



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การศึกษาสมบัติของสารเพียโซอิเล็กทริกแบบไร้สารตะกั่วในสารประกอบ  
บิสมัทอะลูมิเนียมและบิสมัทแกเลต จากการทำนวมแบบเฟิร์สพริ้นซิเปิล

Lead-free Piezoelectric Properties in  $\text{BiAlO}_3$  and  $\text{BiGaO}_3$  from First Principles  
Calculations

๓๐๓

๗ ๑๒๔๓

๒๕๕๕

กนกนันทน์ สารสมัคร

ปิติพร ธนอมงาม

.b. 12๗๐๐ ๖๑๗  
.i. ....

สาขา

เลขทะเบียน 137841

วันเดือนปี 6 ต.ค. 2558

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2555

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ การศึกษาสมบัติของสารเพียโซอิเล็กทริกแบบไร้สารตะกั่วในสารประกอบบิสมัทอะลูมิเนียม  
และบิสมัทแกลเลต จากการคำนวณแบบเฟิร์สพริન્ซิเปิล

แหล่งเงิน ทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ประจำปีงบประมาณ 2555 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 200,000 บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 1.5 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2554 ถึง 31 มีนาคม 2556

ชื่อ-สกุล หัวหน้าโครงการ และผู้ร่วมโครงการวิจัย

กนกนันท์ สารมัคร วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง หัวหน้าโครงการ

ปิติพร ถนนอมงาม วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง ผู้ร่วมโครงการวิจัย

### บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมบัติทางโครงสร้างผลึกของสารประกอบบิสมัทอะลูมิเนียม ( $\text{BiAlO}_3$ ) และบิสมัทแกลเลต ( $\text{BiGaO}_3$ ) ด้วยวิธีคำนวณแบบเฟิร์สพริสซิเปิลที่อยู่บนพื้นฐานของทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นใช้วิธีการประมาณค่าแบบเกรเดียนท์ทั่วไป (generalized gradient approximation, GGA) และวิธี projector augmented wave (PAW) ภายใต้สภาวะความดันปกติ พบว่า บิสมัทอะลูมิเนียมมีโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอลที่อยู่ในกรุปปริภูมิ (space group) แบบ  $R3c$  และบิสมัทแกลเลตมีโครงสร้างแบบออโรธอมบิกที่อยู่ในกรุปปริภูมิ (space group) แบบ  $Pcca$  ได้คำนวณหาค่าตัวแปรเชิงโครงสร้างและพบว่าค่าคำนวณที่ได้ให้ผลสอดคล้องเป็นอย่างดีกับค่าที่ได้จากงานทางทฤษฎีและงานทดลองที่มีมาก่อนหน้า ภายใต้สภาวะความดันการเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอลที่อยู่ในกรุปปริภูมิ (space group) แบบ  $R3c$  ไปเป็นโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอลที่อยู่ในกรุปปริภูมิ (space group) แบบ  $R\bar{3}c$  และการเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างแบบออโรธอมบิกที่อยู่ในกรุปปริภูมิ (space group) แบบ  $Pcca$  ไปเป็นโครงสร้างแบบโมโนคลินิกที่อยู่ในกรุปปริภูมิ (space group) แบบ  $Cm$  สามารถเกิดได้ในบิสมัทอะลูมิเนียมและบิสมัทแกลเลตตามลำดับได้คำนวณหาความดันสมดุลในการเปลี่ยนโครงสร้างสำหรับบิสมัทอะลูมิเนียมและบิสมัทแกลเลตคือ 12.66 กิกะปาสกาลและ 1.53 กิกะปาสกาล ตามลำดับ ความเสถียรของแต่ละโครงสร้างศึกษาได้จากการวิเคราะห์ค่าเอนทัลปีเป็นฟังก์ชันของความดันของสารที่กล่าวไปข้างต้น

คำสำคัญ: บิสมัทอะลูมิเนียม, บิสมัทแกลเลต, การเปลี่ยนโครงสร้าง, เฟิร์สพริสซิเปิล

**Research Title:** Lead-free Piezoelectric Properties in BiAlO<sub>3</sub> and BiGaO<sub>3</sub> from First Principles Calculations

**Researcher:** Kanoknan Sarasamak and Pitiporn Thanomngam

**Faculty:** College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

## ABSTRACT

In this research, the structural properties for BiAlO<sub>3</sub> and BiGaO<sub>3</sub> as a function of pressure were investigated using first-principles calculations based on density functional theory (DFT) within the generalized gradient approximation (GGA) and projector augmented wave (PAW) method. Under ambient pressure, BiAlO<sub>3</sub> and BiGaO<sub>3</sub> have the rhombohedral phase with space group  $R\bar{3}c$  and the orthorhombic phase with space group  $Pcca$ , respectively. The calculated structural parameters were calculated and found to be in good agreement with available theoretical and experimental values. Under hydrostatic pressure, the transformation from the rhombohedral phase with space group  $R\bar{3}c$  to the rhombohedral phase with space group  $R\bar{3}c$  and the transformation from the orthorhombic phase with space group  $Pcca$  to the monoclinic phase with space group  $Cm$  can occur in BiAlO<sub>3</sub> and BiGaO<sub>3</sub>, respectively. The calculated equilibrium transformation pressures for BiAlO<sub>3</sub> and BiGaO<sub>3</sub> are 12.66 GPa and 1.53 GPa, respectively. The stability of each phase was studied by analyzing enthalpy as a function of pressure for the above compounds.

**Keywords :** BiAlO<sub>3</sub>, BiGaO<sub>3</sub>, phase transformation, First principles calculations

## กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากแหล่งเงินทุนงบประมาณประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2555 ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้รับความกรุณาจาก ศ.ดร. จิติ หนูแก้ว คณบดีวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความสนับสนุนในการทำงานวิจัยนี้ให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ศ. ดร. ชูกิจ ลิมปิ้งานงค์ สาขาวิชาฟิสิกส์ สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่กรุณาให้คำปรึกษา คำชี้แนะและอำนวยความสะดวกในการใช้ทรัพยากรคอมพิวเตอร์และโปรแกรมสำเร็จรูปที่ใช้ในงานคำนวณในโครงการวิจัยนี้ ผู้วิจัยขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงมา ณ ที่นี้ นอกจากนี้ผู้วิจัยขอขอบคุณคณาจารย์และนักศึกษาผู้ช่วยวิจัยของวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ได้ให้ความช่วยเหลือในเรื่องงานวิจัยนี้จนสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่ไม่ได้เอ่ยนามไว้ ณ ที่นี้ด้วย

กนกนันท์ สารสมักร  
 ปิติพร ถนอมงาม  
 คณะวิจัย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูป.....	ช
<b>บทที่ 1 บทนำ</b> .....	<b>1</b>
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4 วิธีดำเนินการวิจัย.....	3
1.5 สมมุติฐานงานวิจัย.....	3
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง</b> .....	<b>5</b>
2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1.1 การคำนวณแบบเฟิร์สพริ้นซิเปิล (First principles calculations).....	5
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	9
<b>บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย</b> .....	<b>10</b>
3.1 วิธีคำนวณ.....	10
<b>บทที่ 4 ผลการวิจัย</b> .....	<b>14</b>
4.1 ผลการคำนวณของสารประกอบ BiAlO <sub>3</sub> .....	14
4.2 ผลการคำนวณของสารประกอบ BiGaO <sub>3</sub> .....	18

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	23
เอกสารอ้างอิง.....	25
ภาคผนวก.....	27
ประวัตินักวิจัย.....	38



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
4.1 แสดงค่าจากการคำนวณสมบัติต่าง ๆ ได้แก่ ค่าปริมาตรที่สภาวะสมดุลของแต่ละโครงสร้างผลึก ( $V$ ) ค่า bulk modulus ( $B$ ) และค่าอนุพันธ์ของค่า bulk modulus ( $B'$ ) ในสารประกอบ $\text{BiAlO}_3$ .....	16
4.2 แสดงค่าจากการคำนวณสมบัติต่าง ๆ ได้แก่ ค่าปริมาตรที่สภาวะสมดุลของแต่ละโครงสร้างผลึก ( $V$ ) ค่า bulk modulus ( $B$ ) และค่าอนุพันธ์ของค่า bulk modulus ( $B'$ ) ในสารประกอบ $\text{BiGaO}_3$ .....	20



## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนการคำนวณสมการ Kohn-Sham [10].....	8
3.1 แสดงพลังงานรวมเป็นฟังก์ชันของปริมาตรของ $\text{BiAlO}_3$ เพื่อเปรียบเทียบใน 3 โครงสร้าง ได้แก่ โครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรอลที่อยู่ใน space group $R3c$ (สีน้ำเงิน) และ $R\bar{3}c$ (สีเขียว) และโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่อยู่ใน space group $Pm\bar{3}m$ (สีแดง).....	11
3.2 แสดงพลังงานรวมเป็นฟังก์ชันของปริมาตรของ $\text{BiAlO}_3$ ในโครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรอล ที่อยู่ใน space group $R3c$ โดยจุดสีแดงแทนข้อมูลพลังงานรวมที่ได้จากการคำนวณที่ปริมาตรต่าง ๆ เส้นสีน้ำเงินเป็นการฟิตตั้งข้อมูลกับสมการ 3.1 เพื่อหาค่าคงที่ต่าง ๆ ของผลึก (รายละเอียดในเนื้อหา).....	12
3.3 แสดงค่าความแตกต่างของเอนทัลปีระหว่างสองโครงสร้างที่พิจารณาเป็นฟังก์ชันของความดันของ $\text{BiAlO}_3$ โดยความแตกต่างของเอนทัลปีระหว่างโครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรอลที่อยู่ใน space group $R3c$ กับ $R\bar{3}c$ (สีแดง) และความแตกต่างของเอนทัลปีระหว่างโครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรอลที่อยู่ใน space group $R3c$ กับโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ที่อยู่ใน space group $Pm\bar{3}m$ (สีเขียว).....	14
4.1 แสดงรูปโครงสร้างผลึกที่ใช้ในการศึกษา โดยแสดงรูปใน 2 มิติ ตามทิศทางที่แสดงในรูปของโครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรอล ที่อยู่ใน space group (a) $R3c$ และ (b) $R\bar{3}c$ และ (c) โครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ ที่อยู่ใน space group $Pm\bar{3}m$ ในสารประกอบ $\text{BiAlO}_3$ .....	15
4.2 (a) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานรวมของโครงสร้างผลึกเป็นฟังก์ชันของปริมาตรในโครงสร้างผลึกที่ศึกษา ได้แก่ โครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอล ที่อยู่ใน space group $R3c$ (สีน้ำเงิน) และ $R\bar{3}c$ (สีแดง) และโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ที่อยู่ใน space group $Pm\bar{3}m$ (สีเขียว) (*ค่าพลังงานและปริมาตรที่แสดงในภาพเป็นค่าต่อสูตรโครงสร้าง $\text{BiAlO}_3$ ) (b) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าผลต่างเอนทัลปีที่เป็นผลต่างระหว่างค่าเอนทัลปีของโครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรอล ที่อยู่ใน space group $R3c$ กับ $R\bar{3}c$ (สีเขียว) และค่าผลต่างเอนทัลปีที่เป็นผลต่างระหว่างค่าเอนทัลปีของโครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรอล ที่อยู่ใน space group $R3c$ กับโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ที่อยู่ใน space group $Pm\bar{3}m$ (สีแดง) เป็นฟังก์ชันของความดัน ค่าความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างระบุโดยลูกศรดังภาพ (*ค่าเอนทัลปีที่แสดงในภาพเป็นค่าเอนทัลปีต่อสูตร โครงสร้าง $\text{BiAlO}_3$ ).....	17
4.3 (a) แสดงรูปโครงสร้างผลึกที่ใช้ในการศึกษา โดยแสดงรูปใน 2 มิติ ตามทิศทางที่แสดงในรูป ของโครงสร้างผลึกแบบ (a) ออโรรมบิกที่อยู่ใน space group $Pcca$ และ (b) โครงสร้างผลึกแบบโมนอกlinik ที่อยู่ใน space group $Cm$ ในสารประกอบ $\text{BiGaO}_3$ .....	19

4.4 (a) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานรวมของโครงสร้างผลึกเป็นฟังก์ชันของปริมาตรใน โครงสร้างผลึกที่ศึกษา ได้แก่ โครงสร้างแบบอโรธอมบิก ที่อยู่ใน space group  $Pcca$  (สีน้ำเงิน) โครงสร้าง แบบโมนอกลิคที่อยู่ใน space group  $Cm$  (สีแดง) และ โครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่อยู่ใน space group  $Pm\bar{3}m$  (สีเขียว) (\*ค่าพลังงานและปริมาตรที่แสดงในภาพเป็นค่าต่อสูตรโครงสร้าง  $BiGaO_3$ ) (b) แสดง ความสัมพันธ์ระหว่างค่าผลต่างเอนทัลปีที่เป็นผลต่างระหว่างค่าเอนทัลปีของโครงสร้างผลึกแบบอโรธอม บิก ที่อยู่ใน space group  $Pcca$  กับ โครงสร้างผลึกแบบโมนอกลิคที่อยู่ใน space group  $Cm$  (สีเขียว) และค่า ผลต่างเอนทัลปีที่เป็นผลต่างระหว่างค่าเอนทัลปีของโครงสร้างผลึกแบบอโรธอมบิก ที่อยู่ใน space group  $Pcca$  กับโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ที่อยู่ใน space group  $Pm\bar{3}m$  (สีแดง) เป็นฟังก์ชันของความดัน ค่า ความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างระบุโดยลูกศรดังภาพ (\*ค่าเอนทัลปีที่แสดงในภาพเป็นค่าเอนทัลปี ต่อสูตรโครงสร้าง  $BiGaO_3$ ).



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

วัสดุไฟฟ้าแรงดันหรือเรียกว่าวัสดุเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric materials) เป็นวัสดุประเภทหนึ่งที่มีสมบัติพิเศษ คือ เมื่อได้รับแรงกลจะให้แรงดันไฟฟ้าที่เรียกว่า ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric effect) ในทางกลับกันเมื่อวัสดุได้รับแรงดันไฟฟ้าจะทำให้มีการเปลี่ยนรูปร่าง (deformation) เกิดแรงกลซึ่งเรียกว่า ปรากฏการณ์อินเวอร์สเพียโซอิเล็กทริก (inverse piezoelectric effect) จากความสามารถในการแสดงค่าทางไฟฟ้าที่โดดเด่นนี้จึงส่งผลให้วัสดุเพียโซอิเล็กทริกสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ ได้หลากหลาย ตัวอย่างเช่น สามารถนำมาใช้เป็นทรานสดิวเซอร์ (Transducer) ในอุปกรณ์อัลตราโซนิกทางการแพทย์ เป็นอุปกรณ์เซนเซอร์ (sensor) ที่ใช้ควบคุมการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงในรถยนต์หรือในอุปกรณ์สื่อสารที่มีหน้าจอสัมผัส (touch pads of mobile phones) และนำมาใช้เป็นแอกชูเอเตอร์ (Actuator) ซึ่งเป็นอุปกรณ์ประกอบที่สำคัญของเครื่องพิมพ์ หรือชุดเตอร์ในกล้องถ่ายรูป เป็นต้น วัสดุเพียโซอิเล็กทริกส่วนใหญ่ที่ใช้ในการประยุกต์ใช้ผลิตภัณฑ์ที่กล่าวมามักจะเป็นสารเซรามิกส์เพียโซอิเล็กทริกที่แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) ซึ่งมีองค์ประกอบหลักเป็นสารจำพวกสารประกอบออกไซด์ของตะกั่ว เช่น เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (lead zirconate titanate,  $Pb[Zr_xTi_{1-x}]O_3$ , PZT) เลดไททานเนต (lead titanate,  $PbTiO_3$ , PT) และเลดไนโอเบต (Lithium niobate,  $PbNbO_3$ , PN) เป็นต้น เนื่องจากเซรามิกส์เหล่านี้มีสมบัติที่เด่นชัดในทางเพียโซอิเล็กทริกจึงถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ข้างต้นอย่างกว้างขวาง แต่เนื่องจากสารเพียโซอิเล็กทริกที่กล่าวมานั้นมีองค์ประกอบหลักเป็นตะกั่ว ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดปัญหาเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมเมื่ออุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่เกิดจากการประยุกต์ใช้สารเพียโซอิเล็กทริกจำพวกมีสารตะกั่วเหล่านี้หมดอายุการใช้งานก็จะเกิดเป็นขยะอิเล็กทรอนิกส์ที่มีสารตะกั่วเจือปนอยู่ โดยวิธีการกำจัดขยะอิเล็กทรอนิกส์ส่วนใหญ่แล้วจะเป็นการฝังกลบ หากจัดการไม่ดีสารพิษจากตะกั่วอาจรั่วไหลไปสู่แหล่งน้ำและดิน ทำให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมและส่งผลกระทบต่อสุขภาพอนามัยของคนในท้องถิ่นเป็นอย่างมาก ซึ่งในระยะหลังกระแสการตื่นตัวเรื่องการรักษาสิ่งแวดล้อมได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก สังคมได้ให้ความสำคัญกับกิจกรรมที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมากขึ้น สังคมได้ตระหนักถึงปัญหาที่จะเกิดขึ้นเนื่องจากสารปนเปื้อนในขยะอิเล็กทรอนิกส์ จึงมีการศึกษาค้นคว้าวิจัยเพื่อพัฒนาวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่ปราศจากสารตะกั่วมาทดแทน โดยที่ยังมีคุณสมบัติที่ดัดเทียมกับสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งในปัจจุบันได้เริ่มมีการศึกษาหาสารประกอบอื่น มาทดแทนสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก โดยสารประกอบที่กำลังเป็นที่สนใจคือสารประกอบที่มีองค์ประกอบหลักเป็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบิสมัท เช่น  $\text{BiAlO}_3$ ,  $\text{BiGaO}_3$ ,  $\text{BiInO}_3$ , และ  $\text{BiScO}_3$  ซึ่งสารประกอบเหล่านี้ได้มีการศึกษามาแล้วทั้งทางด้านเชิงทดลองและทฤษฎี ตัวอย่างการศึกษาในเชิงทดลอง เช่น ได้มีการสังเคราะห์สารประกอบเหล่านี้ด้วยเทคนิคความดันสูงและอุณหภูมิสูง ผลการทดลองเหล่านี้แสดงถึงสมบัติที่น่าสนใจด้านการแสดงความเป็นสารเพียโซอิเล็กทริก รายละเอียดดังอ้างอิง [1-6] โดยเฉพาะสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกใน  $\text{BiAlO}_3$  และ  $\text{BiGaO}_3$  ยกตัวอย่าง เช่น Belik และคณะ [1] ได้สังเคราะห์สารประกอบออกไซด์  $\text{BiAlO}_3$  และ  $\text{BiGaO}_3$  ด้วยเทคนิคความดันสูง-อุณหภูมิสูงและได้ศึกษาสมบัติทางโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) หรือ Mangalam และคณะ [5] ได้เตรียมสารประกอบ  $\text{BiAlO}_3$  ด้วยเทคนิคความดันสูง และได้แสดงให้เห็นว่า สารประกอบ  $\text{BiAlO}_3$  แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิสูงกว่า 520 องศาเซลเซียส ทำให้เป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิสูง ซึ่งเหมาะกับการประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์บางอย่าง เช่น อุปกรณ์หน่วยความจำ (memory devices) เป็นต้น ส่วนในการศึกษาเชิงทฤษฎี ยกตัวอย่างเช่น Baetting และคณะ [7] ได้ศึกษาโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density Functional Theory) เพื่อทำนายการเกิดทิศทางของเฟอร์โรอิเล็กทริกและสมบัติเพียโซอิเล็กทริกในสารประกอบ  $\text{BiAlO}_3$  และ  $\text{BiGaO}_3$  นอกจากนี้ Wang และคณะ [8] ได้ใช้วิธีการคำนวณแบบเฟิร์สพริ้นซิเปิลเพื่อศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างและไฟฟ้าในสารประกอบ  $\text{BiMO}_3$  โดยที่  $M = \text{Al, Ga, In, and Sc}$  ในงานวิจัยนี้สนใจที่จะศึกษาสมบัติพื้นฐานของสารประกอบบิสมัทอลูมินेट ( $\text{BiAlO}_3$ ) และ บิสมัทแกลเลต ( $\text{BiGaO}_3$ ) ซึ่งมีสมบัติที่น่าสนใจและมีโอกาสที่จะสามารถพัฒนาไปใช้เป็นสารเพียโซอิเล็กทริกที่ปราศจากออกไซด์ของตะกั่วได้ในอนาคต โดยจะมุ่งความสนใจไปที่สมบัติทางโครงสร้าง (structural properties) ภายใต้ความดันด้วย ซึ่งการศึกษาในงานวิจัยก่อนหน้านี้ไม่ได้เน้นการนำเสนอสมบัติเหล่านี้ว่ามีพฤติกรรมเปลี่ยนไปเช่นไร ภายใต้ความดัน โดยในงานวิจัยนี้จะเป็นการศึกษาเชิงทฤษฎีด้วยวิธีการคำนวณแบบเฟิร์สพริ้นซิเปิล (First Principles calculations) ซึ่งรายละเอียดการศึกษาจะกล่าวถึงในลำดับถัดไป

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาและเพิ่มพูนความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับสารประกอบเพียโซอิเล็กทริกที่ไร้สารตะกั่วซึ่งในโครงการวิจัยนี้สนใจที่จะศึกษาในสาร  $\text{BiAlO}_3$  และ  $\text{BiGaO}_3$  ที่มีคุณสมบัติที่น่าสนใจและมีโอกาสที่จะพัฒนาเพื่อนำมาใช้เป็นสารทดแทนสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีองค์ประกอบหลักเป็นออกไซด์ของตะกั่ว

1.2.2 โครงการวิจัยนี้จะมุ่งความสนใจไปที่การศึกษาถึงสมบัติพื้นฐานของสารเพียโซอิเล็กทริกแบบไร้สารตะกั่วใน  $\text{BiAlO}_3$  และ  $\text{BiGaO}_3$  โดยวิธีทางทฤษฎีคำนวณแบบเฟิร์สพริ้นซิเปิลซึ่งเป็นวิธีการคำนวณแบบไม่อาศัยตัวแปรเริ่มต้นจากการทดลอง ซึ่งเป็นวิธีที่ได้รับการยอมรับและมีศักยภาพสูงในการยืนยันผลจากการทดลองได้เป็นอย่างดี นับว่าเป็นองค์ความรู้พื้นฐานที่จำเป็นอย่างยิ่งต่อวงการวิจัยและ

พัฒนาวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่ปราศจากออกไซด์ของตะกั่วเพื่อช่วยลดปัญหามลภาวะเป็นพิษในสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากวัสดุเพียโซอิเล็กทริกแบบมีสารตะกั่ว

1.2.3 โครงการวิจัยนี้สามารถต่อยอดไปศึกษาสมบัติพื้นฐานของสารเพียโซอิเล็กทริกแบบไร้สารตะกั่วชนิดอื่นที่น่าสนใจได้ในอนาคต

### 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

สามารถคำนวณหาสมบัติพื้นฐาน (สมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางความยืดหยุ่น และสมบัติทางแสง) ของสารเพียโซอิเล็กทริกแบบไร้สารตะกั่ว  $\text{BiAlO}_3$  และ  $\text{BiGaO}_3$  ด้วยวิธีคำนวณแบบเฟอร์สปรินซิเปิลและเข้าใจถึงสมบัติที่เกี่ยวข้องทั้งทางทฤษฎีและทางคำนวณ

### 1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

คำนวณหาสมบัติพื้นฐานทางโครงสร้างของสารประกอบ  $\text{BiAlO}_3$  และ  $\text{BiGaO}_3$  และการเปลี่ยนโครงสร้างที่เป็นผลจากความดันของสารประกอบทั้งสองนี้ด้วยวิธีการคำนวณแบบเฟอร์สปรินซิเปิล (รายละเอียดเพิ่มเติมในบทที่ 3)

### 1.5 สมมุติฐานงานวิจัย

โครงการวิจัยนี้จะใช้วิธีการคำนวณแบบเฟอร์สปรินซิเปิล เพื่อศึกษาสมบัติของสารเพียโซอิเล็กทริกแบบไร้สารตะกั่ว คือ สารบิสมัทอะลูมิเนต ( $\text{BiAlO}_3$ ) และ สารบิสมัทแกเลต ( $\text{BiGaO}_3$ ) ได้แก่ สมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางความยืดหยุ่น และสมบัติทางแสง การคำนวณแบบเฟอร์สปรินซิเปิลเป็นการคำนวณโดยอาศัยควอนตัมเชิงฟิสิกส์คำนวณ โดยเป็นการศึกษาระบบผลึกที่มีการเรียงตัวของหน่วยเซลล์แบบซ้ำ ๆ ซึ่งอาศัยทฤษฎีควอนตัมเชิงฟิสิกส์เพื่อคำนวณหาสถานะอิเล็กตรอนรอบอะตอมที่ประกอบกันเป็นโครงสร้างผลึก เพื่อหาสถานะการกระจายตัวของอิเล็กตรอนและโครงสร้างระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในโครงสร้างผลึก ซึ่งสามารถใช้คำนวณหาสมบัติอื่น ๆ ของโครงสร้างผลึกได้ เช่น ทำให้สามารถทราบถึงแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมในผลึก ตลอดจนสมบัติทางไฟฟ้า แสง และ แม่เหล็กของสาร การคำนวณแบบเฟอร์สปรินซิเปิลเป็นการคำนวณแบบไม่ต้องพึ่งผลการทดลองและสามารถนำไปเทียบกับข้อมูลจากการทดลองได้ ถือเป็นวิธีที่ได้รับการยอมรับในปัจจุบันถึงความแม่นยำและเชื่อถือได้ อย่างไรก็ตามการคำนวณ ของระบบผลึกที่ประกอบไปด้วยหลายอะตอมต้องอาศัยทรัพยากรในการคำนวณเป็นอย่างมาก จึงต้องใช้คอมพิวเตอร์ที่มีสมรรถนะสูงในงานคำนวณเพื่อให้สามารถศึกษาระบบผลึกที่มีความซับซ้อนสมจริงมากขึ้น โดยในการคำนวณแบบเฟอร์สปรินซิเปิลเพื่อศึกษาในโครงการวิจัยนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เราจะใช้โปรแกรมสำเร็จรูป เช่น โปรแกรมการคำนวณสำเร็จรูป VASP [9] ซึ่งเป็นโปรแกรมคำนวณที่ได้รับ การยอมรับกันอย่างแพร่หลายในนักวิจัยเชิงคำนวณถึงความแม่นยำและเชื่อถือได้ ซึ่งในโครงการวิจัยนี้เราจะใช้คำนวณหาสมบัติที่สนใจในสารเพียโซอิเล็กทริก ได้แก่สารประกอบ  $\text{BiAlO}_3$  และ  $\text{BiGaO}_3$  โดยเน้นไปที่การศึกษาสมบัติทางโครงสร้างพื้นฐานที่เป็นไปได้ของสารประกอบเหล่านี้ที่ความดันปกติก่อน จากนั้นจะขยายผลการศึกษาไปที่โครงสร้างที่เปลี่ยนไปภายใต้ความดัน เนื่องจากเป็นที่ทราบกันดีว่าผลของความดันมีผลกระทบกับสมบัติทางโครงสร้างของสาร ดังนั้นในงานวิจัยนี้เราจะเพิ่มการศึกษาสมบัติเหล่านี้ภายใต้แรงดันด้วย

### 1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

คาค่างานวิจัยนี้จะเป็พื้นฐานที่สำคัญในการศึกษาและเพิ่มพูนความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับสมบัติพื้นฐานของสารประกอบเพียโซอิเล็กทริกที่ไร้สารตะกั่ว ได้แก่สารประกอบ  $\text{BiAlO}_3$  และ  $\text{BiGaO}_3$  ที่มีคุณสมบัติที่น่าสนใจและมีโอกาสที่จะพัฒนาเพื่อนำมาใช้เป็นสารทดแทนสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีองค์ประกอบหลักเป็นออกไซด์ของตะกั่ว โดยจะมุ่งความสนใจไปที่การศึกษาถึงสมบัติพื้นฐานของสารเพียโซอิเล็กทริกแบบไร้สารตะกั่วใน  $\text{BiAlO}_3$  และ  $\text{BiGaO}_3$  โดยวิธีทางทฤษฎีคำนวณแบบเฟิร์สพริન્ซิเปิลซึ่งเป็นวิธีการคำนวณแบบไม่อาศัยตัวแปรเริ่มต้นจากการทดลอง ซึ่งเป็นวิธีที่ได้รับการยอมรับและมีศักยภาพสูงในการยืนยันผลจากการทดลองได้เป็นอย่างดี นับว่าเป็นองค์ความรู้พื้นฐานที่จำเป็นอย่างย้งต่อวงการวิจัยและพัฒนาวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่ปราศจากออกไซด์ของตะกั่วเพื่อช่วยลดปัญหาผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากวัสดุเพียโซอิเล็กทริกแบบมีสารตะกั่ว นอกจากนี้แล้วงานวิจัยนี้ยังคาดว่าจะสามารถต่อยอดไปศึกษาสมบัติพื้นฐานของสารเพียโซอิเล็กทริกแบบไร้สารตะกั่วชนิดอื่นที่น่าสนใจได้ในอนาคต

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เนื่องจากในโครงการวิจัยนี้เป็นการวิจัยเชิงทฤษฎีและเชิงคำนวณ เพื่อศึกษาสมบัติของสารเพียโซอิเล็กทริกแบบไร้สารตะกั่ว ดังนั้นในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงหลักการและทฤษฎีของการคำนวณแบบเฟิร์สพริ้นซิเปิลที่ใช้ในโครงการวิจัยนี้

#### 2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

##### 2.1.1 การคำนวณแบบเฟิร์สพริ้นซิเปิล (First principles calculations)

การคำนวณหาสมบัติของผลึกโดยวิธีเฟิร์สพริ้นซิเปิล (First principles calculations) เป็นการคำนวณโดยอาศัยควอนตัมเชิงฟิสิกส์คำนวณ โดยเป็นการศึกษาระบบผลึกที่มีการเรียงตัวของหน่วยเซลล์แบบซ้ำ ๆ ซึ่งอาศัยทฤษฎีควอนตัมเชิงฟิสิกส์เพื่อคำนวณหาสถานะอิเล็กตรอนรอบอะตอมที่ประกอบกันเป็นผลึก หลักการพื้นฐานในการคำนวณแบบเฟิร์สพริ้นซิเปิลทำได้โดยการแก้ปัญหาคณิตศาสตร์ของชโรดิงเงอร์ (Schrödinger equation) สำหรับระบบอะตอมที่จัดวางเป็นผลึก เพื่อหาสถานะการกระจายตัวของอิเล็กตรอนและโครงสร้างระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในผลึก ซึ่งสามารถใช้คำนวณหาสมบัติอื่น ๆ ของผลึกได้ เช่น ทำให้สามารถทราบถึงแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมในผลึก ตลอดจนสมบัติทางไฟฟ้า แสง และ แม่เหล็กของสาร เป็นการคำนวณแบบไม่ต้องพึ่งผลการทดลองและสามารถนำไปเทียบกับข้อมูลจากการวัดได้ ซึ่งเป็นวิธีที่ได้รับการยอมรับในปัจจุบันถึงความแม่นยำและเชื่อถือได้ อย่างไรก็ตามการแก้สมการชโรดิงเงอร์โดยตรงของระบบผลึกที่ประกอบไปด้วยหลายอะตอมต้องอาศัยทรัพยากรในการคำนวณเป็นอย่างมาก ในอดีตงานคำนวณลักษณะนี้มีข้อจำกัดทั้งในแง่ประสิทธิภาพของวิธีการคำนวณเชิงตัวเลขและสมรรถนะของคอมพิวเตอร์ แต่ปัจจุบันวิธีการคำนวณทางตัวเลขได้ถูกปรับปรุงให้รวดเร็วและแม่นยำมากขึ้นรวมถึงความเร็วของคอมพิวเตอร์ก็ถูกพัฒนาขึ้นทำให้สามารถศึกษาระบบผลึกที่มีความซับซ้อนสมจริงมากขึ้น และอีกวิธีการหนึ่งที่สามารถช่วยแก้ปัญหาในการคำนวณในระบบผลึกที่มีหลายอะตอมและซับซ้อนคืออาศัยทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density Functional Theory, DFT) ที่จะกล่าวถึงถัดไป

การคำนวณแบบเฟิร์สพริ้นซิเปิลได้อาศัยความรู้ทางกลศาสตร์ควอนตัมประกอบกับทฤษฎีฟังก์ชันนัลของความหนาแน่น (Density Functional Theory, DFT) หลักการพื้นฐานของทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นคือการอธิบายปัญหาของระบบหลายอนุภาคที่ซับซ้อนของฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอน ด้วยค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอน,  $n(\vec{r})$  โดยความคิดพื้นฐานเริ่มต้นมาจากทฤษฎีของ Hohenberg-Kohn [10] ทฤษฎีนี้ได้พิสูจน์ว่าพลังงานพื้นฐานและสมบัติที่สภาวะพื้นของระบบหลายอนุภาคของฟังก์ชันคลื่นของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อิเล็กตรอน ถูกกำหนดโดยความหนาแน่นของอิเล็กตรอน,  $n(\vec{r})$  โดยพลังงานพื้นฐานของระบบนี้แสดงได้โดยสมการ

$$E[n(\vec{r})] = \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d^3r + F[n(\vec{r})] \quad (2.1)$$

โดย  $V_{ext}(\vec{r})$  คือ ค่าความต่างศักย์ภายนอก สร้างขึ้นโดยนิวเคลียสกระทำกับอิเล็กตรอน  $F[n(\vec{r})]$  คือ ฟังก์ชันนัลสากลของความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่ไม่ขึ้นกับความต่างศักย์ภายนอก โดยค่าฟังก์ชันนัล  $F[n(\vec{r})]$  จะเป็นผลรวมของทั้งพลังงานกลและพลังงานที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอนด้วยกันเอง

ต่อมา Kohn และ Sham [11] ได้เสนอว่าพลังงานของระบบที่น่าเสนอโดย Hohenberg-Kohn ดังสมการ(2.1) สามารถเขียนได้ด้วยอีกสมการคือ

$$E[n(\vec{r})] = \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d^3r + e^2 \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' + T_s[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (2.2)$$

โดยที่  $e^2 \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r'$  คือ พลังงานคูลอมบ์ที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอนหรือที่เรียกว่า พลังงาน Hartree (Hartree energy)  $T_s[n(\vec{r})]$  คือพลังงานจลน์ของระบบที่อิเล็กตรอนแต่ละตัวไม่มีปฏิสัมพันธ์กัน  $T_s[n(\vec{r})]$  ไม่ใช่ค่าที่แท้จริงของพลังงานจลน์ของระบบ,  $T[n(\vec{r})]$  เนื่องจาก Kohn และ Sham ได้เสนอว่าผลต่างระหว่าง  $T[n(\vec{r})]$  และ  $T_s[n(\vec{r})]$  มีค่าน้อยมาก จึงนำค่าผลต่างนี้ไปรวมในพจน์ของพลังงาน exchange-correlation,  $E_{xc}[n(\vec{r})]$  ที่ปรากฏในพจน์สุดท้ายของสมการที่ (2.2) โดย  $T_s[n(\vec{r})]$  สามารถคำนวณได้จาก

$$T_s[n(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle \quad (2.3)$$

โดยที่  $\psi_i$  คือ ฟังก์ชันคลื่นของอนุภาคเดี่ยว (single-particle wavefunction) ซึ่งมีความสัมพันธ์กับความหนาแน่นอิเล็กตรอนดังนี้

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.4)$$

โดยที่  $N$  เป็นจำนวนอิเล็กตรอน

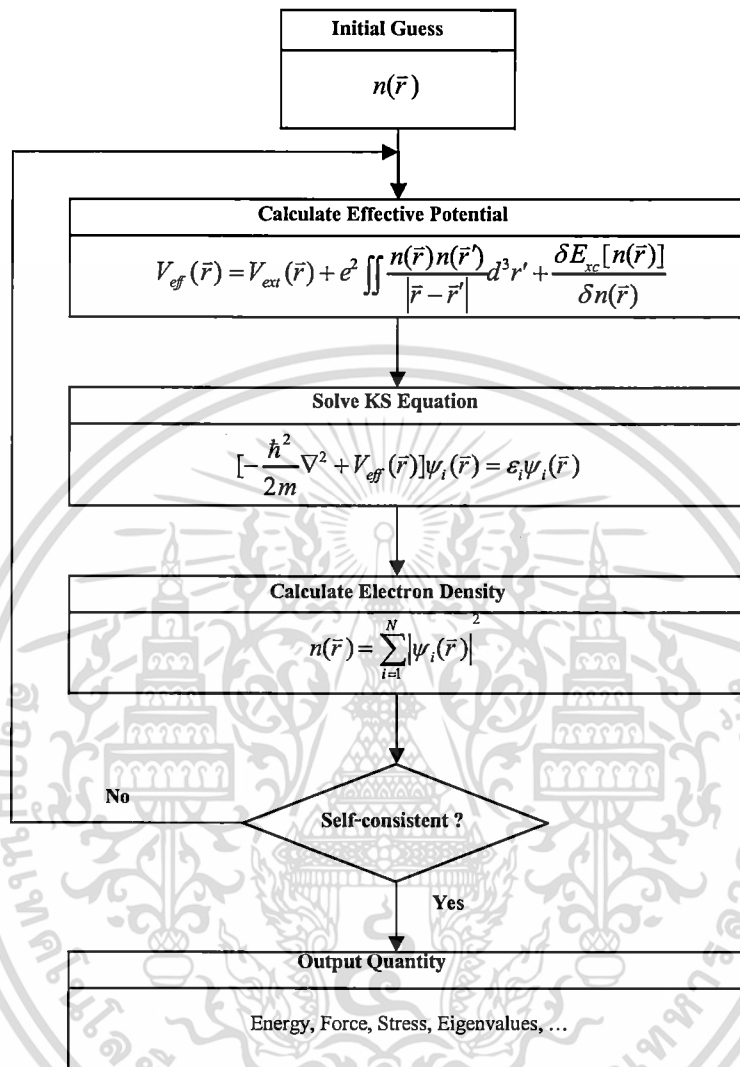
เมื่อทำการหาค่าต่ำสุดของสมการ (2.2) จะทำให้ได้สมการที่คล้ายสมการชโรดิงเจอร์ (Schrödinger-like equation)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (2.5)$$

ซึ่งสมการที่ (2.5) คือสมการที่เรียกว่าสมการ Kohn-Sham [11] โดยมีพลังงานศักย์ยังผล  $V_{\text{eff}}(\vec{r})$  ดังนี้

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + e^2 \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.6)$$

จะเห็นว่าปัญหาของระบบหลายอนุภาคได้ถูกลดมาเป็นปัญหาของอนุภาคเดี่ยวเคลื่อนที่ในศักย์ยังผล  $V_{\text{eff}}(\vec{r})$  ดังนั้นสมการ Kohn-Sham จึงสามารถนำมาใช้ในการแก้ปัญหของระบบอนุภาคหลายตัวได้ ทุกเทอมในสมการที่ (2.6) สามารถคำนวณได้ ยกเว้นค่าของ  $E_{\text{xc}}[n(\vec{r})]$  ที่ต้องอาศัยการประมาณค่าช่วยในการคำนวณ ปริมาณนี้เป็นปริมาณที่ขึ้นกับการกระจายตัวของอิเล็กตรอน ซึ่งความแม่นยำในการคำนวณแบบเพิร์สปริสซิเปิลโดยอาศัยทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นนี้จะขึ้นอยู่กับการประมาณค่านี้ โดยการประมาณค่าที่นิยมใช้กันจะมี 2 แบบ คือ การประมาณค่าความหนาแน่นเฉพาะที่ (Local Density Approximation, LDA) และ การประมาณการเปลี่ยนแปลงทั่วไป (Generalized Gradient Approximation, GGA) รายละเอียดเพิ่มเติม [12-16] ในการแก้ปัญหสมการ Kohn-Sham ในงานวิจัยนี้จะอาศัยการคำนวณด้วยคอมพิวเตอร์คำนวณขั้นสูง โดยอาศัยซอฟต์แวร์สำเร็จรูป เช่น หรือ โปรแกรมการคำนวณสำเร็จรูป VASP [9] โดยมีหลักการทำงานดังนี้ อันดับแรกโปรแกรมจะต้องสร้างความหนาแน่นของอิเล็กตรอน,  $n(\vec{r})$  เริ่มต้นขึ้นมาก่อน จากนั้นจะทำการสร้างพลังงานศักย์ยังผล,  $V_{\text{eff}}(\vec{r})$  เพื่อนำไปคำนวณในสมการ Kohn-Sham หลังจากแก้สมการเสร็จจะได้คำตอบเป็นความหนาแน่นของอิเล็กตรอนค่าใหม่ จากนั้นจะดูว่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนค่าใหม่กับค่าเก่าที่เป็นตัวเริ่มต้นมีนัยสำคัญที่เราสามารถยอมรับได้หรือไม่ ถ้าใช่เราสามารถนำคำตอบของสมการไปใช้คำนวณต่อหาสมบัติของผลึกที่ต้องการได้ แต่ถ้าไม่ใช่จะทำการคำนวณใหม่โดยใช้ค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนค่าใหม่ไปเป็นตัวตั้งต้นในการแก้ปัญหสมการ Kohn-Sham อีกทีจนกว่าจะได้ค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนใหม่ที่เป็นค่าที่สามารถยอมรับได้ จึงจะนำค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนนั้นไปหาค่าสมบัติที่ต้องการต่อไป เช่น สมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางความยืดหยุ่น และสมบัติทางแสง ที่เราจะศึกษาวิจัยในโครงการนี้เป็นต้น โดยหลักการคำนวณสามารถสรุปได้ดังแผนภาพใน รูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนการคำนวณสมการ Kohn-Sham [10]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

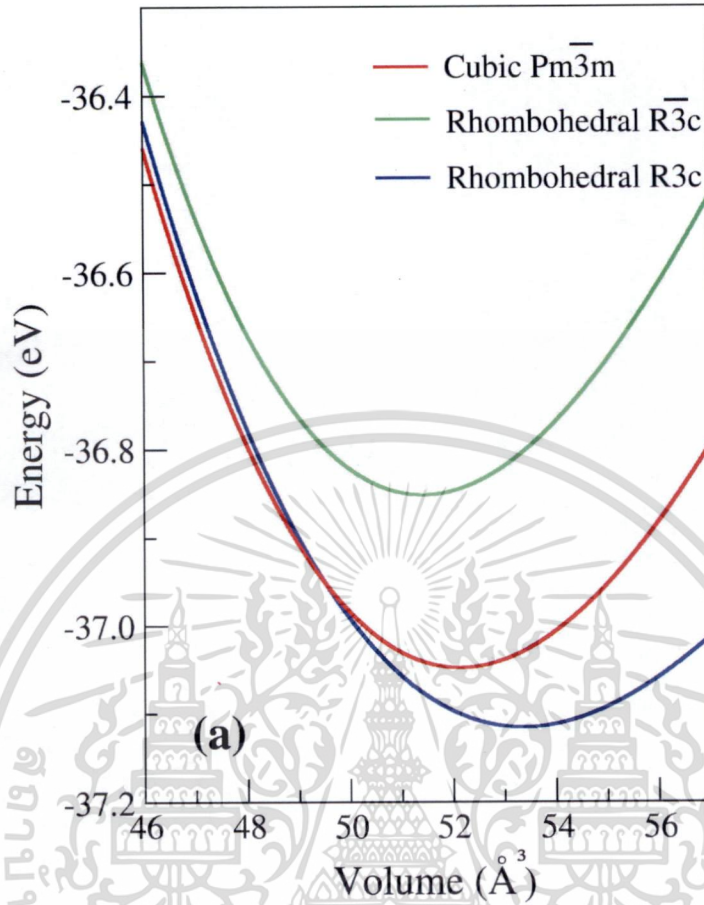
การศึกษาค้นคว้าวิจัยเพื่อพัฒนาวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่ปราศจากสารตะกั่วมาทดแทน โดยที่ยังมีคุณสมบัติที่ทัดเทียมกับสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก ถือว่าเป็นหัวข้อที่ได้รับความสนใจมาเป็นเวลานาน ซึ่งในปัจจุบันได้มีการศึกษาเพื่อหาสารประกอบอื่นมาทดแทนสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก โดยสารประกอบที่กำลังเป็นที่สนใจคือสารประกอบที่มีองค์ประกอบหลักเป็นสารบิสมัท เช่น  $\text{BiAlO}_3$ ,  $\text{BiGaO}_3$ ,  $\text{BiInO}_3$ , และ  $\text{BiScO}_3$  ซึ่งสารประกอบเหล่านี้ได้มีการศึกษามาแล้วทั้งทางด้านเชิงทดลองและทฤษฎี ตัวอย่างการศึกษาในเชิงทดลอง เช่น ได้มีการสังเคราะห์สารประกอบเหล่านี้ด้วยเทคนิคความดันสูงและอุณหภูมิสูง ผลการทดลองเหล่านี้แสดงถึงสมบัติที่น่าสนใจด้านการแสดงความเป็นสารเพียโซอิเล็กทริก รายละเอียดดังอ้างอิง [1-6] โดยเฉพาะสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกส์ใน  $\text{BiAlO}_3$  และ  $\text{BiGaO}_3$  ยกตัวอย่าง เช่น Belik และคณะ [1] ได้สังเคราะห์สารประกอบออกไซด์  $\text{BiAlO}_3$  และ  $\text{BiGaO}_3$  ด้วยเทคนิคความดันสูง-อุณหภูมิสูงและได้ศึกษาสมบัติทางโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) หรือ Mangalam และคณะ [5] ได้เตรียมสารประกอบ  $\text{BiAlO}_3$  ด้วยเทคนิคความดันสูง และได้แสดงให้เห็นว่า สารประกอบ  $\text{BiAlO}_3$  แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิสูงกว่า 520 องศาเซลเซียส ทำให้เป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิสูง ซึ่งเหมาะกับการประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์บางอย่าง เช่น อุปกรณ์หน่วยความจำ (memory devices) เป็นต้น ส่วนในการศึกษาเชิงทฤษฎี ยกตัวอย่างเช่น Baetting และคณะ [7] ได้ศึกษาโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density Functional Theory) เพื่อทำนายการเกิดทิศทางของเฟอร์โรอิเล็กทริกและสมบัติเพียโซอิเล็กทริกในสารประกอบ  $\text{BiAlO}_3$  และ  $\text{BiGaO}_3$  นอกจากนี้ Wang และคณะ [8] ได้ใช้วิธีการคำนวณแบบเฟอร์สปรินซิเปิลเพื่อศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างและไฟฟ้าในสารประกอบ  $\text{BiMO}_3$  โดยที่  $M = \text{Al, Ga, In, and Sc}$  ในงานวิจัยนี้สนใจที่จะศึกษาสมบัติพื้นฐานของสารประกอบบิสมัทออกไซด์ ( $\text{BiAlO}_3$ ) และ บิสมัทแกเลต ( $\text{BiGaO}_3$ ) ซึ่งมีสมบัติที่น่าสนใจและมีโอกาสที่จะสามารถพัฒนาไปใช้เป็นสารเพียโซอิเล็กทริกที่ปราศจากออกไซด์ของตะกั่วได้ในอนาคต โดยจะมุ่งความสนใจไปที่สมบัติทางโครงสร้าง (structural properties) ภายใต้อุณหภูมิ ซึ่งการศึกษาในงานวิจัยก่อนหน้าไม่ได้เน้นการนำเสนอสมบัติเหล่านี้ว่ามีพฤติกรรมเปลี่ยนไปเช่นไรภายใต้ความดัน ดังนั้นในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยจึงได้ทำการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างภายใต้อุณหภูมิในสารประกอบ  $\text{BiAlO}_3$  และ  $\text{BiGaO}_3$  โดยได้เน้นไปที่การศึกษาการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกภายใต้อุณหภูมิในสารประกอบทั้งสองนี้ ด้วยวิธีการคำนวณแบบเฟอร์สปรินซิเปิล ซึ่งรายละเอียดการศึกษาจะกล่าวถึงในลำดับถัดไป

### บทที่ 3

#### วิธีดำเนินการวิจัย

#### 3.1 วิธีคำนวณ

การคำนวณที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นการคำนวณผ่านโปรแกรมสำเร็จรูป VASP [9] โดยอยู่บนพื้นฐานของทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นอิเล็กทรอนิกส์ (Density Functional Theory, DFT) [10] ซึ่งจะใช้ในการคำนวณหาพลังงานรวมของโครงสร้างผลึกที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ ใน  $\text{BiAlO}_3$  ได้ศึกษาในโครงสร้างผลึก 3 แบบ ได้แก่ โครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรอลที่อยู่ใน space group  $R3c$  และ  $R\bar{3}c$  และโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่อยู่ใน space group  $Pm\bar{3}m$  ส่วน  $\text{BiGaO}_3$  ได้ศึกษาในโครงสร้างผลึก 3 แบบ ได้แก่ โครงสร้างผลึกแบบออโรรมบิก ที่อยู่ใน space group  $Pcca$  โครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก ที่อยู่ใน space group  $Cm$  และโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่อยู่ใน space group  $Pm\bar{3}m$  โดยในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยใช้วิธี Projector Augmented Wave (PAW) [18] และใช้การประมาณค่าแบบเกรเดียนท์ทั่วไป (Generalized Gradient Approximation, GGA) [19] และในการคำนวณหาพลังงานรวมของแต่ละโครงสร้าง สำหรับแต่ละโครงสร้างจะมีการคำนวณหาพลังงานรวมเป็นฟังก์ชันของปริมาตรเพื่อใช้ในการพิจารณาหาค่าพลังงานผ่อนคลายเชิงโครงสร้าง (Structural optimization) ของแต่ละโครงสร้าง โดยโครงสร้างที่มีความเสถียรมากที่สุดคือโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำสุด ดังรูป 3.1 แสดง การเปรียบเทียบพลังงานรวมเป็นฟังก์ชันของปริมาตรของ  $\text{BiAlO}_3$  ใน 3 โครงสร้าง จากรูปจะเห็นว่า สำหรับ  $\text{BiAlO}_3$  โครงสร้างที่มีความเสถียรมากที่สุดคือโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอลที่อยู่ใน space group  $R3c$  ซึ่งจะมีพลังงานรวมต่ำสุด จากนั้นจะนำผลการคำนวณหาพลังงานรวมของแต่ละโครงสร้างผลึกที่เป็นฟังก์ชันของปริมาตรเหล่านี้มาศึกษาต่อเพื่อหาค่าคงที่ของผลึกและค่าความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างได้ โดยการหาค่าความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างจะพิจารณาจากค่าความแตกต่างของเอนทัลปีระหว่างโครงสร้างผลึกที่พิจารณาซึ่งจะกล่าวถึงในรายละเอียดลำดับต่อไป



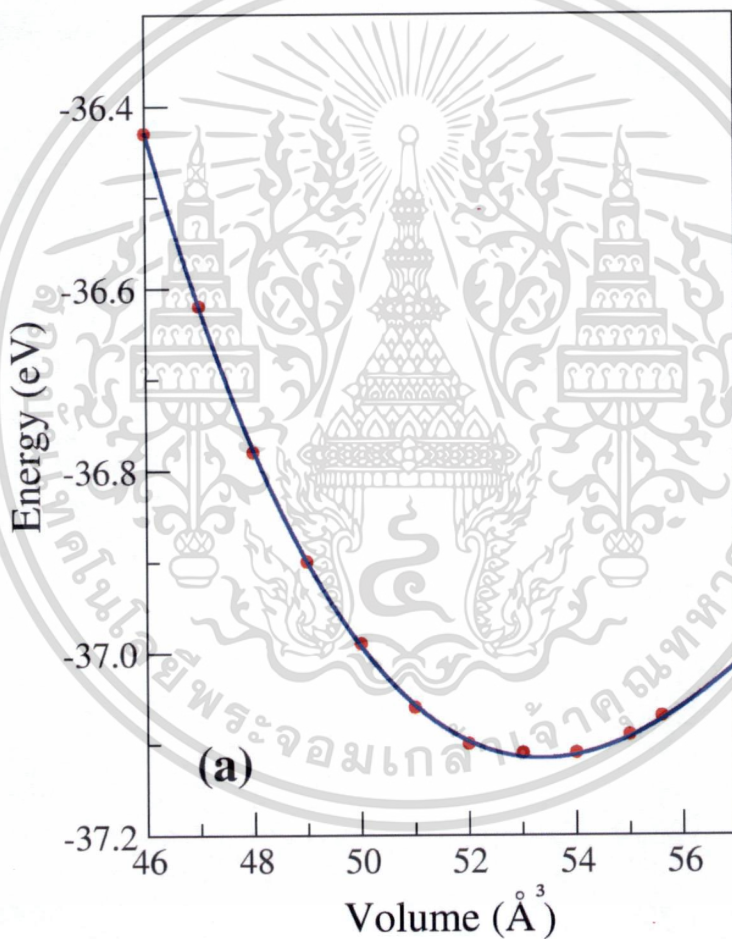
รูปที่ 3.1 แสดงพลังงานรวมเป็นฟังก์ชันของปริมาตรของ  $\text{BiAlO}_3$  เพื่อเปรียบเทียบใน 3 โครงสร้าง ได้แก่ โครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรอลที่อยู่ใน space group  $R\bar{3}c$  (สีน้ำเงิน) และ  $R\bar{3}c$  (สีเขียว) และโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่อยู่ใน space group  $Pm\bar{3}m$  (สีแดง)

สำหรับการหาค่าคงที่ของแต่ละโครงสร้างผลึก เราสามารถหาค่าคงที่ผลึกต่าง ๆ จากการฟิตติ้งข้อมูลพลังงานที่เป็นฟังก์ชันของปริมาตรกับสมการที่เรียกว่าสมการที่เป็นที่นิยมที่เรียกว่า Equation of state (EOS) ของ Birch- Murnaghan [17] ดังสมการ 3.1

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B_0' + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\}. \quad 3.1$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยที่  $E$  เป็นพลังงานรวมของโครงสร้างที่ปริมาตร  $V$  ใด ๆ  $E_0$  คือ พลังงานรวมต่ำสุดของโครงสร้าง  $V_0$  คือ ปริมาตรที่พลังงานต่ำสุด  $B_0$  คือค่า bulk modulus ของผลึก  $B'$  คือ ค่าอนุพันธ์ของ bulk modulus ซึ่งจะขึ้นกับ ชนิดและโครงสร้างของผลึกนั้น ๆ เพราะฉะนั้นถ้าเราพิดตั้งข้อมูลพลังงานรวมที่คำนวณได้แต่ละจุดปริมาตร กับสมการนี้ก็จะได้ค่าคงที่ของผลึกที่เราต้องการศึกษาได้ ตัวอย่างการพิดตั้งชุดข้อมูลพลังงานรวมเป็น ฟังก์ชันของปริมาตร (ยกตัวอย่างของ  $\text{BiAlO}_3$  ที่มีโครงสร้างรอมโบฮีดรอลที่อยู่ใน space group  $R3c$ ) กับ สมการ 3.1 แสดงดังรูปที่ 3.2



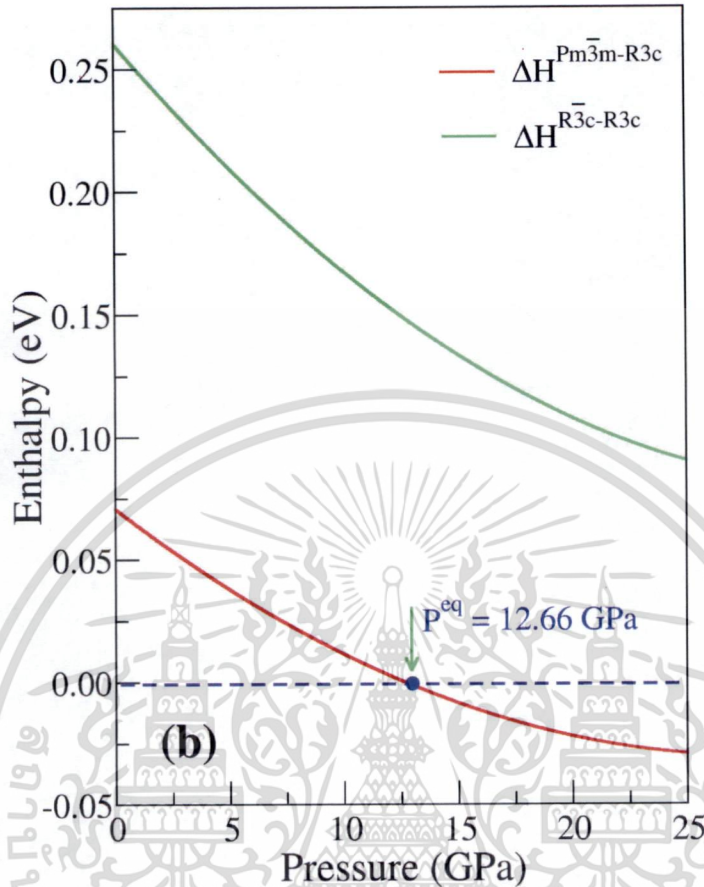
รูปที่ 3.2 แสดงพลังงานรวมเป็นฟังก์ชันของปริมาตรของ  $\text{BiAlO}_3$  ในโครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรอล ที่อยู่ใน space group  $R3c$  โดยจุดสีแดงแทนข้อมูลพลังงานรวมที่ได้จากการคำนวณที่ปริมาตรต่าง ๆ เส้นสีน้ำเงินเป็นการพิดตั้งข้อมูลกับสมการ 3.1 เพื่อหาค่าคงที่ต่าง ๆ ของผลึก (รายละเอียดในเนื้อหา)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับการหาค่าความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างผลึก ในงานวิจัยนี้เราพิจารณาจากค่าเอนทัลปีของระบบผลึกดังแสดงในสมการ 3.2

$$H(V) = E(V) + PV \quad 3.2$$

เมื่อ  $H$  คือค่าเอนทัลปีของระบบ  $E$  คือพลังงานรวมของระบบ  $P$  คือความดัน และ  $V$  คือ ปริมาตรของระบบที่พิจารณา เมื่อความดันเพิ่มขึ้นค่าเอนทัลปีของระบบผลึกจะเกิดการเปลี่ยนแปลง ที่ค่าความดันที่ทำให้ค่าเอนทัลปีเท่ากันหรืออีกนัยหนึ่งคือค่าความดันที่ทำให้ค่าผลต่างเอนทัลปีของทั้งสองโครงสร้างมีค่าเป็นศูนย์ คือค่าความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างนั่นเอง ดังรูปที่ 3.3 เป็นตัวอย่างการพิจารณาการหาค่าความดันการเปลี่ยนโครงสร้าง โดยจะเห็นว่าที่ความดันที่เท่ากับ 12.66 GPa คือ ความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกใน  $\text{BiAlO}_3$  จากโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอล ที่อยู่ใน space group  $R3c$  ไปเป็นโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอล ที่อยู่ใน space group  $R\bar{3}c$  โดยจะเห็นว่าที่ความดันนี้ค่าความต่างของเอนทัลปี ( $\Delta H$ ) ระหว่างสอง โครงสร้างนี้มีค่าเท่ากับศูนย์นั่นเอง

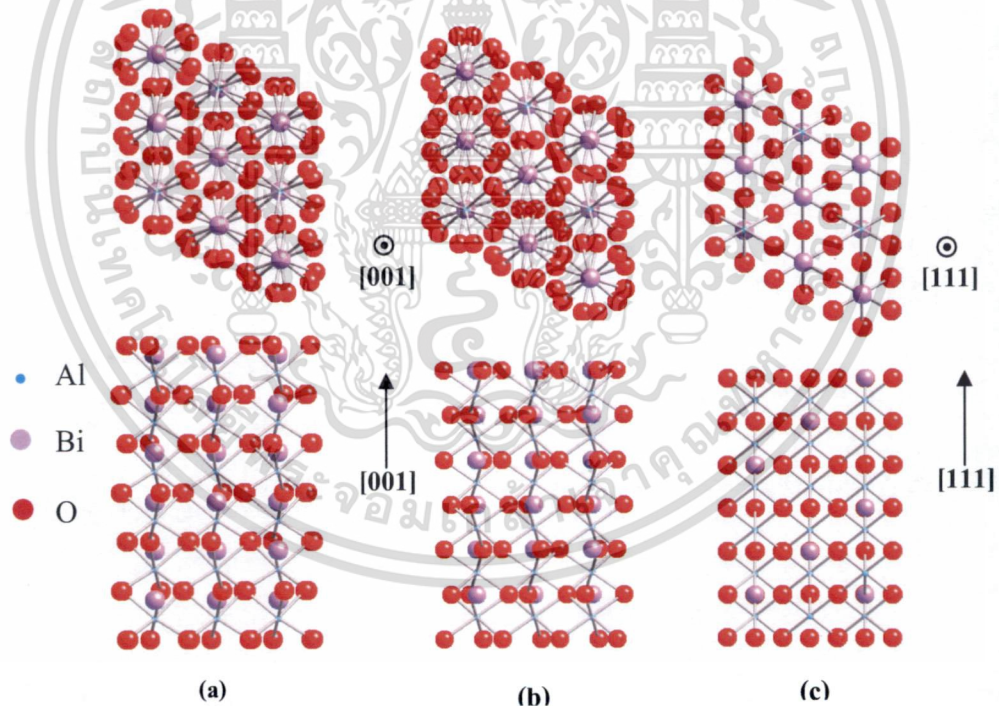


**รูปที่ 3.3** แสดงค่าความแตกต่างของเอนทัลปีระหว่างสองโครงสร้างที่พิจารณาเป็นฟังก์ชันของความดันของ BiAlO<sub>3</sub> โดยความแตกต่างของเอนทัลปีระหว่างโครงสร้างผลึกแบบบรอมโบฮีดรอลที่อยู่ใน space group  $R\bar{3}c$  (สีแดง) และความแตกต่างของเอนทัลปีระหว่างโครงสร้างผลึกแบบบรอมโบฮีดรอลที่อยู่ใน space group  $R3c$  กับโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ที่อยู่ใน space group  $Pm\bar{3}m$  (สีเขียว)

## บทที่ 4 ผลการวิจัย

### 4.1 ผลการคำนวณของสารประกอบ BiAlO<sub>3</sub>

ส่วนของ BiAlO<sub>3</sub> ได้ศึกษาโครงสร้างผลึกที่สามารถเป็นไปได้ 3 แบบ ได้แก่ โครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรอล ที่อยู่ใน space group  $R\bar{3}c$  และ  $R\bar{3}c$  และโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ ที่อยู่ใน space group  $Pm\bar{3}m$  รูปโครงสร้างผลึกที่ใช้ศึกษาแสดงในรูปที่ 4.1 และคำนวณหาสมบัติพื้นฐานของสารประกอบบิสมิตอะลูมินต (BiAlO<sub>3</sub>) จากวิธีการคำนวณแบบเฟิร์สพริ้นซิเปิล โดยได้สรุปค่าคงที่ผลึกต่าง ๆ ได้แก่ ค่าปริมาตรที่สภาวะสมดุลของแต่ละโครงสร้างผลึก ( $V_0$ ) ค่า bulk modulus ( $B_0$ ) และค่าคงที่อนุพันธ์ของ bulk modulus ของสาร ( $B'$ ) โดยได้เปรียบเทียบค่าที่คำนวณได้กับงานคำนวณอื่นและงานจากการทดลองที่ทำมาก่อนหน้าและสรุปไว้ในตารางที่ 4.1 พบว่าค่าที่คำนวณได้ให้ผลสอดคล้องกับงานก่อนหน้าเป็นอย่างดี



รูปที่ 4.1 แสดงรูปโครงสร้างผลึกที่ใช้ในการศึกษา โดยแสดงรูปใน 2 มิติ ตามทิศทางที่แสดงในรูปของโครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรอล ที่อยู่ใน space group (a)  $R\bar{3}c$  และ (b)  $R\bar{3}c$  และ (c) โครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ ที่อยู่ใน space group  $Pm\bar{3}m$  ในสารประกอบ BiAlO<sub>3</sub>

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าจากการคำนวณสมบัติต่าง ๆ ได้แก่ ค่าปริมาตรที่สภาวะสมดุลของแต่ละโครงสร้างผลึก ( $V$ ) ค่า bulk modulus ( $B$ ) และค่าอนุพันธ์ของค่า bulk modulus ( $B'$ ) ในสารประกอบ  $\text{BiAlO}_3$

Compound	$\text{BiAlO}_3$		
	$R3c$ phase	$R\bar{3}c$ phase	Cubic phase
$V(\text{\AA}^3)$	53.4 (56 <sup>a</sup> )	52.1	51.4 (51.60 <sup>b</sup> , 48.98 <sup>c</sup> ,48.94 <sup>d</sup> )
$B(\text{GPa})$	159.76 (121±11 <sup>a</sup> )	206.8	221.0 (218.5 <sup>b</sup> , 219 <sup>c</sup> ,224 <sup>d</sup> )
$B'$	4.87 (4 <sup>a</sup> )	4.3	4.4 (5.15 <sup>b</sup> , 4.36 <sup>c</sup> )

<sup>a</sup>Ref [20]

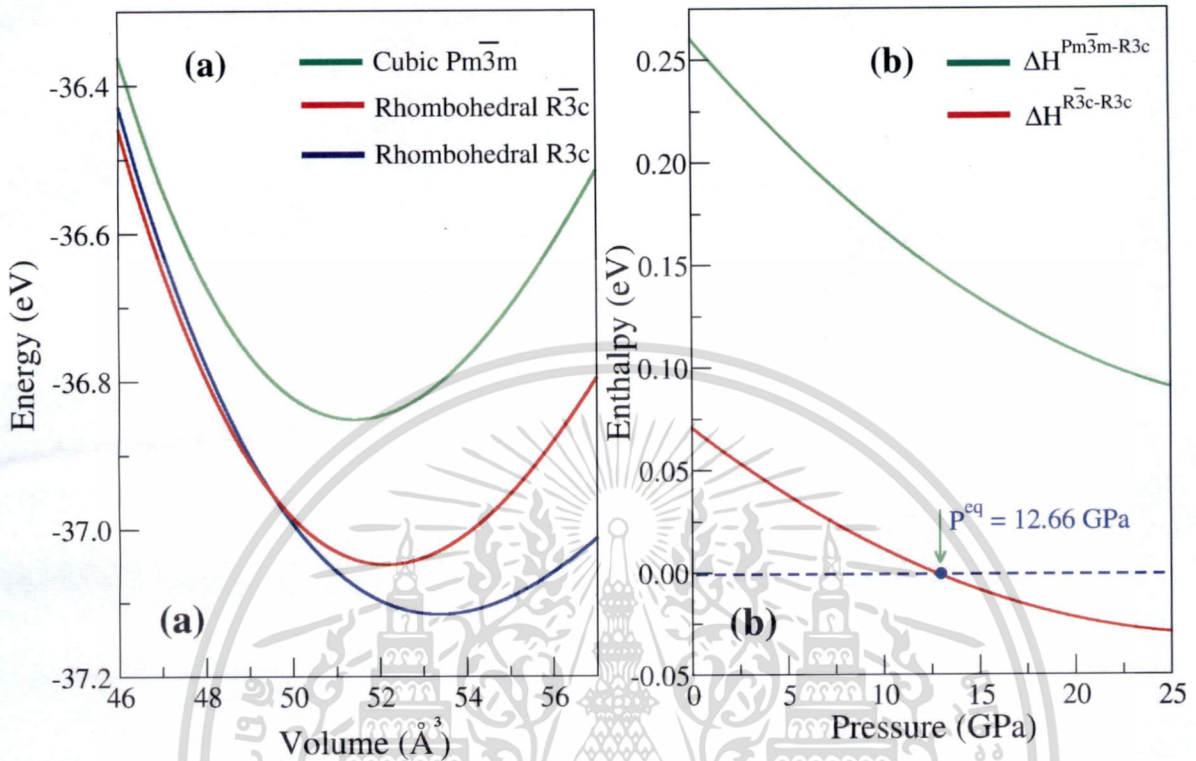
<sup>b</sup>Ref [8]

<sup>c</sup>Ref [21]

<sup>d</sup>Ref [22]

<sup>e</sup>Ref [23]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



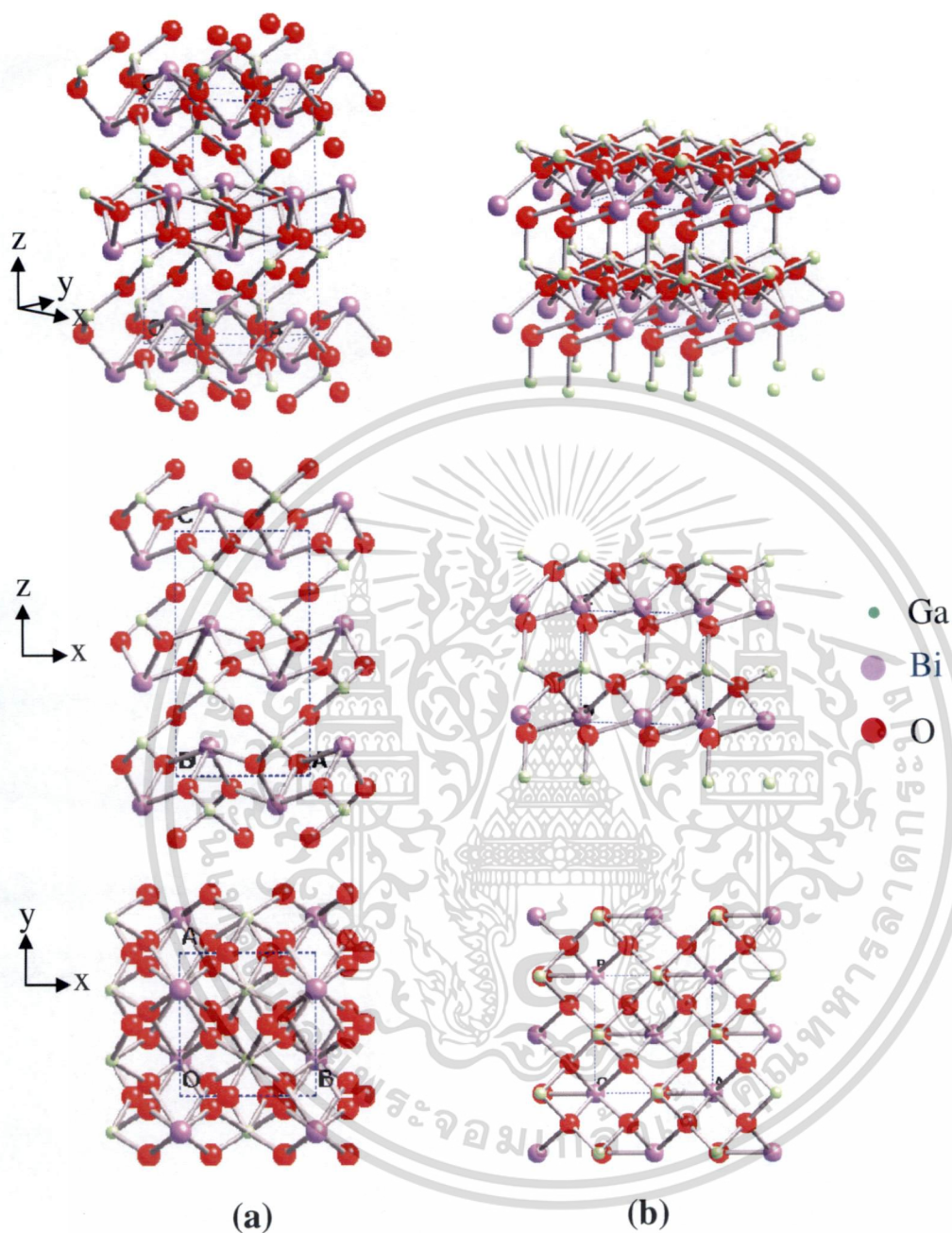
รูปที่ 4.2 (a) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานรวมของโครงสร้างผลึกเป็นฟังก์ชันของปริมาตรในโครงสร้างผลึกที่ศึกษา ได้แก่ โครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอล ที่อยู่ใน space group  $R3c$  (สีน้ำเงิน) และ  $R\bar{3}c$  (สีแดง) และโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ที่อยู่ใน space group  $Pm\bar{3}m$  (สีเขียว) (\*ค่าพลังงานและปริมาตรที่แสดงในภาพเป็นค่าต่อสูตรโครงสร้าง  $BiAlO_3$ ) (b) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าผลต่างเอนทัลปีที่เป็นผลต่างระหว่างค่าเอนทัลปีของโครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรอล ที่อยู่ใน space group  $R3c$  กับ  $R\bar{3}c$  (สีเขียว) และค่าผลต่างเอนทัลปีที่เป็นผลต่างระหว่างค่าเอนทัลปีของโครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรอล ที่อยู่ใน space group  $R3c$  กับโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ที่อยู่ใน space group  $Pm\bar{3}m$  (สีแดง) เป็นฟังก์ชันของความดัน ค่าความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างระบุโดยลูกศรดังภาพ (\*ค่าเอนทัลปีที่แสดงในภาพเป็นค่าเอนทัลปีต่อสูตรโครงสร้าง  $BiAlO_3$ )

รูปที่ 4.2 (a) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานรวมของโครงสร้างผลึกเป็นฟังก์ชันของปริมาตรในโครงสร้างผลึกที่ศึกษา ได้แก่ โครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอล ที่อยู่ใน space group  $R3c$  (สีน้ำเงิน) และ  $R\bar{3}c$  (สีแดง) และโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ที่อยู่ใน space group  $Pm\bar{3}m$  (สีเขียว) จากรูป จะเห็นว่าที่ความดันเป็นศูนย์โครงสร้างที่มีพลังงานรวมต่ำสุดคือโครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรอล ที่อยู่ใน space

group  $R3c$  นั้นแสดงว่า ที่ภาวะปกติ ( $P = 0$  GPa) สารประกอบ  $\text{BiAlO}_3$  เสถียรที่โครงสร้างผลึกแบบบรอมโบอิตรอล ที่อยู่ใน space group  $R3c$  สำหรับการหาค่าความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างผลึก โดยพิจารณาจากผลต่างของค่าเอนทัลปีระหว่างโครงสร้างผลึก ดังรูป 4.2 (b) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าผลต่างของเอนทัลปีที่เป็นผลต่างระหว่างค่าเอนทัลปีของโครงสร้างผลึกแบบบรอมโบอิตรอล ที่อยู่ใน space group  $R3c$  กับ  $R\bar{3}c$  (สีเขียว) และค่าผลต่างของเอนทัลปีที่เป็นผลต่างระหว่างค่าเอนทัลปีของโครงสร้างผลึกแบบบรอมโบอิตรอล ที่อยู่ใน space group  $R3c$  กับโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ลูกบาศก์ที่อยู่ใน space group  $Pm\bar{3}m$  (สีแดง) เป็นฟังก์ชันของความดัน จากรูปจุดที่ทำให้ค่าผลต่างเอนทัลปีระหว่างค่าเอนทัลปีของโครงสร้างผลึกแบบบรอมโบอิตรอล ที่อยู่ใน space group  $R3c$  กับ  $R\bar{3}c$  เท่ากับศูนย์ คือจุดที่ความดันเท่ากับ 12.66 GPa ระบุโดยลูกศรในรูป 4.2 (b) ซึ่งหมายความว่าสารประกอบ  $\text{BiAlO}_3$  สามารถเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างผลึกแบบ  $R3c$  ไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบ  $R\bar{3}c$  ที่ความดันเท่ากับ 12.66 GPa สำหรับการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจาก โครงสร้างผลึกแบบบรอมโบอิตรอล ที่อยู่ใน space group  $R3c$  ไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ลูกบาศก์ที่อยู่ใน space group  $Pm\bar{3}m$  นั้นต้องใช้ความดันที่มีค่ามากขึ้น ซึ่งไม่ได้นำมาแสดงในช่วงความดันที่พิจารณาในรูปที่ 4.2 (b)

#### 4.2 ผลการคำนวณของสารประกอบ $\text{BiGO}_3$

ส่วนของ  $\text{BiGaO}_3$  ได้ศึกษาโครงสร้างผลึกที่สามารถเป็นไปได้ 3 แบบ ได้แก่ โครงสร้างผลึกแบบอโรธโรมบิกที่อยู่ใน space group  $Pcca$  โครงสร้างผลึกแบบโมนอกลิคที่อยู่ใน space group  $Cm$  และโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ ที่อยู่ใน space group  $Pm\bar{3}m$  โดยรูปโครงสร้างผลึกที่ใช้ศึกษาแสดงในรูปที่ 4.3 (ในที่นี้ไม่ได้แสดงรูปโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์เนื่องจากมีโครงสร้างดังที่ได้แสดงในรูปที่ 4.1 ไปแล้ว) และคำนวณหาสมบัติพื้นฐานของสารประกอบบิสมัทแกเลต ( $\text{BiGaO}_3$ ) จากวิธีการคำนวณแบบเฟิร์สพริન્ซิเปิล โดยได้สรุปค่าคงที่ผลึกต่าง ๆ ได้แก่ ค่าปริมาตรที่สภาวะสมดุลของแต่ละโครงสร้างผลึก ( $V_0$ ) ค่า bulk modulus ( $B_0$ ) และค่าคงที่อนุพันธ์ของ bulk modulus ของสาร ( $B'$ ) โดยได้เปรียบเทียบค่าที่คำนวณได้กับงานคำนวณอื่นและงานจากการทดลองที่ทำมาก่อนหน้าและสรุปไว้ในตารางที่ 4.2 พบว่าค่าที่คำนวณได้ให้ผลสอดคล้องกับงานก่อนหน้าเป็นอย่างดี



รูปที่ 4.3 แสดงรูปโครงสร้างผลึกที่ใช้ในการศึกษา โดยแสดงรูปใน 2 มิติ ตามทิศทางที่แสดงในรูป ของโครงสร้างผลึกแบบ (a) ออโธโรมบิกที่อยู่ใน space group  $Pcca$  และ (b) โครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิกที่อยู่ใน space group  $Cm$  ในสารประกอบ  $\text{BiGaO}_3$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าจากการคำนวณสมบัติต่าง ๆ ได้แก่ ค่าปริมาตรที่สภาวะสมดุลของแต่ละโครงสร้างผลึก ( $V_0$ ) ค่า bulk modulus ( $B_0$ ) และค่าอนุพันธ์ของค่า bulk modulus ( $B'$ ) ในสารประกอบ BiGaO<sub>3</sub>

Compound	BiGaO <sub>3</sub>		
	<i>Pcca</i> phase	<i>Cm</i> phase	<i>Cubic</i> phase
$V(\text{\AA}^3)$	72.93(69 <sup>a</sup> )	67.1(64.86 <sup>a</sup> )	61.7 (55.7 <sup>b</sup> , 55.36 <sup>c</sup> , 56.2 <sup>d</sup> )
$B(\text{GPa})$	89.3(79±2 <sup>a</sup> )	97.2(84±3 <sup>a</sup> )	220 (206.6 <sup>b</sup> , 218 <sup>c</sup> )
$B'$	4.38(4 <sup>a</sup> )	5.7(4 <sup>a</sup> )	4.8 (4.67 <sup>b</sup> , 4.41 <sup>c</sup> )

<sup>a</sup>Ref [20]

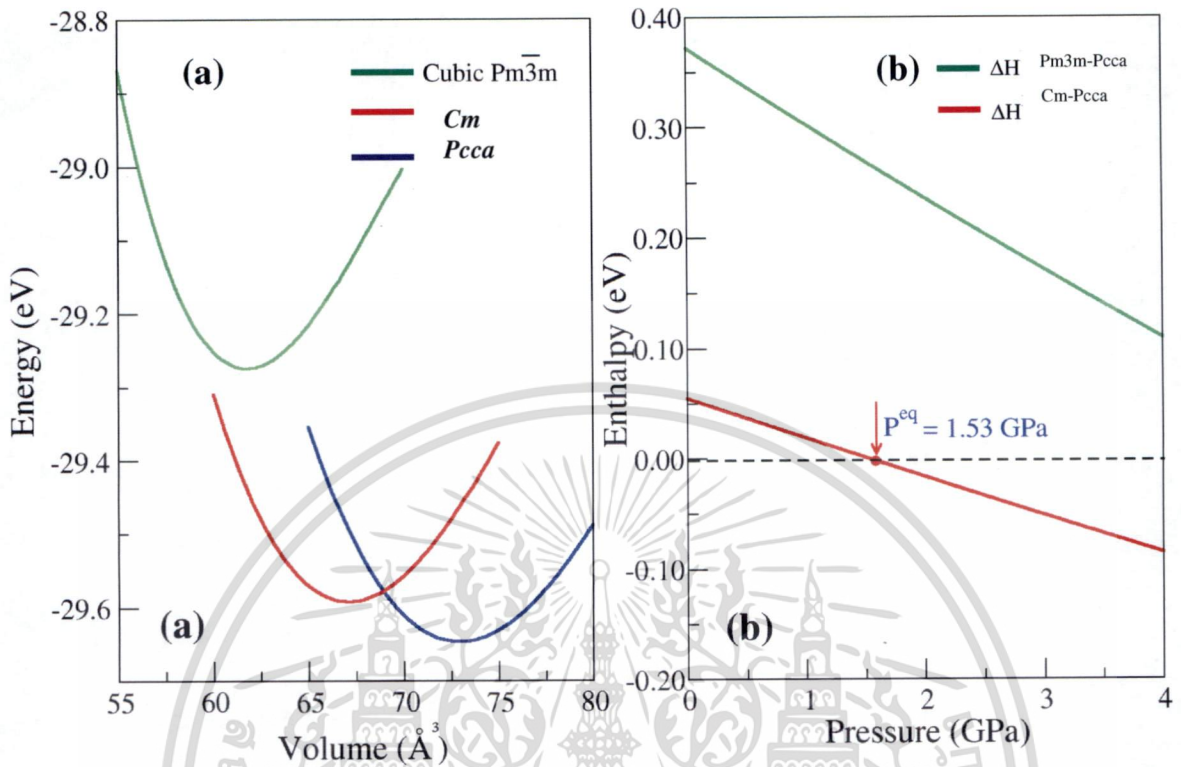
<sup>b</sup>Ref [8]

<sup>c</sup>Ref [21]

<sup>d</sup>Ref [22]

<sup>e</sup>Ref [23]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.4 (a) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานรวมของโครงสร้างผลึกเป็นฟังก์ชันของปริมาตรในโครงสร้างผลึกที่ศึกษา ได้แก่ โครงสร้างแบบอโรทอมบิก ที่อยู่ใน space group  $Pcca$  (สีน้ำเงิน) โครงสร้างแบบโมโนคลินิกที่อยู่ใน space group  $Cm$  (สีแดง) และ โครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่อยู่ใน space group  $Pm\bar{3}m$  (สีเขียว) (\*ค่าพลังงานและปริมาตรที่แสดงในภาพเป็นค่าต่อสูตรโครงสร้าง  $\text{BiGaO}_3$ ) (b) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าผลต่างเอนทัลปีที่เป็นผลต่างระหว่างค่าเอนทัลปีของโครงสร้างผลึกแบบอโรทอมบิก ที่อยู่ใน space group  $Pcca$  กับ โครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิกที่อยู่ใน space group  $Cm$  (สีเขียว) และค่าผลต่างเอนทัลปีที่เป็นผลต่างระหว่างค่าเอนทัลปีของโครงสร้างผลึกแบบอโรทอมบิก ที่อยู่ใน space group  $Pcca$  กับโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ที่อยู่ใน space group  $Pm\bar{3}m$  (สีแดง) เป็นฟังก์ชันของความดัน ค่าความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างระนาบโดยลูกศรดังกล่าว (\*ค่าเอนทัลปีที่แสดงในภาพเป็นค่าต่อสูตรโครงสร้าง  $\text{BiGaO}_3$ )

รูปที่ 4.4 (a) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานรวมของโครงสร้างผลึกเป็นฟังก์ชันของปริมาตรในโครงสร้างผลึกที่ศึกษา ได้แก่ โครงสร้างแบบอโรทอมบิก ที่อยู่ใน space group  $Pcca$  (สีน้ำเงิน) โครงสร้างแบบโมโนคลินิกที่อยู่ใน space group  $Cm$  (สีแดง) และ โครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ที่อยู่ใน

space group  $Pm\bar{3}m$  (สีเขียว) จากรูป จะเห็นว่าที่ความดันเป็นศูนย์โครงสร้างที่มีพลังงานรวมต่ำสุดคือ โครงสร้างผลึกแบบอโรโรรมบิก ที่อยู่ใน space group  $Pcca$  นั้นแสดงว่า ที่ภาวะปกติ ( $P = 0$  GPa) สารประกอบ  $\text{BiGaO}_3$  เสถียรที่โครงสร้างผลึกแบบอโรโรรมบิก ที่อยู่ใน space group  $Pcca$  สำหรับการหาค่าความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างผลึก โดยพิจารณาจากผลต่างของค่าเอนทัลปีระหว่างโครงสร้างผลึก ดังรูป 4.4 (b) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าผลต่างเอนทัลปีที่เป็นผลต่างระหว่างค่าเอนทัลปีของโครงสร้างผลึกแบบอโรโรรมบิก ที่อยู่ใน space group  $Pcca$  กับ โครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิกที่อยู่ใน space group  $Cm$  (สีเขียว) และค่าผลต่างของเอนทัลปีที่เป็นผลต่างระหว่างโครงสร้างผลึกแบบอโรโรรมบิก ที่อยู่ใน space group  $Pcca$  กับ โครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ที่อยู่ใน space group  $Pm\bar{3}m$  (สีแดง) เป็นฟังก์ชันของความดัน จากรูปจุดที่ทำให้ค่าผลต่างเอนทัลปีระหว่างค่าเอนทัลปีของโครงสร้างผลึกแบบอโรโรรมบิก ที่อยู่ใน space group  $Pcca$  กับกับ โครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิกที่อยู่ใน space group  $Cm$  เท่ากับ ศูนย์ คือจุดที่ความดันเท่ากับ 1.53 GPa ระบุโดยลูกศรในรูป ซึ่งหมายความว่าสารประกอบ  $\text{BiGaO}_3$  สามารถเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างผลึกแบบอโรโรรมบิก ที่อยู่ใน space group  $Pcca$  ไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิกที่อยู่ใน space group  $Cm$  ที่ความดันเท่ากับ 1.53 GPa สำหรับการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจาก โครงสร้างผลึกแบบอโรโรรมบิก ที่อยู่ใน space group  $Pcca$  ไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ที่อยู่ใน space group  $Pm\bar{3}m$  นั้นต้องใช้ความดันที่มีค่ามากขึ้น ซึ่งไม่ได้นำมาแสดงในช่วงความดันที่พิจารณาในรูปที่ 4.4 (b)

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมบัติพื้นฐานของสารประกอบบิสมัตอะลูมิเนียม (BiAlO<sub>3</sub>) และบิสมัตแกเลต (BiGaO<sub>3</sub>) จากการคำนวณแบบเพิร์สปรินซิเปิล โดยอยู่บนพื้นฐานของทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น อิเล็กตรอน (Density Functional Theory, DFT) โดยในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยใช้การประมาณค่าแบบเกรเดียนท์ทั่วไป (Generalized Gradient Approximation, GGA) และวิธี Projector Augmented Wave (PAW) โดยได้คำนวณสมบัติทางโครงสร้างต่าง ๆ ได้แก่ ค่าปริมาตรที่สถานะสมดุลของแต่ละโครงสร้างผลึก ( $V$ ) ค่า bulk modulus ( $B$ ) และค่าอนุพันธ์ของ bulk modulus ( $B'$ ) โดยในสารประกอบ BiAlO<sub>3</sub> ได้ศึกษาใน 3 โครงสร้างผลึก ได้แก่ โครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรอล ที่อยู่ใน space group  $R\bar{3}c$  และ  $R\bar{3}c$  และโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ ที่อยู่ใน space group  $Pm\bar{3}m$  ส่วนในสารประกอบ BiGaO<sub>3</sub> ได้ศึกษาใน 3 โครงสร้างผลึก ได้แก่ โครงสร้างผลึกแบบออโรธอมบิกที่อยู่ใน space group  $Pcca$  โครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิกที่อยู่ใน space group  $Cm$  และโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ ที่อยู่ใน space group  $Pm\bar{3}m$  ได้คำนวณเปรียบเทียบค่าที่ของแต่ละโครงสร้างผลึกกับงานคำนวณอื่นและงานทางการทดลอง พบว่าผลการคำนวณที่ได้สอดคล้องเป็นอย่างดีกับงานที่มีมาก่อนหน้า สำหรับเสถียรภาพของโครงสร้างผลึก พบว่า ที่สถานะพื้น (Ground state,  $P = 0$  GPa) BiAlO<sub>3</sub> มีโครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรอล ที่อยู่ใน space group  $R\bar{3}c$  ส่วน BiGaO<sub>3</sub> โครงสร้างผลึกแบบออโรธอมบิกที่อยู่ใน space group  $Pcca$  โดยเป็นการพิจารณาจากพลังงานรวมของโครงสร้างผลึกที่มีค่าต่ำที่สุดของแต่ละสารประกอบ ส่วนการศึกษาเสถียรภาพของโครงสร้างผลึกภายใต้ความดัน พบว่า สำหรับสารประกอบ BiAlO<sub>3</sub> ที่ความดันเท่ากับ 12.66 GPa สารประกอบ BiAlO<sub>3</sub> สามารถเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอล ที่อยู่ใน space group  $R\bar{3}c$  ไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรอล ที่อยู่ใน space group  $R\bar{3}c$  ได้ สำหรับสารประกอบ BiGaO<sub>3</sub> ที่ความดันเท่ากับ 1.53 GPa สารประกอบ BiGaO<sub>3</sub> สามารถเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากโครงสร้างแบบออโรธอมบิกที่อยู่ใน space group  $Pcca$  ไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก ที่อยู่ใน space group  $Cm$  ได้ โดยการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกภายใต้ความดันของสารประกอบที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ เราพิจารณาจากค่าเอนทัลปีที่เปลี่ยนไปภายใต้แรงดันของระบบผลึก งานวิจัยนี้ถือว่าเป็นงานวิจัยพื้นฐานที่สำคัญในการนำไปศึกษาสมบัติอื่นที่น่าสนใจในสารประกอบที่มีบิสมัตเป็นพื้นฐานได้ เช่น การศึกษาเชิงทฤษฎีของการแทนที่ของบิสมัตในสารประกอบจำพวกตะกั่วออกไซด์ว่ามีสมบัติดีพอที่จะทดแทนกันได้หรือไม่ เพื่อที่จะเลี่ยงปัญหาทางสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากตะกั่ว เป็นต้น

โดยในระหว่างที่ทำการวิจัยนี้ได้นำเสนอส่วนหนึ่งของผลงานวิจัยในงานประชุมวิชาการ Siam Physics Congress 2012 - 2013 ดังบทความที่แสดงในภาคผนวก รวมถึงนักศึกษาที่ได้รับทุนผู้ช่วยวิจัยกำลัง

จะนำเสนอผลงานวิจัยในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ The 7th Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS-7) ดั่งบทความย่อและร่างบทความที่แสดงในภาคผนวก



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

1. A.A. Belik, M. Takano, M.V. Boguslavsky, S.Y. Stefanovich and B.I. Lazoryak, Chem. Mater. 18 (2006), p. 133.
2. A.A. Belik, S.Y. Stefanovich, B.I. Lazoryak and E. Takayama-Muromachi, Chem. Mater. 18 (2006), p. 1964.
3. A.A. Belik, S. Iikubo, K. Kodama, N. Igamwa, S. Shamoto, M. Maie, T. Nagaie, Y. Matsui, S.Y. Stefanovich, B.I. Lazoryak and E. Takayama-Muromachi, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006), p. 706.
4. J. Zylberberg, A.A. Belik, E. Takayama-Muromachi and Z. Ye, Chem. Mater. 19 (2007), p. 6385.
5. R.V.K. Mangalam, S.V. Bhat, A. Lyo, Y. Tanaka, A. Sundaresan, C.N.R. Rao, Solid State Commun., 10.10.1016/j.ssc2008.03.039.
6. R. E. Eitel, C. A. Randall, T. R. Shrout, P. W. Rehrig, W. Hackenberger, S.-E. Park, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001), p. 5999.
7. P. Baettig, C.F. Schelle, R. Lesar, U.V. Waghmare and N.A. Spaldin, Chem. Mater. 17 (2005), p. 1376.
8. H. Wang, B. Wang, Q. Li, Z. Zhu, R. Wang and C.H. Woo, Phys. Rev. B 75 (2007), p. 245209.
9. G. Kresse and J. Furthmuller, Comput. Mater. Sci., 6 (1996), p. 15.
10. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964), p. B864.
11. W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965), p. A1133.
12. G.R. Parr. and W. Yang, (1989). Density-functional theory of atoms and molecules. The United States of America: Oxford University Press.
13. S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys. 58 (1980), p. 1200.
14. J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981), p. 5048.
15. L. A. Cole and J. P. Perdew, Phys. Rev. A 25 (1982), p. 1265.
16. J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992), p. 13244.
17. F. Birch, Phys. Rev. 71 (1947), p. 809.
18. P.E. Blöchl, Physical Review B, 50 (1994), p. 17953.
19. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996), p. 3865.
20. H. Yusa, A. A. Belik, E. Takayama-Muromachi, N. Hirao, and Y. Ohishi, Phys. Rev. B. 80 (2009), p. 214103.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

21. A. Bouhemadou, R. Khenata, and B. Amrani, *Physica B: Condensed Matter* 404 (2009), p. 3534.
22. J. Cui and W. Liu, *Physica B: Condensed Matter* 405 (2010), p. 4687.
23. H. Wang, B. Wang, R. Wang, and Q. Li, *Physica B: Condensed Matter* 390(2007), p. 96.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



## ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ผลงานวิจัยที่นำเสนอในระหว่างดำเนินโครงการวิจัย

1. นำเสนอผลงานวิชาการในเรื่อง Stability of  $\text{BiAlO}_3$  under pressure from first principles calculations ในงานประชุมวิชาการ Siam Physics Congress 2012 ที่ จ. พระนครศรีอยุธยา
2. นำเสนอผลงานวิชาการในเรื่อง Structural stability of orthorhombic  $\text{BiGaO}_3$  under pressure ในงานประชุมวิชาการ Siam Physics Congress 2013 ที่ จ. เชียงใหม่
3. ผลงานที่จะนำเสนอในงานประชุมวิชาการนานาชาติ Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS-7) ที่จะจัดขึ้นระหว่างวันที่ 23 – 28 กรกฎาคม 2556 ที่มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จ. นครราชสีมา



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทคัดย่อของผลงานวิชาการที่นำเสนอในเรื่อง Stability of BiAlO<sub>3</sub> under pressure from first principles calculations ในงานประชุมวิชาการ Siam Physics Congress 2012 ที่ จ. พระนครศรีอยุธยา

Siam Physics Congress SPC2012

*Past, Present and Future of Physics* 9-12 May 2012

## Stability of BiAlO<sub>3</sub> under pressure from first principles calculations

K. Sarasamak, <sup>1,2\*</sup> W. Nuleg<sup>1</sup> and P. Thanomngam<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

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

\*Corresponding author. E-mail: [kskanokn@kmitl.ac.th](mailto:kskanokn@kmitl.ac.th)

### Abstract

Based on first principles calculations, the structural properties, elastic properties, and phase transformation of BiAlO<sub>3</sub> with rhombohedral structure (in 2 space groups:  $R3c$  and  $R\bar{3}c$ ) and cubic perovskite structure (in  $Pm\bar{3}m$  space group) are investigated. The calculated structural parameters and elastic constants are in good agreement with other works. At ambient pressure, we found that rhombohedral structure with space group  $R3c$  is the most stable structure compare with other two structures studied here. Under hydrostatic pressure, the transformation from rhombohedral structure with space group  $R3c$  into rhombohedral structure with space group  $R\bar{3}c$  occurs. The equilibrium transformation pressure for this transformation is obtained. The rotation of AlO<sub>6</sub> which related to the structural transformation in BiAlO<sub>3</sub> is discussed as well.

**Keywords:** BiAlO<sub>3</sub>, phase transformation, first principles

บทคัดย่อของผลงานวิชาการที่นำเสนอในเรื่อง Structural stability of orthorhombic BiGaO<sub>3</sub> under pressure  
ในงานประชุมวิชาการ Siam Physics Congress 2013 ที่ จ. เชียงใหม่

Siam Physics Congress SPC2013  
Thai Physics Society on the Road to ASEAN Community 21-23 March 2013

## Structural stability of orthorhombic BiGaO<sub>3</sub> under pressure

Kanoknan Sarasamak<sup>1,2,3\*</sup>, Maneerat Chotsawat<sup>1,2</sup>, and Pitiporn Thanomngam<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,  
Chalongkrong road, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

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

<sup>3</sup>Nanotec-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices, King Mongkut's  
Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrong road, Ladkrabang, Bangkok,  
10520, Thailand

\*Corresponding author. E-mail: kanoknans@hotmail.com

### Abstract

The structural stability of BiGaO<sub>3</sub> (BGO) under pressure is investigated based on first principles calculations. Under pressure, the orthorhombic phase with space group *Pcca*, which is the stable phase at ambient pressure, can transform to the monoclinic phase with space group *Cm*. The structural parameters are calculated and found to be in good agreement with other theoretical and experimental values. The phase equilibrium pressure between the orthorhombic phase (space group *Pcca*) and monoclinic phase (space group *Cm*) is calculated. Furthermore, our calculation has been confirmed the *in situ* experimental results [H. Yusa et al., Phys. Rev. B 80, 214103 (2009)] that the first structural phase transition under pressure from the orthorhombic (space group *Pcca*)-to-monoclinic (space group *Cm*) phase occurs in BGO.

**Keywords:** BiGaO<sub>3</sub>, phase transformation, First principles calculations

บทความคัดย่อและร่างบทความของผลงานวิชาการที่จะนำเสนอในเรื่อง First-principles study of antisite defects in orthorhombic PbZrO<sub>3</sub> Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS-7) ที่จะจัดขึ้นระหว่างวันที่ 23 – 28 กรกฎาคม 2556 ที่มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จ.นครราชสีมา

## First-principles study of antisite defects in orthorhombic PbZrO<sub>3</sub>

Maneerat Chotsawat<sup>1,2</sup>, Kanoknan Sarasamak<sup>1,2,3</sup>, Pitiporn Thanomngam<sup>1,2,3</sup>, and Jiraroj T-Thienprasert<sup>4</sup>

<sup>1</sup>College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrong road, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

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

<sup>3</sup>Nanotec-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrong road, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

<sup>4</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok, Thailand 10900

### Abstract

First-principles calculations based on density functional theory (DFT) within local density approximation were employed to investigate the antisite defects, including Pb<sub>Zr</sub> and Zr<sub>Pb</sub>, in orthorhombic PbZrO<sub>3</sub> by determining their defect formation energies. The formation energies of antisite defects were then compared with those of other dominant defects, *i.e.*, lead Pb, zirconium Zr, and oxygen O vacancies to examine the likelihood of their existence. Our results revealed that Pb<sub>Zr</sub> defect in neutral charge state is the most dominant defect under O-rich or oxidizing condition in agreement with the previous work. In addition, the Zr atom is perfectly replaced with the Pb atom to form Pb<sub>Zr</sub> defect in neutral charge state. In opposite, under O-poor or reducing condition, the formation energies of antisite defects are quite high and higher than those of vacancy defects. This suggests that antisite defects are unlikely to form under reducing condition.

**Keywords:** Orthorhombic PbZrO<sub>3</sub>; first-principles calculations; antisite defects

<sup>1</sup> Corresponding author. E-mail: fscicwt@ku.ac.th

## First-principles study of antisite defects in orthorhombic $\text{PbZrO}_3$

Maneerat Chotsawat<sup>1,2</sup>, Kanoknan Sarasamak<sup>1,2,3</sup>, Pitiporn Thanomngam<sup>1,2,3</sup>, and Jiraroj T-Thienprasert<sup>4,2</sup>

<sup>1</sup>*College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrong road, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand*

<sup>2</sup>*Thailand Center of Excellence in Physics (ThEP Center), Commission on Higher Education, Bangkok 10400, Thailand*

<sup>3</sup>*Nanotec-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrong road, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand*

<sup>4</sup>*Department of Physics, Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok, Thailand 10900*

### Abstract

First-principles calculations based on density functional theory (DFT) within local density approximation were employed to investigate the antisite defects, including  $\text{Pb}_{\text{Zr}}$  and  $\text{Zr}_{\text{Pb}}$ , in orthorhombic  $\text{PbZrO}_3$  by determining their defect formation energies. The formation energies of antisite defects were then compared with those of other dominant defects, *i.e.*, lead Pb, zirconium Zr, and oxygen O vacancies to examine the likelihood of their existence. Our results revealed that  $\text{Pb}_{\text{Zr}}$  defect in neutral charge state is the most dominant defect under O-rich or oxidizing condition in agreement with the previous work. In addition, the Zr atom is perfectly replaced with the Pb atom to form  $\text{Pb}_{\text{Zr}}$  defect in neutral charge state. In opposite, under O-poor or reducing condition, the formation energies of antisite defects are quite high and higher than those of vacancy defects. This suggests that antisite defects are unlikely to form under reducing condition.

**Keywords:** Orthorhombic  $\text{PbZrO}_3$ ; first-principles calculations; antisite defects

### 1. Introduction

Lead zirconate  $\text{PbZrO}_3$  is an interesting inorganic material because of its advantage for many applications, such as actuator, high-energy storage devices, diagnostic materials, and bolometer for thermonuclear reactors [1-7].  $\text{PbZrO}_3$  can exhibit antiferroelectric or paraelectric phase depending on the temperature. At temperature below 220 °C,  $\text{PbZrO}_3$  exhibits antiferroelectric phase with an orthorhombic perovskite structure [8-10]. By increasing temperature above 230 °C (Curie temperature of  $T_c \sim 230$  °C [11]),  $\text{PbZrO}_3$  reveals paraelectric phase with the cubic perovskite structure [9, 10]. At temperatures range of 220-230 °C, there is an intermediate phase which can be in either a ferroelectric or an antiferroelectric phase [9, 12-14]. In addition,  $\text{PbZrO}_3$  is one of the major component for preparing the solid solution of lead zirconate titanate ( $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ : PZT) [15]. In particular, the composition near so-called morphotropic phase boundary (MPB) (at  $x= 0.48$ ) reveals the best efficiency of PZT [16] which can be used in many electronic devices [17-19].

In general, the presence of defects in materials can enhance or degrade their physical properties depending on the type of defect introduced. Consequently, the study of defects in

<sup>2</sup> Corresponding author. E-mail: fscicwt@ku.ac.th

materials is crucial for understanding and improving their physical properties. Most of the works have been paid attention to the study of PZT system, for example, the study of Pb antisite in PZT [20-22]. P. Muralt *et al.* and G. Suchanec *et al.* [21, 22] reported that, in PZT, Pb-antisite defect on Zr's site ( $\text{Pb}_{\text{Zr}}$ ) is more favorable than that on Ti's site ( $\text{Pb}_{\text{Ti}}$ ). For  $\text{PbZrO}_3$ , most of the studies have been based on the cubic perovskite structure or paraelectric phase due to its simple structure [23, 24]. In 2008, Kagimura and Singh [25] reported that Pb antisite ( $\text{Pb}_{\text{Zr}}$ ) defect is unavoidable in orthorhombic  $\text{PbZrO}_3$  under strong oxidizing condition. However, they did not take into account the charge state of  $\text{Pb}_{\text{Zr}}$  defect in their calculations. Further, the formation energy of  $\text{Pb}_{\text{Zr}}$  defect was examined only under the oxidizing condition. Other dominant native point defects in orthorhombic  $\text{PbZrO}_3$  have also not been considered before. Therefore, the investigations of antisite defects and other dominant native point defects under oxidizing and reducing condition are necessary to understand the stability of antisite defects in orthorhombic  $\text{PbZrO}_3$ .

In this paper, we focus on the investigation of antisite defects, including  $\text{Pb}_{\text{Zr}}$  and  $\text{Zr}_{\text{Pb}}$ , as well as other dominant defects in orthorhombic  $\text{PbZrO}_3$  by using first-principles density functional calculations. The stability and likelihood of defect existence are examined by considering the defect formation energy as a function of Fermi-energy under different growth conditions, *i.e.*, O-rich or oxidizing condition and O-poor or reducing condition.

## 2. Computational methods

In this work, we used first-principles calculations based on density functional theory (DFT) [26] within the local density approximation (LDA) [27] as implemented in Vienna *ab-initio* Simulation Package (VASP) code [28]. The electron-ion interactions were treated by projector augmented wave (PAW) method [29]. The cutoff energy for expanding the plane wave basis set was set at 500 eV. For unit cell (40-atom), we used  $k$ -point sampling mesh of  $3 \times 3 \times 3$  according to Monkhorst-Pack scheme [30]. The calculated lattice parameters of orthorhombic  $\text{PbZrO}_3$  are  $a = 5.8369 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.7232 \text{ \AA}$  and  $c = 8.1306 \text{ \AA}$  in good agreement with the experimental values [31, 32].

For defect calculations, we used a supercell approach [33-35] with a supercell size of 80 atoms, which is a  $2 \times 1 \times 1$  repetition of unit cell. The  $k$ -point sampling mesh was reduced to  $2 \times 2 \times 2$ . All atoms in the supercell were allowed to relax until the Hellmann-Feynman force [36] became less than  $0.05 \text{ eV/\AA}$ . The stability and likelihood of defect forming could be investigated by considering the defect formation energy ( $E_f$ ) which is defined by [34]

$$E_f(D, q) = E_{\text{tot}}(D^q) - E_{\text{tot}}(0) - \sum_x n_x \mu_x + q(E_F + E_{VBM}), \quad (1)$$

where  $E_{\text{tot}}(D^q)$  and  $E_{\text{tot}}(0)$  are the total energy of supercell with and without defect,  $n_x$  is the number of atom species  $x$  ( $x$  can be Pb, Zr, or O) which are removed (added) from (to) the supercell,  $\mu_x$  is the atomic chemical potential or atomic reservoir which is discussed below,  $q$  is the charge state of defects, and  $E_F$  is Fermi-energy which is referenced to the valence band maximum ( $E_{VBM}$ ).

In some case, the defect might induce the extra energy levels inside the band gap called defect levels, and the electron can then be removed (added) from (to) these levels. In this case, the defect transition level  $\varepsilon(q_1/q_2)$  (thermal ionization energy) can be determined from the Fermi-energy position, where the formation energies of the defects in charge state  $q_1$  and  $q_2$  are equal, *i.e.*,

$$\varepsilon(q_1/q_2) = \frac{E_f(D, q_2) - E_f(D, q_1)}{q_1 - q_2}, \text{ where } q_1 > q_2. \quad (2)$$

As shown in Eq. (1), the defect formation energy is a function of two variables, *i.e.*, Fermi-energy and chemical potentials. The former could be varied from the valence band maximum to the conduction band minimum of orthorhombic  $\text{PbZrO}_3$ . Regarding the chemical potential, these values could be determined by considering their phase precipitation limits or undesired phases introduced in  $\text{PbZrO}_3$  during the crystal growth process, such as metallic Pb, metallic Zr, Pb-oxide, Zr-oxide, and  $\text{O}_2$  gas.

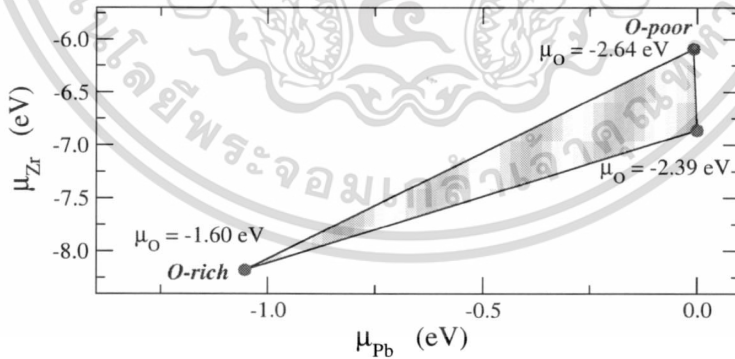
To grow a single crystal orthorhombic  $\text{PbZrO}_3$  in thermodynamic equilibrium condition, the following condition must be satisfied,

$$\mu_{\text{Pb}} + \mu_{\text{Zr}} + 3\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{PbZrO}_3}, \quad (3)$$

where  $\mu_{\text{PbZrO}_3}$  is the total energy per formula of orthorhombic  $\text{PbZrO}_3$ .  $\mu_{\text{Pb}}$ ,  $\mu_{\text{Zr}}$ , and  $\mu_{\text{O}}$  are the chemical potentials of Pb, Zr and O, respectively. To prevent the undesired phases in  $\text{PbZrO}_3$ , we further needed to take into account the following conditions,

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Pb}} < E_{\text{tot}}(\text{Pb}_{\text{metallic}}), \mu_{\text{Zr}} < E_{\text{tot}}(\text{Zr}_{\text{metallic}}), \mu_{\text{O}} < E_{\text{tot}}(\text{O}_2)/2, \\ \mu_{\text{Pb}} + 2\mu_{\text{O}} < E_{\text{tot}}(\text{PbO}_2), 3\mu_{\text{Pb}} + 4\mu_{\text{O}} < E_{\text{tot}}(\text{Pb}_3\text{O}_4), \\ \mu_{\text{Zr}} + \mu_{\text{O}} < E_{\text{tot}}(\text{ZrO}), \mu_{\text{Zr}} + 2\mu_{\text{O}} < E_{\text{tot}}(\text{ZrO}_2). \end{aligned} \quad (4)$$

By solving Eq. (3) and (4), we obtained the chemical potentials of Pb, Zr, and O as shown in Fig. 1. In Fig. 1, all values shown were referenced to their natural phases, *i.e.*, metallic Pb, metallic Zr, and  $\text{O}_2$  gas. It is clearly seen that the chemical potentials can be any values, which lie on the shaded area in Fig. 1. In addition, the O-rich and O-poor conditions were also indicated on the figure and the chemical potentials under these two conditions were further used to determine the defect formation energies.



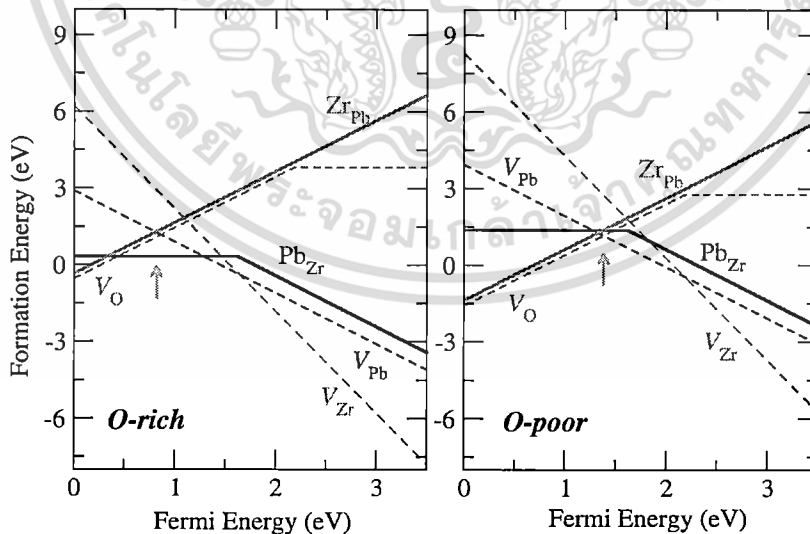
**Figure 1.** (Color online) Schematic illustration of the chemical potentials for Pb, Zr, and O according to Eq. (3) and (4). All values are referenced to their natural phases.

## Results and discussion

The calculated band gap of orthorhombic  $\text{PbZrO}_3$  at special  $k$ -point is 3.44 eV lower than the experimental band gap of 3.86 eV [37]. This is because of the well-known underestimation in band gap due to the functional used in our calculations. To investigate the

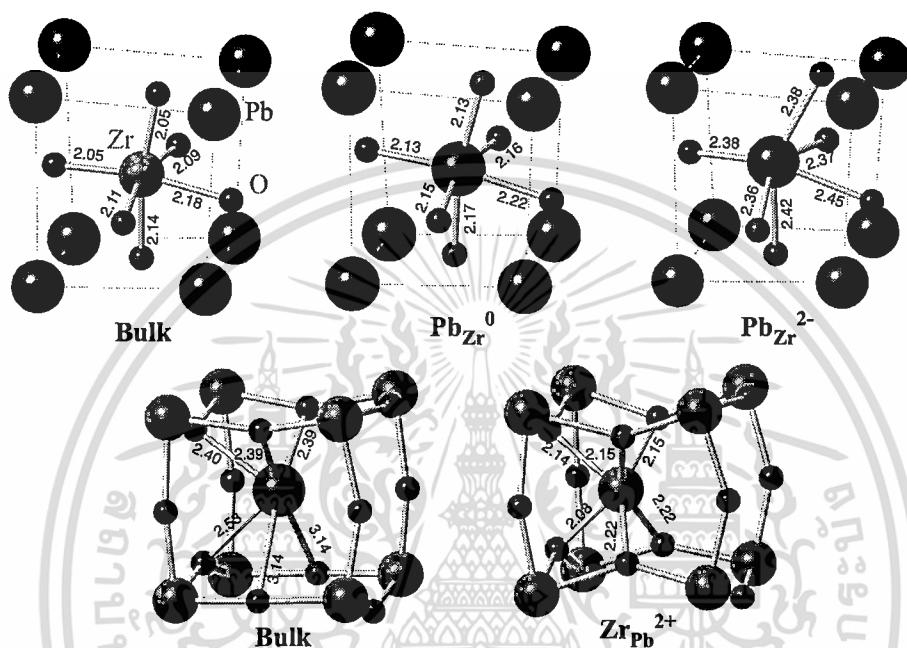
Pb and Zr antisite defects in orthorhombic  $\text{PbZrO}_3$ , we determined the formation energies of  $\text{Pb}_{\text{Zr}}$  and  $\text{Zr}_{\text{Pb}}$  defects as a function of Fermi-energy under O-rich and O-poor growth conditions, as depicted in Fig. 2. We found that  $\text{Pb}_{\text{Zr}}$  is a deep double acceptor with defect transition level at  $\varepsilon(0/2^-) = 1.63$  eV and  $\text{Zr}_{\text{Pb}}$  is a double shallow donor. However, to investigate the stability and likelihood of forming the antisite defects, other dominant native point defects should be taken into consideration for comparison. Note that we considered only the native point defects in this work. For orthorhombic  $\text{PbZrO}_3$ , we found that the dominant native point defects are vacancies, *i.e.*, Pb, Zr and O vacancy defects ( $V_{\text{Pb}}$ ,  $V_{\text{Zr}}$ , and  $V_{\text{O}}$ ). The formation energies of these vacancy defects were also illustrated in dashed lines in Fig. 2. It is clearly seen that the defect formation energy explicitly depends on the Fermi-energy as well as growth conditions. By comparing the antisite defects with the other dominant defects, we found that under O-rich growth condition  $\text{Pb}_{\text{Zr}}$  defect has the lowest formation energy when the Fermi-energy is between  $\sim 0.5$  and  $\sim 1.3$  eV. For O-poor growth condition, we found that the formation energy of  $\text{Zr}_{\text{Pb}}$  is quite low and lower than that of  $\text{Pb}_{\text{Zr}}$  when the Fermi energy is less than  $\sim 1.5$  eV. However, under O-poor condition, the vacancy defects are dominant.

By considering the charge neutrality condition from the dominant native point defects, we found that the pinned Fermi-energies are at  $\sim 0.8$  eV and  $\sim 1.4$  eV for O-rich and O-poor growth conditions, respectively (see the arrows in Fig. 2). Interestingly, under O-rich condition,  $\text{Pb}_{\text{Zr}}$  defect has the lowest formation energy at the pinned Fermi-energy and the formation energy of  $\text{Pb}_{\text{Zr}}$  is quite low. This suggests that  $\text{Pb}_{\text{Zr}}$  defects in  $\text{PbZrO}_3$  are abundant when the crystal is grown under O-rich condition or oxidizing condition. This result agrees well with the previous study [25] reporting that the  $\text{Pb}_{\text{Zr}}$  defect is unavoidable under strong oxidizing condition. For O-poor growth condition, we found that the formation energy of  $\text{Pb}_{\text{Zr}}$  is quite high and higher than that in O-rich condition opposite to  $\text{Zr}_{\text{Pb}}$  defect. The formation energy of  $\text{Zr}_{\text{Pb}}$  in O-poor condition is lower than that in O-rich condition. However, at pinned Fermi-energy, the formation energies of antisite defects are quite high. This suggests that antisite defects are unlikely to form under O-poor condition.



**Figure 2.** (Color online) Illustration of the defect formation energy as a function of Fermi-energy under O-rich (left panel) and O-poor (right panel) growth conditions. The slope of each line indicates the charge state of the defect. The arrows indicate the approximate pinned Fermi-energy.

The local structures of bulk orthorhombic  $\text{PbZrO}_3$  and antisite defects, including  $\text{Pb}_{\text{Zr}}$  and  $\text{Zr}_{\text{Pb}}$  were illustrated in Fig. 3. For  $\text{Pb}_{\text{Zr}}$  defect, we found that Zr is perfectly replaced with Pb atom in neutral charge state, but for 2- charge state a large lattice relaxation around  $\text{Pb}_{\text{Zr}}$  defect is observed resulting in the negative-U behavior as shown in Fig. 2. Regarding  $\text{Zr}_{\text{Pb}}$  defect in 2+ charge state, the O atoms surrounding  $\text{Zr}_{\text{Pb}}$  defect move inward to form bonding with Zr atom resulting in 6-fold coordination. The bonding between  $\text{Zr}_{\text{Pb}}$  defect and six O atoms are nearly close to that in bulk as seen in Fig. 3.



**Figure 3.** (Color online) Illustrations of the local structures of bulk  $\text{PbZrO}_3$  and antisite defects, including  $\text{Pb}_{\text{Zr}}$  in neutral and 2- charge states, and  $\text{Zr}_{\text{Pb}}$  in 2+ charge state. The black, green, and red colors represent the Pb, Zr, and O atoms, respectively. All values shown are in angstrom unit.

## Conclusions

We performed first-principles DFT calculations to investigate the stability of antisite defects in orthorhombic  $\text{PbZrO}_3$  by determining their formation energies. By comparing the formation energies of antisites defects with those of other dominant defects, *i.e.*,  $V_{\text{Pb}}$ ,  $V_{\text{Zr}}$ , and  $V_{\text{O}}$ , we found that  $\text{Pb}_{\text{Zr}}$  in neutral charge state is the most dominant defect under O-rich growth condition or oxidizing condition in agreement with previous works. However, under O-poor condition or reducing condition, the formation energies of  $\text{Pb}_{\text{Zr}}$  and  $\text{Zr}_{\text{Pb}}$  are quite high suggesting that they are unlikely to form. In addition, Zr atom is perfectly replaced with Pb to form  $\text{Pb}_{\text{Zr}}$  defect in neutral charge state. Regarding  $\text{Zr}_{\text{Pb}}$  defect, the O atoms around Zr moved inward to form bonding with Zr atom resulting in 6-fold coordination similar to the bonding between Zr and O in bulk  $\text{PbZrO}_3$ .

## Acknowledgements

This work was supported by Thailand Center of Excellence in Physics (ThEP Center), the National Research Council of Thailand (NRCT), and partially supported by the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology,

Thailand, through its program of Center of Excellence Network. We are grateful to the Siam Light Research Institute (SLRI) for computational resources.

## References

- [1] S.S. Sengupta, D. Roberts, J.F. Li, M.C. Kim, D.A. Payne, *Journal of Applied Physics*, 78 (1995) 1171-1177.
- [2] K. Yamakawa, S. Trolrier-McKinstry, J.P. Dougherty, S.B. Krupanidhi, *Applied Physics Letters*, 67 (1995) 2014-2016.
- [3] J.H. Jang, K.H. Yoon, H.J. Shin, *Applied Physics Letters*, 73 (1998) 1823-1825.
- [4] B. Xu, P. Moses, N.G. Pai, L.E. Cross, *Applied Physics Letters*, 72 (1998) 593-595.
- [5] B. Xu, Y. Ye, L.E. Cross, *Journal of Applied Physics*, 87 (2000) 2507-2515.
- [6] R. Seveno, H.W. Gundel, S. Seifert, *Applied Physics Letters*, 79 (2001) 4204-4206.
- [7] R. Bittner, K. Humer, H.W. Weber, K. Kundzins, A. Sternberg, D.A. Lesnyh, D.V. Kulikov, Y.V. Trushin, *Journal of Applied Physics*, 96 (2004) 3239-3246.
- [8] E. Sawaguchi, H. Maniwa, S. Hoshino, *Physical Review*, 83 (1951) 1078-1078.
- [9] D. Viehland, *Physical Review B*, 52 (1995) 778-791.
- [10] W. Qu, X. Tan, N. Vittayakorn, S. Wirunchit, M.F. Besser, *Journal of Applied Physics*, 105 (2009) 014106-014105.
- [11] S. Wirunchit, N. Vittayakorn, *Journal of Applied Physics*, 104 (2008) 024103-024106.
- [12] Z. Xu, X. Dai, D. Viehland, D.A. Payne, Z. Li, Y. Jiang, *Journal of the American Ceramic Society*, 78 (1995) 2220-2224.
- [13] M. Tanaka, R. Saito, K. Tsuzuki, *Japanese Journal of Applied Physics*, 21 291.
- [14] H. Fujishita, S. Hoshino, *Journal of the Physical Society of Japan*, 53 226.
- [15] B. Jaffe, W.R. Cook Jr, H. Jaffe, CHAPTER 8 - PEROVSKITE NIOBATES AND TANTALATES AND OTHER FERROELECTRIC AND ANTIFERROELECTRIC PEROVSKITES, in: *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, 1971, pp. 185-212.
- [16] E.A. Neppiras, *Journal of Sound and Vibration*, 20 (1972) 562-563.
- [17] S.B. Lang, *Physics Today*, 58 (2005) 31-36.
- [18] L. Eric Cross, *Ferroelectric Ceramics: Tailoring Properties for Specific Applications*, in: N. Setter, E.L. Colla (Eds.) *Ferroelectric Ceramics*, Birkhäuser Basel, 1993, pp. 1-85.
- [19] J.F. Scott, *Ferroelectric Memories*, Springer, 2000.
- [20] W. Zhang, K. Sasaki, T. Hata, *Japanese Journal of Applied Physics*, 35 1868.
- [21] P. Murali, S. Hiboux, C. Mueller, T. Maeder, L. Sagalowicz, T. Egami, N. Setter, *Integrated Ferroelectrics*, 36 (2001) 53-62.
- [22] G. Suchanek, A. Deyneka, L. Jastrabik, M. Savinov, G. Gerlach, *Ferroelectrics*, 318 (2005) 3-10.
- [23] S. Piskunov, A. Gopeyenko, E.A. Kotomin, Y.F. Zhukovskii, D.E. Ellis, *Computational Materials Science*, 41 (2007) 195-201.
- [24] E.A. Kotomin, Y.F. Zhukovskii, S. Piskunov, D.E. Ellis, *Journal of Physics: Conference Series*, 117 (2008) 012019.
- [25] R. Kagimura, D.J. Singh, *Physical Review B*, 78 (2008) 174105.
- [26] W. Kohn, L.J. Sham, *Physical Review*, 140 (1965) A1133-A1138.
- [27] L. Hedin, B.I. Lundqvist, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 4 (1971) 2064.
- [28] G. Kresse, J. Hafner, *Physical Review B*, 47 (1993) 558-561.
- [29] P.E. Blöchl, *Physical Review B*, 50 (1994) 17953-17979.
- [30] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Physical Review B*, 13 (1976) 5188-5192.
- [31] H. Fujishita, Y. Ishikawa, S. Tanaka, A. Ogawaguchi, S. Katano, *Journal of the Physical Society of Japan*, 72 1426.
- [32] S. Teslic, T. Egami, *Acta Crystallographica Section B*, 54 (1998) 750-765.
- [33] C.G. Van De Walle, J. Neugebauer, *Journal of Applied Physics*, 95 (2004) 3851-3879.
- [34] J.E. Northrup, S.B. Zhang, *Physical Review B*, 50 (1994) 4962-4964.
- [35] S.B. Zhang, S.H. Wei, A. Zunger, *Physical Review B*, 63 (2001) 075205.
- [36] R.P. Feynman, *Physical Review*, 56 (1939) 340-343.
- [37] H. Morkoc, in: *School of Engineering*, Virginia Commonwealth University, 2006, pp. 22.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ข้อมูลประวัติคณะผู้วิจัย

ประวัติส่วนตัว

หัวหน้าโครงการ

ชื่อ-สกุล นางสาวกนกนันทน์ สารสมักร

ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์

ประวัติการศึกษา

ชื่อย่อปริญญา	สาขา	สถาบันที่จบ	ปีที่จบ
วท. บ.	ฟิสิกส์	มหาวิทยาลัยขอนแก่น	2545
วท. ด.	ฟิสิกส์	มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี	2552

สาขาวิจัยที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา)

การศึกษาระดับปริญญาโท โครงสร้างและสมบัติเชิงกลทางทฤษฎีในวัสดุ

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์ที่ตีพิมพ์เผยแพร่ (ระดับชาติและนานาชาติ)

### International Publication

1. N. Pandecha, **K. Sarasamak**, S. Limpijumnong, Sound velocities and elastic properties of  $\text{PbTiO}_3$  and  $\text{PbZrO}_3$  under pressure: First principles study. *Ceramics International* 39, s277 (2013).
2. **K. Sarasamak**, S. Limpijumnong, and W. R. L. Lambrecht, Pressure-dependent elastic constants and sound velocities of wurtzite  $\text{SiC}$ ,  $\text{GaN}$ ,  $\text{InN}$ ,  $\text{ZnO}$  and  $\text{CdSe}$  and their relation to phase transition: First-principles study. *Phys. Rev. B* 82,035201 (2010).
3. **K. Sarasamak**, S. Limpijumnong, and W. R. L. Lambrecht, First principles calculations of elastic properties under pressure in  $\text{SiC}$  *Comput. Mater. Sci.* 49, S43 (2010).
4. A. J. Kulkarni, **K. Sarasamak**, J. Wang, F. J. Ke, S. Limpijumnong, and M. Zhou, (2008). Effect of load triaxiality on polymorphic transitions in zinc oxide, *Mech. Res. Commun.* 35: 73.
5. **K. Sarasamak**, A. J. Kulkarni, M. Zhou, and S. Limpijumnong, Stability of wurtzite, unbluckled wurtzite and rocksalt phases of  $\text{SiC}$ ,  $\text{GaN}$ ,  $\text{InN}$ ,  $\text{ZnO}$  and  $\text{CdSe}$  under loading of different triaxialities. *Phys. Rev. B* 77, 024104 (2008).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6. J. Wang, A. J. Kulkarni, **K. Sarasamak**, S. Limpijumnong, F. J. Ke, and M. Zhou, Molecular dynamics and density functional studies of a body-centered-tetragonal polymorph of ZnO. *Phys. Rev. B* 76, 172203 (2007).
7. A. J. Kulkarni, **K. Sarasamak**, S. Limpijumnong, and M. Zhou, Characterization of novel pseudoelastic behaviour of zinc oxide nanowires. *Philos. Mag.* 87, 2117 (2007).
8. A. J. Kulkarni, M. Zhou, **K. Sarasamak**, and S. Limpijumnong, Novel phase transformation in ZnO nanowires under tensile loading. *Phys. Rev. Lett.* 97: 105502 (2006).

#### การเสนอผลงานวิชาการ (ระดับชาติและนานาชาติ)

##### International Presentation

1. **K. Sarasamak**, S. Limpijumnong, and W. R. L. Lambresht, (April 2009). First principle study of elastic constants and sound velocities in wurtzite phase of SiC, GaN, InN, ZnO and CdSe and their relation to high pressure phase transition. In International Conference on Materials for Advanced Technologies 2009. Singapore.
2. **K. Sarasamak**, A. J. Kulkarni, M. Zhou, and S. Limpijumnong, (March 2008) High stress phases of SiC, GaN, InN, ZnO and CdSe. In APS March Meeting 2008. New Orleans, Louisiana, USA: American Physical Society.

##### National Presentation

1. **K. Sarasamak**, M. Chotsawat and P. Thanomngam, (March 2013). Structural stability of orthorhombic BiGaO<sub>3</sub> under pressure. In Siam Physics Congress 2013. Chiang Mai: Thai Physics Society. (poster presentation)
2. N. Pandech, **K. Sarasamak** and S. Limpijumnong, (March 2013). Elastic properties of perovskite ATiO<sub>3</sub> (A = Be, Mg, Ca, Sr, and Ba): first principles calculations. In Siam Physics Congress 2013. Chiang Mai: Thai Physics Society.
3. W. Sailuam, **K. Sarasamak** and S. Limpijumnong, (March 2013). High pressure phases of LiAlO<sub>2</sub>: hybrid functional calculations. In Siam Physics Congress 2013. Chiang Mai: Thai Physics Society.
4. **K. Sarasamak**, W. Nuleg and P. Thanomngam, (May 2012). Stability of BiAlO<sub>3</sub> under pressure from first principles calculations. In Siam Physics Congress 2012. Phra Nakhon Si Ayutthaya: Thai Physics Society. (poster presentation)

5. N. Pandech, **K. Sarasamak** and S. Limpijumnong, (May 2012). Elastic Properties of  $\text{PbTiO}_3$  under Pressure. In Siam Physics Congress 2012. Phra Nakhon Si Ayutthaya: Thai Physics Society.
6. W. Sailuam, **K. Sarasamak** and S. Limpijumnong, (May 2012). High pressure phases of  $\text{LiAlO}_2$ : first principles calculations. In Siam Physics Congress 2012. Phra Nakhon Si Ayutthaya: Thai Physics Society.
7. **K. Sarasamak**, S. Limpijumnong, and W. R. L. Lambrecht, (March 2011). Elastic Properties under Pressure Effect to Phase Transition for Representative Wurtzite Structure Semiconductors. In Siam Physics Congress 2011. Chon Buri: Thai Physics Society.SPC 2011 (invited presentation)
8. **K. Sarasamak**, S. Limpijumnong, and W. R. L. Lambrecht, (March 2010). Pressure dependent of elastic properties in wurtzite-SiC: First principles calculations. In Siam Physics Congress 2010. Kanchanaburi: Thai Physics Society. (poster presentation)
9. **K. Sarasamak**, A. J. Kulkarni, J. Wang, F. J. Ke, M. Zhou, and S. Limpijumnong, (April 2009). Stability of wurtzite, unbluckled wurtzite, rocksalt, and BCT-4 phases of ZnO under different loading conditions. In RGJ Ph.D. Congress X. Chonburi: The Thailand Research Fund. (oral presentation)
10. **K. Sarasamak**, A. J. Kulkarni, M. Zhou, and S. Limpijumnong, (March 2009). Crystal structures of SiC, GaN, InN, ZnO, and CdSe under different stress directions. In Siam Physics Congress 2009. Phetchburi: Thai Physics Society. (poster presentation)
11. **K. Sarasamak**, A. J. Kulkarni, M. Zhou, and S. Limpijumnong, (March 2007). Novel phase of ZnO nanowires under tension. In Siam Physics Congress 2007. Nakhon Pathom: Thai Physics Society. (oral presentation)

นักวิจัยร่วมโครงการ

ชื่อ-สกุล นายปิติพร ถนอมงาม

ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์ระดับ 7

ประวัติการศึกษา

ชื่อย่อปริญญา	สาขา	สถาบันที่จบ	ปีที่จบ
วท. บ.	ฟิสิกส์ประยุกต์	สจล.	2540
M.Eng.Sc	System and Control	University of New South Wales(UNSW), Australia	2543
Ph.D.	Applied Physics	Royal Melbourne Institute of Technology (RMIT),Australia	2547

สาขาวิจัยที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา)

1. การศึกษาปรากฏการณ์การกระเจิงแบบคอมพ์ตันจากราดุหนัก
2. การจำลองแบบการเกิดโฟโตอิเล็กตรอนและ Bremsstrahlung อันเนื่องมาจากรังสีแกมมาตกกระทบเป้าโลหะหนักด้วยวิธีมอนติคาร์โล
3. การคำนวณคุณลักษณะของวัสดุด้วยวิธีไฟไนต์ดิฟเฟอเรนซ์และไฟไนต์เอลิเมนต์
4. การวิเคราะห์คุณสมบัติของโครงสร้างของสารด้วย First Principle Calculation
5. การวิเคราะห์โครงสร้างของวัสดุด้วยเทคนิค X-rays Absorption Fine Structure

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์ที่ตีพิมพ์เผยแพร่ (ระดับชาติและนานาชาติ)

#### International Publication

1. **P. Thanomngam** and P. N. Johnston, 2004. Compton scattering from the K-shell electrons of Ta and Pb. Radiation Physics and Chemistry. 71, 681–682.
2. **P. Thanomngam** and P. N. Johnston, 2004. Monte-Carlo Simulation of Bremsstrahlung Interference due to K-shell Photoelectrons in Compton Scattering Experiments. Radiation Physics and Chemistry. 71, 637–641.
3. W. Techitdheera, **P. Thanomngam**, W. Pecharapa and J. Nukeaw, 2006.  $Al_{0.3}Ga_{0.7}As/GaAs$  Single Quantum Well Transition Energy Calculations. Siam Physics Congress 2006.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



หนังสือเป็นสมบัติของท่าน  
โปรดช่วยกันรักษา

[www.lib.kmitl.ac.th](http://www.lib.kmitl.ac.th)

สำนักหอสมุดกลาง โทร. 02-329-8544-5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้