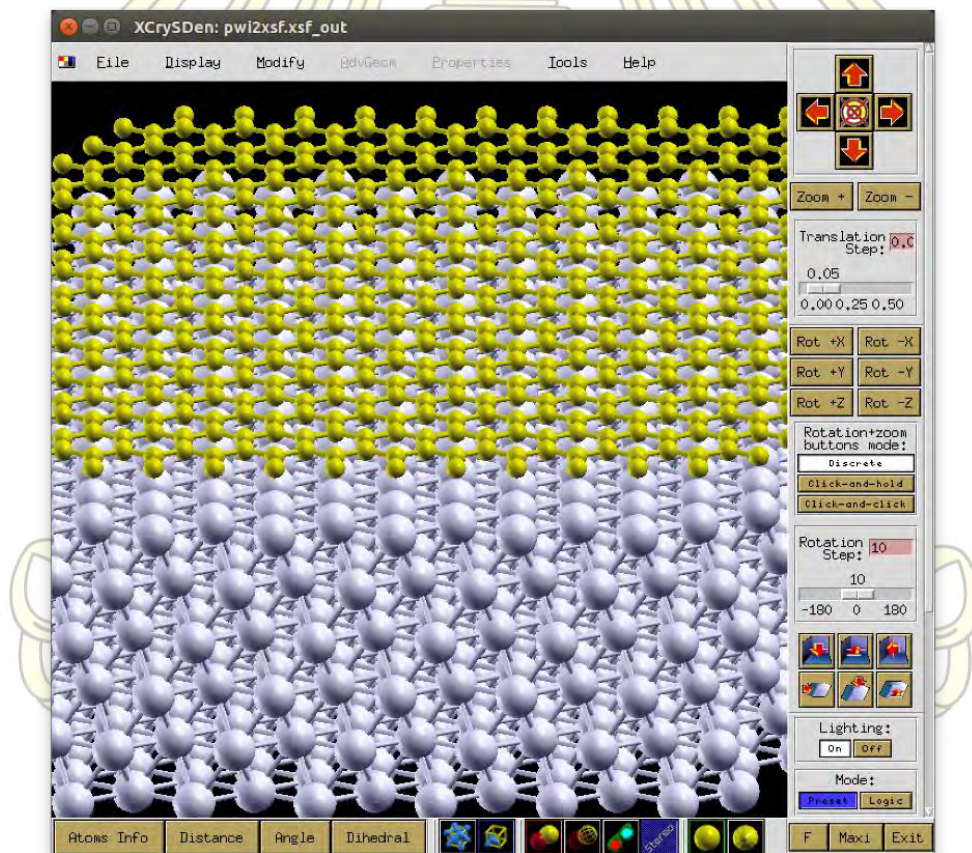
2.1.3.3 Quantum ESPRESSO (Quantum open-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization) เป็นโปรแกรมเสรีที่อยู่ภายใต้สัญญาอนุญาตสาธารณะทั่วไปของกนู (GNU General Public License, GNU GPL, GPL) โดยรวบรวมโปรแกรมที่ใช้หลักการทางเคมีควอนตัม แอบ อินิซิโอ (*ab initio* quantum chemistry methods) สำหรับการคำนวณหาโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ และการสร้างแบบจำลองของวัสดุ (materials modeling)

2.1.3.4 Plane-Wave self-consistent field (PWscf): เป็นส่วนหนึ่งของชุดโปรแกรม Quantum ESPRESSO เป็นโปรแกรมสำหรับการหาค่าโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์โดยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น โดยใช้เบซิสเซต (basis set) ของคลื่นระนาบ (plane wave) และค่าจำลองของพลังงานศักย์ของเวเลนซ์อิเล็กตรอน (pseudopotentials) โดยในงานวิจัยนี้ใช้เป็นโปรแกรมหลักในการหาค่าพลังงานของแต่ละโครงสร้าง รวมถึงใช้ในการหารูปปร่างที่เสถียรที่สุดของโครงสร้างต่าง ๆ

2.1.3.5 XCrySDen (X-Window Crystalline Structures and Densities): เป็นโปรแกรมสำหรับการแสดงผลของไฟล์นำเข้า และไฟล์ที่ได้จากการคำนวณ (output) ให้อยู่ในรูปกราฟิก โดยสามารถตรวจสอบรูปปร่าง ความยาวพันธะ ความยาวของหน่วยเซลล์ รวมถึงการติดตามการเปลี่ยนแปลงรูปปร่างที่เกิดจากการคำนวณโดยใช้โปรแกรม PWscf ได้

2.2 ขั้นตอนและวิธีการทดลอง

- (1) เข้าใช้งานเครื่องคอมพิวเตอร์แม่ข่าย ผ่านทางเครื่องคอมพิวเตอร์ส่วนบุคคล โดยใช้โปรโตคอล SSH (Secure Shell) ผ่านโปรแกรม Terminal
- (2) เตรียมโปรแกรม PWscf และไฟล์ pseudopotentials (ที่ระบุชนิดของอะตอมที่ต้องการศึกษาและฟังก์ชันค่าพลังงานแลกเปลี่ยนและค่าพลังงานสหสัมพันธ์) ให้อยู่ในตำแหน่ง (directory) ที่เข้าถึงได้ง่าย
- (3) กำหนดขอบเขตของสิ่งที่ต้องการคำนวณ เช่น รูปร่างของโครงสร้าง จำนวนและชนิดของอะตอม พิกัดคาร์ทีเซียนสามมิติของแต่ละอะตอม
- (4) เตรียมไฟล์นำเข้าสู่สำหรับโปรแกรม PWscf ด้วยโปรแกรม vi Editor ซึ่งประกอบด้วยค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ เช่น จำนวนอะตอม ชนิดอะตอม ความยาวของยูนิตเซลล์ ตำแหน่งที่เป็นพิกัดคาร์ทีเซียนสามมิติของแต่ละอะตอม pseudopotentials สำหรับแต่ละอะตอม และค่าพารามิเตอร์อื่น ๆ เพื่อให้เหมาะสมกับการคำนวณ [ภาคผนวก ก]
- (5) ตรวจสอบไฟล์นำเข้าสู่โดยโดยใช้โปรแกรม XCrySDen เพื่อแสดงผลไฟล์นำเข้าสู่ในรูปของกราฟิก จากนั้นทำการตรวจสอบว่ารูปร่างของโครงสร้างเป็นไปตามที่ต้องการหรือไม่ ตัวอย่างไฟล์นำเข้าสู่ที่แสดงผลโดยโปรแกรม XCrySDen ดังรูปที่ 18



รูปที่ 18 ตัวอย่างไฟล์นำเข้าสู่ที่แสดงผลโดยโปรแกรม XCrySDen

- (6) เขียนไฟล์สคริปต์สำหรับสั่งงานการคำนวณ โดยกำหนดประเภทของหน่วยประมวลผล (หน่วยประมวลผลกลาง; CPU หรือ หน่วยประมวลผลกราฟิก; GPU) จำนวนของหน่วยประมวลผลที่ต้องการใช้ ตำแหน่งของไฟล์โปรแกรม PWscf ชื่อไฟล์นำเข้า และชื่อของไฟล์ที่ได้จากการคำนวณโดยใช้โปรแกรม PWscf [ภาคผนวก ข]
- (7) ส่งคำสั่งผ่านไฟล์สคริปต์สำหรับสั่งงานการคำนวณ เพื่อให้เครื่องคอมพิวเตอร์แม่ข่ายทำการคำนวณตามคำสั่ง
- (8) รอฟผลการคำนวณ โดยสามารถตรวจสอบสถานะการคำนวณได้ เช่น โครงสร้างและค่าพลังงานในขั้น (step) ต่าง ๆ
- (9) หากการคำนวณประสบความสำเร็จ จะรายงานค่าพลังงาน และพิกัดคาร์ทีเซียนสามมิติสุดท้ายออกมาในไฟล์ที่ได้จากการคำนวณ
- (10) หากมีข้อผิดพลาด ระบบจะส่งข้อผิดพลาดเข้ามาในไฟล์แสดงปัญหา หากไม่มีข้อผิดพลาด ไฟล์แสดงปัญหาจะไม่มีข้อมูลใด ๆ

2.3 รูปแบบการคำนวณ

2.3.1 การคำนวณแบบ scf (self-consistent field)

เป็นการคำนวณในลักษณะที่ตำแหน่งของอะตอมต่าง ๆ จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงจากตำแหน่งที่กำหนดไว้ ซึ่งเหมาะสมสำหรับการหาค่าพลังงานสำหรับเปรียบเทียบตัวแปรต่าง ๆ และค่าพลังงานอ้างอิง

2.3.2 การคำนวณแบบ relax

เป็นการคำนวณโดยอนุญาตให้อะตอมต่าง ๆ เคลื่อนที่จากตำแหน่งที่กำหนดไว้ได้ เพื่อให้เข้าสู่สมดุลใหม่ที่เสถียรกว่าโครงสร้างเริ่มต้น

บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

3.1 การทดสอบหาเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับระบบการคำนวณ

การศึกษาโดยใช้วิธีการทางเคมีคอมพิวเตอร์นั้นขึ้นอยู่กับสองสิ่งที่ไปในทิศทางเดียวกันนั่นคือ ความแม่นยำ (accuracy) และเวลาที่ใช้ในการคำนวณ (calculation time) โดยหากต้องการความแม่นยำมาก เวลาที่ใช้ในการคำนวณก็จะมากขึ้นตามไปด้วย แต่เนื่องจากการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์ส่วนใหญ่ใช้ทรัพยากรคอมพิวเตอร์มาก และคอมพิวเตอร์ที่สามารถคำนวณงานทางเคมีคอมพิวเตอร์ระดับซับซ้อนได้นั้นมีราคาสูง และระบบคอมพิวเตอร์หนึ่ง ๆ สามารถคำนวณงานพร้อมกันได้อย่างจำกัด เมื่อเป็นเช่นนี้จึงจำเป็นต้องตั้งค่าระบบที่สามารถให้ความแม่นยำในระดับที่ยอมรับได้ และไม่ใช้เวลามากเกินไป โดยวิธีการที่ง่ายที่สุดคือ การใช้ค่าพารามิเตอร์ที่ทำให้ผลการคำนวณลู่เข้า (convergence) ซึ่งทำได้โดยการปรับเปลี่ยนค่าพารามิเตอร์ทีละชนิดในขณะที่ค่าพารามิเตอร์อื่น ๆ คงที่ ซึ่งค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมคือจุดที่ผลการคำนวณลู่เข้าหรือจุดที่ใช้เวลาน้อยที่สุด แต่ให้ผลลัพธ์อยู่ในระดับใกล้เคียงกับจุดที่ใช้เวลามากที่สุด [54]

การศึกษาโดยใช้วิธีการทางเคมีคอมพิวเตอร์นั้นจำเป็นต้องควบคุมตัวแปรอื่น ๆ ในการคำนวณด้วย เช่น ในการศึกษาไม่สามารถนำค่าที่ได้จากการทดลองมาแทนค่าเพื่อใช้ในการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์ได้ทันที เนื่องจากการศึกษาโดยใช้วิธีการทางเคมีคอมพิวเตอร์นั้นอาศัยการประมาณ (approximation) ที่แตกต่างกันสำหรับแต่ละระบบ นอกจากนี้โปรแกรมต่าง ๆ ที่ถูกพัฒนาจากผู้พัฒนาที่หลากหลาย ย่อมส่งผลต่อค่าที่ได้จากการคำนวณ ทั้งนี้ค่าที่ได้จากการคำนวณกับค่าที่ได้จากการทดลองไม่ควรแตกต่างกันมาก ดังนั้นจึงจำเป็นต้องหาเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุด เพื่อให้เหมาะสมกับระบบคอมพิวเตอร์ที่ใช้ในการคำนวณ

โดยการทดสอบเพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับการคำนวณในงานวิจัยนี้ทุกระบบใช้รูปแบบการคำนวณแบบ scf (ยกเว้นการคำนวณค่าพลังงานยึดเหนี่ยวในหัวข้อ 3.1.5 ใช้รูปแบบการคำนวณแบบ relax) ทำการทดสอบเฉพาะตัวแปรที่มีผลโดยตรงกับความแม่นยำและเวลาที่ใช้ในการคำนวณ ดังนี้

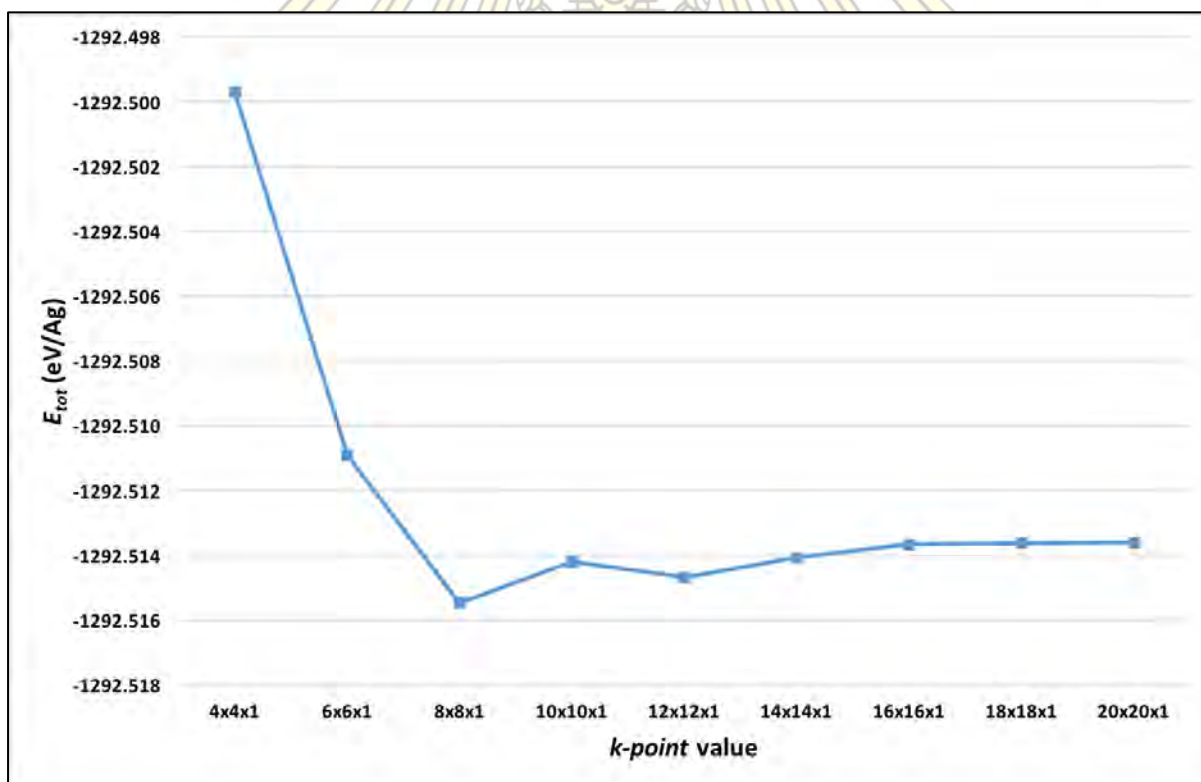


3.1.1 การทดสอบหาค่า k -point ที่เหมาะสมกับระบบโลหะเงินขนาดใหญ่

ค่า k -point คือ จำนวนตัวอย่างที่มีการเก็บค่าในโซนบริลลอง (Brillouin zone) ซึ่งค่า k -point ที่มากขึ้นส่งผลให้ค่าความแม่นยำของการคำนวณมากขึ้น [49]

ตารางที่ 2 ผลการหาค่า k -point ที่เหมาะสมกับระบบโลหะเงินขนาดใหญ่

ค่า k -point	ค่าพลังงานรวมของระบบ; E_{tot} (eV/Ag)
4x4x1	-1292.500
6x6x1	-1292.511
8x8x1	-1292.516
10x10x1	-1292.514
12x12x1	-1292.515
14x14x1	-1292.514
16x16x1	-1292.514
18x18x1	-1292.514
20x20x1	-1292.514



รูปที่ 19 แผนภูมิแสดงผลการหาค่า k -point ที่เหมาะสมกับระบบโลหะเงินขนาดใหญ่

ผลการทดสอบ: จากการเพิ่มค่า k -point จะเห็นได้ว่าผลการคำนวณเริ่มลู่เข้าที่ค่า k -point เท่ากับ 10x10x1 แต่เพื่อความแม่นยำที่มากขึ้น จึงเลือกใช้ค่า k -point เท่ากับ 12x12x1 ในการคำนวณต่อไป

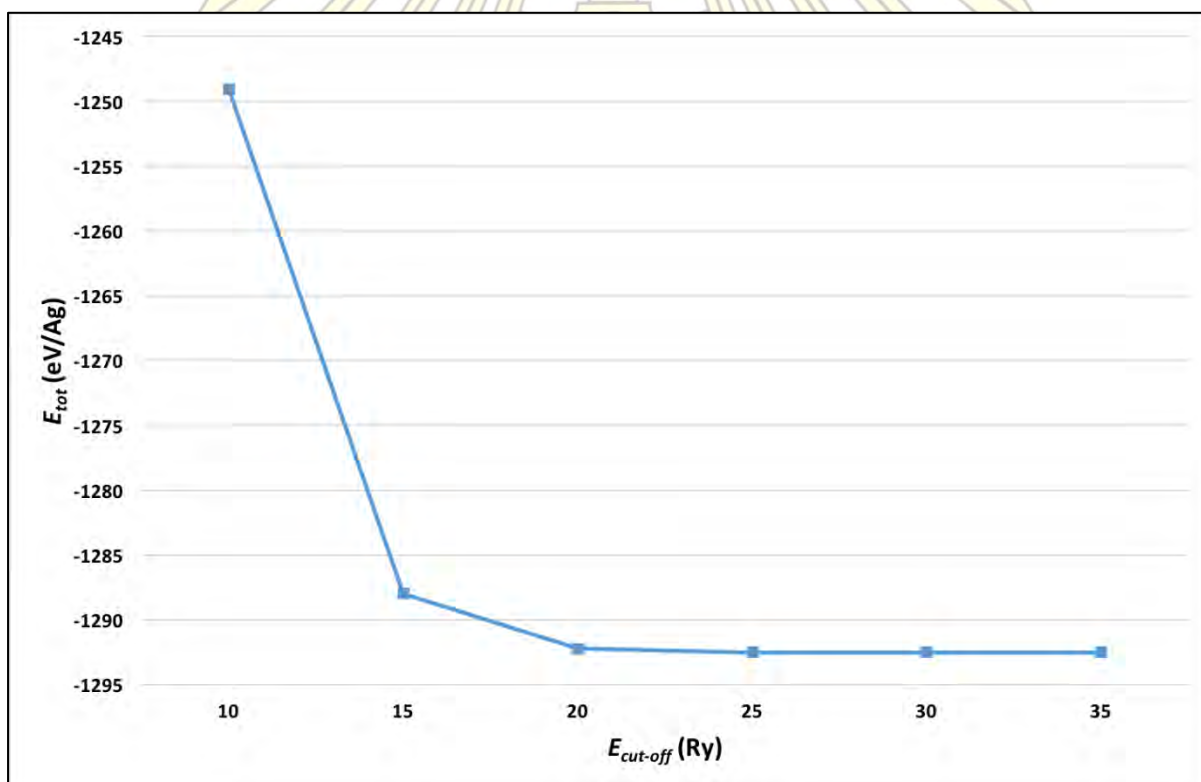
3.1.2 การทดสอบหาค่า cut-off energy ($E_{cut-off}$) ที่เหมาะสมกับระบบโลหะเงินขนาดใหญ่

ค่า cut-off energy คือ จำนวนของคลื่นระนาบ (plane waves) ที่ต้องการใช้ในการหาฟังก์ชันคลื่นของระบบ ซึ่งค่า cut-off energy ที่มากขึ้นส่งผลให้ค่าความแม่นยำของการคำนวณมากขึ้น [49]

ตารางที่ 3 ผลการหาค่า cut-off energy ที่เหมาะสมกับระบบโลหะเงินขนาดใหญ่

ค่า cut-off energy; $E_{cut-off}$ (Ry)	ค่าพลังงานรวมของระบบ; E_{tot} (eV/Ag)
10	-1249.055
15	-1287.992
20	-1292.229
25	-1292.522
30	-1292.525
35	-1292.527

หมายเหตุ Ry = Rydberg constant = 13.606 eV



รูปที่ 20 แผนภูมิแสดงผลการหาค่า cut-off energy ที่เหมาะสมกับระบบโลหะเงินขนาดใหญ่

ผลการทดสอบ: จากการเพิ่มค่า cut-off energy จะเห็นได้ว่าผลการคำนวณเริ่มลู่ออกที่ค่า cut-off energy เท่ากับ 20 Ry แต่เพื่อความแม่นยำที่มากขึ้น จึงเลือกใช้ค่า cut-off energy เท่ากับ 25 Ry ในการคำนวณต่อไป

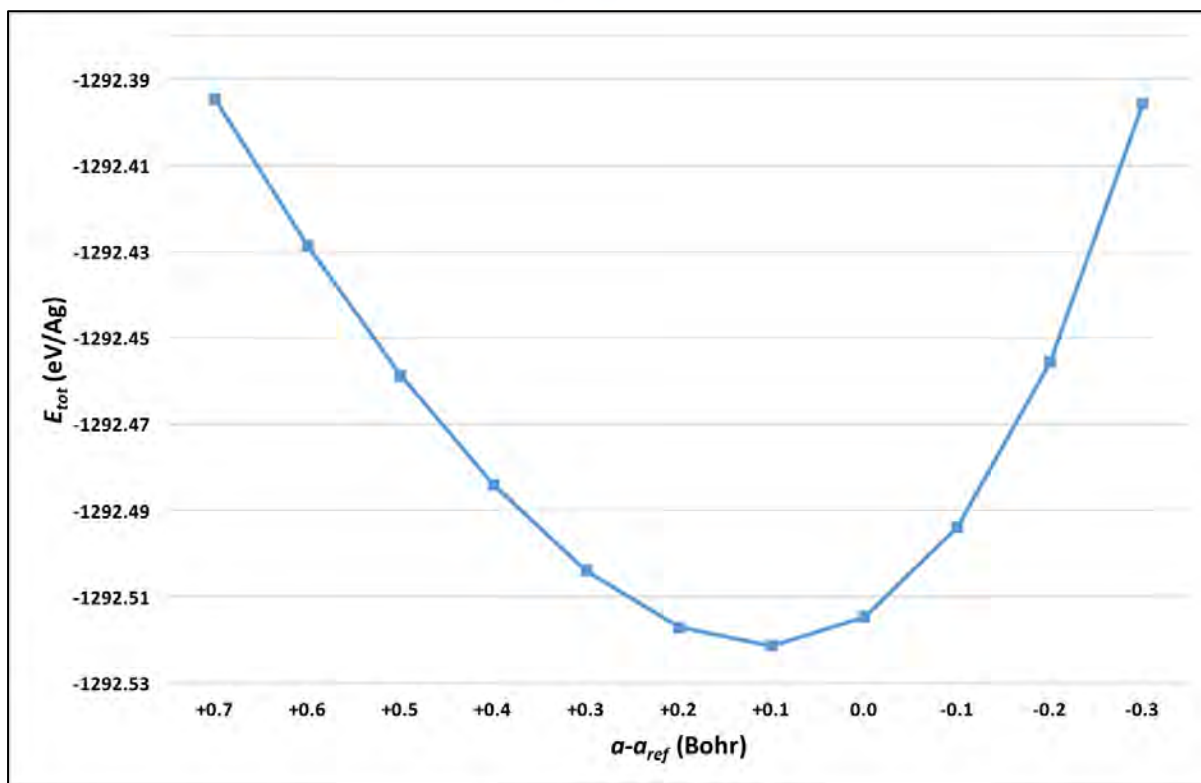
3.1.3 การทดสอบหาค่าคงที่แลตทิซ (lattice constant; a) ที่เหมาะสมกับระบบโลหะเงินขนาดใหญ่

ค่าคงที่แลตทิซ คือ ค่าที่แสดงถึงมิติทางกายภาพของหน่วยเซลล์ในโครงสร้างผลึก [26] ทำการคำนวณโดยการนำระบบหน่วยเซลล์ของโลหะเงินขนาดใหญ่มาปรับเปลี่ยนค่าคงที่แลตทิซทีละ 0.1 Bohr จากนั้นนำค่าที่ใกล้เคียงกับจุดต่ำสุดของกราฟพาราโบลา (จำนวน 10 จุด) เข้าไปยังชุดคำสั่งเมอนาฮาน (Murnaghan fit code) ซึ่งเป็นชุดคำสั่งสำหรับหาค่าคงที่แลตทิซที่สมดุล [58]

ตารางที่ 4 ผลการหาค่าคงที่แลตทิซที่เหมาะสมกับระบบโลหะเงินขนาดใหญ่

ผลต่างจากค่าอ้างอิง [59]; $a - a_{ref}$ (Bohr)	ค่าคงที่แลตทิซ; a (Bohr)	ค่าพลังงานรวมของระบบ; E_{tot} (eV/Ag)
+0.8	8.489	-1292.357
+0.7	8.389	-1292.395
+0.6	8.289	-1292.429
+0.5	8.189	-1292.459
+0.4	8.089	-1292.484
+0.3	7.989	-1292.504
+0.2	7.889	-1292.517
+0.1	7.789	-1292.521
0.0 (ค่าอ้างอิง) [59]	7.689	-1292.515
-0.1	7.589	-1292.494
-0.2	7.489	-1292.456
-0.3	7.389	-1292.396
-0.4	7.289	-1292.309
-0.5	7.189	-1292.191
-0.6	7.089	-1292.033
-0.7	6.989	-1291.830
-0.8	6.889	-1291.571

จากผลการคำนวณในตารางที่ 4 จึงเลือกค่าในช่วง +0.7 ถึง -0.3 จำนวน 10 จุด (ดังรูปที่ 21) ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับจุดต่ำสุดเข้าไปยังจุดค่าสั่งเมอนาฮาน ผลการคำนวณแสดงดังตารางที่ 5



รูปที่ 21 แผนภูมิแสดงผลการหาค่าคงที่แลตทิซที่เหมาะสมกับระบบโลหะเงินขนาดใหญ่

ตารางที่ 5 ผลการหาค่าคงที่แลตทิซจากชุดคำสั่งเมอนาฮาน

ค่าคงที่แลตทิซ; a (Bohr)	ค่าคงที่แลตทิซ; a (Å)	ค่าพลังงานรวมของระบบ; E_{tot} (eV/Ag)
7.797	4.126	-1292.533

ผลการทดสอบ: ใช้ค่าคงที่แลตทิซเท่ากับ 4.126 Å ในการคำนวณต่อไป ซึ่งค่าคงที่แลตทิซที่ได้จากการคำนวณมีความใกล้เคียงกับค่าอ้างอิงที่ 4.069 Å [59] โดยมีความแตกต่างเพียง 1.4%

ค่าคงที่แลตทิซของหน่วยเซลล์ต่าง ๆ

จากค่าคงที่แลตทิซของระบบโลหะเงินขนาดใหญ่สามารถนำมาหาค่าคงที่แลตทิซของหน่วยเซลล์ได้ดังนี้

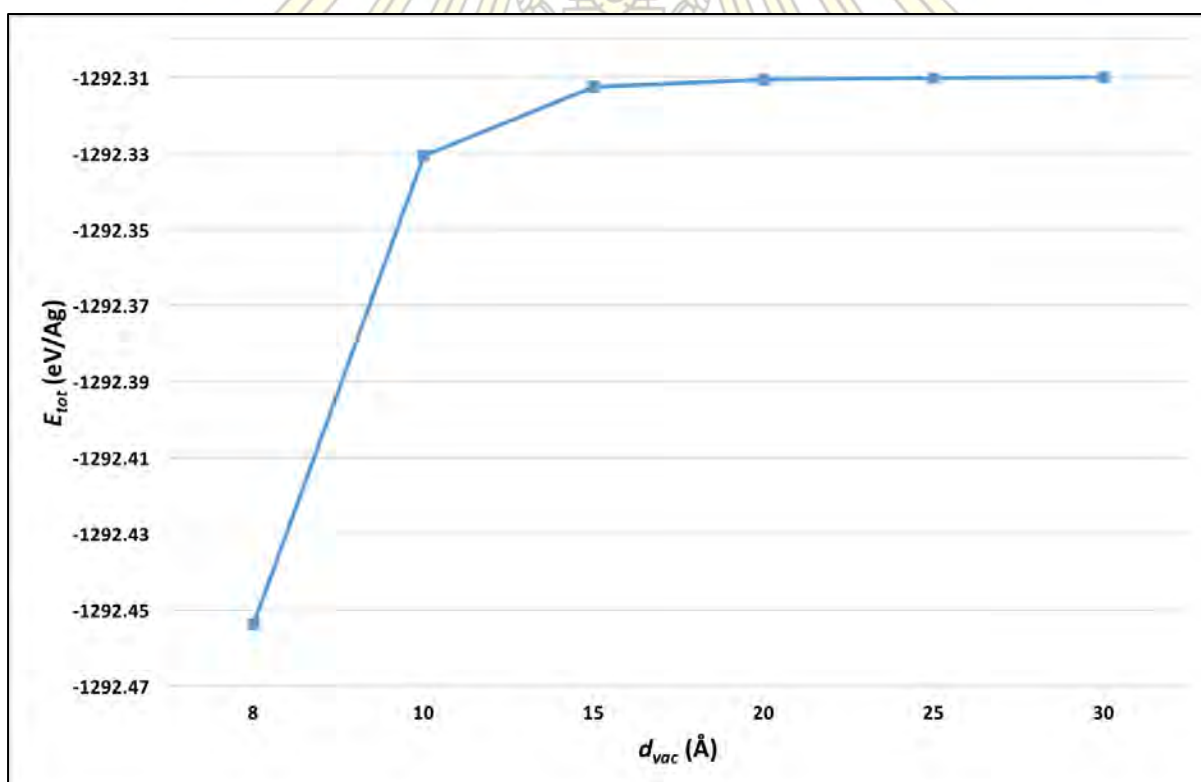
- (1) พื้นผิว (1x1)Ag(111) มีค่าคงที่แลตทิซ = $1 \times (\sqrt{2}/2) \times 4.126 = 2.920 \approx 2.92$ Å
- (2) พื้นผิว ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°Ag(111) มีค่าคงที่แลตทิซ = $\sqrt{3} \times (\sqrt{2}/2) \times 4.126 = 5.058 \approx 5.06$ Å
- (3) พื้นผิว (2x2)Ag(111) มีค่าคงที่แลตทิซ = $2 \times (\sqrt{2}/2) \times 4.126 = 5.840 \approx 5.84$ Å

3.1.4 การทดสอบหาค่าความหนาสุญญากาศ (vacuum thickness; d_{vac}) ที่เหมาะสมกับระบบพื้นผิว Ag(111)

เนื่องจากการคำนวณในระบบพีริออดิก ซึ่งจะมีการทำซ้ำหน่วยเซลล์ในแนวแกน x, y และ z ซึ่งในแนวแกน z นั้นจะมีผลของพื้นผิวอื่นที่เกิดจากการทำซ้ำ ดังนั้นจะต้องกำหนดค่าความหนาสุญญากาศให้มากพอที่จะไม่เกิดการรบกวนจากพื้นผิวอื่น [55]

ตารางที่ 6 ผลการหาค่าความหนาสุญญากาศที่เหมาะสมกับระบบพื้นผิว Ag(111)

ความหนาสุญญากาศของพื้นผิว Ag(111); d_{vac} (Å)	ค่าพลังงานรวมของระบบ; E_{tot} (eV/Ag)
8	-1292.454
10	-1292.331
15	-1292.313
20	-1292.311
25	-1292.310
30	-1292.310

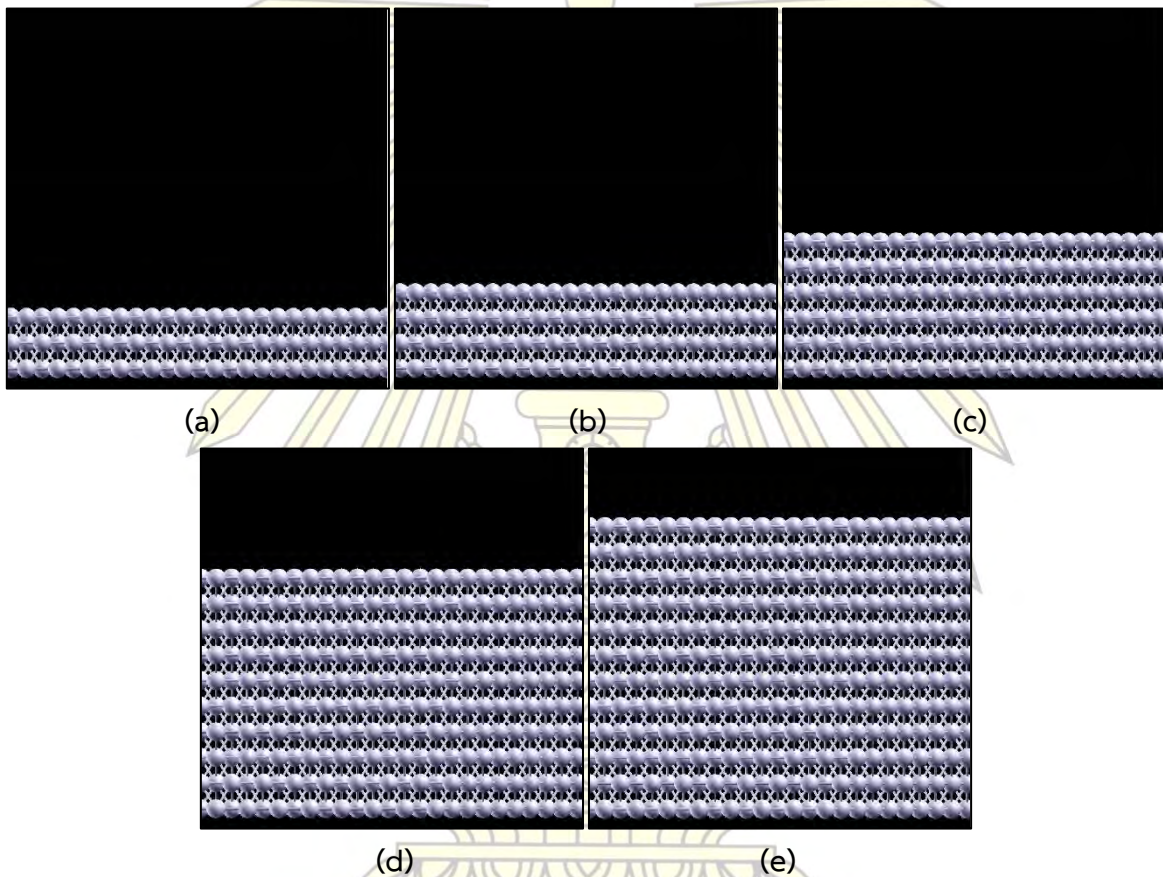


รูปที่ 22 แผนภูมิแสดงผลการหาค่าความหนาสุญญากาศที่เหมาะสมกับระบบพื้นผิว Ag(111)

ผลการทดสอบ: จากการเพิ่มค่าความหนาสุญญากาศจะเห็นได้ว่าผลการคำนวณเริ่มลู่เข้าที่ค่าความหนาสุญญากาศเท่ากับ 20 Å แต่เพื่อความแม่นยำที่มากขึ้น จึงเลือกใช้ค่าความหนาสุญญากาศเท่ากับ 25 Å ในการคำนวณต่อไป

3.1.5 การทดสอบหาจำนวนชั้น (Number of the Ag(111) layers; N_{slab}) ที่เหมาะสมและค่าพลังงานพื้นผิวในแต่ละชั้นของระบบพื้นผิว Ag(111)

จำนวนชั้นของอะตอมที่ประกอบขึ้นเป็นโครงสร้างพื้นผิวจะต้องเป็นตัวแทนของพื้นผิวโลหะในสภาพที่เป็นจริงได้ จำนวนชั้นที่มากส่งผลให้เป็นตัวแทนที่ดีขึ้นทำให้ค่าความแม่นยำของการคำนวณมากขึ้น โดยในการคำนวณจะทำการทดสอบการใส่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอะตอมคาร์บอนหนึ่งตัวบนพื้นผิว (1x1)Ag(111) ในตารางที่ 7 จากสมการในหัวข้อ 1.7.4(2) และทำการคำนวณหาค่าพลังงานพื้นผิวจากพื้นผิวที่ไม่มีตัวถูกดูดซับ จากสมการในหัวข้อ 1.7.4(3) โดยจำนวนชั้นที่แตกต่างกัน ดังรูปที่ 23



รูปที่ 23 จำนวนชั้นที่แตกต่างกันของระบบพื้นผิว Ag(111)

(a) 3 ชั้น (b) 4 ชั้น (c) 6 ชั้น (d) 10 ชั้น (e) 12 ชั้น

ตารางที่ 7 ผลการหาจำนวนชั้นที่เหมาะสมและค่าพลังงานพื้นผิวในแต่ละชั้นของระบบพื้นผิว Ag(111)

จำนวนชั้นของ Ag(111); N_{slab} (layers)	พื้นผิว (1x1)Ag(111) ที่ไม่มีตัวถูกดูดซับ		พื้นผิว (1x1)Ag(111) ที่มีอะตอมคาร์บอน หนึ่งตัวดูดซับบนพื้นผิว	
	ค่าพลังงานรวม ของระบบ; E_{tot} (eV)	ค่าพลังงานพื้นผิว; γ (eV/Å ²)	ค่าพลังงาน ยึดเหนี่ยว; E_b (eV/C)	ผลต่างของค่าพลังงานยึด เหนี่ยวกับค่าพลังงานยึด เหนี่ยวที่ $N_{slab} = 12$; $ E_b - E_{12L} $ (eV/C)
3	-3876.304	0.0739	-3.534	0.020
4	-5168.845	0.0728	-3.502	0.012
6	-7753.862	0.0743	-3.518	0.004
10	-12923.938	0.0749	-3.514	0.000
12	-15508.973	0.0753	-3.514	0.000
โดย $E_{bulk} = -1292.52153$ eV/Ag $A = 8.526$ Å ² ค่าพลังงานพื้นผิวจากการทดลอง $= 0.0824$ eV/Å ² [44]				

ผลการทดสอบ: การหาจำนวนชั้นที่เหมาะสมสำหรับพื้นผิวที่มีตัวถูกดูดซับจะสังเกตเห็นการลู่เข้าของค่าพลังงานยึดเหนี่ยวได้ยาก จึงใช้ผลต่างของค่าพลังงานยึดเหนี่ยวกับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่แม่นยำที่สุด (12 ชั้น) จากผลการคำนวณในตารางที่ 7 พบว่าที่จำนวนชั้นเท่ากับ 6 ชั้นมีผลต่างของค่าพลังงานยึดเหนี่ยวเพียง 0.004 eV/C ซึ่งอยู่ในระดับที่ยอมรับได้ จึงเลือกใช้ค่านี้ในการคำนวณต่อไป ในส่วนของค่าพลังงานพื้นผิวพบว่าจำนวนชั้นที่แตกต่างกันให้ค่าพลังงานพื้นผิวที่แตกต่างกันไม่มาก

3.2 การศึกษาระบบกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111)

ทุกระบบใช้รูปแบบการคำนวณแบบ relax โดยมีผลการศึกษาระบบกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111) ดังนี้

3.2.1 ค่าพลังงานของพื้นผิวรองรับหรือพื้นผิวที่ไม่มีการดูดซับ (E_{slab})

ตารางที่ 8 ค่าพลังงานของพื้นผิวรองรับหรือพื้นผิวที่ไม่มีการดูดซับ

ชนิดของพื้นผิว	ค่าพลังงานของพื้นผิวรองรับ; E_{slab} (eV/Ag)
Ag(111)	-1292.31574

3.2.2 ค่าพลังงานของตัวถูกดูดซับ (E_{ads})

ตารางที่ 9 ค่าพลังงานของตัวถูกดูดซับ

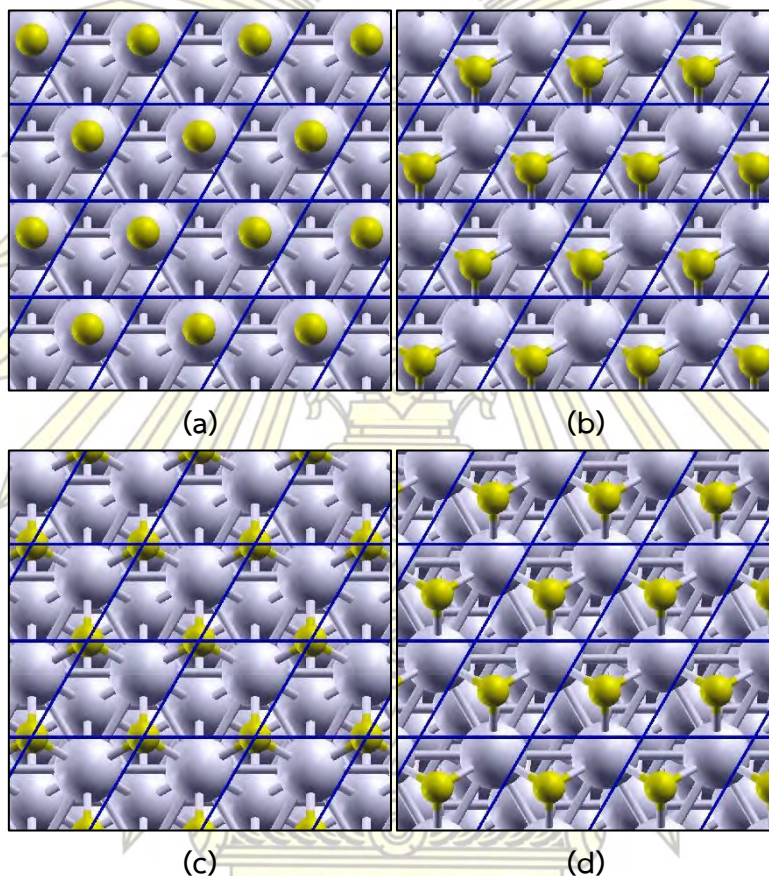
ตัวถูกดูดซับ	ค่าพลังงานของตัวถูกดูดซับ; E_{ads} (eV/C หรือ eV/CH ₄)
อะตอมคาร์บอนอิสระ	-146.19058
โมเลกุลมีเทนอิสระ	-219.61521
แผ่นกราฟีนอิสระ ($a = 2.92 \text{ \AA}$)	-153.62025
แผ่นกราฟีนอิสระ ($a = 5.06 \text{ \AA}$)	-155.01187
แผ่นกราฟีนอิสระ ($a = 5.06 \text{ \AA}$) จำนวนสองชั้นแบบ AA	-155.02797
แผ่นกราฟีนอิสระ ($a = 5.06 \text{ \AA}$) จำนวนสองชั้นแบบ AB	-155.03276
แผ่นกราฟีนอิสระ ($a = 5.06 \text{ \AA}$) จำนวนสามชั้นแบบ ABA	-155.04115
แผ่นกราฟีนอิสระ ($a = 5.06 \text{ \AA}$) จำนวนสามชั้นแบบ ABC	-155.04143

หมายเหตุ a คือ ค่าคงที่แลตทิซ

3.2.3 พลังงานยึดเหนี่ยวของระบบอะตอมคาร์บอนบนพื้นผิว Ag(111)

3.2.3.1 พลังงานยึดเหนี่ยวของระบบอะตอมคาร์บอนบนพื้นผิว (1x1)Ag(111) ($\theta = 1$ ML)

อะตอมคาร์บอนบนพื้นผิว (1x1)Ag(111) มีตำแหน่งการดูดซับที่มีสมมาตรสูงแตกต่างกัน 4 ตำแหน่งดังรูปที่ 24 ระบบดังกล่าวมีค่าการปกคลุมผิว (surface coverage; θ) เท่ากับ 1 ML (monolayer) และการคำนวณค่าพลังงานยึดเหนี่ยวในตารางที่ 10 ใช้ข้อมูลเพิ่มเติมจาก ตารางที่ 8 และตารางที่ 9 โดยใช้สมการในหัวข้อ 1.7.4(2)



รูปที่ 24 ตำแหน่งการดูดซับของระบบอะตอมคาร์บอนบนพื้นผิว (1x1)Ag(111)

(a) top (b) hcp (c) fcc (d) bridge

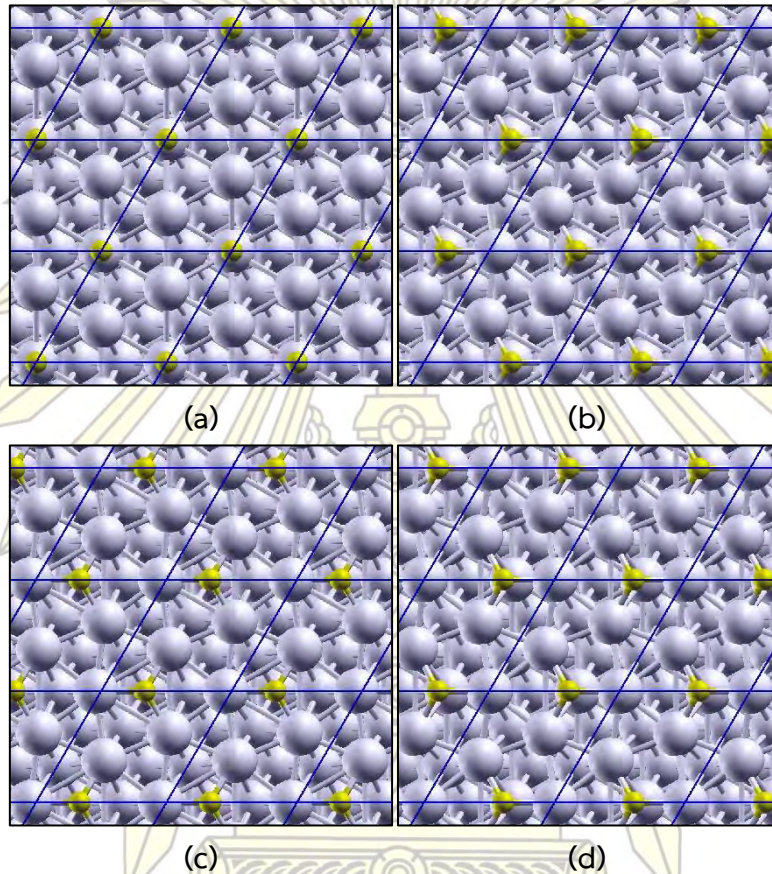
ตารางที่ 10 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของระบบอะตอมคาร์บอนบนพื้นผิว (1x1)Ag(111) ที่ตำแหน่งการดูดซับแตกต่างกัน

ตำแหน่งการดูดซับ	ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว; E_b (meV/C)
top	-3475.58
hcp	-3967.96
fcc	-4009.02
bridge	-3986.93

3.2.3.2 พลังงานยึดเหนี่ยวของระบบอะตอมคาร์บอนบนพื้นผิว ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°Ag(111)

$$(\theta = \frac{1}{3} \text{ ML})$$

อะตอมคาร์บอนบนพื้นผิว ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°Ag(111) มีตำแหน่งการดูดซับที่มีสมมาตรสูงแตกต่างกัน 4 ตำแหน่งดังรูปที่ 25 ระบบดังกล่าวมีค่า $\theta = \frac{1}{3} \text{ ML}$ และการคำนวณค่าพลังงานยึดเหนี่ยวในตารางที่ 11 ใช้ข้อมูลเพิ่มเติมจาก ตารางที่ 8 และตารางที่ 9 โดยใช้สมการในหัวข้อ 1.7.4(2)



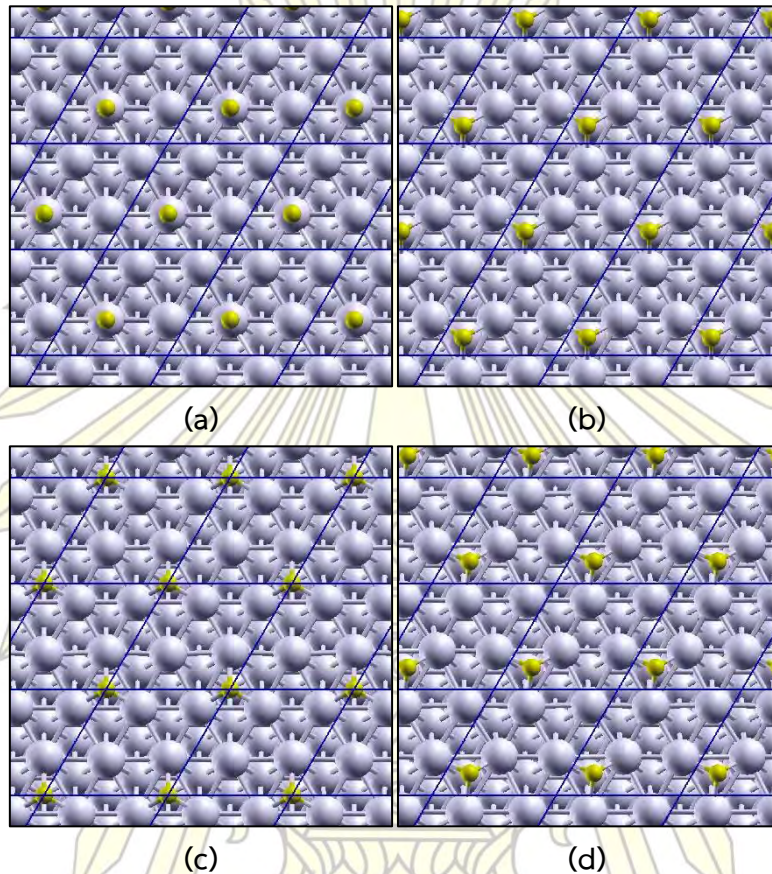
รูปที่ 25 ตำแหน่งการดูดซับของระบบอะตอมคาร์บอนบนพื้นผิว ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°Ag(111)

(a) top (b) hcp (c) fcc (d) bridge

ตารางที่ 11 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของระบบอะตอมคาร์บอนบนพื้นผิว ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°Ag(111) ที่ตำแหน่งการดูดซับแตกต่างกัน

ตำแหน่งการดูดซับ	ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว; E_b (meV/C)
top	-3380.94
hcp	-4863.42
fcc	-4872.76
bridge	-4879.24

3.2.3.3 พลังงานยึดเหนี่ยวของระบบอะตอมคาร์บอนบนพื้นผิว $(2 \times 2)Ag(111)$ ($\theta = 1/4$ ML)
 อะตอมคาร์บอนบนพื้นผิว $(2 \times 2)Ag(111)$ มีตำแหน่งการดูดซับที่มีสมมาตรสูงแตกต่างกัน 4
 ตำแหน่งดังรูปที่ 26 ระบบดังกล่าวมีค่า $\theta = 1/4$ ML และการคำนวณค่าพลังงานยึดเหนี่ยวในตารางที่
 12 ใช้ข้อมูลเพิ่มเติมจากตารางที่ 8 และตารางที่ 9 โดยใช้สมการในหัวข้อ 1.7.4(2)



รูปที่ 26 ตำแหน่งการดูดซับของระบบอะตอมคาร์บอนบนพื้นผิว $(2 \times 2)Ag(111)$
 (a) top (b) hcp (c) fcc (d) bridge

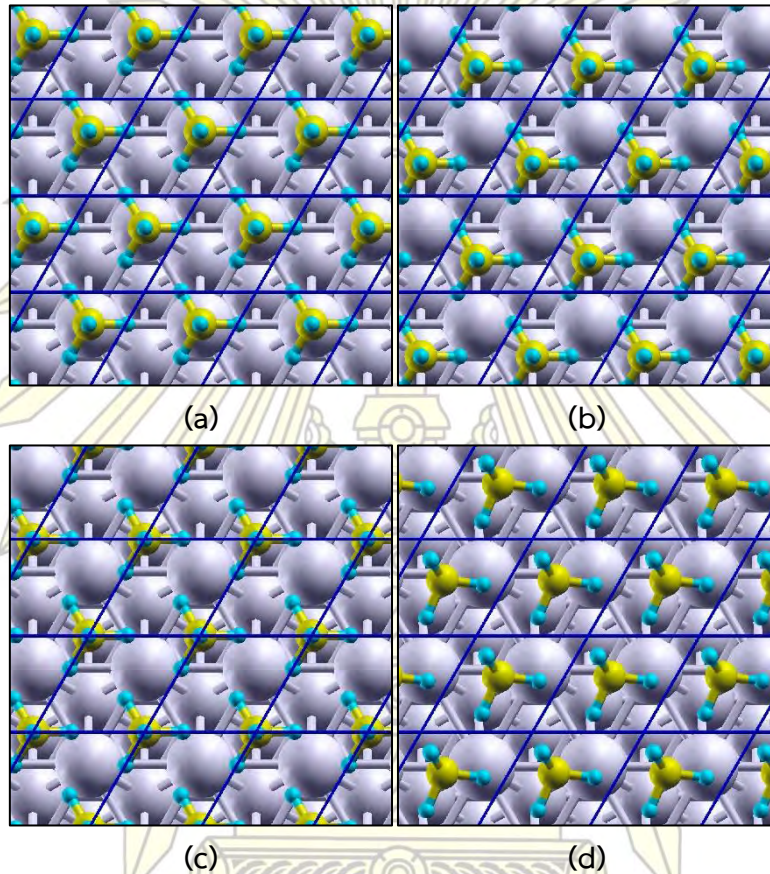
ตารางที่ 12 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของระบบอะตอมคาร์บอนบนพื้นผิว $(2 \times 2)Ag(111)$
 ที่ตำแหน่งการดูดซับแตกต่างกัน

ตำแหน่งการดูดซับ	ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว; E_b (meV/C)
top	-3224.72
hcp	-4618.16
fcc	-4677.41
bridge	-4615.08

3.2.4 พลังงานยึดเหนี่ยวของระบบโมเลกุลมีเทนบนพื้นผิว Ag(111)

3.2.4.1 พลังงานยึดเหนี่ยวของระบบโมเลกุลมีเทนบนพื้นผิว (1x1)Ag(111) ($\theta = 1$ ML)

โมเลกุลมีเทนบนพื้นผิว (1x1)Ag(111) มีตำแหน่งการดูดซับที่มีสมมาตรสูงแตกต่างกัน 4 ตำแหน่งดังรูปที่ 27 ระบบดังกล่าวมีค่า $\theta = 1$ ML และการคำนวณค่าพลังงานยึดเหนี่ยวในตารางที่ 13 ใช้ข้อมูลเพิ่มเติมจาก ตารางที่ 8 และตารางที่ 9 โดยใช้สมการในหัวข้อ 1.7.4(2)



รูปที่ 27 ตำแหน่งการดูดซับของระบบโมเลกุลมีเทนบนพื้นผิว (1x1)Ag(111)

(a) top (b) hcp (c) fcc (d) bridge

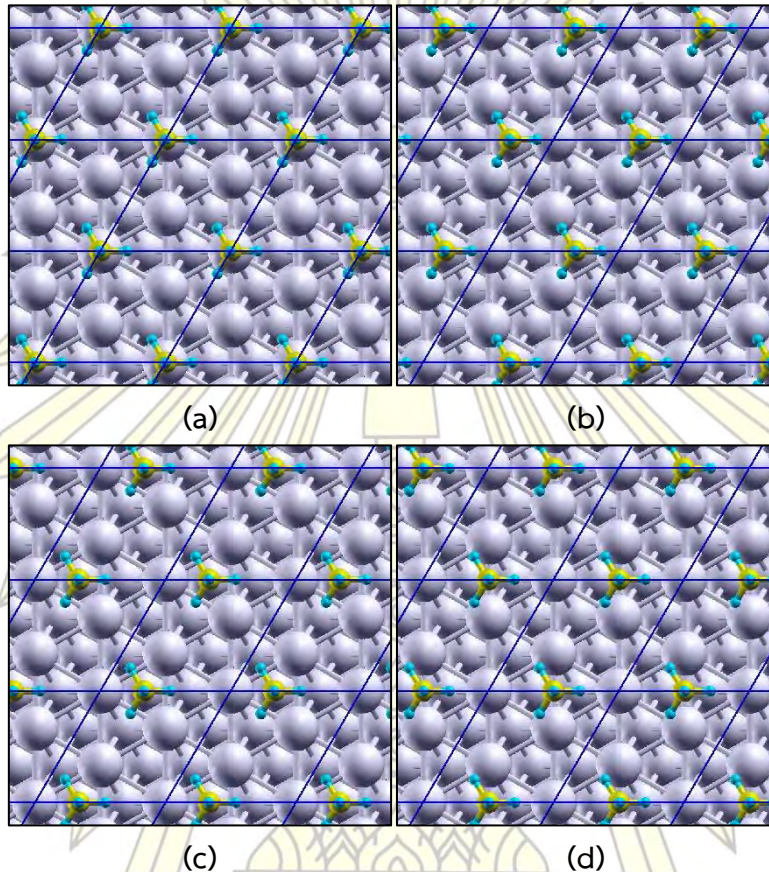
ตารางที่ 13 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของระบบโมเลกุลมีเทนบนพื้นผิว (1x1)Ag(111) ที่ตำแหน่งการดูดซับแตกต่างกัน

ตำแหน่งการดูดซับ	ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว; E_b (meV/CH ₄)
top	+1001.24
hcp	+1001.74
fcc	+1001.63
bridge	+801.00

3.2.4.2 พลังงานยึดเหนี่ยวของระบบโมเลกุลมีเทนบนพื้นผิว ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°Ag(111)

$$(\theta = \frac{1}{3} \text{ ML})$$

โมเลกุลมีเทนบนพื้นผิว ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°Ag(111) มีตำแหน่งการดูดซับที่มีสมมาตรสูงแตกต่างกัน 4 ตำแหน่งดังรูปที่ 28 ระบบดังกล่าวมีค่า $\theta = \frac{1}{3} \text{ ML}$ และการคำนวณค่าพลังงานยึดเหนี่ยวในตารางที่ 14 ใช้ข้อมูลเพิ่มเติมจาก ตารางที่ 8 และตารางที่ 9 โดยใช้สมการในหัวข้อ 1.7.4(2)



รูปที่ 28 ตำแหน่งการดูดซับของระบบโมเลกุลมีเทนบนพื้นผิว ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°Ag(111)

(a) top (b) hcp (c) fcc (d) bridge

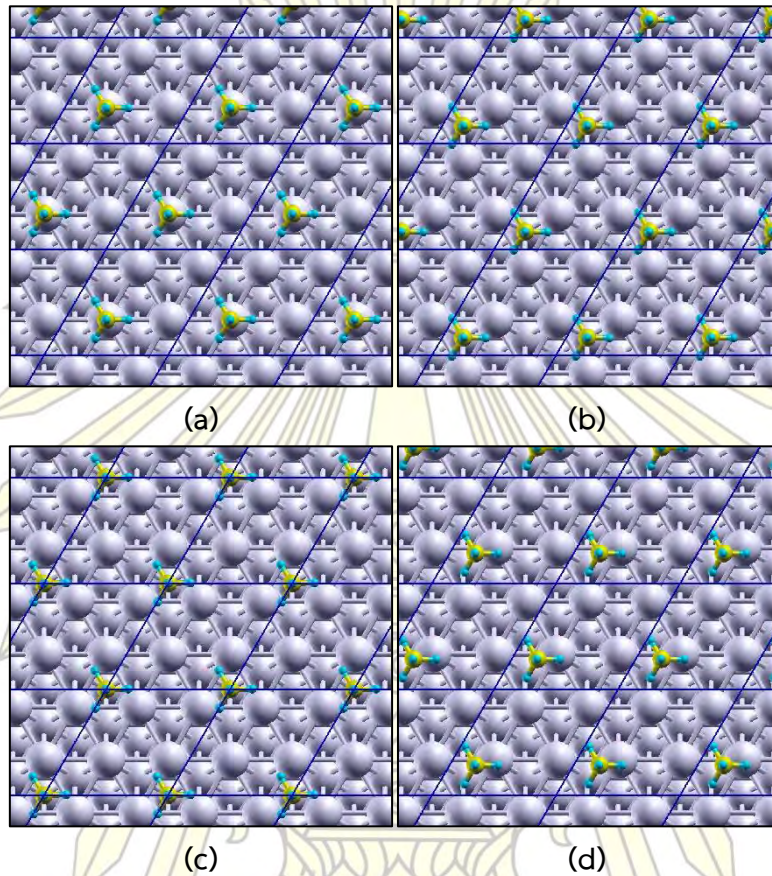
ตารางที่ 14 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของระบบโมเลกุลมีเทนบนพื้นผิว ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°Ag(111)

ที่ตำแหน่งการดูดซับแตกต่างกัน

ตำแหน่งการดูดซับ	ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว; E_b (meV/CH ₄)
top	-227.41
hcp	-246.97
fcc	-254.76
bridge	-247.85

3.2.4.3 พลังงานยึดเหนี่ยวของระบบโมเลกุลมีเทนบนพื้นผิว $(2 \times 2)Ag(111)$ ($\theta = 1/4$ ML)

โมเลกุลมีเทนบนพื้นผิว $(2 \times 2)Ag(111)$ มีตำแหน่งการดูดซับที่มีสมมาตรสูงแตกต่างกัน 4 ตำแหน่งดังรูปที่ 29 ระบบดังกล่าวมีค่า $\theta = 1/4$ ML และการคำนวณค่าพลังงานยึดเหนี่ยวในตารางที่ 15 ใช้ข้อมูลเพิ่มเติมจาก ตารางที่ 8 และตารางที่ 9 โดยใช้สมการในหัวข้อ 1.7.4(2)



รูปที่ 29 ตำแหน่งการดูดซับของระบบโมเลกุลมีเทนบนพื้นผิว $(2 \times 2)Ag(111)$
(a) top (b) hcp (c) fcc (d) bridge

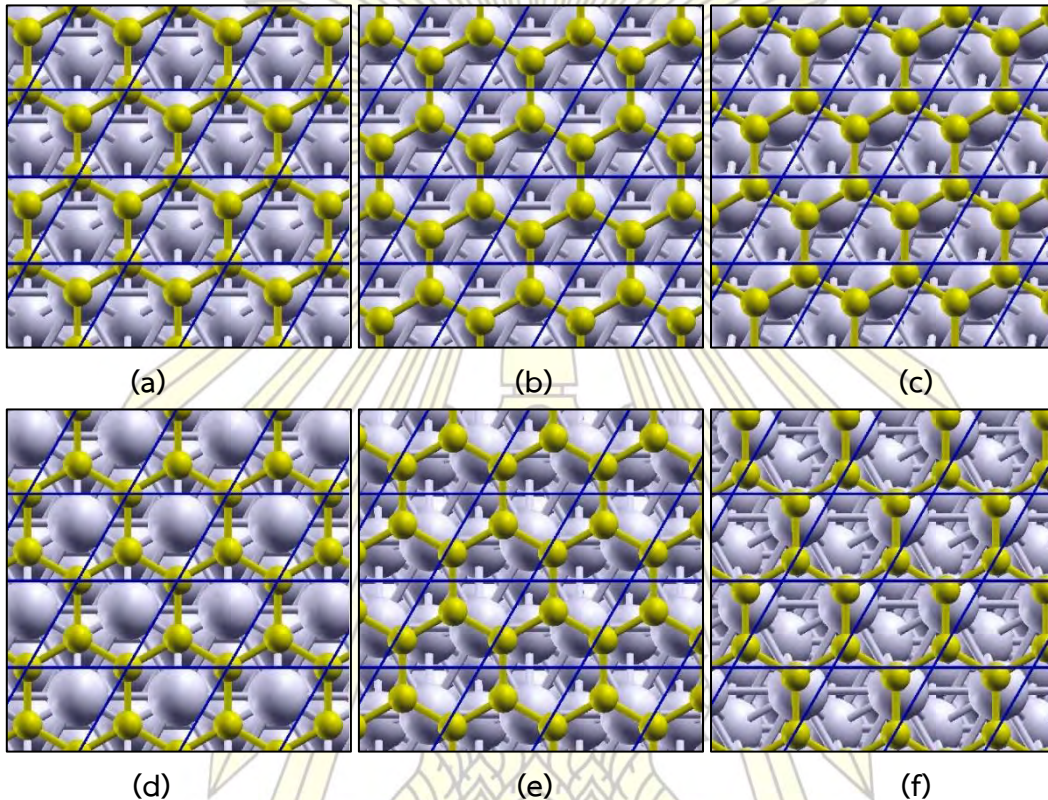
ตารางที่ 15 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของระบบโมเลกุลมีเทนบนพื้นผิว $(2 \times 2)Ag(111)$ ที่ตำแหน่งการดูดซับแตกต่างกัน

ตำแหน่งการดูดซับ	ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว; E_b (meV/CH ₄)
top	-95.17
hcp	-118.85
fcc	-117.71
bridge	-107.39

3.2.5 พลังงานยึดเหนี่ยวของระบบแผ่นกราฟีนจำนวนหนึ่งชั้นบนพื้นผิว Ag(111)

3.2.5.1 พลังงานยึดเหนี่ยวของระบบแผ่นกราฟีนขนาด (1x1) บนพื้นผิว (1x1)Ag(111)

แผ่นกราฟีนขนาด (1x1) บนพื้นผิว (1x1)Ag(111) มีลักษณะการดูดซับที่มีสมมาตรสูงแตกต่างกัน 6 ลักษณะดังรูปที่ 30 และการคำนวณค่าพลังงานยึดเหนี่ยวในตารางที่ 16 ใช้ข้อมูลเพิ่มเติมจาก ตารางที่ 8 และตารางที่ 9 โดยใช้สมการในหัวข้อ 1.7.4(2)



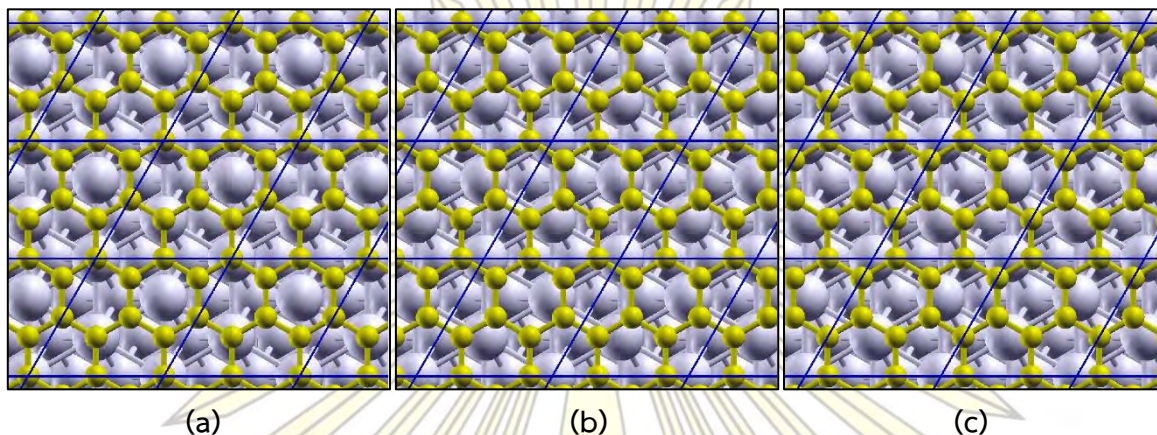
รูปที่ 30 ลักษณะการดูดซับของระบบแผ่นกราฟีนขนาด (1x1) บนพื้นผิว (1x1)Ag(111)

(a) top-fcc (b) top-hcp (c) top-bridge (d) hcp-fcc (e) hcp-bridge (f) fcc-bridge

ตารางที่ 16 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว ความยาวเฉลี่ยของพันธะ และระยะห่างที่สมดุลของระบบแผ่นกราฟีนขนาด (1x1) บนพื้นผิว (1x1)Ag(111) ที่ลักษณะการดูดซับแตกต่างกัน

ลักษณะการดูดซับ	พลังงานยึดเหนี่ยว; E_b (meV/C)	ความยาวเฉลี่ยของ พันธะ C-C; d_{c-c} (Å)	ระยะห่างที่สมดุล; d_{eq} (Å)
top-fcc	-158.73	1.69	2.53
top-hcp	-152.09	1.69	2.56
top-bridge	-161.57	1.69	2.39
hcp-fcc	-113.02	1.69	2.87
hcp-bridge	-164.93	1.69	2.39
fcc-bridge	-158.14	1.69	2.47

3.2.5.2 พลังงานยึดเหนี่ยวของระบบแผ่นกราฟีนขนาด (2x2) บนพื้นผิว ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°Ag(111) แผ่นกราฟีนขนาด (2x2) บนพื้นผิว ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°Ag(111) มีลักษณะการดูดซับที่มีสมมาตรสูงแตกต่างกัน 3 ลักษณะดังรูปที่ 31 และการคำนวณค่าพลังงานยึดเหนี่ยวในตารางที่ 17 ใช้ข้อมูลเพิ่มเติมจาก ตารางที่ 8 และตารางที่ 9 โดยใช้สมการในหัวข้อ 1.7.4(2)



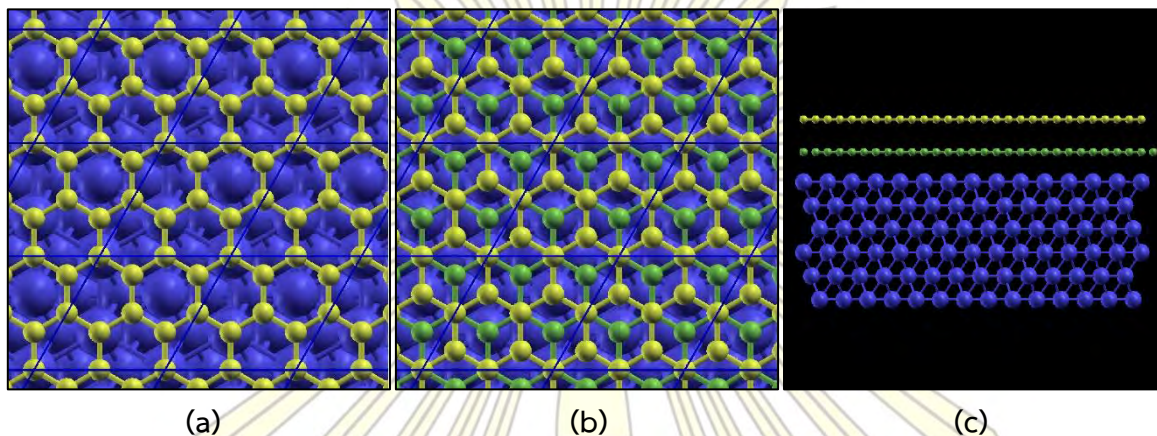
รูปที่ 31 ลักษณะการดูดซับของระบบแผ่นกราฟีนขนาด (2x2) บนพื้นผิว ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°Ag(111)
(a) top-bridge (b) hcp-bridge (c) fcc-bridge

ตารางที่ 17 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว ความยาวเฉลี่ยของพันธะ และระยะห่างที่สมดุลของระบบแผ่นกราฟีนขนาด (2x2) บนพื้นผิว ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°Ag(111) ที่ลักษณะการดูดซับแตกต่างกัน

ลักษณะการดูดซับ	พลังงานยึดเหนี่ยว; E_b (meV/C)	ความยาวเฉลี่ยของพันธะ C-C; d_{c-c} (Å)	ระยะห่างที่สมดุล; d_{eq} (Å)
top-bridge	-98.20	1.46	3.06
hcp-bridge	-97.68	1.46	3.07
fcc-bridge	-97.67	1.46	3.08

3.2.6 พลังงานยึดเหนี่ยวของระบบแผ่นกราฟีนขนาด (2x2) จำนวนสองชั้นบนพื้นผิว ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°Ag(111)

แผ่นกราฟีนขนาด (2x2) จำนวนสองชั้นบนพื้นผิว ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°Ag(111) มีรูปแบบการซ้อนทับแตกต่างกัน 2 รูปแบบดังรูปที่ 32 และการคำนวณค่าพลังงานยึดเหนี่ยวในตารางที่ 18 ใช้ข้อมูลเพิ่มเติมจาก ตารางที่ 8 และตารางที่ 9 โดยใช้สมการในหัวข้อ 1.7.4(2)



รูปที่ 32 รูปแบบการซ้อนทับของของระบบแผ่นกราฟีนขนาด (2x2)

จำนวนสองชั้นบนพื้นผิว ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°Ag(111)

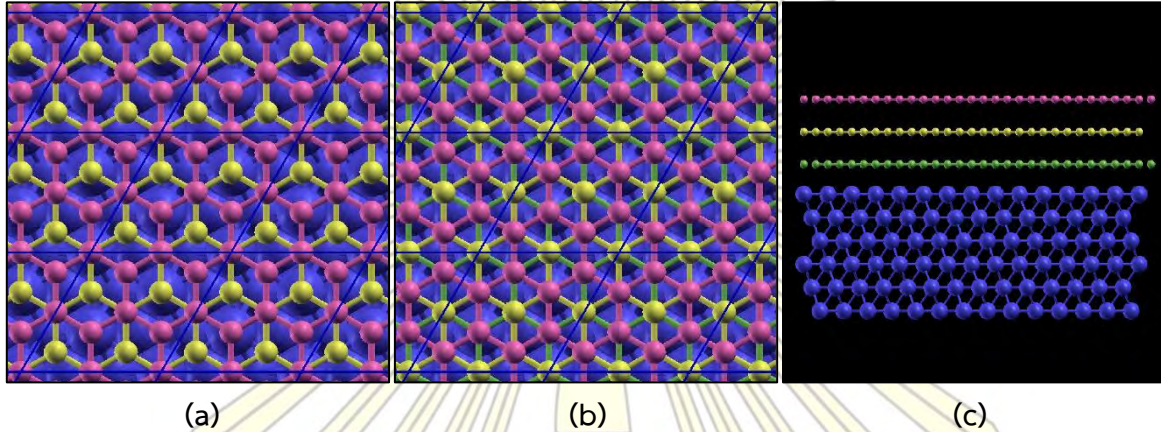
(a) รูปแบบ AA มุมมองด้านบน (b) รูปแบบ AB มุมมองด้านบน (c) รูปแบบ AA และ AB มุมมองด้านข้าง
(สีน้ำเงิน = พื้นผิว Ag(111) สีเขียว = ชั้น A สีเหลือง = ชั้น B)

ตารางที่ 18 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว และระยะห่างระหว่างแผ่นกราฟีนของระบบแผ่นกราฟีนขนาด (2x2) จำนวนสองชั้นบนพื้นผิว ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°Ag(111) ที่รูปแบบการซ้อนทับแตกต่างกัน

รูปแบบการซ้อนทับ	พลังงานยึดเหนี่ยว; E_b (meV/C)	ระยะห่างระหว่างพื้นผิวโลหะกับแผ่นกราฟีนชั้นที่หนึ่ง; d_{Ag-g1} (Å)	ระยะห่างระหว่างแผ่นกราฟีน; d_{g1-g2} (Å)
AA	-53.29	3.01	3.51
AB	-59.36	3.05	3.30

3.2.7 พลังงานยึดเหนี่ยวของระบบแผ่นกราฟีนขนาด (2x2) จำนวนสามชั้นบนพื้นผิว ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°Ag(111)

แผ่นกราฟีนขนาด (2x2) จำนวนสามชั้นบนพื้นผิว ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°Ag(111) มีรูปแบบการซ้อนทับแตกต่างกัน 2 รูปแบบดังรูปที่ 33 และการคำนวณค่าพลังงานยึดเหนี่ยวในตารางที่ 19 ใช้ข้อมูลเพิ่มเติมจาก ตารางที่ 8 และตารางที่ 9 โดยใช้สมการในหัวข้อ 1.7.4(2)



รูปที่ 33 รูปแบบการซ้อนทับของของระบบแผ่นกราฟีนขนาด (2x2)

จำนวนสามชั้นบนพื้นผิว ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°Ag(111)

(a) รูปแบบ ABA มุมมองด้านบน (b) รูปแบบ ABC มุมมองด้านบน

(c) รูปแบบ ABA และ ABC มุมมองด้านข้าง

(สีน้ำเงิน = พื้นผิว Ag(111) สีเขียว = ชั้น A สีเหลือง = ชั้น B สีชมพู = ชั้น C)

ตารางที่ 19 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว และระยะห่างระหว่างแผ่นกราฟีนของระบบแผ่นกราฟีนขนาด (2x2)

จำนวนสามชั้นบนพื้นผิว ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°Ag(111) ที่รูปแบบการซ้อนทับแตกต่างกัน

รูปแบบการซ้อนทับ	พลังงานยึดเหนี่ยว; E_b (meV/C)	ระยะห่างระหว่างพื้นผิวโลหะกับแผ่นกราฟีนชั้นที่หนึ่ง; d_{Ag-g1} (Å)		ระยะห่างระหว่างแผ่นกราฟีน; d_{g-g} (Å)	
				$g1-g2$	$g2-g3$
ABA	-37.48	3.05		3.31	3.32
ABC	-37.10	3.05		3.31	3.33

3.3 อภิปรายผลการทดลอง

3.3.1 การทดสอบหาเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับระบบการคำนวณ

จากผลการทดสอบเพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับระบบกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111) ได้ผลดังนี้

3.3.1.1 ค่า k -point ที่เหมาะสมเท่ากับ $12 \times 12 \times 1$

3.3.1.2 ค่า cut-off energy ที่เหมาะสมเท่ากับ 25 Ry

3.3.1.3 ค่าคงที่แลตทิซที่เหมาะสมเท่ากับ 4.126 Å

3.3.1.4 ค่าความหนาสุญญากาศที่เหมาะสมคือ 25 Å

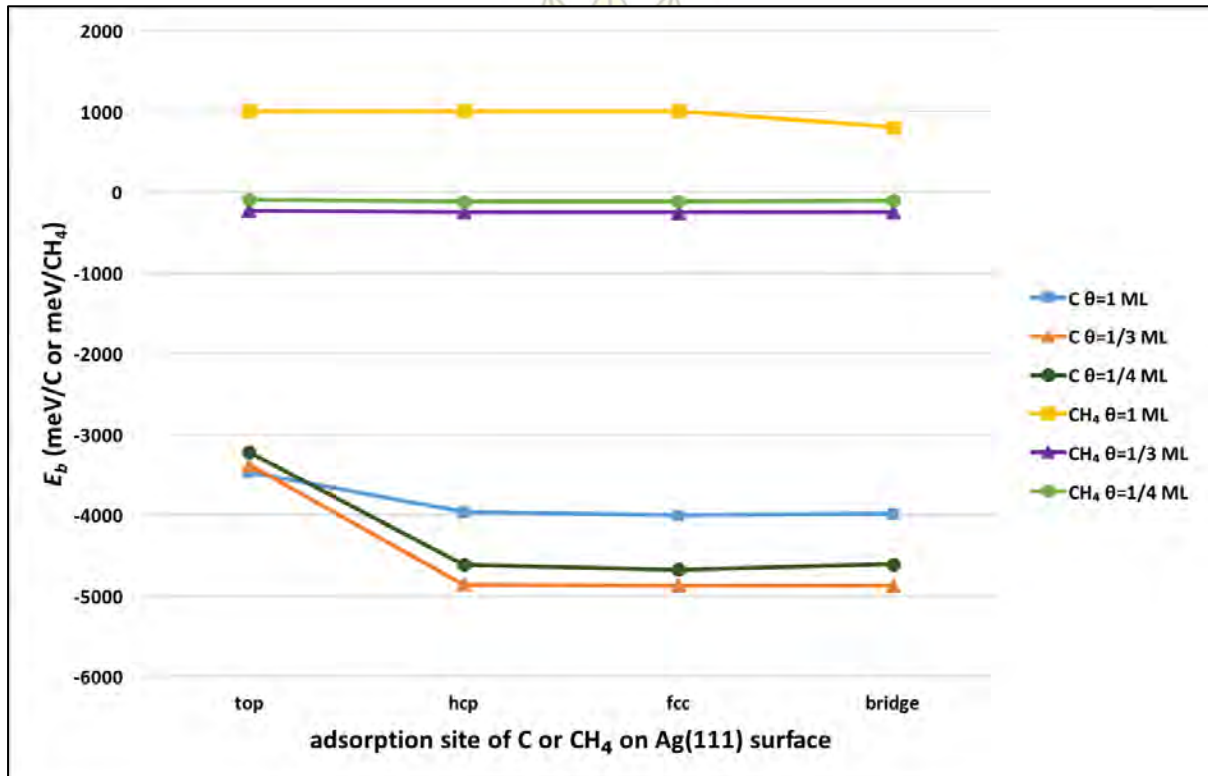
3.3.1.5 จำนวนชั้นของพื้นผิว Ag(111) ที่เหมาะสมคือ 6 ชั้น

โดยเลือกใช้เงื่อนไขดังกล่าวในการตั้งค่าการคำนวณในหัวข้อ 3.2 ทั้งหมด

3.3.2 การศึกษาระบบกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111)

จากการศึกษาระบบกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111) โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นที่มีฟังก์ชันค่าพลังงานแลกเปลี่ยนและค่าพลังงานสหสัมพันธ์แบบ PBE-D2 ที่ตั้งค่าโดยใช้เงื่อนไขตามหัวข้อ 3.3.1 ในส่วนของ การศึกษาแผ่นกราฟีนความหนาชั้นเดียวบนพื้นผิว Ag(111) พบว่าระบบแผ่นกราฟีนขนาด (1×1) บนพื้นผิว $(1 \times 1)Ag(111)$ ไม่เหมาะสมในการนำมาศึกษาระบบกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111) เนื่องจากผลการคำนวณในตารางที่ 16 พบว่าในระบบดังกล่าวกราฟีนมีความยาวเฉลี่ยของพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนมากถึง 1.69 Å มีค่าพลังงานดูดซับที่ค่อนข้างแข็งแรง และมีระยะห่างที่สมดุลเพียง 2.39-2.87 Å ซึ่งไม่สอดคล้องกับผลการศึกษาก่อนหน้านี้ที่ระบุว่ากราฟีนมีความยาวพันธะ 1.42 Å และบนพื้นผิว Ag(111) เป็นการดูดซับแบบกายภาพ [24,26] ซึ่งควรมีระยะห่างที่สมดุลประมาณ 3 Å โดยสามารถอธิบายผลที่ไม่สอดคล้องได้ว่าค่าคงที่แลตทิซของพื้นผิว $(1 \times 1)Ag(111)$ และแผ่นกราฟีนขนาด (1×1) มีค่าต่างกันมาก ($a_{(1 \times 1)Ag(111)} = 2.92$ Å และ $a_{(1 \times 1)graphene} = 2.46$ Å [26]) เมื่อขยายขนาดของกราฟีนให้ได้หน่วยเซลล์ขนาดเท่ากับพื้นผิว $(1 \times 1)Ag(111)$ จะมีผลต่างของค่าคงที่แลตทิซถึง 16% ผลการคำนวณจึงไม่สอดคล้องกับการศึกษาก่อนหน้านี้ ดังนั้นเพื่อให้ได้หน่วยเซลล์ขนาดใหญ่ที่มีค่าคงที่แลตทิซใกล้เคียงกัน จำเป็นจะต้องใช้ระบบแผ่นกราฟีนขนาด (2×2) บนพื้นผิว $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ Ag(111)$ ระบบดังกล่าวเมื่อขยายขนาดของกราฟีนจะมีผลต่างของค่าคงที่แลตทิซเพียง 3% ซึ่งอยู่ในระดับที่ยอมรับได้ ($a_{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ Ag(111)} = 5.06$ Å และ $a_{(2 \times 2)graphene} = 4.92$ Å) จากการศึกษาพบว่าระบบดังกล่าวมีลักษณะการดูดซับที่มีสมมาตรสูงที่เป็นไปได้อยู่ 3 ลักษณะดังรูปที่ 31 และจากผลการคำนวณในตารางที่ 17 พบว่าที่ลักษณะการดูดซับแบบ top-bridge มีความเสถียรมากที่สุด โดยมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ -98.20 meV/C และระยะห่างที่สมดุลเท่ากับ 3.06 Å ซึ่งใกล้เคียงกับผลการศึกษาก่อนหน้านี้ที่ -94.90 meV/C และ 3.13 Å [14] ตามลำดับ อีกทั้งยังสอดคล้องกับระยะห่างที่สมดุลของการดูดซับแบบกายภาพบนพื้นผิว Ag(111) ส่วนลักษณะการดูดซับแบบ hcp-bridge และ fcc-bridge มีความเสถียรรองลงมาโดยมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ -97.68 และ -97.67 meV/C ตามลำดับ และการดูดซับทั้งสามรูปแบบมีค่าความยาวเฉลี่ยของพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนที่ 1.46 Å ซึ่งใกล้เคียงกับผลการทดลอง [5]

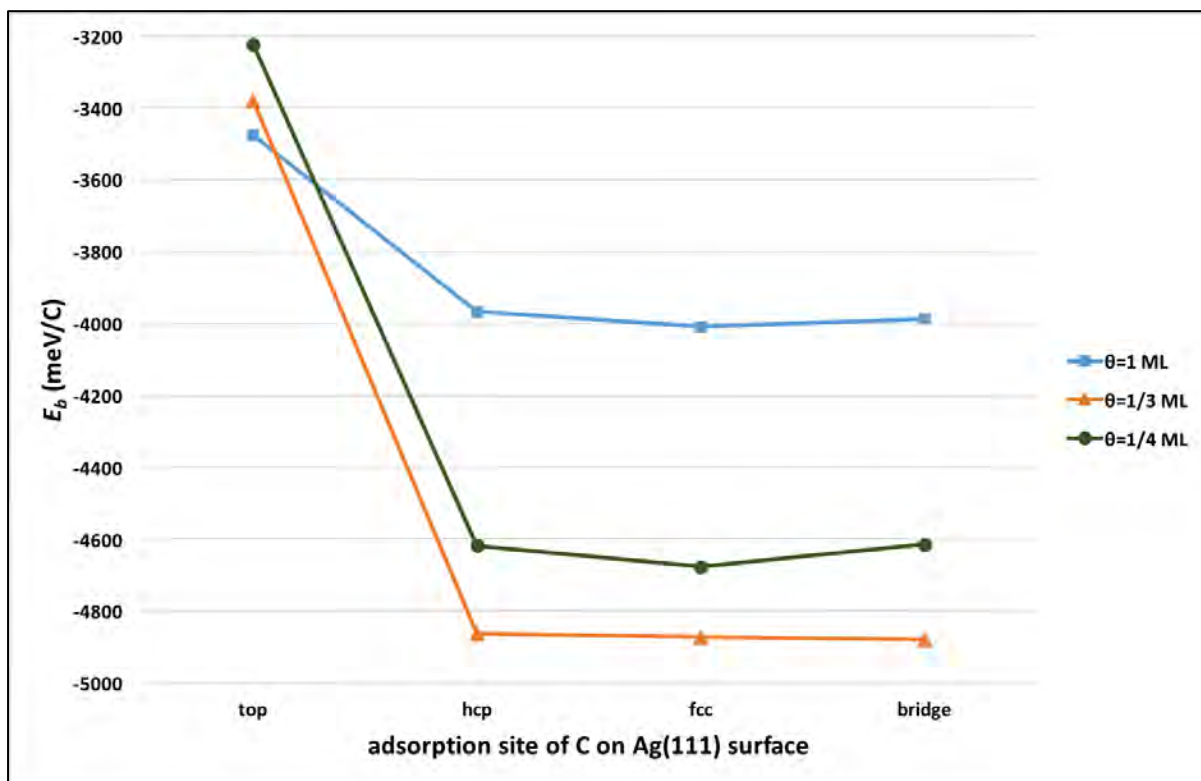
จากการศึกษาเปรียบเทียบการดูดซับของอะตอมคาร์บอนและโมเลกุลมีเทนบนพื้นผิว Ag(111) พบว่า อะตอมคาร์บอนมีค่าพลังงานการดูดซับที่เสถียรกว่าโมเลกุลมีเทนมากที่ทุกค่าการปกคลุมผิว (θ) หรือความเข้มข้นดังรูปที่ 34 และตารางที่ 10-15



รูปที่ 34 แผนภูมิแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่ตำแหน่งการดูดซับต่าง ๆ ของระบบอะตอมคาร์บอนและระบบโมเลกุลมีเทนบนพื้นผิว Ag(111)

จากผลการคำนวณแสดงว่าโมเลกุลมีเทนมีการดูดซับที่ไม่แข็งแรงบนพื้นผิว Ag(111) เมื่อเทียบกับอะตอมคาร์บอน โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ค่าการปกคลุมผิวสูง ($\theta = 1$ ML) ซึ่งมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวเป็นบวก ดังนั้นโมเลกุลมีเทนเกิดการดูดซับที่ไม่แข็งแรงพอที่จะเกิดปฏิกิริยาสลายตัวเป็นกราฟีนต่อไปได้ ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่ไม่สามารถสร้างแผ่นกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111) จากโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนโดยกระบวนการเคลือบผิวด้วยไอเคมี [46]

ส่วนผลจากความเข้มข้นของอะตอมคาร์บอนจากผลการคำนวณในตารางที่ 10-12 แสดงดังรูปที่ 35



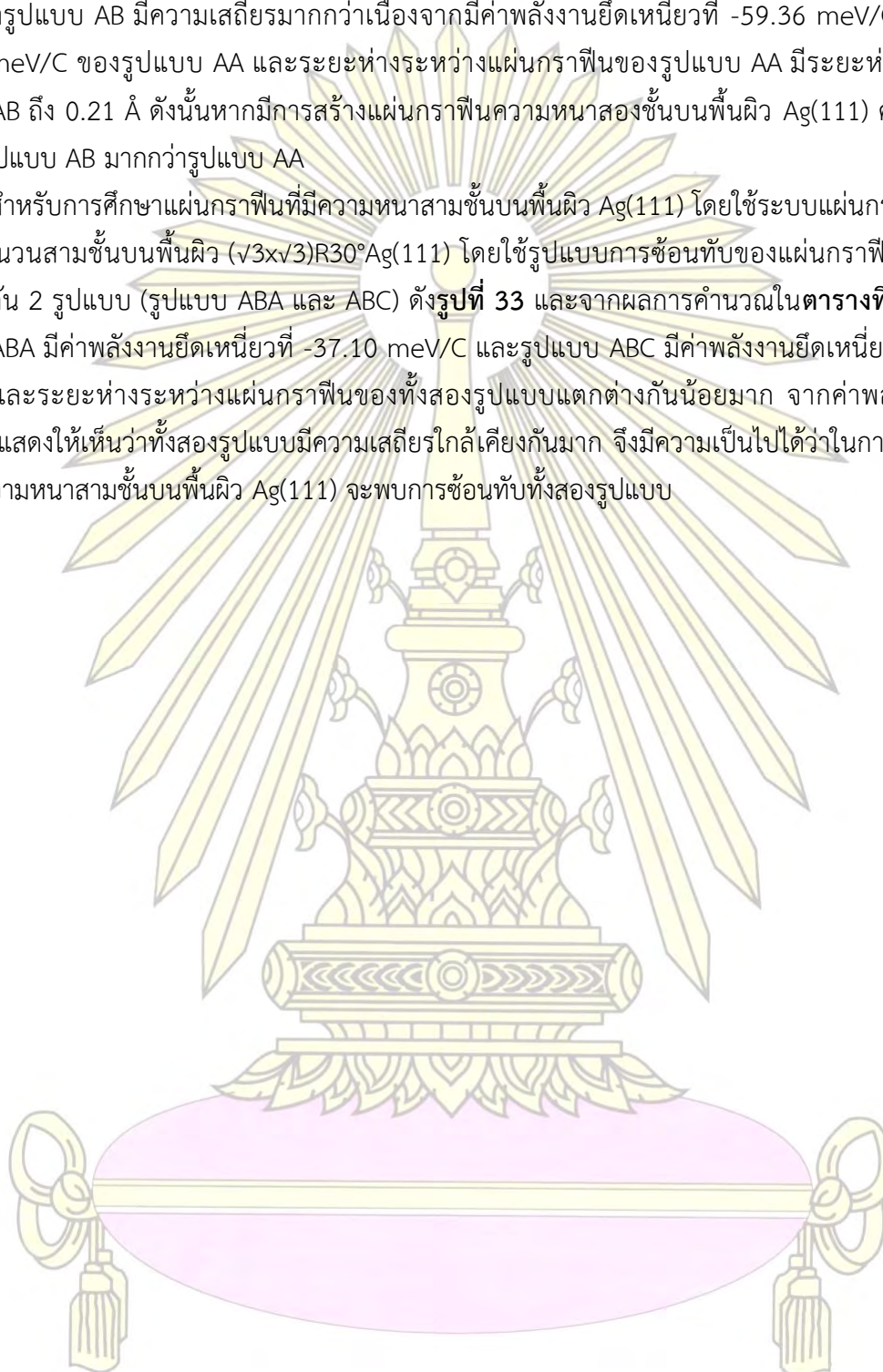
รูปที่ 35 แผนภูมิแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานยึดเหนี่ยวและความเข้มข้นของอะตอมคาร์บอนที่ดูดซับบนพื้นผิว Ag(111)

จากแผนภูมิดังกล่าวพบว่าค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอะตอมคาร์บอนมีความเสถียรมากที่สุดที่ค่า $\theta = 1/3$ ML (ร้อยละการปกคลุมผิวเท่ากับ 33) ซึ่งเป็นความเข้มข้นในระดับปานกลาง โดยสามารถนำผลการคำนวณนี้ไปประยุกต์ใช้ในกระบวนการสร้างแผ่นกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111) ได้ และที่ทุกค่าการปกคลุมผิวยังพบว่าที่ตำแหน่งการดูดซับ hcp fcc และ bridge มีความเสถียรใกล้เคียงกันและดีกว่าตำแหน่ง top ที่มีความเสถียรต่ำ อีกทั้งยังพบว่าที่ตำแหน่งการดูดซับ bridge อะตอมคาร์บอนมีการเลื่อนตำแหน่งเข้าไปใกล้ตำแหน่งการดูดซับเหนือช่องว่างรูปสามเหลี่ยมมากขึ้น แสดงถึงความเสถียรมากในตำแหน่งดังกล่าว

สำหรับการศึกษาการสร้างแผ่นกราฟีนที่มีความหนาแน่นมากกว่าหนึ่งชั้นเปรียบเทียบกับกราฟีนที่มีความหนาหนึ่งชั้นบนพื้นผิว Ag(111) จากผลการคำนวณในตารางที่ 17-19 พบว่าแผ่นกราฟีนที่มีความหนาหนึ่งชั้นมีความเสถียรทางพลังงานมากกว่าแผ่นกราฟีนที่มีความหนาแน่นกว่าหนึ่งชั้นอย่างมาก โดยแผ่นกราฟีนที่มีความหนาหนึ่งชั้นมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวระหว่าง -97.67 ถึง -98.20 meV/C เทียบกับ -53.29 ถึง -59.36 meV/C ของแผ่นกราฟีนที่มีความหนาสองชั้น และ -37.10 ถึง -37.48 meV/C ของแผ่นกราฟีนที่มีความหนาสามชั้น และยังพบว่าแผ่นกราฟีนที่มีความหนาตั้งแต่หนึ่งถึงสามชั้นมีระยะห่างจากพื้นผิวโลหะไปยังแผ่นกราฟีนชั้นแรกใกล้เคียงกัน โดยมีค่าประมาณ 3.01-3.08 Å ซึ่งสอดคล้องกับระยะห่างที่สมดุลของการดูดซับแบบกายภาพบนพื้นผิว Ag(111)

สำหรับการศึกษาการสร้างแผ่นกราฟีนที่มีความหนาสองชั้นบนพื้นผิว Ag(111) โดยใช้ระบบแผ่นกราฟีนขนาด (2×2) จำนวนสองชั้นบนพื้นผิว $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ \text{Ag}(111)$ โดยใช้รูปแบบการซ้อนทับของแผ่นกราฟีนสองชั้นที่แตกต่างกัน 2 รูปแบบ (รูปแบบ AA และ AB) ดังรูปที่ 32 และจากผลการคำนวณในตารางที่ 18 พบว่ารูปแบบ AB มีความเสถียรมากกว่าเนื่องจากมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่ -59.36 meV/C เทียบกับ -53.29 meV/C ของรูปแบบ AA และระยะห่างระหว่างแผ่นกราฟีนของรูปแบบ AA มีระยะห่างมากกว่ารูปแบบ AB ถึง 0.21 \AA ดังนั้นหากมีการสร้างแผ่นกราฟีนความหนาสองชั้นบนพื้นผิว Ag(111) ควรพบการซ้อนทับรูปแบบ AB มากกว่ารูปแบบ AA

สำหรับการศึกษาแผ่นกราฟีนที่มีความหนาสามชั้นบนพื้นผิว Ag(111) โดยใช้ระบบแผ่นกราฟีนขนาด (2×2) จำนวนสามชั้นบนพื้นผิว $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ \text{Ag}(111)$ โดยใช้รูปแบบการซ้อนทับของแผ่นกราฟีนสามชั้นที่แตกต่างกัน 2 รูปแบบ (รูปแบบ ABA และ ABC) ดังรูปที่ 33 และจากผลการคำนวณในตารางที่ 19 พบว่ารูปแบบ ABA มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่ -37.10 meV/C และรูปแบบ ABC มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่ -37.48 meV/C และระยะห่างระหว่างแผ่นกราฟีนของทั้งสองรูปแบบแตกต่างกันน้อยมาก จากค่าพลังงานและระยะห่างแสดงให้เห็นว่าทั้งสองรูปแบบมีความเสถียรใกล้เคียงกันมาก จึงมีความเป็นไปได้ว่าในการสร้างแผ่นกราฟีนความหนาสามชั้นบนพื้นผิว Ag(111) จะพบการซ้อนทับทั้งสองรูปแบบ



บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

ในการศึกษาระบบกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111) พบว่า การใช้ระบบแผ่นกราฟีนขนาด (1x1) บนพื้นผิว (1x1)Ag(111) ไม่เหมาะสมในการนำมาศึกษาระบบกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111) เนื่องจากมีความเหลื่อมล้ำของค่าคงที่แลตทิซสูงถึง 16% จึงจำเป็นต้องใช้ระบบแผ่นกราฟีนขนาด (2x2) บนพื้นผิว ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°Ag(111) ที่มีความเหลื่อมล้ำเพียง 3% จากระบบดังกล่าวพบว่าลักษณะการดูดซับ top-bridge มีความเสถียรมากที่สุด โดยมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ -98.20 meV/C ระยะห่างที่สมดุลเท่ากับ 3.06 Å และความยาวเฉลี่ยของพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนที่ 1.46 Å

สำหรับการสร้างแผ่นกราฟีนบนพื้นผิว Ag(111) จากการศึกษาพบว่าอะตอมคาร์บอนมีการดูดซับที่แข็งแรงมากโดยเฉพาะอย่างยิ่งในตำแหน่งการดูดซับเหนือช่องว่างรูปสามเหลี่ยม ทำให้อะตอมคาร์บอนมีความเหมาะสมมากกว่าโมเลกุลมีเทน เนื่องจากโมเลกุลมีเทนมีการดูดซับที่ไม่แข็งแรงบนพื้นผิว Ag(111) ส่งผลให้ไม่สามารถใช้โมเลกุลมีเทนในการเกิดปฏิกิริยาสลายตัวเพื่อสร้างแผ่นกราฟีนจากกระบวนการเคลือบผิวด้วยไอเคมีได้ อีกทั้งการสร้างแผ่นกราฟีนโดยใช้อะตอมคาร์บอนพบว่าที่ค่า $\theta = \frac{1}{3}$ ML (ร้อยละการปกคลุมผิวเท่ากับ 33) ซึ่งเป็นความเข้มข้นในระดับปานกลางมีความเหมาะสมมากในการสร้างแผ่นกราฟีน เมื่อเทียบกับความเข้มข้นในระดับที่สูงกว่าและต่ำกว่า

ในการสร้างแผ่นกราฟีนความหนาแน่นมากกว่าหนึ่งชั้นพบว่ามีความเสถียรลดลงเมื่อมีจำนวนชั้นมากขึ้น ส่วนการสร้างแผ่นกราฟีนจำนวนสองชั้นมีความเป็นไปได้ที่จะพบการซ้อนทับรูปแบบ AB มากกว่ารูปแบบ AA แต่การสร้างแผ่นกราฟีนจำนวนสามชั้นมีความเป็นไปได้ที่จะพบการซ้อนทับทั้งรูปแบบ ABA และ ABC

การศึกษาต่อไป (further study)

ในการศึกษาผลของความเข้มข้นของอะตอมคาร์บอนต่อค่าพลังงานยึดเหนี่ยวบนพื้นผิว Ag(111) ในงานวิจัยนี้ศึกษาที่ค่า $\theta = 1, \frac{1}{3}$ และ $\frac{1}{4}$ ML ผลการศึกษาพบว่าค่า $\theta = \frac{1}{3}$ มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่เสถียรที่สุดจากทั้งสามค่าที่ได้ทำการศึกษา การที่มีความเสถียรมากที่สุดที่ความเข้มข้นปานกลางจึงทำให้เกิดข้อสงสัยว่าที่ค่า θ อื่นในช่วงระหว่าง 1 ถึง $\frac{1}{4}$ ML มีค่าพลังงานการดูดซับไปในทิศทางใด ดังนั้นเพื่อให้การศึกษาผลของความเข้มข้นดังกล่าวสมบูรณ์มากขึ้น ผู้วิจัยจึงแนะนำให้มีการคำนวณหาพลังงานยึดเหนี่ยวที่ค่า θ อื่นในช่วงระหว่าง 1 ถึง $\frac{1}{4}$ ML ในการศึกษาต่อไป

เอกสารอ้างอิง

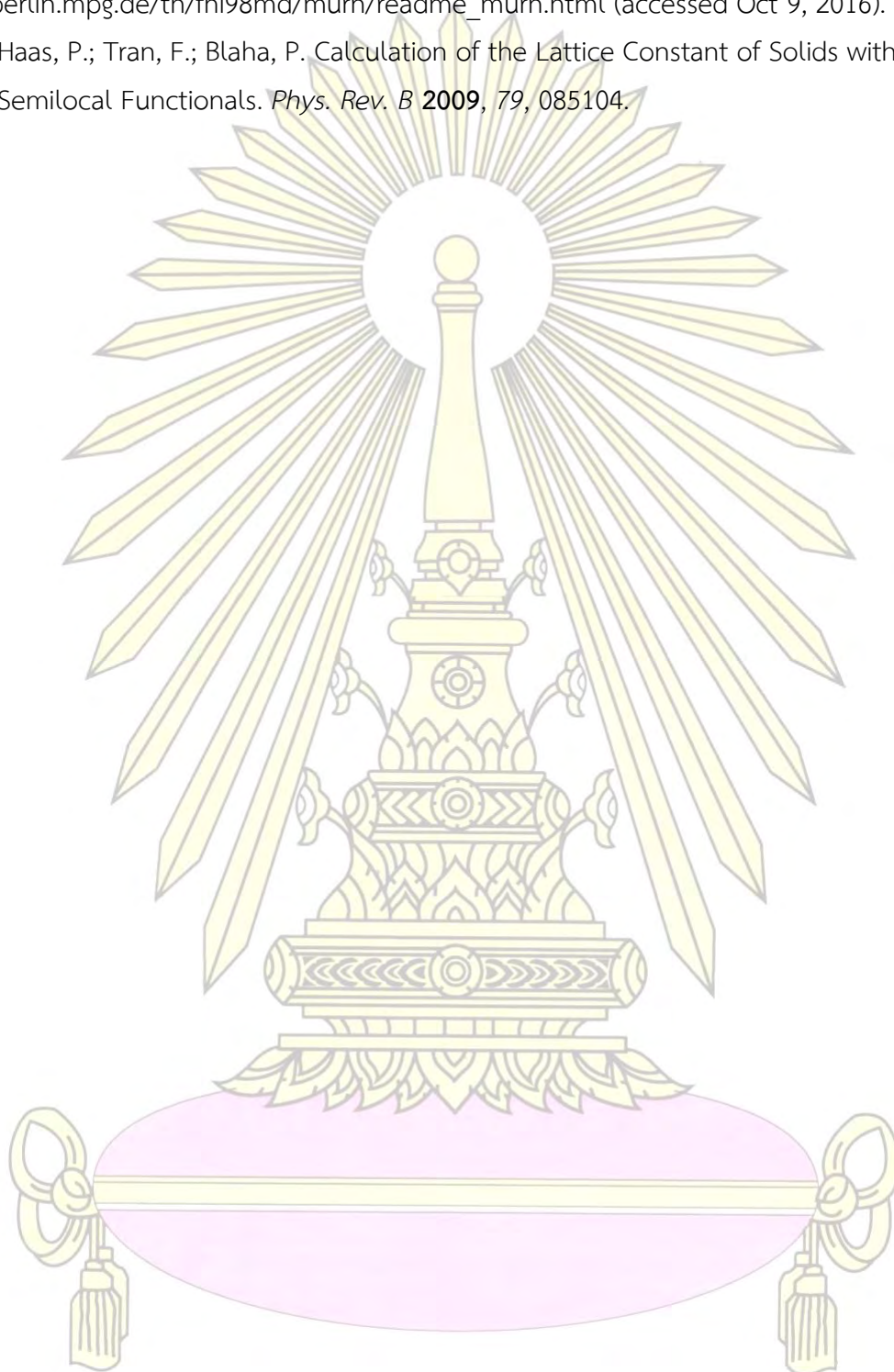
1. Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The Rise of Graphene. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183-191.
2. Wallace, P. R. The Band Theory of Graphite. *Phys. Rev.* **1947**, *71*, 622-634.
3. Novoselov K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306*, 666-669.
4. Nobel Prizes and Laureates. The 2010 Nobel Prize in Physics - Press Release. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/press.html (accessed Sep 5, 2016).
5. Heyrovská, R. Atomic Structures of Graphene, Benzene and Methane with Bond Lengths as Sums of the Single, Double and Resonance Bond Radii of Carbon. 2008, arXiv:0804.4086. arXiv.org e-Print archive <https://arxiv.org/abs/0804.4086> (accessed September 5, 2016).
6. Sood, A. K.; Lund, I.; Puri, Y. R.; Efstathiadis, H.; Haldar, P.; Dhar, N. K.; Lewis, J.; Dubey, M.; Zakar, E.; Wijewarnasuriya, P.; Polla D. L.; Fritze, M. *Review of Graphene Technology and Its Applications for Electronic Devices, Graphene - New Trends and Developments*; InTech: Rijeka, 2015.
7. Castro Neto, A. H.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. The Electronic Properties of Graphene. *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 109-162.
8. Chelikowsky, J. *Introduction: Silicon in All Its Forms*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, 2004.
9. Heywang, W. *Silicon: The Semiconductor Material*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, 2004.
10. Moore, G. E. Cramping More Components onto Integrated Circuits. *Electronics*. **1965**, *38*, 114-117.
11. TSMC Promises 10nm Production In 2016, 7nm In 2017 <http://wccftech.com/tsmc-promises-10nm-production-2016-7nm-2017/> (accessed Sep 21, 2016).
12. Lin, Y.-M.; Valdes-Garcia, A.; Han, S.-J.; Farmer, D. B.; Meric, I.; Sun, Y.; Wu, Y.; Dimitrakopoulos, C.; Grill, A.; Avouris, P.; Jenkins, K. A. Wafer-Scale Graphene Integrated Circuit. *Science* **2011**, *332*, 1294-1297.
13. Das Sarma, S.; Adam, S.; Hwang, E. H.; Rossi, E. Electronic Transport in Two-Dimensional Graphene. *Rev. Mod. Phys.* **2011**, *83*, 407-470.
14. Tesch, J.; Leicht, P.; Blumenschein, F.; Gagnaniello, L.; Fonin, M.; Steinkasserer, L. E. M.; Paulus, B.; Voloshina E.; Dedkov, Y. Structural and Electronic Properties of Graphene Nanoflakes on Au(111) and Ag(111). *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 23439.

15. Lalwani, G.; Henslee, A. M.; Farshid, B.; Lin, L.; Kasper, F. K.; Qin, Y.; Mikos, A. G.; Sitharaman, B. Two-Dimensional Nanostructure-Reinforced Biodegradable Polymeric Nanocomposites for Bone Tissue Engineering. *Biomacromolecules* **2013**, *14*, 900–909.
16. Li, Y.; Li, M.; Wang, T.; Bai, F.; Yu, Y.-X. DFT Study on The Atomic-Scale Nucleation Path of Graphene Growth on The Cu(111) Surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 5213-5220.
17. Dedkov, Y.; Voloshina, E. Journal of Physics: Graphene Growth and Properties on Metal Substrates. *J. Phys.: Condens. Matter* **2015**, *27*, 303002.
18. News, B. B. C. Surge in interest in 'wonder-material' Graphene - BBC News <http://www.bbc.com/news/science-environment-21028056> (accessed Sep 22, 2016).
19. Hibino, H.; Kageshima, H.; Nagase, M. Graphene Growth on Silicon Carbide. *NTT Tech. Rev.* **2010**, *8*, 1-6.
20. Yan, X.-T.; Xu, Y. *Chemical Vapour Deposition: An Integrated Engineering Design for Advanced Materials*; Springer: Berlin, 2010.
21. Spear, K. E. Principles and Applications of Chemical Vapour Deposition. *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 1297–1311.
22. Yu, J.; Li, J.; Zhang, W.; Chang, H. Synthesis of High Quality Two-Dimensional Materials via Chemical Vapor Deposition. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 6705–6716.
23. Voloshina, E.; Dedkov, Y. Graphene on Metallic Surfaces: Problems and Perspectives *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 13502.
24. Wintterlin, J.; Bocquet, M. L. Graphene on Metal Surfaces. *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 1841–1852.
25. Martínez, J. I.; Merino, P.; Pinaridi, A. L.; Gonzalo, O.-I.; López, M. F.; Méndez, J.; Martín-Gago, J. A. Role of the Pinning Points in Epitaxial Graphene Moiré Superstructures on the Pt(111) Surface. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 20354.
26. Kozlov, S. M.; Viñes, F.; Görling, A. Bonding Mechanisms of Graphene on Metal Surfaces. *J. Phys. Chem. C.* **2012**, *116*, 7360–7366.
27. Weser, M.; Voloshina, E. N.; Horn, K.; Dedkov, Y. S. Electronic Structure and Magnetic Properties of The Graphene/Fe/Ni(111) Intercalation-Like System. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 7534.
28. unit cell. Dictionary.com. Collins English Dictionary - Complete & Unabridged 10th Edition. HarperCollins Publishers. <http://www.dictionary.com/browse/unit-cell> (accessed September 23, 2016).

29. Lattice Structures in Crystalline Solids http://archive.cnx.org/contents/11636092-77ed-4b50-910c-37a3b38e928b@3/lattice-structures-in-crystalline-solids#cnx_chem_10_06_unitcell1 (accessed Sep 23, 2016).
30. Dedkov, Y. S.; Fonin, M.; Rüdiger, U.; Laubschat, C. Rashba Effect in the Graphene/Ni(111) System. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 107602.
31. Trinity College Dublin http://chemistry.tcd.ie/staff/people/gww/gw_new/research/metal_surfaces/ (accessed Sep 23, 2016).
32. Murata, Y.; Petrova, V.; Kappes, B. B.; Ebnonnasir, A.; Petrov, I.; Xie, Y.-H.; Ciobanu, C. V.; Kodambaka, S. Moiré Superstructures of Graphene on Faceted Nickel Islands. *ACS Nano* **2010**, *4*, 6509–6514.
33. Gotterbarm, K.; Zhao, W.; Höfert, O.; Gleichweit, C.; Papp, C.; Steinrück, H.-P. Growth and oxidation of graphene on Rh(111). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 19625.
34. Stojanov, P.; Voloshina, E.; Dedkov, Y.; Schmitt, S.; Haenke, T.; Thissen, A. Graphene on Rh(111): Combined DFT, STM, and NC-AFM Studies. *Procedia Eng.* **2014**, *93*, 8–16.
35. Wang, B.; Bocquet, M.-L.; Marchini, S.; Günther, S.; Wintterlin, J. Chemical Origin of a Graphene Moiré Overlayer on Ru(0001). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 3530.
36. Polini, M.; Koppens, F. H. L. Graphene: Plasmons in Moiré Superlattices. *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 1187–1188.
37. Miao, H.; Panna, A.; Gomella, A. A.; Bennett, E. E.; Znati, S.; Chen, L.; Wen, H. A Universal Moiré Effect and Application in X-Ray Phase-Contrast Imaging. *Nat. Phys.* **2016**, *12*, 830–834.
38. 238 - iMoiré - Interactive Moiré Pattern Explorer - Vince Scheib <http://www.scheib.net/school/238/imoire/> (accessed Sep 23, 2016).
39. Preobrajenski, A. B.; Ng, M. L.; Vinogradov, A. S.; Mårtensson, N. Controlling Graphene Corrugation on Lattice-Mismatched Substrates. *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 073401.
40. Lončarić, I.; Despoja, V. Benchmarking Van Der Waals Functionals with Noncontact RPA Calculations on Graphene-Ag(111) *Phys. Rev. B* **2014**, *90*, 075414.
41. Mittendorfer, F.; Garhofer, A.; Redinger, J.; Klimeš, J.; Harl, J.; Kresse, G. Graphene on Ni(111): Strong Interaction and Weak Adsorption. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 201401.
42. Singh, N.; Tripathy, S. S.; Pant, R. P.; R.; Gupta, P. K. A New, Rugged, Precise and Accurate Gravimetry Method for the Determination of Silver in Various Silver Materials. *Anal. Methods* **2014**, *6*, 3682-3688.

43. S. D. Sprott's Gold & Silver Market Wrap: A BIG Move! | Silver Doctors
<http://www.silverdoctors.com/gold/gold-news/sprotts-gold-silver-market-wrap-a-big-move/> (accessed Oct 12, 2016).
44. Zhang, J.-M.; Ma, F.; Xu, K.-W. Calculation of The Surface Energy of FCC Metals with Modified Embedded-Atom Method. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *229*, 34–42.
45. Echtermeyer, T.; Britnell, L.; Jasnós, P.; Lombardo, A.; Gorbachev, R.; Grigorenko, A.; Geim, A.; Ferrari, A.; Novoselov, K. Strong Plasmonic Enhancement of Photovoltage in Graphene. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 458.
46. Kiraly, B.; Iski E. V.; Mannix, A. J.; Fisher B. L.; Hersam, M. C.; Guisinger, N. P. Solid-Source Growth and Atomic-Scale Characterization of Graphene on Ag(111). *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2804.
47. Engel, T.; Hehre, W. J.; Engel, T. *Quantum Chemistry & Spectroscopy*, 3rd ed.; Prentice Hall: New York, 2010.
48. Atkins, P. W.; Paula, J. D. *Physical chemistry*, 8th ed.; W.H. Freeman: New York, 2006.
49. Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd ed.; Wiley: New York, 2007.
50. Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Dover Publications: Mineola, New York, 1996.
51. Lewars, E. *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*; Springer: Dordrecht, 2011.
52. Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Arias, T. A.; Joannopoulos, J. D. Iterative Minimization Techniques for Ab Initio Total-Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients. *Rev. Mod. Phys.* **1992**, *64*, 1045–1097.
53. Density Functional Theory <http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/goes/disse14.html> (accessed Nov 9, 2016).
54. Sholl, David S., Janice A. Steckel. *Density Functional Theory: A Practical Introduction*; Wiley, New Jersey, 2009.
55. Zhang, Y.; Reuter, K. Chemical First-principles Statistical Mechanics Approach to Step Decoration at Solid Surfaces. *Phys. Lett.* **2008**, *465*, 303–306.
56. Olsen, T.; Thygesen, K. S. The Random Phase Approximation Applied to Solids, Molecules, and Graphene-Metal Interfaces: From van der Waals to Covalent Bonding. *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 075111.

57. Grimme, S. Semiempirical GGA-type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
58. Documentation for Murnaghan Fit Code http://th.fhi-berlin.mpg.de/th/fhi98md/murn/readme_murn.html (accessed Oct 9, 2016).
59. Haas, P.; Tran, F.; Blaha, P. Calculation of the Lattice Constant of Solids with Semilocal Functionals. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 085104.



ภาคผนวก

ภาคผนวก ก ตัวอย่างไฟล์นำเข้า (input) โดยใช้โปรแกรม vi Editor ในรูปแบบของไฟล์โปรแกรม PWscf

```

&control
  title = '1x1Ag111'
  calculation = 'relax',
  nstep = '200',
  restart_mode='from_scratch',
  prefix='temp',
  tstress = .false.,
  tprnfor = .true.,
  pseudo_dir = '~/pseudopotentials/',
  outdir='.',
/
&system
 ibrav= 0,
  nat= 6, ntyp= 1,
  ecutwfc = 25,
  nosym=.true.,
  occupations='smearing'
  degauss=0.0073501d0
  smearing='fermi-dirac'
  london = .true.
/
&electrons
  mixing_mode = 'plain',
  mixing_beta = 0.7,
  conv_thr = 1.0d-6,
  diagonalization='david'
/
&IONS
  pot_extrapolation = "second_order",
  wfc_extrapolation = "second_order",
/
ATOMIC_SPECIES
Ag 107.8682 Ag_PBE-D2.UPF
K_POINTS automatic
12 12 1 0 0 0

```

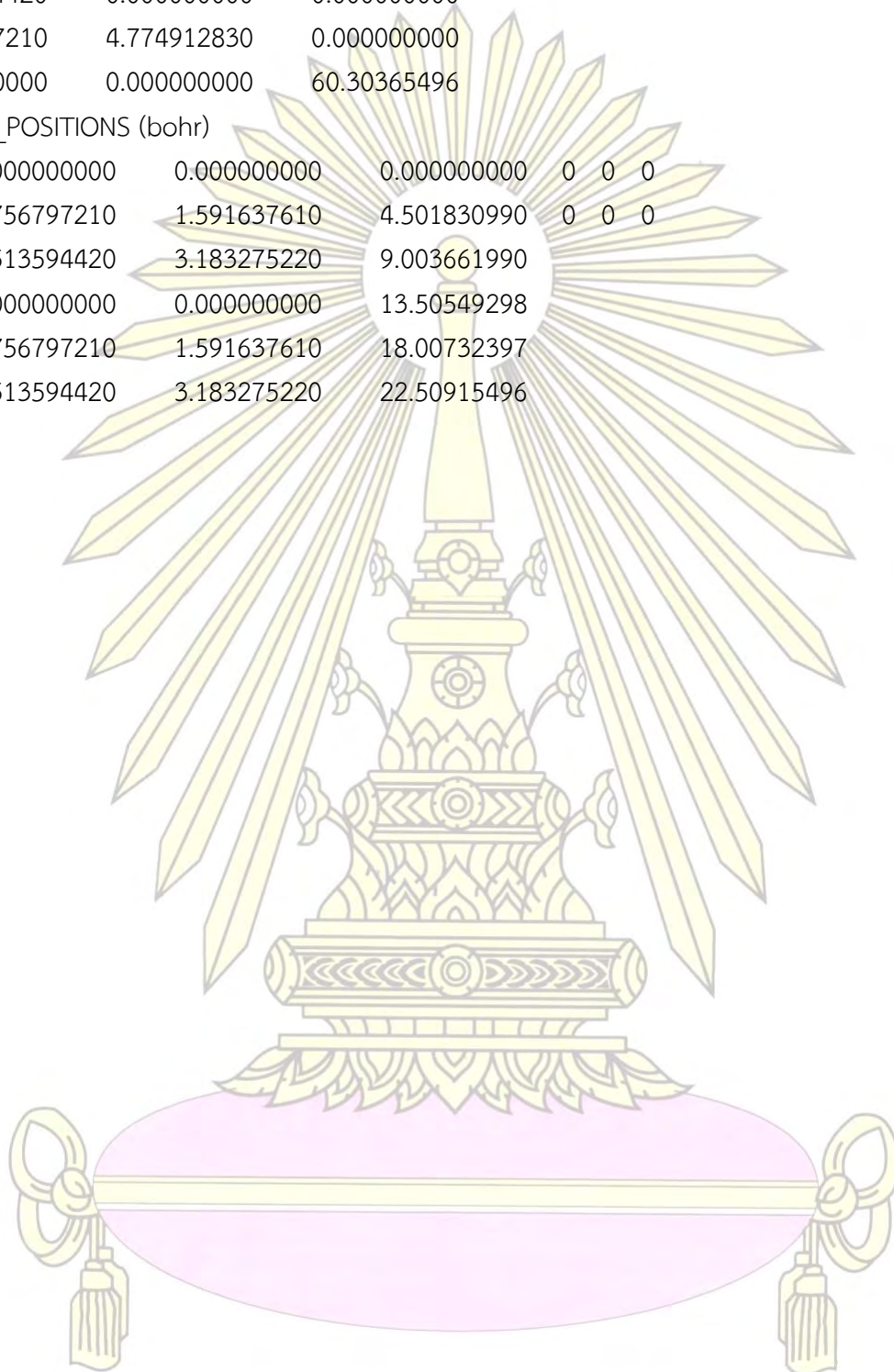

ภาคผนวก ก (ต่อ)

CELL_PARAMETERS

5.513594420	0.000000000	0.000000000
2.756797210	4.774912830	0.000000000
0.000000000	0.000000000	60.30365496

ATOMIC_POSITIONS (bohr)

Ag	0.000000000	0.000000000	0.000000000	0	0	0
Ag	2.756797210	1.591637610	4.501830990	0	0	0
Ag	5.513594420	3.183275220	9.003661990			
Ag	0.000000000	0.000000000	13.50549298			
Ag	2.756797210	1.591637610	18.00732397			
Ag	5.513594420	3.183275220	22.50915496			

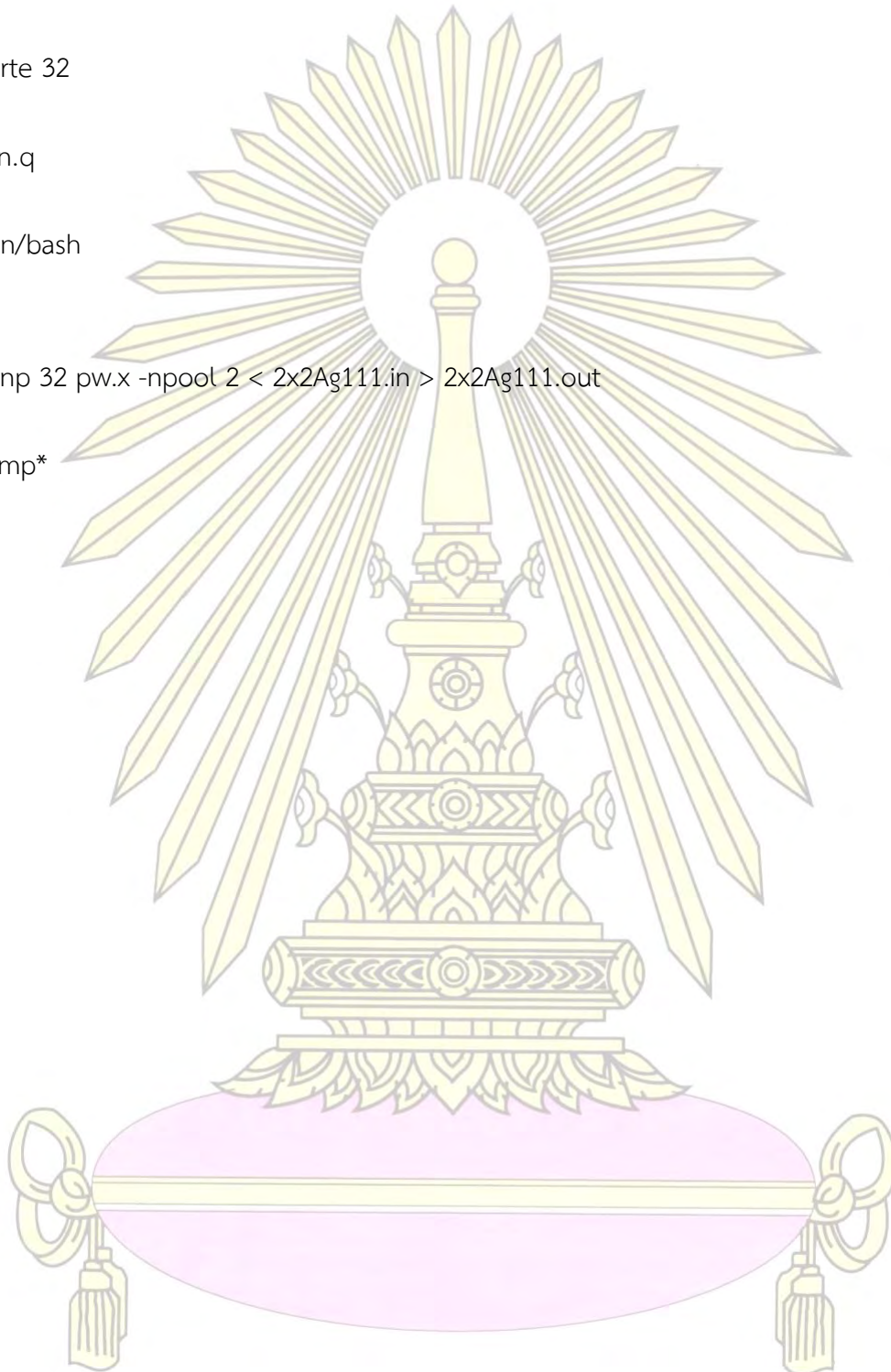


ภาคผนวก ข ตัวอย่างไฟล์สคริปต์สำหรับส่งงานการคำนวณ โดยใช้โปรแกรม vi Editor

```
#!/bin/bash  
#  
#$ -pe orte 32  
#$ -cwd  
#$ -q gen.q  
#$ -j y  
#$ -S /bin/bash  
#
```

```
mpirun -np 32 pw.x -npool 2 < 2x2Ag111.in > 2x2Ag111.out
```

```
rm -rf temp*
```



ประวัติผู้ทำการวิจัย

นายสลตัน ด้วงแดงโชติ เกิดเมื่อวันที่ 11 มกราคม พ.ศ. 2538 ที่อำเภอบางใหญ่ จังหวัดนนทบุรี จบการศึกษาชั้นประถมศึกษาจากโรงเรียนกสิณธร (เซนต์ปีเตอร์) จังหวัดนนทบุรี จบการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาจากโรงเรียนเตรียมอุดมศึกษาพัฒนาการ นนทบุรี จังหวัดนนทบุรี ปัจจุบันกำลังศึกษาในระดับชั้นปริญญาตรี สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ชั้นปีที่ 4 อีเมลล์ stpayu@live.com

