สุทัศนา ณ พัทลุง : การศึกษาความบกพร่องในไทเทเนียมไดออกไซด์: เชิงทฤษฎีและเชิงคำนวณ (DEFECTS IN TITANIUM DIOXIDE: THEORY AND COMPUTATIONS) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.ชูกิจ ลิมปิจำนงค์, 67 หน้า. ISBN 974-533-578-9

ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นหนึ่งในสารโฟโตคะตะลิสท์ที่เป็นที่รู้จักกันเป็นอย่างดี โดยมีโครงสร้างที่พบในธรรมชาติอยู่สามรูปแบบ คือ รูไทล์ อนาเทส และ บรูไคท์ ทั้งนี้ มีเฉพาะโครงสร้างแบบเตตระกอนอล คือ รูไทล์ และอนาเทส ที่เป็นที่พบเห็นโดยทั่วไป สำหรับไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิดผงซึ่งถูกนำไปใช้เป็นสารโฟโตคะตะลิสท์นั้น ส่วนมากมักจะมีโครงสร้างอนาเทส ดังนั้นงานวิทยานิพนธ์นี้ จึงเน้นศึกษาโครงสร้างอนาเทส ผลการศึกษาคำนวณได้ค่าตัวแปรโครงร่างผลึกอนาเทส ดังนี้ $a = 3.764$ อังสตรอม, $c/a = 2.515$, และ $u = 0.208$ ซึ่งมีค่าสอดคล้องเป็นอย่างดีกับทั้งค่าที่วัดได้จากผลการทดลอง และ ค่าที่คำนวณได้โดยกลุ่มวิจัยอื่น ในวิทยานิพนธ์นี้ได้ทำการศึกษาความบกพร่องมูลฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์โดยอาศัยการคำนวณแบบเฟิร์สพรินซิเพิลซูโดโพเทนเชียลด้วยทฤษฎีฟังก์ชันแนลความหนาแน่น เท่าที่ทราบผลงานวิจัยนี้นับได้ว่าเป็นผลการศึกษาความบกพร่องชนิดมูลฐานในอนาเทสไทเทเนียมไดออกไซด์จากการคำนวณระดับเฟิร์ส-พรินซิเพิลที่สมบูรณ์ที่สุดในปัจจุบัน ทั้งนี้เราพบว่าความบกพร่องมูลฐานอันได้แก่การที่มีอะตอมแทรกหรือขาดนั้น มีค่าพลังงานก่อเกิดต่ำ ทำให้เป็นความบกพร่องชนิดที่น่าจะเกิดขึ้นจริง โดยเฉพาะอย่างยิ่งไทเทเนียมที่แทรกมาในที่ว่างผลึก (Ti_i) ซึ่งเป็นตัวให้ที่ให้อิเล็กตรอนได้สี่ตัวนั้นมีค่าพลังงานก่อเกิดต่ำที่สุดในสารตัวอย่างชนิดพี ในขณะที่การขาดไทเทเนียม (V_{Ti}) ซึ่งเป็นตัวรับที่รับอิเล็กตรอนได้สี่ตัว มีค่าพลังงานก่อเกิดต่ำที่สุดในสารตัวอย่างชนิดเอ็น ส่วนออกซิเจนที่แทรกมาในที่ว่างผลึก (O_i) พบว่าไม่เสถียรและจะเข้าไปจับกับออกซิเจนในแลตทิซ กลายเป็นออกซิเจนโมเลกุล ที่มีประจุศูนย์ แทนที่ในตำแหน่งของออกซิเจน ทั้งนี้ สิ่งน่าสนใจเป็นอย่างยิ่ง คือผลการคำนวณแสดงให้เห็นว่าความบกพร่องมูลฐานทั้งสี่ชนิด (Ti_i, O_i, V_{Ti}, และ V_O) ไม่ทำให้เกิดระดับพลังงานของความบกพร่อง (defect levels) ขึ้นในช่องว่างแถบพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์

สาขาวิชาฟิสิกส์ ลายมือชื่อนักศึกษา สุทัศนา ณ พัทลุง

ปีการศึกษา 2549 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ชูกิจ ลิมปิจำนงค์

SUTASSANA NA PHATTALUNG : DEFECTS IN TITANIUM DIOXIDE: THEORY AND COMPUTATIONS. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. SUKIT LIMPIJUMNONG, Ph.D. 67 PP. ISBN 974-533-578-9

TITANIUM DIOXIDE/NATIVE DEFECTS/PHOTOCATALYST

TiO_2 is one of the most well known photocatalysts. There are three natural polymorphs of TiO_2: rutile, anatase, and brookite. Only the tetragonal polymorphs, i.e. rutile and anatase, are commonly found. Most of TiO_2 powder used in photocatalyst application is found in anatase phase. In this thesis, we focus our attention on the anatase structure. Our calculated crystal parameters of bulk anatase TiO_2 are: a = 3.764 Angstrom, c/a = 2.515, and u = 0.208, which are in agreement with the experimental values and other theoretical calculations. In this thesis, native point defects in anatase TiO_2 are investigated using first-principles pseudopotential calculations based on density-functional theory. To our knowledge, our result is the most complete first principles calculations of native defects in anatase TiO_2 to date. We found that fundamental native defects, i.e. interstitials and vacancies, have low formation energies, hence are likely to form. In particular, titanium interstitial (Ti_i) is a quadruple donor with the lowest formation energy under p-type conditions, whereas Ti vacancy (V_{Ti}) is a quadruple acceptor with the lowest formation energy under n-type conditions. We also found that an isolated oxygen interstitial (O_i) is not stable and spontaneously moves to bond strongly with a lattice O, leading to a charge-neutral O_2 molecule substituting on an O site. Interestingly, our calculations show that all four fundamental native defects (Ti_i, O_i, V_{Ti}, and V_O) do not introduce any defect level inside TiO_2 band gap.

School of Physics Student's Signature Sutassana Na Phattalung

Academic Year 2006 Advisor's Signature