

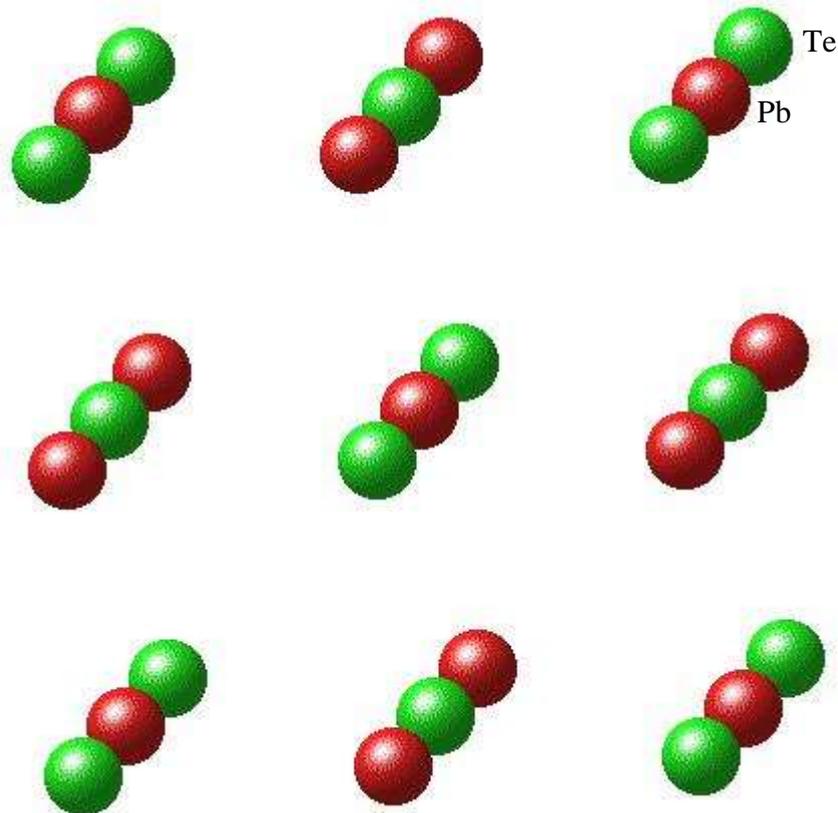
บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

4.1 การคำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์

4.1.1 คลัสเตอร์โมเดลอะตอม $Pb_{13}Te_{14}$

ได้ออกแบบคลัสเตอร์โมเดล $Pb_{13}Te_{14}$ ด้วยโปรแกรม DV- $X\alpha$ ซึ่งประกอบด้วย Pb 13 อะตอม Te 14 อะตอม แสดงดังภาพที่ 4.1



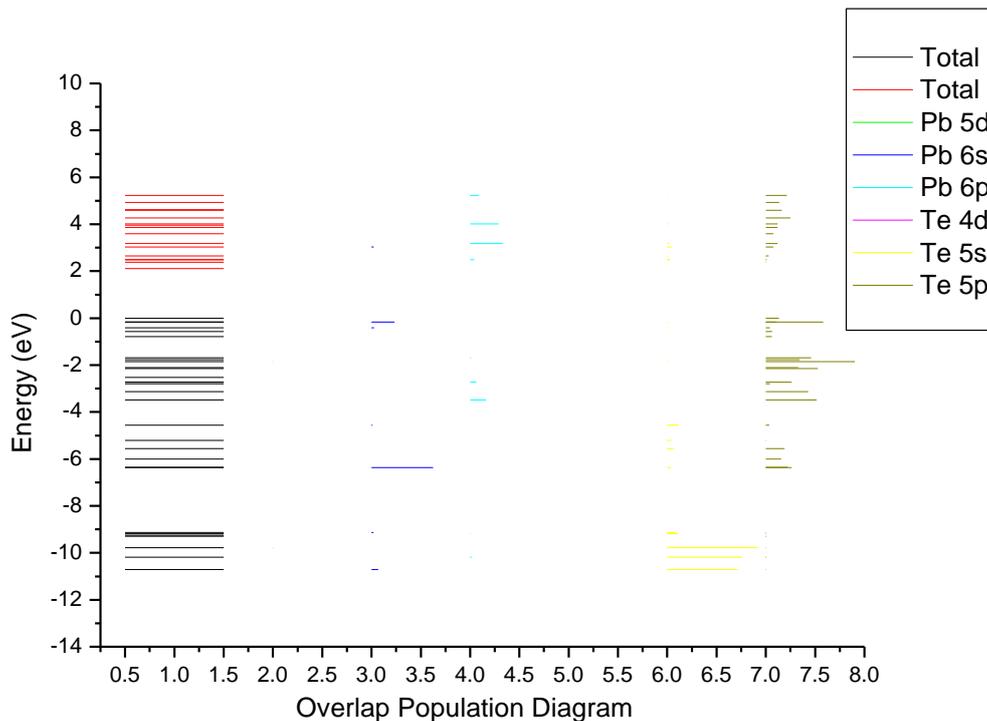
ภาพที่ 4.1 คลัสเตอร์โมเดลอะตอม $Pb_{13}Te_{14}$

จากภาพที่ 4.1 คลัสเตอร์โมเดลอะตอม $Pb_{13}Te_{14}$ มีอะตอมสีเขียวแทน Te และอะตอมสีแดงแทน Pb ซึ่งจัดเรียงตัวแบบ Face Centered Cubic โครงสร้างของหน่วยเซลล์ประกอบด้วยอะตอมอยู่ตรงมุมของหน่วยเซลล์ในลักษณะที่ใช้ร่วมกับหน่วยเซลล์อื่น และอีก 6

อะตอม จะอยู่กึ่งกลางของผิวทั้งหกด้านของหน่วยเซลล์ในลักษณะที่ใช้กับอีก 1 หน่วยเซลล์ที่วางอยู่ติดกันในโครงสร้างแบบ Face Centered Cubic

4.1.2 ระดับพลังงานของคริสตัลโมเตลอะตอม $Pb_{13}Te_{14}$

คริสตัลโมเตลอะตอมของ $Pb_{13}Te_{14}$ มีการจัดเรียงระดับพลังงานเป็น Pb5d, Pb6s, Pb6p, Te4d, Te5s และ Te5p แสดงดังภาพที่ 4.2

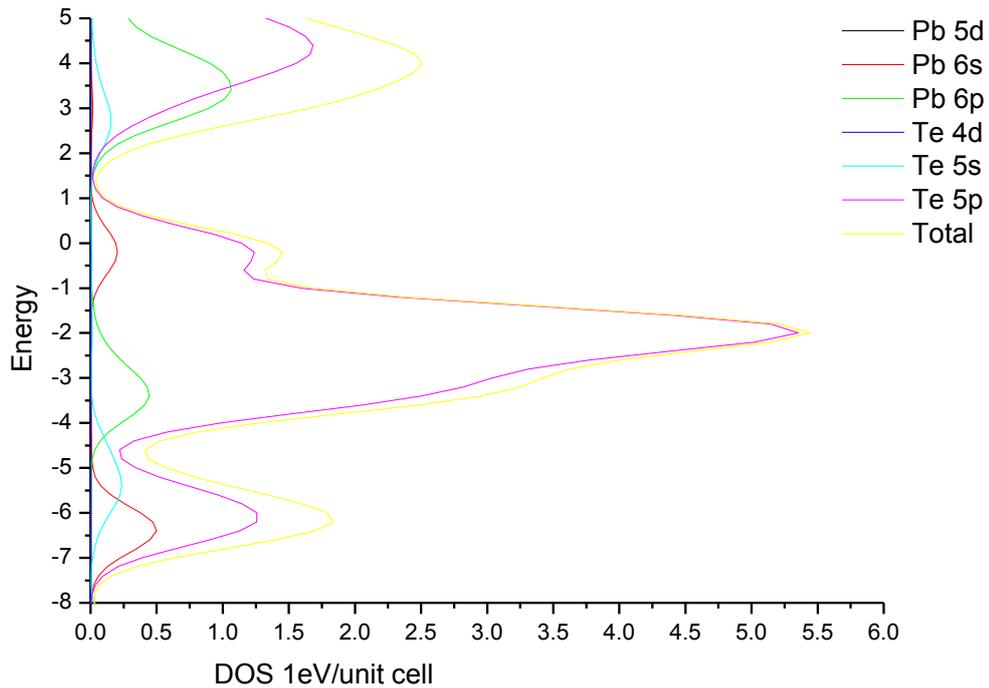


ภาพที่ 4.2 ระดับพลังงานของคริสตัลโมเตลอะตอม $Pb_{13}Te_{14}$

จากภาพที่ 4.2 แสดงระดับพลังงานของคริสตัลโมเตลอะตอม $Pb_{13}Te_{14}$ พบว่า แถบสีดำและแถบสีแดงแบ่งชั้นกันที่ระดับพลังงาน 0 eV ซึ่งเรียกว่า ระดับเฟอร์มี (Fermi level) ซึ่งสีดำ คือ แถบเวเลนซ์ (valence band) ส่วนแถบสีแดง คือ แถบนำ (conduction band) ดังทฤษฎีแถบพลังงานเมื่อขยายสเกลของระดับพลังงานดูจากไฟล์ L08KG เพื่อวิเคราะห์ค่าช่องว่างพลังงานจะมีค่าเท่ากับ 2.28 eV เนื่องจากมีพลังงานสูงสุดของแถบเวเลนซ์เป็น -0.16 eV และพลังงานต่ำสุดของแถบนำเป็น 2.11 eV และพลังงานเฟอร์มีมีค่าเป็น 0.97 eV

4.1.3 ความหนาแน่นสถานะของคริสตัลโมเตลอะตอม $Pb_{13}Te_{14}$

จากผลการคำนวณระดับพลังงานของออร์บิทัลต่าง ๆ ภายในโครงสร้างของสาร ซึ่งจัดเรียงออร์บิทัลเป็นชั้น ๆ ตามทฤษฎีแถบพลังงานจากนั้นได้คำนวณความหนาแน่นสถานะของแต่ละออร์บิทัลเช่นเดียวกับออร์บิทัลของระดับพลังงาน ซึ่งได้จัดเรียงผลออร์บิทัลเป็น Pb5d, Pb6s, Pb6p, Te4d, Te5s และ Te5p แสดงดังภาพที่ 4.3

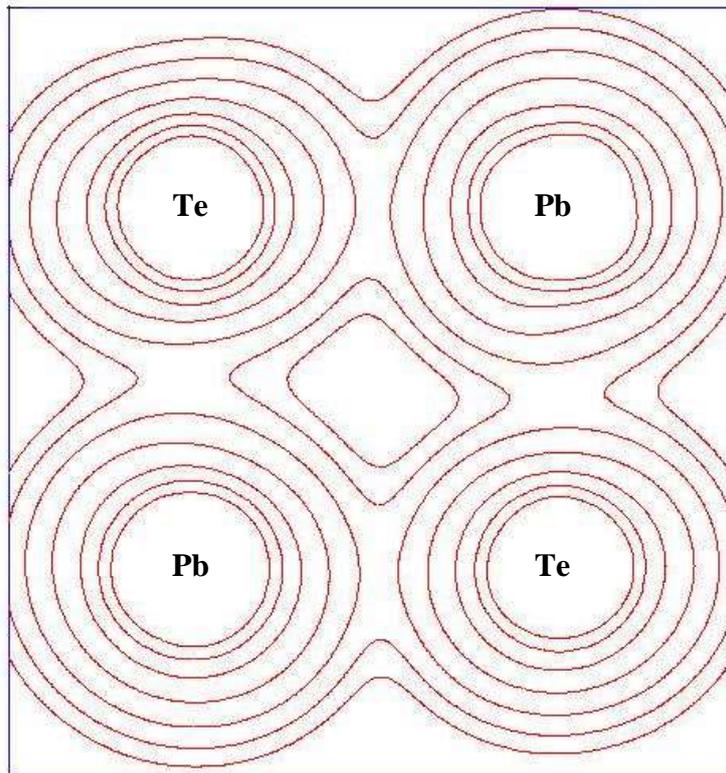


ภาพที่ 4.3 ความหนาแน่นสถานะของคลัสเตอร์โมเทลอะตอม $Pb_{13}Te_{14}$

จากภาพที่ 4.3 พบว่า ความหนาแน่นสถานะของคลัสเตอร์โมเทลอะตอม $Pb_{13}Te_{14}$ มีความหนาแน่นสถานะสูงสุดในระดับพลังงานที่ต่ำกว่า 0 นั่นคือมีความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอนมากกว่าโฮล ลักษณะนี้จึงแสดงสมบัติเป็นวัสดุผันไฟฟ้าจากความร้อนชนิด n

4.1.4 คอนทัวร์แม่พของคลัสเตอร์โมเทลอะตอม $Pb_{13}Te_{14}$

ในคอนทัวร์แม่พของคลัสเตอร์โมเทลอะตอม Pb_4Te_4 อธิบายการกระจายความหนาแน่นของอิเล็กตรอนหรือการกระจายประจุในแต่ละคลัสเตอร์โมเทลอะตอมและระนาบอะตอม ผลการคำนวณคอนทัวร์แม่พของคลัสเตอร์โมเทลอะตอมแสดงดังภาพที่ 4.4

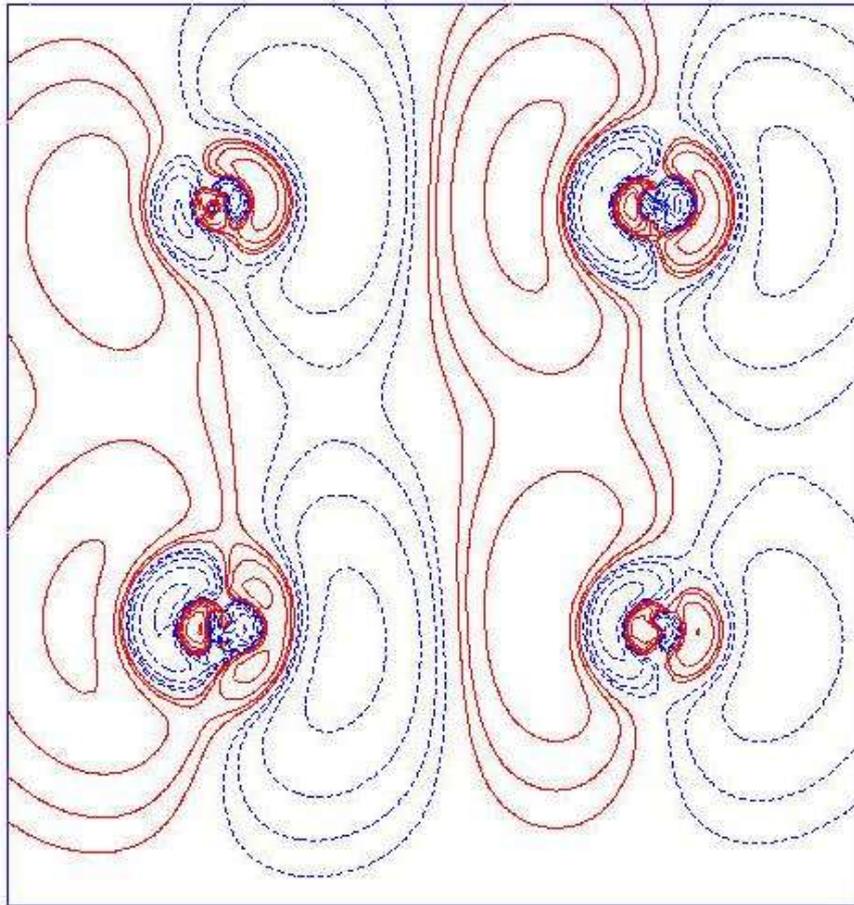


ภาพที่ 4.4 คอนทัวร์แม็พของคลัสเตอร์โมเดลอะตอม Pb_4Te_4

จากภาพที่ 4.4 แสดงคอนทัวร์แม็พของคลัสเตอร์โมเดลอะตอม Pb_4Te_4 จะแสดงฟังก์ชันคลื่นในออร์บิทัลต่าง ๆ และมีลักษณะแตกต่างกันตามการจัดเรียงอิเล็กตรอนในออร์บิทัล เพราะแต่ละออร์บิทัลอิเล็กตรอนจะมีระดับพลังงานที่แตกต่างกันและอิเล็กตรอนในแต่ละออร์บิทัลมีจำนวนไม่เท่ากัน คอนทัวร์แม็พจะแสดงเป็นรูปวงกลมเนื่องจากอิเล็กตรอนเคลื่อนที่รอบนิวเคลียส แต่ละออร์บิทัลอิเล็กตรอนจะมีระดับพลังงานที่แตกต่างกัน เส้นนอกสุดจะเป็นอิเล็กตรอนอิสระ

4.1.5 ฟังก์ชันคลื่นของคลัสเตอร์โมเดลอะตอม Pb_4Te_4

ฟังก์ชันคลื่นของคลัสเตอร์โมเดลอะตอม Pb_4Te_4 แสดงดังภาพที่ 4.5



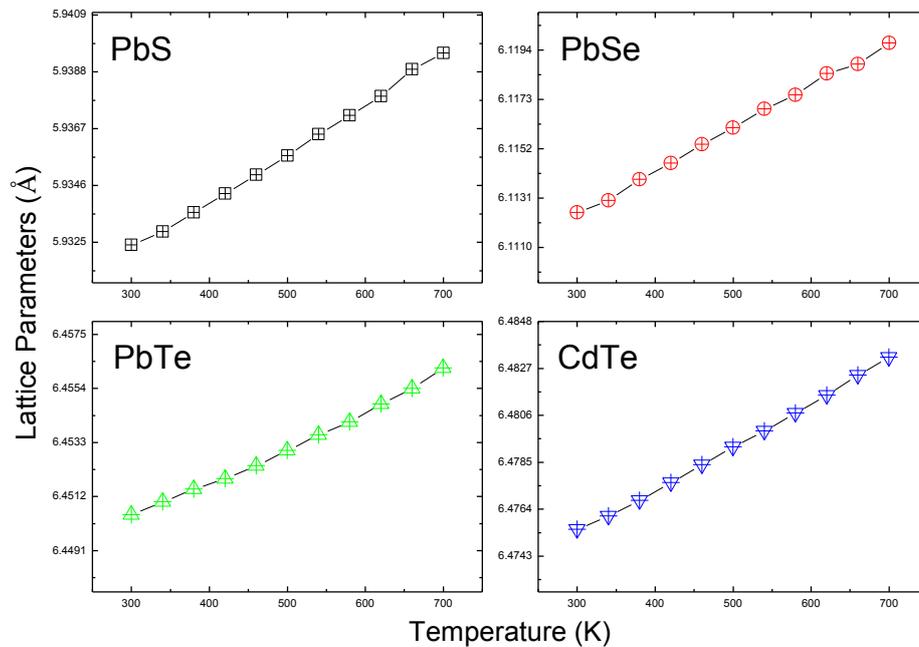
ภาพที่ 4.5 ฟังก์ชันคลื่นของคลัสเตอร์โมเดลอะตอม Pb_4Te_4

จากภาพที่ 4.5 แสดงฟังก์ชันคลื่นของคลัสเตอร์โมเดลอะตอม Pb_4Te_4 ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างอะตอม Pb และ Te เพื่อบอกลักษณะการยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอม บอกถึงความสมดุลของการออกแบบโครงสร้างอะตอมที่ได้ และระดับพลังงานของอิเล็กตรอน

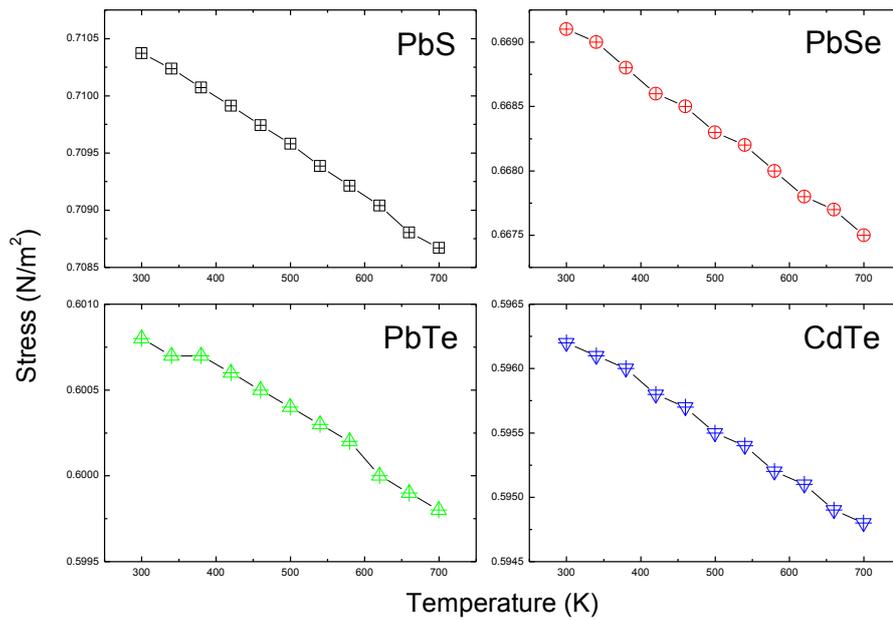
4.2 การคำนวณสมบัติเชิงกล

สภาพอัดได้ของเลดเทลลูไรด์คำนวณได้จากแลตทิซพารามิเตอร์ที่ความดัน 0.00, 0.75 and 1.5 GPa ในทำนองเดียวกันส่วนกลับของค่าสภาพอัดได้คือ isothermal bulk modulus ซึ่งเป็นสมบัติเชิงกลที่น่าสนใจที่อุณหภูมิสูง ผลการคำนวณ พบว่าแลตทิซพารามิเตอร์ของเลดซัลไฟด์ เลดเซลิไนต์ เลดเทลลูไรด์ และแคดเมียมเทลลูไรด์มีค่าสอดคล้องกับผลการทดลองของ J.E. Ni et al. (exp.) และ F. Ren et al. อย่างดีเยี่ยม ความสัมพันธ์ของแลตทิซพารามิเตอร์กับอุณหภูมิแสดงดังภาพที่ 4.6 ความสัมพันธ์ของความเครียดกับอุณหภูมิแสดงดังภาพที่ 4.7 ความสัมพันธ์ของความเค้นกับอุณหภูมิแสดงดังภาพที่ 4.8 ความสัมพันธ์ของ Bulk modulus กับอุณหภูมิแสดงดังภาพที่

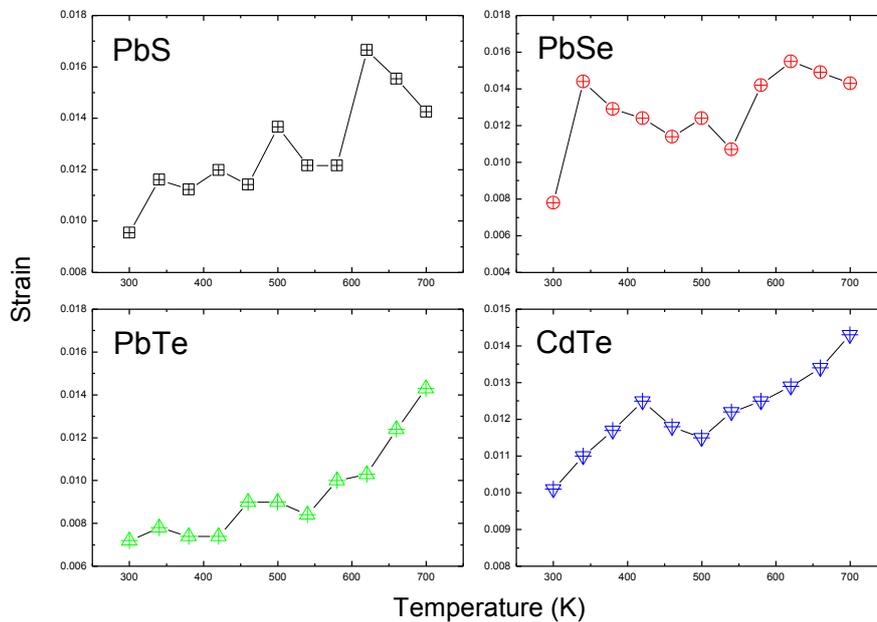
4.9 ซึ่งเลดซัลไฟด์ เลดเซลิไนต์ เลดเทลลูไรด์ และแคดเมียมเทลลูไรด์มีค่า Bulk modulus สอดคล้องกับรายงานของ J. E. Ni et al. (exp.) และ F. Ren et al. ที่ปริมาตรและความดันคงตัวมีค่า Bulk modulus ลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ความสัมพันธ์ของ Shear modulus กับอุณหภูมิแสดงดังภาพที่ 4.10 และ Young's modulus มีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นสอดคล้องอย่างดีเยี่ยมกับข้อมูลการทดลองแสดงดังภาพที่ 4.11



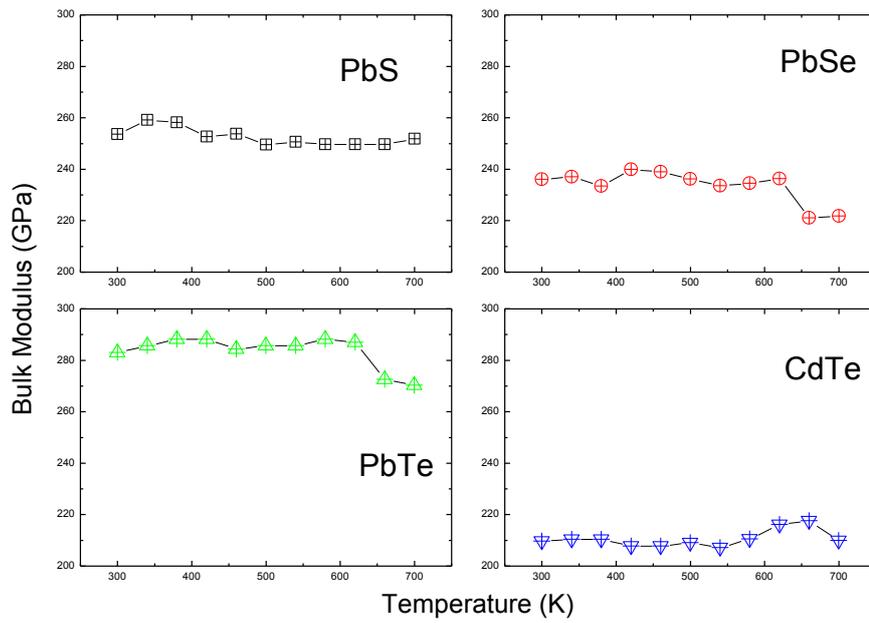
ภาพที่ 4.6 ความสัมพันธ์ของแลตทิซพารามิเตอร์กับอุณหภูมิของเลดซัลไฟด์ เลดเซลิไนต์ เลดเทลลูไรด์ และแคดเมียมเทลลูไรด์



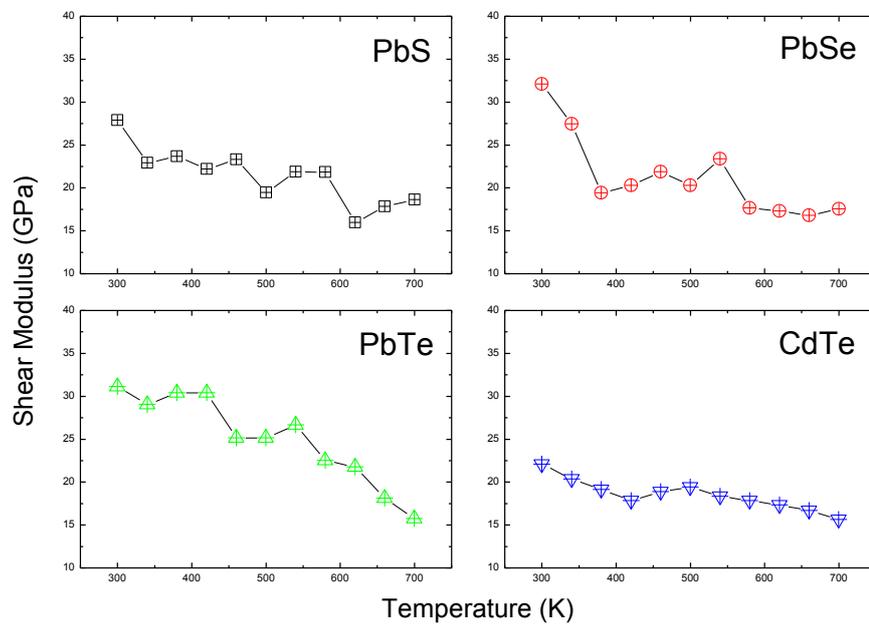
ภาพที่ 4.7 ความสัมพันธ์ของความเค้นกับอุณหภูมิของเลดซัลไฟด์ เลดเซลิไนด์ เลดเทลลูไรด์ และแคดเมียมเทลลูไรด์



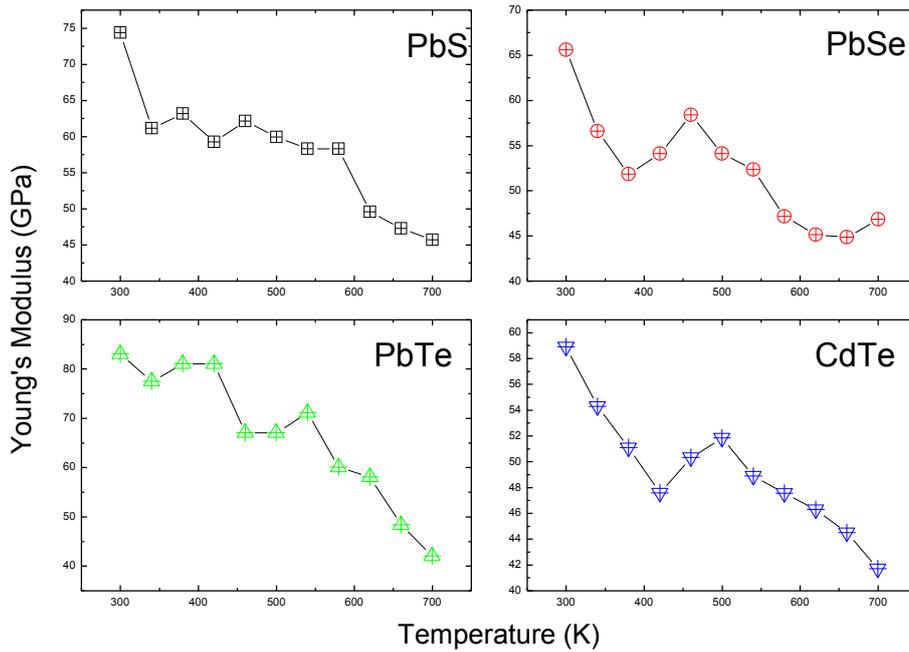
ภาพที่ 4.8 ความสัมพันธ์ของความเครียดกับอุณหภูมิของเลดซัลไฟด์ เลดเซลิไนด์ เลดเทลลูไรด์ และแคดเมียมเทลลูไรด์



ภาพที่ 4.9 ความสัมพันธ์ของ Bulk modulus กับอุณหภูมิของเลดซัลไฟด์ เลดเซลีไนด์ เลดเทลลูไรด์ และแคดเมียมเทลลูไรด์



ภาพที่ 4.10 ความสัมพันธ์ของ Shear modulus กับอุณหภูมิของเลดซัลไฟด์ เลดเซลีไนด์ เลดเทลลูไรด์ และแคดเมียมเทลลูไรด์

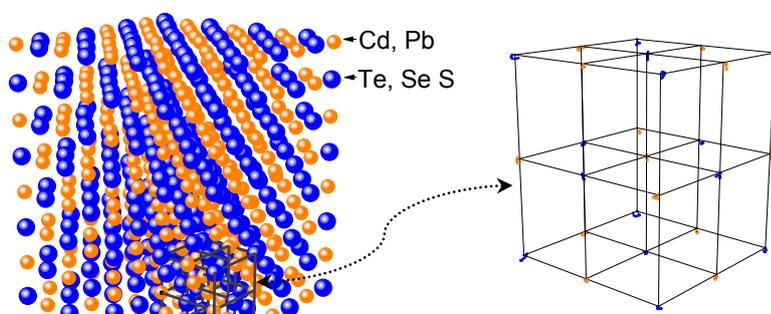


ภาพที่ 4.11 ความสัมพันธ์ของ Young's modulus กับอุณหภูมิของเลดซัลไฟด์ เลดเซลิไนด์ เลดเทลลูไรด์ และแคดเมียมเทลลูไรด์

4.3 การคำนวณสมบัติเชิงความร้อน

4.3.1 การออกแบบคริสตัลอะตอมขนาดใหญ่

โครงสร้างเรขาคณิตคริสตัลอะตอมของเลดซัลไฟด์ เลดเซลิไนด์ เลดเทลลูไรด์ และแคดเมียมเทลลูไรด์ออกแบบโดยใช้วิธีฟลักซ์สตรัมโมเลกุล แสดงดังภาพที่ 4.12 (a) ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความสมมาตรของโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ สำหรับคริสตัลอะตอมขนาดใหญ่ ประกอบด้วย anions-256 และ cations-256 หรือเรียกว่า Super lattice มีขนาด $4 \times 4 \times 4$ เท่าของหน่วยเซลล์ ซึ่งมีไอออนของ Pb^{2+} , Cd^{2+} , S^{2-} , Se^{2-} และ Te^{2-} ที่อุณหภูมิสูงหน่วยเซลล์ของสารเหล่านี้แสดง Bredig transition แสดงดังภาพที่ 4.12 (b) แสดงว่ามีการสั่นน้อยมาก เพราะเป็นพันธะแบบโคเวเลนต์



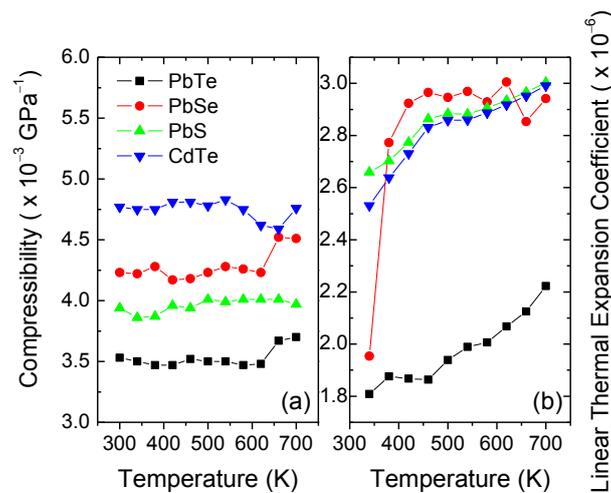
(a)

(b)

ภาพที่ 4.12 โครงสร้างเรขาคณิตคลัสเตอร์อะตอมของเลดซัลไฟด์ เลดเซลีไนต์ เลดเทลลูไรด์ และแคดเมียมเทลลูไรด์ขนาด $4 \times 4 \times 4$ ของหน่วยเซลล์ออกแบบโดยใช้วิธีพลศาสตร์โมเลกุลที่อุณหภูมิ (a) 300 K และ (b) Bredig transition (700 K)

4.3.2 การขยายตัวเชิงเส้นเนื่องจากความร้อน

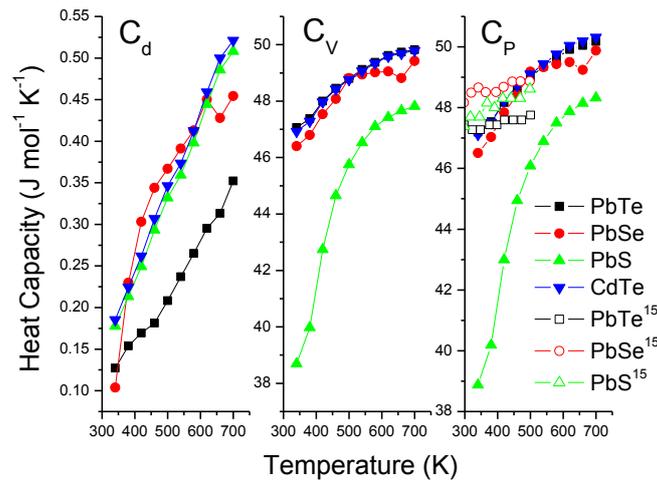
ในช่วงอุณหภูมิ 300-600 K สภาพอัดได้ของเลดซัลไฟด์ เลดเซลีไนต์ เลดเทลลูไรด์ และแคดเมียมเทลลูไรด์มีค่าคงตัว และในช่วงอุณหภูมิ 600-700 K มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยแสดงดังภาพที่ 4.13 (a) ทำให้การขยายตัวเชิงเส้นเนื่องจากความร้อนแนวโน้มเพิ่มขึ้นและสอดคล้องกับการทดลองอย่างดีเยี่ยมแสดงดังภาพที่ 4.13 (b) อย่างไรก็ตามการขยายตัวเชิงเส้นเนื่องจากความร้อนสารประกอบเลดเทลลูไรด์ขึ้นอยู่กับรูปร่างของศักย์ระหว่างอะตอม (interatomic potential)



ภาพที่ 4.13 ความสัมพันธ์ของสภาพอัดได้และการขยายตัวเชิงเส้นเนื่องจากความร้อนกับอุณหภูมิของเลดซัลไฟด์ เลดเซลีไนต์ เลดเทลลูไรด์ และแคดเมียมเทลลูไรด์

4.3.3 ความจุความร้อน

ความสัมพันธ์ของความจุความร้อนกับอุณหภูมิของสารประกอบเลดซัลไฟด์ เลดเซลีไนต์ เลดเทลลูไรด์ และแคดเมียมเทลลูไรด์ แสดงดังภาพที่ 4.14

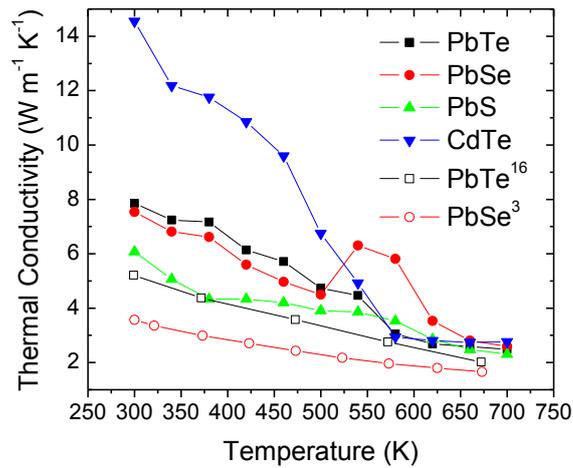


ภาพที่ 4.14 ความสัมพันธ์ของความจุความร้อนกับอุณหภูมิของเลดซัลไฟด์ เลดเซลีไนต์ เลดเทลลูไรด์ และแคดเมียมเทลลูไรด์เปรียบเทียบกับ Y. Bencherif et al. (2011)

จากภาพที่ 4.14 พบว่า ในช่วงอุณหภูมิ 300-500 K ความจุความร้อนของเลดซัลไฟด์ เลดเซลีไนต์ เลดเทลลูไรด์ และแคดเมียมเทลลูไรด์ที่ความดันคงตัวมีค่าสอดคล้องกับรายงานของ Y. Bencherif et al. (2011) ซึ่งการวัดความจุความร้อนอาศัยพาหะที่มีอุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิเดเบรย อย่างไรก็ตามความจุความร้อนเป็นสมบัติทางกายภาพที่แสดงพฤติกรรมผิดปกติในบริเวณการเปลี่ยนเฟส

4.3.4 สภาพนำความร้อน

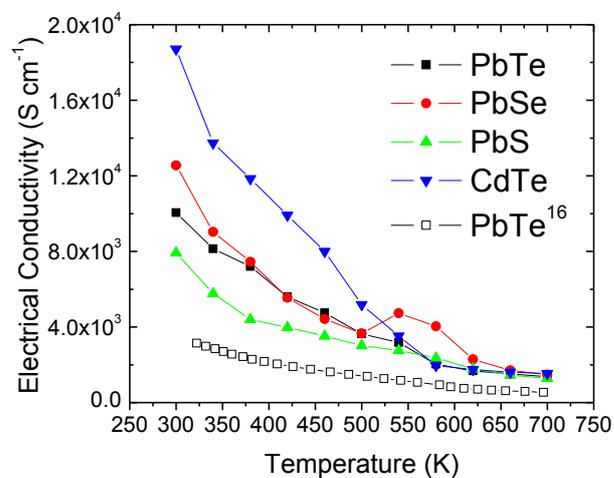
ความสัมพันธ์ของสภาพนำความร้อนเนื่องจากแลตทิซหรือโฟนอน $\kappa_L(T)$ กับอุณหภูมิของเลดซัลไฟด์ เลดเซลีไนต์ เลดเทลลูไรด์ และแคดเมียมเทลลูไรด์เปรียบเทียบกับรายงานของ J. Androulakis et al. (2009) และ T. Su et al. (2007) แสดงดังภาพที่ 4.15 พบว่า $\kappa_L(T)$ ของสารประกอบเหล่านี้มีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เพราะว่าการทำปฏิกิริยาระหว่างโฟนอนกับโฟนอน (Umklapp process) ที่อุณหภูมิสูง ในทางทฤษฎีเราสามารถคำนวณหาสภาพนำความร้อนเนื่องจากโฟนอนได้จากความสัมพันธ์ของ $\kappa_L = \frac{1}{3} C_l v_s l_l$ และสภาพนำความร้อนของก้อนผลึกคำนวณได้จากความสัมพันธ์ $e^{o_D/bT}$



ภาพที่ 4.15 ความสัมพันธ์ของสภาพนำความร้อนกับอุณหภูมิของเลดเทลลูไรด์ เลดเซลีไนต์ เลดเทลลูไรด์ และแคดเมียมเทลลูไรด์เปรียบเทียบกับ J. Androulakis et al. (2009) และ T. Su et al. (2007)

4.3.5 สภาพนำไฟฟ้า

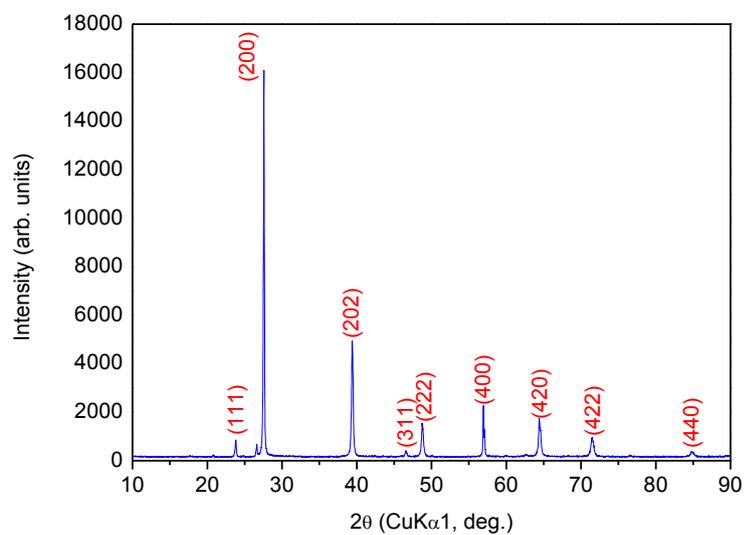
จากการรายงานของ D.M. Rowe et al.(1983), H.J. Goldsmid (1988) และ J.F. Goff et al. (1976) ทำให้เราได้ความสัมพันธ์ของสภาพนำความร้อนเป็น $\kappa_c \sim \kappa_L$ และสามารถคำนวณสภาพนำไฟฟ้าของเลดเทลลูไรด์ เลดเซลีไนต์ เลดเทลลูไรด์ และแคดเมียมเทลลูไรด์กับฟังก์ชันอุณหภูมิด้วยวิธีพลศาสตร์โมเลกุลแสดงดังภาพที่ 4.16 เปรียบเทียบกับ T. Su et al. (2009) พบว่า สภาพนำไฟฟ้าของสารประกอบเหล่านี้มีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าสารประกอบเหล่านี้มีพฤติกรรมเป็นสารกึ่งตัวนำ



ภาพที่ 4.16 ความสัมพันธ์ของสภาพนำไฟฟ้ากับอุณหภูมิของเลดซัลไฟด์ เลดเซลีไนต์ เลดเทลลูไรด์ และแคดเมียมเทลลูไรด์เปรียบเทียบกับ T. Su et al. (2009)

4.4 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

เมื่อวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มุมตกกระทบ 2θ ในช่วง 10–90 ทำให้ได้ความเข้มของรังสีเอกซ์แต่ละระนาบผลึกของเลดเทลลูไรด์ แสดงดังภาพที่ 4.17 พบว่าสารประกอบเลดเทลลูไรด์มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบลูกบาศก์สอดคล้องกับ PDF#781905



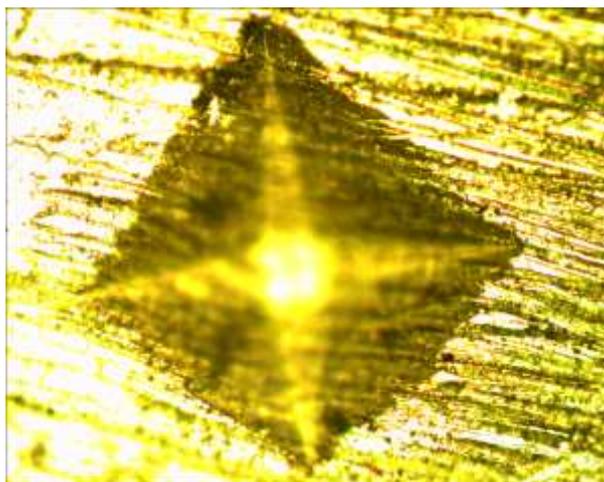
ภาพที่ 4.17 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มุมตกกระทบ 2θ ในช่วง 10–90 ในแต่ละระนาบผลึกของเลดเทลลูไรด์

4.5 การวัดความหนาแน่นและความแข็งแบบวิกเกอร์ของเลดเทลลูไรด์

ก้อนเลดเทลลูไรด์ที่ได้จากการเตรียมและตัดให้มีขนาด $3 \times 3 \times 15 \text{ mm}^3$ ก่อนทำการวัดความหนาแน่นและความแข็งแบบวิกเกอร์ และวัดสมบัติการผันไฟฟ้าจากความร้อน แสดงดังภาพที่ 4.18



ภาพที่ 4.18 รูปทรงของก้อนเลดเทลลูไรด์



ภาพที่ 4.19 รอยกดของหัวกดระดับไมโครบนผิวของเลดเทลลูไรด์

ตารางที่ 4.1 ความหนาแน่นและความแข็งแบบวิกเกอร์

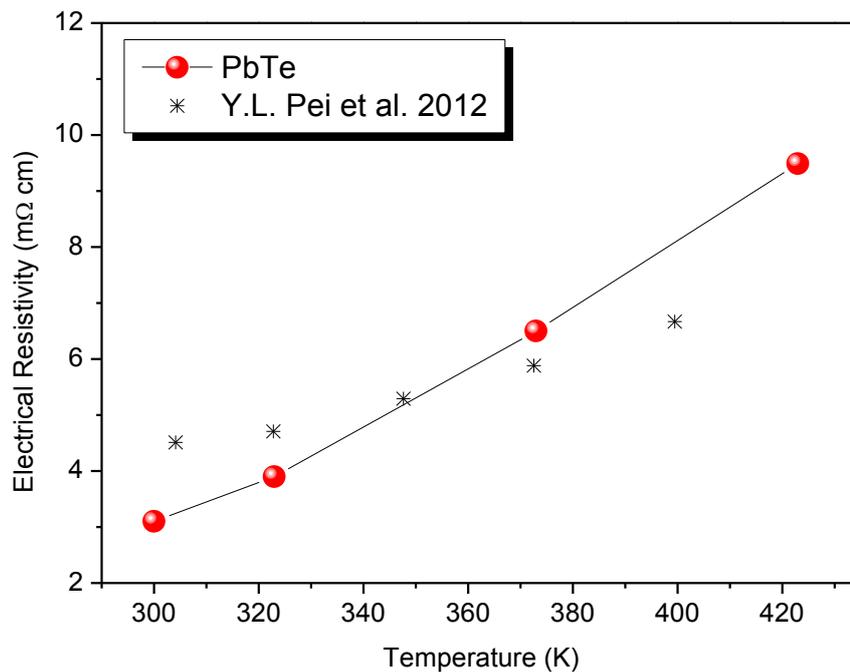
สารตัวอย่าง	ความหนาแน่น (g/cm^3)	ความแข็งแบบวิกเกอร์ (HV)
เลดเทลลูไรด์	8.12	35.36

พบว่าความหนาแน่นสัมพันธ์กับความสัมพันธ์กับความแข็งแบบวิกเกอร์และจะส่งผลต่อสมบัติผันไฟฟ้าจากความร้อนของเลดเทลลูไรด์ด้วย ซึ่งสารที่มีความหนาแน่นมากที่สุดคืออิริเดียม ประมาณ 22.65 g/cm^3 ส่วนตะกั่วมีความหนาแน่นประมาณ 11.34 g/cm^3 และเทลลูเรียมมีความหนาแน่นประมาณ 6.24 g/cm^3 พบว่าเมื่อเป็นโลหะผสมเลดเทลลูไรด์มีความหนาแน่นเป็น 8.12 g/cm^3 และโลหะบริสุทธิ์มีความแข็งแบบวิกเกอร์ประมาณ 10-200 HV พบว่าโลหะผสมเลดเทลลูไรด์มีความแข็งแบบวิกเกอร์ต่ำกว่าโลหะบริสุทธิ์

4.6 การวัดสมบัติเชิงการผันไฟฟ้าจากความร้อนของเลดเทลลูไรด์

4.6.1 สภาพต้านทานไฟฟ้า

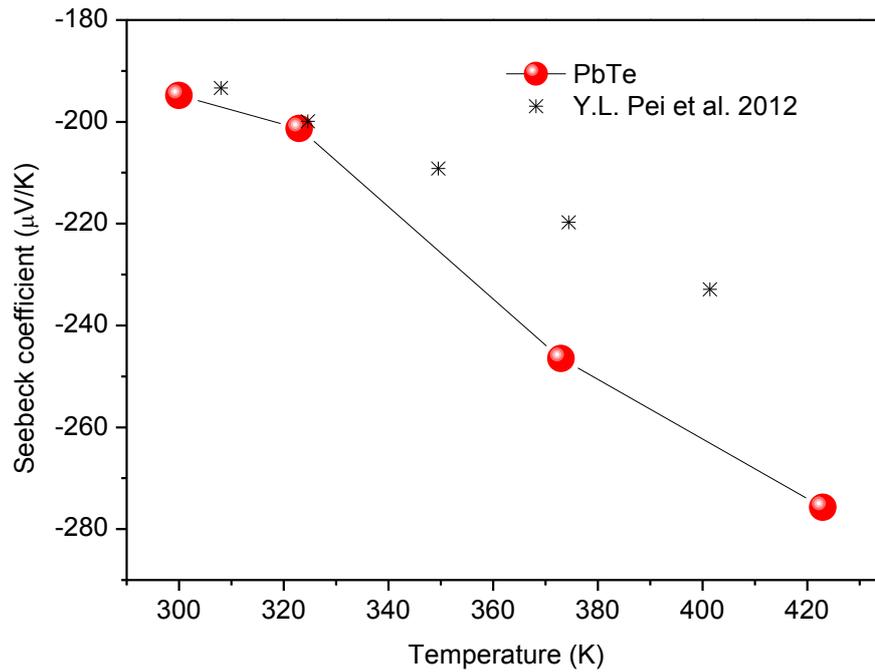
ความสัมพันธ์ของสภาพต้านทานไฟฟ้ากับอุณหภูมิของเลดเทลลูไรด์ แสดงดังภาพที่ 4.20 พบว่า เลดเทลลูไรด์มีสภาพต้านทานไฟฟ้าเท่ากับ $3.1 \text{ m}\Omega\text{-cm}$ ที่อุณหภูมิห้อง และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นสอดคล้องกับรายงานของ Y.L. Pei *et al.* (2012) เพราะว่าเลดเทลลูไรด์แสดงพฤติกรรมเป็นฉนวนที่อุณหภูมิสูง



ภาพที่ 4.20 ความสัมพันธ์ของสภาพต้านทานไฟฟ้ากับอุณหภูมิของเลดเทลลูไรด์เปรียบเทียบกับรายงานของ Y.L. Pei *et al.* (2012)

4.6.2 สัมประสิทธิ์ซีเบค

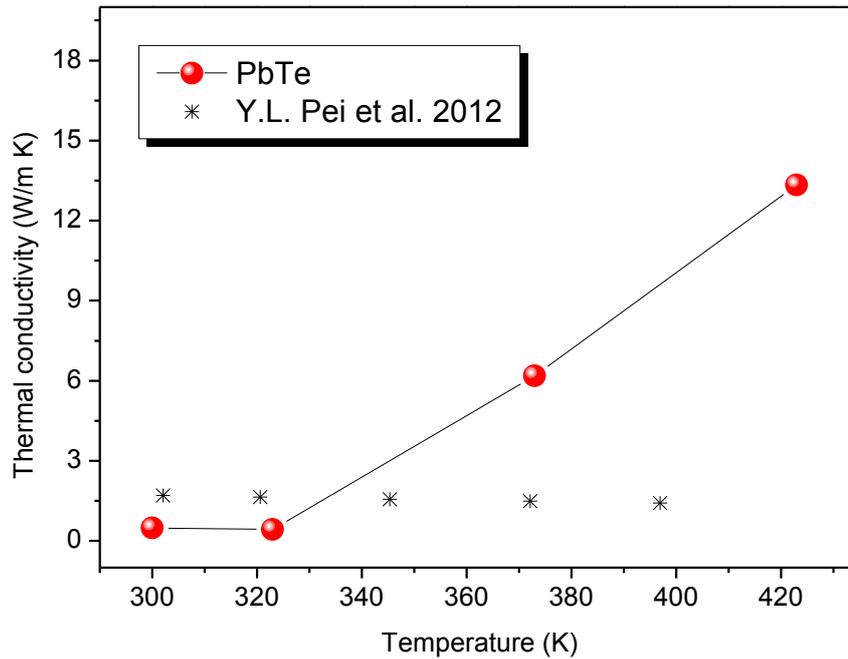
ความสัมพันธ์ของสัมประสิทธิ์ซีเบคกับอุณหภูมิของเลดเทลลูไรด์ แสดงดังภาพที่ 4.21 พบว่า เลดเทลลูไรด์มีสัมประสิทธิ์ซีเบคของเท่ากับ $-194.85 \mu\text{V K}^{-1}$ ที่อุณหภูมิห้อง และมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นสอดคล้องกับรายงานของ Y.L. Pei *et al.* (2012) และค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นลบแสดงให้เห็นว่าเลดเทลลูไรด์เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n และสอดคล้องกับผลการคำนวณ



ภาพที่ 4.21 ความสัมพันธ์ของสัมประสิทธิ์ซีเบคกับอุณหภูมิของเลดเทลลูไรด์เปรียบเทียบกับรายงานของ Y.L. Pei *et al.* (2012)

4.6.3 สภาพนำความร้อน

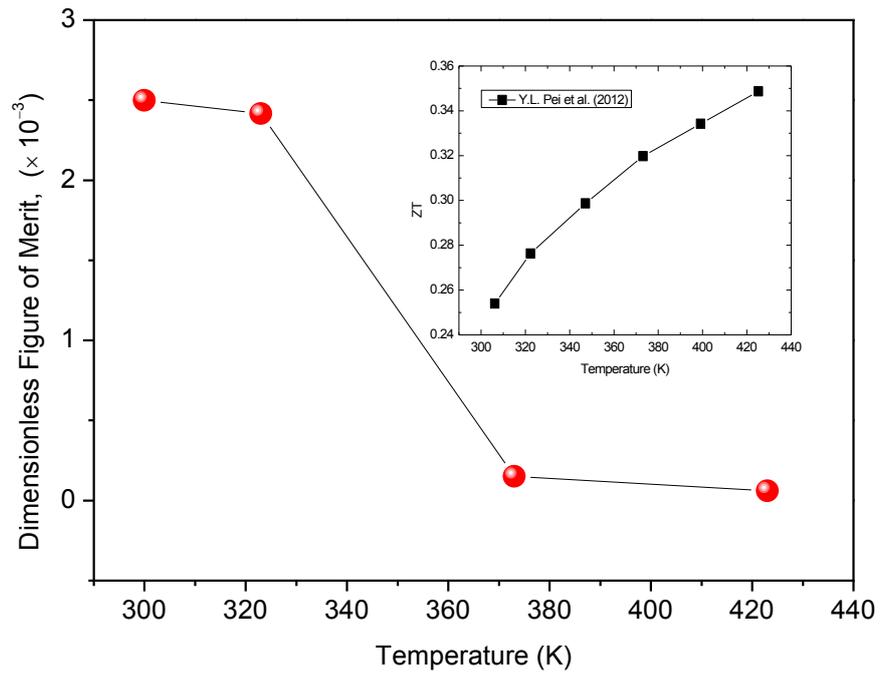
ความสัมพันธ์ของสภาพนำความร้อนกับอุณหภูมิของเลดเทลลูไรด์ แสดงดังภาพที่ 4.22 พบว่า เลดเทลลูไรด์มีสภาพนำความร้อนเท่ากับ $0.49 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ที่อุณหภูมิห้อง และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นสอดคล้องกับสัมประสิทธิ์ซีเบค และมีค่ามากกว่ารายงานของ Y.L. Pei *et al.* (2012)



ภาพที่ 4.22 ความสัมพันธ์ของสภาพนำความร้อนกับอุณหภูมิของเลดเทลลูไรด์เปรียบเทียบกับรายงานของ Y.L. Pei *et al.* (2012)

4.6.4 ไดมอนด์ชั้นเลสฟิเกอร์ออฟเมริท

ความสัมพันธ์ของไดมอนด์ชั้นเลสฟิเกอร์ออฟเมริทกับอุณหภูมิของเลดเทลลูไรด์แสดงดังภาพที่ 4.23 พบว่า เลดเทลลูไรด์มีไดมอนด์ชั้นเลสฟิเกอร์ออฟเมริทของเท่ากับ 2.50×10^{-4} ที่อุณหภูมิห้อง และมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นและมีค่าน้อยกว่ารายงานของ Y.L. Pei *et al.* (2012) เพราะสภาพนำความร้อนมีค่าสูงขึ้น



ภาพที่ 4.23 ความสัมพันธ์ของ ZT กับอุณหภูมิของเลดเทลลูไรด์เปรียบเทียบกับรายงานของ Y.L. Pei *et al.* (2012)