

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การศึกษาสมบัติเชิงกลของรอยต่อระนาบ 111  
ของอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์ด้วยวิธีการคำนวณแบบเฟิสต์พริ้นซิเพิล

A STUDY OF MECHANICAL PROPERTIES OF Al(111)/TiN(111)  
INTERFACE: FIRST-PRINCIPLES CALCULATIONS



ด.พ.

ก ๒๗๙ ก

๒๕๕๘

เลขหมู่..... 142771

เลขทะเบียน.....

รับเดือนปี 30 พ.ค. 2559

b. 1๒๗๘๐๗๐๘  
i. ....

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีและนาโนเทคโนโลยี

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2558

KMITL-2015-NT-M-001-006

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

A STUDY OF MECHANICAL PROPERTIES OF Al(111)/TiN(111)  
INTERFACE: FIRST-PRINCIPLES CALCULATIONS



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF SCIENCE IN NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY  
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG  
2015

KMITL-2015-NT-M-001-006

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**COPYRIGHT 2015**

**COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY**

**KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การศึกษาสมบัติเชิงกลของรอยต่อระนาบ 111 ของอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์ด้วยวิธีการคำนวณแบบเฟิสต์พริ้นซิเพิล

Thesis Title A Study of Mechanical Properties of Al(111)/TiN(111) Interface:First-Principles Calculations

นักศึกษา นายกฤติยะ ประเสริฐ

รหัสประจำตัว 54670251

ปริญญา วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต

ภาควิชา นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผศ.ดร.กนกนันทน์ ภาชีรักษ์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ผศ.ดร.ปิติพร ถนอมงาม

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม -

หมายเลขวิทยานิพนธ์ KMITL-2015-NT-M-001-006

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์		ลายมือชื่อ
ร.สิริพัฒน์	ประทีนเทพ	
ศ.ดร.กนกนันทน์	ภาชีรักษ์	
ศ.ดร.ปิติพร	ถนอมงาม	
ร.มยุรี	พลเยี่ยม	
ร.อดิศักดิ์	บุญชื่น	

วัน / เดือน / ปี ที่สอบ วันเสาร์ที่ 21 พฤศจิกายน พ.ศ. 2558 เวลา 13.00 น. เป็นต้นไป

สถานที่สอบ ณ อาคารวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง ห้องประชุม ชั้น 2  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRAKABANG

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังรับรองแล้ว

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อนุชิต จารุวนาวัตน์)

คณบดี

วันที่ 25 เดือน ธันวาคม พ.ศ. 2558

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่หรือใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การศึกษาสมบัติเชิงกลของรอยต่อระนาบ 111 ของอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์ด้วยวิธีการคำนวณแบบเฟสฟิลด์พรีนซิเพิล
นักศึกษา	นายกฤติยะ ประเสริฐ
รหัสประจำตัว	54670251
หลักสูตร	วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต
สาขาวิชา	นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
พ.ศ.	2558
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ผศ.ดร. กนกนันทน์ ภาชีรัชช์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ผศ.ดร. ปิติพร ฅนอมงาม

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาสมบัติเชิงกลของรอยต่ออลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์ที่ระนาบ 111 โดยวิธีการคำนวณแบบเฟสฟิลด์พรีนซิเพิล อันมีพื้นฐานมาจากทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น ผลการคำนวณค่าคงที่ผลึก โมดูลัสเชิงปริมาตร และค่าคงที่การยืดหยุ่นทั้ง 3 ค่า ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ , และ  $C_{44}$ ) ของอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์ที่ได้นั้นมีความสอดคล้องกับการทดลองและการคำนวณในงานวิจัยอื่นๆ เช่นเดียวกับการศึกษาสมบัติการยืดหยุ่นภายใต้ความดัน ที่พบว่าค่าคงที่ยืดหยุ่นทั้ง 3 ค่าได้เพิ่มขึ้นตามความดันของระบบ และสำหรับการศึกษารอยต่อของอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์นั้น ผลการคำนวณพลังงานการยึดติดของรอยต่อได้ถูกคำนวณจากโมเดลโครงสร้างที่ระนาบ 111 บ่งบอกว่ารอยต่อที่มีการเรียงตัวแบบ FCC มีค่าพลังงานการยึดติดที่สูงที่สุด โดยที่รอยต่อแบบ N-terminated จะมีค่าพลังงานการยึดติดที่สูงกว่า Ti-terminated อยู่เล็กน้อย ซึ่งได้สอดคล้องกับค่าความเค้นดึงในอุดมคติของรอยต่อที่คำนวณได้ การคำนวณพลังงานดูดซับอะตอมของไฮโดรเจนและคลอรีนบนพื้นผิวของไทเทเนียมไนไตรด์ที่ระนาบ 111 พบว่าทั้งอะตอมไฮโดรเจนและคลอรีนได้มีพลังงานดูดซับสูงสุดที่ตำแหน่ง On-top สำหรับพื้นผิวแบบ N-terminated และที่ตำแหน่ง FCC สำหรับพื้นผิวแบบ Ti-terminated และในการศึกษาผลกระทบจากอะตอมไฮโดรเจนและคลอรีนที่แทรกตัวอยู่ตรงรอยต่อของอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์ในตำแหน่งดังกล่าว ได้พบว่าทั้งอะตอมของไฮโดรเจนและคลอรีนต่างก็ส่งผลให้ค่าพลังงานการยึดติดของรอยต่ออลูมิเนียมกับไทเทเนียมไนไตรด์มีค่าลดลง โดยค่าพลังงานการยึดติดในรอยต่อแบบ N-terminated ที่มีการแทรกตัวของอะตอมไฮโดรเจนและคลอรีนจะลดลงมากกว่าในรอยต่อแบบ Ti-terminated

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**คำสำคัญ:** อลูมิเนียม, โทเทเนียมไนไตรด์, รอยต่ออลูมิเนียมและโทเทเนียมไนไตรด์, การทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น, ค่าคงที่การยืดหยุ่นภายใต้ความดัน, ค่าพลังงานการยึดติดของรอยต่อ, ความเค้นดึงในอุดมคติ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

<b>Thesis Title</b>	A Study of Mechanical Properties of Al(111)/TiN(111) Interface: First-Principles Calculations
<b>Student</b>	Mr. Kittiya Prasert
<b>Student ID</b>	54670251
<b>Degree</b>	Master of Science
<b>Program</b>	Nanoscience and Nanotechnology
<b>Academic year</b>	2014
<b>Thesis Advisor</b>	Asst. Prof. Dr. Kanoknan Phacheerak
<b>Thesis Co-Advisor</b>	Asst. Prof. Dr. Pittiporn Thanomngam

### Abstract

This research investigates the mechanical properties of Al(111)/TiN(111) interface by the first-principles calculations based on the density functional theory. The calculated lattice parameters, bulk modulus, and all 3 elastic constants ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ , and  $C_{44}$ ) of both Al and TiN are in good agreement with the literature. For the investigation of the elastic constants under pressure, it was found that all 3 elastic constants are increased with pressure for both Al and TiN. In the Al(111)/TiN(111) interface investigation, the interface works of adhesion were calculated. The results show that the work of adhesion is the highest with the FCC stacking sequence and N-terminated interface structure has a slightly higher in the work of adhesion than Ti-terminated. These results are in agreement with the ideal tensile strength of the interface. To investigate the effect of hydrogen atoms and chlorine atoms on Al(111)/TiN(111) interface, the calculations of adsorption energy were used to indicate the suitable site of atomic hydrogen and chlorine on TiN(111) surface. The results show that both hydrogen and chlorine atoms have the highest adsorption energy on the On-top site for the N-terminated surface and on the FCC site for the Ti-terminated surface. The work of adhesion of Al(111)/TiN(111) interface with a hydrogen atom and a chlorine atom contained at interface were calculated. The results show a decrease in the work of adhesion for both type of the interface which contains a hydrogen atom or a chlorine atom contained. These indicate weaker the

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

interface adhesion. The work of adhesion of the N-terminated interface decrease more than that of the Ti-terminated interface. These results are consistent with the literature.

**Keyword:** Aluminum, Titanium Nitride, Al(111)/TiN(111) interface, Density functional theory, Elastic constant under pressure, Work of adhesion, Ideal tensile strength, Hydrogen effect on interface, Chlorine effect on interface



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีจากความสนับสนุนช่วยเหลือจาก ผศ. ดร. กนกนันท์ ภาชีรักษ์ และ ผศ. ดร.ปิติพร ถนอมงาม อาจารย์ประจำวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าคุณทหารลาดกระบัง ซึ่งได้ให้ความช่วยเหลือในการทำงานวิจัย แนะนำและแก้ไขข้อบกพร่อง รวมไปถึงให้คำปรึกษาต่างๆ ในงานวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ขอขอบคุณ ดร. สิริพัฒน์ ประโตนเทพ ดร. มยุรี พลเยี่ยม อาจารย์ประจำวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าคุณทหารลาดกระบัง และ ดร. อติศักดิ์ บุญชื่น อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ สำหรับคำแนะนำและการตรวจทานวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ขอขอบคุณ บิดามารดาของข้าพเจ้า และพี่ๆ จากห้องปฏิบัติการเชิงคำนวณวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง ที่คอยให้กำลังใจและคำปรึกษาจนวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วง

คุณค่าและประโยชน์อันพึงมีจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้เขียนขอมอบแด่ นักศึกษา นักวิจัย ตลอดจนครูอาจารย์ทุกคน ผู้ที่เคยประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้และถ่ายทอดประสบการณ์แก่ข้าพเจ้า

กฤติยะ ประเสริฐ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ

บทคัดย่อภาษาไทย.....	i
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	iii
กิตติกรรมประกาศ.....	v
สารบัญ.....	vi
สารบัญตาราง.....	ix
สารบัญรูปภาพ.....	x
บทที่ 1 บทนำ.....	12
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย.....	12
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	14
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	14
1.4 แนวทางการศึกษาวิจัย.....	15
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	16
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการสำคัญ.....	17
2.1 โครงสร้างของผลึก.....	17
2.1.1 การจัดเรียงตัวของอะตอมและกลุ่มอะตอมในปริภูมิ 3 มิติ.....	17
2.1.2 เวกเตอร์เลื่อนตำแหน่ง (Translation vectors).....	18
2.1.2 เซลล์ปฐมฐานและหน่วยเซลล์.....	20
2.1.3 ชนิดของโครงตาข่ายของผลึก 3 มิติ.....	21
2.1.4 แลตทิซส่วนกลับ (Reciprocal lattice).....	23
2.1.5 การระบุตำแหน่ง ทิศทาง และระนาบ.....	24
2.1.6 ดัชนีมิลเลอร์ (Miller indices).....	25
2.2 สมการของสถานะ และสมบัติเชิงกลของของแข็ง.....	26
2.2.1 สมการสถานะของเมอร์นิกแกน (Murnaghan equation of state).....	26
2.2.2 สมบัติเชิงกลของของแข็ง.....	27
2.3 รอยต่อของของแข็ง.....	29
2.3.1 รอยต่อระหว่างของแข็งกับสุญญากาศ.....	29
2.3.2 รอยต่อระหว่างของแข็งกับของแข็ง.....	31
2.4 ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Density functional theory).....	33
2.4.1 ปัญหาระบบหลายอนุภาค (Many-Body problem).....	33
2.4.2 หลักการการเปลี่ยนแปลง (Variational principle).....	35
2.4.3 การแก้ปัญหาของระบบหลายอนุภาคด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น.....	36

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4.4 Hohenberg Kohn Theorem .....	36
2.4.5 Self Consistent Field Kohn-Sham Equation.....	37
2.4.6 Exchange-Correlation Energy .....	38
2.4.7 Plane Wave Basis Set .....	40
2.4.8 Projector Augmented-wave Method.....	41
2.4.9 Pseudopotential Method .....	44
2.4.10 ทฤษฎีบทแรงระหว่างอะตอมของเฮลแมนน์-เฟย์นแมน (Hellmann-Feynman theorem).....	45
2.4.11 ผลรวมคู่ขั้วของพื้นผิว (Surface dipole correction) .....	47
2.5 รอยต่อของอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์ (Al/TiN Interface).....	49
2.5.1 ไทเทเนียมไนไตรด์ .....	49
2.5.2 รอยต่อของอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์ที่ระนาบ 111 (Al(111)/TiN(111) Interface)....	51
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	54
3.1 การคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น .....	54
3.2 การหาค่าคงที่การยึดหยุ่นของผลึก.....	57
3.3 การคำนวณพลังงานพื้นผิว (Surface energy calculation) .....	59
3.3.1 การเรียงตัวของอะตอมในโครงสร้างผลึกแบบ FCC ( FCC Stacking sequence).....	59
3.3.2 การคำนวณพลังงานพื้นผิวของ Al และ TiN ที่ระนาบ (111).....	60
3.4 การคำนวณพลังงานดูดซับบนพื้นผิว(Surface adsorption energy calculation).....	62
3.5 การคำนวณพลังงานการยึดติดของรอยต่อ (Work of adhesion calculation).....	63
บทที่ 4 ผลการวิจัย.....	64
4.1 การคำนวณหาค่าคงที่ผลึกและโมดูลัสเชิงปริมาตร .....	64
4.2 การคำนวณหาค่าคงที่ยึดหยุ่นของอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์.....	66
4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันกับการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่การยึดหยุ่นของไทเทเนียมไนไตรด์.....	69
4.4 พื้นผิวของ Al และ TiN ที่ระนาบ(111).....	70
4.4.1 พื้นผิว Al ระนาบ (111).....	70
4.4.2 พื้นผิว TiN ระนาบ (111) .....	72
4.5 รอยต่อของAl(111)/TiN(111).....	77
4.5.1 โครงสร้างของรอยต่อ.....	77
4.5.2 พลังงานการยึดติดของรอยต่อของ Al(111)/TiN(111).....	82
4.5.3 ความเค้นดึงในอุดมคติของรอยต่อของ Al(111)/TiN(111).....	83
4.6 พลังงานการดูดซับอะตอมไฮโดรเจนและคลอรีนของพื้นผิว TiN(111).....	85

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.6.1	พลังงานการดูดซับอะตอมไฮโดรเจนพื้นผิว TiN(111).....	85
4.6.2	พลังงานการดูดซับอะตอมคลอรีนพื้นผิว TiN(111).....	87
4.7	ผลกระทบของอะตอมไฮโดรเจนและคลอรีนที่มีต่อรอยต่อ Al(111)/TiN(111).....	88
4.7.1	ผลกระทบของอะตอมไฮโดรเจนในรอยต่อ Al(111)/TiN(111).....	88
4.7.2	การแทรกตัวของอะตอมคลอรีนในรอยต่อAl(111)/TiN(111).....	91
บทที่ 5	สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ.....	94
5.1	สรุปผลการวิจัย.....	94
5.2	ข้อเสนอแนะ.....	95
	เอกสารอ้างอิง.....	96
	ภาคผนวก.....	100
	งานวิจัยที่ได้ตีพิมพ์.....	106



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1	เวกเตอร์เลื่อนตำแหน่งปฐมฐาน $T$ ของโครงสร้างผลึกแบบต่างๆที่มีค่าคงที่ผลึก $a$ .....	19
ตารางที่ 2.2	บราวเวส์แลตทิซทั้ง 14 แบบในปริภูมิ 3 มิติ.....	22
ตารางที่ 2.3	สรุปความสัมพันธ์ระหว่างระนาบต่าง ๆ กับระยะตัดแกนอ้างอิง.....	26
ตารางที่ 3.1	ความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ลำดับที่ 2 กับค่าคงที่การยืดหยุ่นจากการเปลี่ยนรูปร่างของโครงสร้างแบบต่างๆ.....	58
ตารางที่ 4.1	ค่าคงที่ผลึกและโมดูลัสเชิงปริมาตรของอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์.....	65
ตารางที่ 4.2	ค่าคงที่การยืดหยุ่นของอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์.....	66
ตารางที่ 4.3	ระยะห่างระหว่างระนาบของพื้นผิว Al(111) ที่ความหนาต่างๆ.....	70
ตารางที่ 4.4	ระยะห่างระหว่างระนาบของพื้นผิว TiN(111) แบบ N-terminated ที่ความหนาต่างๆ....	72
ตารางที่ 4.5	ระยะห่างระหว่างระนาบของพื้นผิว TiN(111) แบบ Ti-terminated ที่ความหนาต่างๆ...	73
ตารางที่ 4.6	ระยะห่างระหว่างระนาบตรงรอยต่อ Al(111)/TiN(111) ทั้ง 2 แบบ ที่ตำแหน่งสมมาตรสูงสุดทั้ง 3 ของโครงสร้างผลึก FCC.....	78
ตารางที่ 4.7	ระยะห่างระหว่างระนาบของโครงสร้างรอยต่อ Al(111)/TiN (111) ทั้ง 2 แบบ ที่มีการเรียงตัวแบบ FCC.....	80
ตารางที่ 4.8	พลังงานการยึดติดของรอยต่อ ( $W_{ad}$ ) Al(111)/TiN(111).....	82
ตารางที่ 4.9	พลังงานการดูดซับของอะตอมไฮโดรเจนบนพื้นผิว TiN(111).....	85
ตารางที่ 4.10	พลังงานการดูดซับของอะตอมคลอรีนบนพื้นผิว TiN(111).....	87
ตารางที่ 4.11	พลังงานการยึดติดของรอยต่อ Al(111)/TiN(111) ที่มีอะตอมไฮโดรเจนในรอยต่อ.....	90
ตารางที่ 4.12	พลังงานการยึดติดของรอยต่อ Al(111)/TiN(111) ที่มีอะตอมคลอรีนในรอยต่อ.....	92

## สารบัญรูปลูกภาพ

รูปที่ 2.1	การจัดเรียงตัวของอะตอมหรือกลุ่มอะตอมใน Lattice.....	18
รูปที่ 2.2	เวกเตอร์เลื่อนตำแหน่งในโครงผลึก .....	18
รูปที่ 2.3	การพิจารณาหน่วยเซลล์ในแลตทิซ 2 มิติ .....	20
รูปที่ 2.4	Wigner-seits primitive cell ของแลตทิซ 2 มิติ และ 3 มิติ.....	21
รูปที่ 2.5	ตัวอย่างระนาบของโครงสร้างผลึกในปริภูมิ 3 มิติ .....	25
รูปที่ 2.6	ลักษณะการเรียงตัวของอะตอมบนโครงสร้างพื้นผิวแบบต่างๆ .....	29
รูปที่ 2.7	ลักษณะของโครงสร้างรอยต่อระหว่างของแข็งกับของแข็ง .....	31
รูปที่ 2.8	การเกิดการเลื่อนออกของระนาบอะตอมที่เรียงตัวกันในโครงสร้างรอยต่อ .....	32
รูปที่ 2.9	กระบวนการคำนวณแบบ Self-consistent field (SCF).....	38
รูปที่ 2.10	Muffin-tin sphere ในการแก้ปัญหาแบบ Augmented-wave methods .....	41
รูปที่ 2.11	Pseudopotential และฟังก์ชันคลื่นเสมือนที่ระยะห่างจากนิวเคลียส .....	45
รูปที่ 2.12	โครงสร้างผลึกของ TiN .....	49
รูปที่ 2.13	ความต้านทานของฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์กับปริมาณของคลอรีนที่ปนเปื้อนอยู่ในฟิล์ม .....	50
รูปที่ 2.14	สเปกตรัมการเลี้ยวรังสีเอ็กซ์ของ Si/SiO <sub>2</sub> /Ti/TiN/ 300 nm Al ในงานของ Avinun .....	52
รูปที่ 2.15	ภาพถ่าย HRTEM ของรอยต่อ Al(111)/TiN(111) ในงานของ Avinun .....	52
รูปที่ 3.1	แผนผังการคำนวณ SCF ในโปรแกรม VASP.....	55
รูปที่ 3.2	ตัวอย่างตัวแปรคำสั่งที่ใช้สำหรับไฟล์ INCAR.....	55
รูปที่ 3.3	การระบุข้อมูลเพื่อสร้างกริดอัตโนมัติในไฟล์ KPOINTS .....	56
รูปที่ 3.4	ข้อมูลโครงสร้างในไฟล์ POSCAR.....	56
รูปที่ 3.5	ข้อมูลศักย์เทียมในไฟล์ POTCAR.....	57
รูปที่ 3.6	การเรียงซ้อนต่อกันของอะตอมในโครงสร้างผลึกแบบ FCC.....	59
รูปที่ 3.7	โมเดลเซลล์ปฐมฐานของการเรียงซ้อนกันในทิศทาง <111> ของโครงสร้างผลึกแบบ FCC ....	60
รูปที่ 3.8	ตำแหน่งสมมาตรสูงสุดทั้ง 3 บนพื้นผิว (111) .....	63
รูปที่ 4.1	Energy-volume Curve ของ Al ในโครงสร้างแบบ FCC ที่คำนวณโดยวิธีการประมาณแบบ GGA-PBE.....	64
รูปที่ 4.2	Energy-volume Curve ของ TiN ในโครงสร้างแบบ NaCl-type ที่คำนวณโดยวิธีการประมาณแบบ GGA-PBE .....	65
รูปที่ 4.3	Energy-strain curve ของอลูมิเนียมที่ได้จากการคำนวณ .....	67
รูปที่ 4.4	Energy-strain curve ของไทเทเนียมไนไตรด์ที่ได้จากการคำนวณ .....	68
รูปที่ 4.5	ค่าคงที่การยืดหยุ่นที่แต่ละความดันต่างๆของไทเทเนียมไนไตรด์จากการคำนวณด้วยวิธีการประมาณแบบ LDA และ GGA-PBE.....	69

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.6	ค่าพลังงานพื้นผิวของ Al ระบาย (111) ที่ความหนาของจำนวนชั้นอะตอมต่างๆ.....	71
รูปที่ 4.7	ค่าพลังงานพื้นผิวของ TiN (111) ที่เป็นฟังก์ชันกับพลังงานศักย์เคมีของไนโตรเจน .....	74
รูปที่ 4.8	ค่าพลังงานพื้นผิวของ TiN ที่ระบาย (111) ที่ความหนาของชั้นอะตอมต่างๆ .....	76
รูปที่ 4.9	รูปแบบการเรียงตัวที่แตกต่างกันทั้งหมดในตำแหน่งสมมาตรสูงสุดของ FCC.....	77
รูปที่ 4.10	โมเดลของโครงสร้างรอยต่อ Al(111)/TiN(111) ทั้ง 6 แบบ ในรอยต่อทั้ง 2 ชนิด.....	78
รูปที่ 4.11	โครงสร้างรอยต่อ Al(111)/TiN (111) ทั้ง 2 แบบ ที่มีการเรียงตัวแบบ FCC.....	79
รูปที่ 4.12	ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและผลต่างของความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่รอยต่อ Al(111)/TiN(111) แบบ N-terminated .....	81
รูปที่ 4.13	ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและผลต่างของความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่รอยต่อ Al(111)/TiN(111) แบบ Ti-terminated.....	81
รูปที่ 4.14	ความสัมพันธ์ระหว่าง Tensile stress กับ Strain ของรอยต่อของ Al(111)/TiN(111).....	83
รูปที่ 4.15	ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในการทดสอบ Tensile ที่ระยะ Strain ต่างๆ .....	84
รูปที่ 4.16	ความหนาแน่นของสถานะบนชั้นพื้นผิวของ TiN (111).....	86
รูปที่ 4.17	โครงสร้างรอยต่อ Al(111)/TiN (111) ทั้ง 2 แบบ ที่มีการแทรกตัวของ อะตอมไฮโดรเจนในรอยต่อ .....	88
รูปที่ 4.18	ระยะห่างระหว่างระนาบของโครงสร้างรอยต่อ Al(111)/TiN (111) ทั้ง 2 แบบ ที่มีการแทรกตัวของอะตอมไฮโดรเจนในรอยต่อ.....	89
รูปที่ 4.19	ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่รอยต่อ Al(111)/TiN (111) ทั้ง 2 แบบ ที่มีการแทรกตัวของอะตอมไฮโดรเจนที่รอยต่อ .....	90
รูปที่ 4.20	โครงสร้างรอยต่อ Al(111)/TiN (111) ทั้ง 2 แบบ ที่มีการแทรกตัวของอะตอมคลอรีนที่รอยต่อ .....	91
รูปที่ 4.21	ระยะห่างระหว่างระนาบในโครงสร้างรอยต่อ Al(111)/TiN (111) ทั้ง 2 แบบ ที่มีการแทรกตัวของอะตอมคลอรีนที่รอยต่อ .....	92
รูปที่ 4.22	ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่รอยต่อ Al(111)/TiN (111) ทั้ง 2 แบบ ที่มีการแทรกตัวของอะตอมคลอรีนที่รอยต่อ .....	93

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

โครงสร้างรอยต่อของวัสดุสองชนิดนั้นเป็นหนึ่งในตัวแปรสำคัญที่จะมีผลต่อคุณสมบัติต่างๆของวัสดุ อาทิเช่น สมบัติเชิงกล สมบัติทางไฟฟ้า เป็นต้นซึ่งในการประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆการปรับปรุงและเปลี่ยนแปลงลักษณะของโครงสร้างที่รอยต่อของของแข็งสองชนิดได้ถูกนำมาใช้เพื่อเพิ่มคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของวัสดุ ดังนั้นการศึกษาโครงสร้างของรอยต่อระหว่างวัสดุชนิดต่างๆจึงมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่งในการศึกษาทางด้านวัสดุศาสตร์ที่มีจุดมุ่งหมายเพื่อหาเงื่อนไขวิธีการและปัจจัยที่เหมาะสมในการสร้างหรือสังเคราะห์วัสดุชนิดใหม่ๆที่มีประสิทธิภาพมากขึ้น

เนื่องจากโครงสร้างของรอยต่ออยู่ลึกเข้าไปในเนื้อของวัสดุ การศึกษาสมบัติที่เกี่ยวข้องกับรอยต่อนั้นจึงทำได้ยาก โดยในการทดลอง ได้มีการใช้เทคนิคหลายๆแบบมาทำการศึกษา เช่น กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่มีความละเอียดสูง (High resolution tunneling electron microscope, HR-TEM) การวิเคราะห์สเปกตรัมของการสูญเสียพลังงานของอิเล็กตรอน (Electron energy loss spectroscopy, EELS) และการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ที่มุมตกกระทบต่ำ (Grazing incidence x-ray scattering) และวิธีการอื่นๆ รวมไปถึงการคำนวณ ซึ่งมีพื้นฐานจากทฤษฎีกลศาสตร์ควอนตัม ที่สามารถศึกษารอยต่อได้อย่างมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น โดยเฉพาะโครงสร้างและสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกที่มีการศึกษากันมากเป็นพิเศษ

ลักษณะของรอยต่อสามารถแบ่งออกได้ 3 รูปแบบ ตามชนิดของวัสดุ ได้แก่ รอยต่อของโลหะกับโลหะ รอยต่อของโลหะกับเซรามิก และรอยต่อของสารกึ่งตัวนำ ในงานวิจัยฉบับนี้จะเป็นการศึกษาโครงสร้างและคุณสมบัติต่างๆ ของรอยต่อระหว่างโลหะอลูมิเนียมกับไทเทเนียมไนไตรด์ ซึ่งจัดอยู่ในกลุ่มของรอยต่อระหว่างโลหะและเซรามิกตามลำดับ [1]

ไทเทเนียมไนไตรด์เป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติเป็นตัวนำไฟฟ้าและความร้อนที่ดี อีกทั้งยังทนทานต่อการสึกกร่อน จึงเป็นวัสดุที่นิยมนำมาใช้ในงานเคลือบแข็ง และใช้เป็นชั้นป้องกันไม่ให้อะตอมของโลหะที่เป็นขั้วแพร่ผ่านไปยังชั้นสารกึ่งตัวนำในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ (Diffusion barrier) फिल्मบางของไทเทเนียมไนไตรด์สามารถสังเคราะห์ได้ทั้งการตกผลึกจากไอระเหยทางกายภาพ (Physical vapor deposition, PVD) และการตกผลึกจากไอระเหยทางเคมี (Chemical vapor deposition, CVD) โดยที่การตกผลึกจากไอระเหยทางกายภาพนั้นจะใช้อุณหภูมิที่ต่ำกว่า 550 องศาเซลเซียส ซึ่งจะส่งผลให้สภาพพื้นผิวของฟิล์มที่ปลูกได้มีความเป็นระเบียบน้อยจึงเป็นวิธีที่ค่อนข้างเหมาะสมในงานทางด้านเคลือบแข็ง แต่ในทางกลับกันฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์ที่สังเคราะห์ด้วยการตกผลึกจากไอระเหยทางเคมีนั้นจะมีความเป็นระเบียบมากกว่า เพราะเป็นการทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นในสถานะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ การใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ผ่านการคัดลอก

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ก๊าซบนผิววัสดุฐานรอง(Substrate) ที่อุณหภูมิสูงกว่า 550 องศาเซลเซียส ดังนั้นการตกผลึกจากไอระเหยทางเคมีหรือ CVD จึงเป็นเทคนิคที่ได้รับความสนใจในงานทางด้าน การเคลือบขั้วไฟฟ้าในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ [2]

การสังเคราะห์ไทเทเนียมไนไตรด์ด้วยการตกผลึกจากไอระเหยทางเคมีนั้น มักใช้ไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ ( $TiCl_4$ ) กับแอมโมเนีย ( $NH_3$ ) เป็นสารตั้งต้น ซึ่งจะมีอะตอมของไฮโดรเจนและคลอรีนปนอยู่ในระบบในระหว่างเกิดปฏิกิริยา อันเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อคุณสมบัติโดยรวมและที่พื้นผิวของฟิล์มบางที่ปลูก ซึ่งจะส่งผลกระทบต่อ การเกิดโครงสร้างรอยต่อในภายหลังได้ โดยการศึกษาจากงานของ L.M. Liu et al. [3] ในปี 2005 พบว่าอะตอมไฮโดรเจนที่อยู่แทรกกลางระหว่างอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์นั้น ได้ส่งผลให้ค่าพลังงานการยึดติดและสมบัติเชิงกลที่รอยของอลูมิเนียมกับไทเทเนียมไนไตรด์มีค่าลดลง อีกทั้งในรายงานสรุปของ A. Kafizas et al. [2] ได้ระบุว่ามีการตรวจพบการปนเปื้อนของอะตอมคลอรีนในฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์ ที่เตรียมด้วยการตกผลึกจากไอระเหยทางเคมี ในปริมาณ 2-7 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งส่งผลให้ความต้านทานของฟิล์มมีค่าสูงขึ้น

ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาสมบัติรอยต่อของอลูมิเนียมกับไทเทเนียมไนไตรด์ที่ระนาบ (111) ด้วยการคำนวณแบบเฟสตัดจากซอฟต์แวร์คอมพิวเตอร์ Vienna ab-initio simulation package (VASP) ซึ่งมีพื้นฐานมาจากทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น โดยใช้การคำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของการต่อกันของอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์ในทิศทาง  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  ที่สอดคล้องกับผลจากการทดลอง รวมไปถึงการศึกษาผลกระทบจากอะตอมไฮโดรเจนและคลอรีนในรอยต่อของอลูมิเนียมกับไทเทเนียมไนไตรด์

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างที่รอยต่อของโลหะอลูมิเนียมกับไทเทเนียมไนไตรด์ที่ระนาบ (111)
2. เพื่อคำนวณหาพลังงานการยึดติดและสมบัติเชิงกลของรอยต่อระหว่างโลหะอลูมิเนียมกับไทเทเนียมไนไตรด์ที่ระนาบ (111)
3. เพื่อศึกษาผลกระทบจากอะตอมไฮโดรเจนและคลอรีนที่รอยต่อระหว่างอลูมิเนียมกับไทเทเนียมไนไตรด์

## 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1. คำนวณหาสมบัติเชิงโครงสร้าง เช่น ค่าคงที่ผลึกค่าโมดูลัสเชิงปริมาตร และสมบัติเชิงกล เช่น ค่าคงที่ยึดหยุ่นของโลหะอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์
2. คำนวณหาค่าคงที่ยึดหยุ่นของโลหะอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์ภายใต้สภาวะความดันสูง
3. คำนวณหาค่าความเค้นเฉือนในอุดมคติของโลหะอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์ ที่ระนาบ (111)
4. คำนวณหาพลังงานการยึดติดของรอยต่อระหว่างของโลหะอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์ที่ระนาบ (111) ที่เรียงซ้อนทับกับทั้ง 3 รูปแบบ ได้แก่ FCC Stacking, Hexagonal Stacking, และ On-top Stacking
5. คำนวณหาค่าความเค้นในอุดมคติและการยับยั้งตัวของโครงสร้างของรอยต่อของโลหะอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์
6. คำนวณหาพลังงานการดูดซับของอะตอมไฮโดรเจนกับคลอรีนบนพื้นผิวของไทเทเนียมไนไตรด์ที่ระนาบ (111) บนตำแหน่งสมมาตรสูงสุดทั้ง 3 ได้แก่ FCC site, Hexagonal site, และ On-top site
7. คำนวณหาพลังงานการยึดติดของรอยต่อระหว่างของโลหะอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์ที่ระนาบ (111) ที่มีอะตอมของไฮโดรเจนกับคลอรีนแทรกตัวอยู่ที่รอยต่อ
8. คำนวณหาค่าความเค้นในอุดมคติและการยับยั้งตัวของโครงสร้างของรอยต่อระหว่างโลหะอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์ที่มีอะตอมของไฮโดรเจนกับคลอรีนแทรกตัวอยู่ที่รอยต่อ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 1.4 แนวทางการศึกษาวิจัย

แผนงานวิจัย	ระยะเวลา (ปีการศึกษา)									
	2554	2555		2556		2557		2558		
เดือนที่	7-12	1-6	7-12	1-6	7-12	1-6	7-12	1-6	7-12	
ศึกษาทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น และการใช้งานโปรแกรม VASP	↔									
ทบทวนวรรณกรรมของการศึกษารอยต่อ Al/TiN		↔								
คำนวณหาค่าคงที่ผลึก สมบัติเชิงกลและพลังงานพื้นผิว ของ Al และ TiN ด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น		↔				↔				
ศึกษาและวิเคราะห์ โครงสร้างกับค่าพลังงานยึดติดของรอยต่อ Al(111)/TiN(111)				↔						
ศึกษาและวิเคราะห์ โครงสร้างกับค่าพลังงานยึดติดของรอยต่อ Al(111)/TiN(111) ที่มีอะตอมไฮโดรเจนกับ คลอรีนแทรกตัวอยู่ในรอยต่อ						↔				

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

1. สามารถเข้าใจวิธีการคำนวณเพื่อหาสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงกลของวัสดุที่สนใจ โดยใช้การคำนวณแบบเฟสฟิลด์พรีนซิเพิลได้
2. สามารถเข้าใจวิธีการหาค่าพลังการยึดติดของรอยต่อจากวัสดุสองชนิดได้
3. สามารถเข้าใจการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของรอยต่ออลูมิเนียมกับไทเทเนียมไนไตรด์ที่มีความเค้นมากกระทำได้
4. สามารถเข้าใจถึงผลกระทบของอะตอมไฮโดรเจนกับคลอรีนที่แทรกตัวอยู่ตรงรอยต่อระหว่างอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2

## ทฤษฎีและหลักการสำคัญ

## 2.1 โครงสร้างของผลึก

ในการศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์ของผลึกเราจำเป็นที่จะต้องมีความเข้าใจเกี่ยวกับโครงสร้างและพฤติกรรมของอิเล็กตรอนที่อยู่ในโครงสร้างผลึกนั้นๆ โดยในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงความรู้และทฤษฎีต่างๆ ที่ใช้ในการอธิบายโครงสร้างของผลึกกับสมบัติต่างๆ ทางฟิสิกส์

เราสามารถแบ่งวัสดุที่เป็นของแข็งออกได้เป็นสองชนิด โดยพิจารณาจากลักษณะการจัดเรียงตัวของอะตอม ได้แก่ วัสดุที่เป็นผลึก (Crystal) และวัสดุอสัณฐาน (Amorphous) วัสดุที่เป็นผลึกจะมีการจัดเรียงตัวของอะตอมหรือกลุ่มอะตอมแบบที่เป็นระเบียบและซ้ำกันในทุกทิศทางของปริภูมิ 3 มิติ ในขณะที่วัสดุอสัณฐานจะมีการจัดเรียงตัวของอะตอมหรือกลุ่มอะตอมไม่เป็นระเบียบ

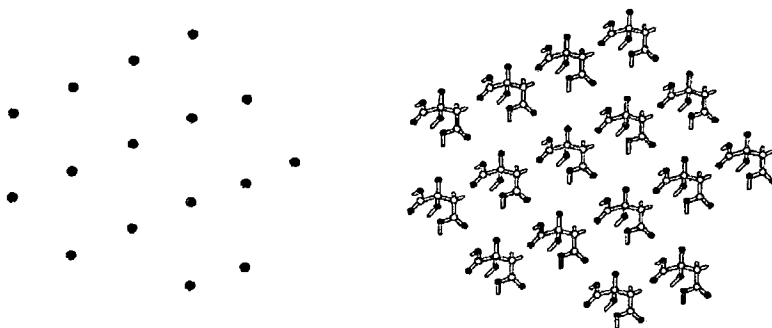
สำหรับในวัสดุที่เป็นผลึกนั้น อะตอมหรือกลุ่มอะตอมที่จัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบนี้จะถูกเรียกว่าเบซิส (Basis) และเรียกเซตของจุดตำแหน่ง ที่เรียงกันอย่างเป็นระเบียบในปริภูมิ 3 มิติ ว่าแลตทิซ (Lattice) ดังนั้นความสัมพันธ์ของโครงผลึกสามารถเขียนได้เป็น [4]

$$\text{Crystal structure} = \text{Basis} + \text{Lattice}$$

## 2.1.1 การจัดเรียงตัวของอะตอมและกลุ่มอะตอมในปริภูมิ 3 มิติ

ของแข็งที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมหรือกลุ่มอะตอมแบบมีระเบียบในปริภูมิ 3 มิติ จะถูกเรียกเรียกว่า “ผลึกในอุดมคติ” โดยผลึกที่มีการจัดเรียงตัวของหน่วยโครงสร้างที่ง่ายที่สุด คือ ผลึกที่หน่วยโครงสร้างประกอบด้วยอะตอมเพียง 1 อะตอม

ผลึกของวัสดุต่างๆ ในธรรมชาติโดยทั่วไปมักจะมีโครงสร้างที่แน่นอน ซึ่งถ้าพิจารณาลงไปในระดับโครงสร้าง ก็จะเห็นถึงโครงสร้างผลึกที่ประกอบด้วยอะตอมหรือกลุ่มอะตอมจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบบนปริภูมิ 3 มิติในระยะอนันต์การพรรณนาถึงโครงสร้างของผลึก (Crystal structure) เราพรรณนาในรูปของโครงตาข่าย (Lattice) ที่ประกอบด้วยกลุ่มอะตอมที่เกาะติดอยู่ที่แต่ละจุดแลตทิซ (Lattice points) และเรียกกลุ่มอะตอมนี้ว่าเบซิส (Basis) ดังที่แสดงในรูปที่ 2.1



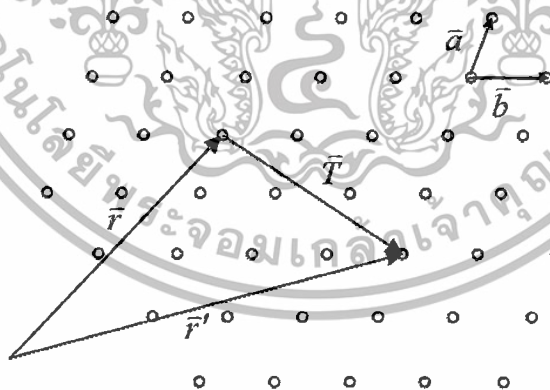
รูปที่ 2.1 การจัดเรียงตัวของอะตอมหรือกลุ่มอะตอมใน Lattice[5]

### 2.1.2 เวกเตอร์เลื่อนตำแหน่ง (Translation vectors)

ผลึกอุดมคติประกอบด้วยอะตอม ที่จัดเรียงตัวในโครงตาข่ายที่ประกอบด้วยเวกเตอร์เลื่อนตำแหน่งมูลฐาน (Fundamental translation vectors)  $\vec{a}$   $\vec{b}$  และ  $\vec{c}$  โดยที่การจัดเรียงตัวของอะตอมจะมีลักษณะเหมือนเดิมในทุกทิศทางที่มองจากตำแหน่ง  $\vec{r}$  ใดๆหรือที่มองจากตำแหน่ง  $\vec{r}'$  เมื่อ

$$\vec{r}' = \vec{r} + u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (2.1)$$

โดยจากจุดอ้างอิงเดียวกันดังรูปที่ 2.2 เมื่อ  $u$   $v$  และ  $w$  เป็นเลขจำนวนเต็มใดๆตำแหน่งที่ชี้โดย  $\vec{r}'$  เปลี่ยนไปตามค่าของเลขจำนวนเต็ม  $u$   $v$  และ  $w$  ซึ่งกลุ่มของตำแหน่งทั้งหมดนี้คือโครงตาข่ายที่แทนโครงสร้างของผลึก



รูปที่ 2.2 เวกเตอร์เลื่อนตำแหน่งในโครงผลึก[6]

ถ้าตำแหน่งที่ชี้โดย  $\vec{r}$  และ  $\vec{r}'$  มีลักษณะเหมือนกันและเป็นไปตามสมการ (2.1) ด้วยค่า  $u$   $v$  และ  $w$  ที่เหมาะสม กล่าวได้ว่าโครงตาข่ายและเวกเตอร์เลื่อนตำแหน่ง  $\vec{a}$   $\vec{b}$  และ  $\vec{c}$  เป็นปฐมฐาน (Primitive) เรานิยมใช้เวกเตอร์ทั้งสามนี้เป็นแกนผลึก (Crystal axes) อย่างไรก็ตามในบางครั้งเราอาจจะต้องเลือกแกนของผลึกที่ไม่ใช่เวกเตอร์เลื่อนตำแหน่งปฐมฐาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แกนผลึกทั้งสามจะประกอบกันเป็นรูปเหลี่ยมปริมาตร ดังนั้นจากนิยามข้างต้นของเวกเตอร์เลื่อนตำแหน่งปฐมฐานจึงเป็นการรับประกันได้ว่า จะไม่มีรูปเหลี่ยมปริมาตรใดมีปริมาตรเล็กเกินกว่าค่าจำกัดค่าหนึ่งได้ ถ้ามีจุดหรือปมของโครงตาข่ายเฉพาะที่มุมของรูปเหลี่ยมปริมาตรรูปเหลี่ยมนั้น จะเป็นรูปเหลี่ยมปริมาตรปฐมฐานและมีปริมาตรน้อยที่สุด จะไม่มีแกนผลึกอื่นให้รูปเหลี่ยมปริมาตร หรือเซลล์ใดที่มีปริมาตรน้อยกว่านี้อีกได้ การดำเนินเลื่อนตำแหน่งในโครงตาข่าย (Lattice translation operation) เป็นการดำเนินการเลื่อนตำแหน่งในผลึกด้วยเวกเตอร์เลื่อนตำแหน่งผลึก แล้วยังคงทำให้ผลึกมีรูปร่างเหมือนเดิม โดยสามารถนิยามการเลื่อนตำแหน่งได้เป็น

$$\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (2.2)$$

ตารางที่ 2.1 เวกเตอร์เลื่อนตำแหน่งปฐมฐาน  $\vec{T}$  ของโครงสร้างผลึกแบบต่างๆ ที่มีค่าคงที่ผลึก  $a$

ชนิดของโครงสร้างผลึก	Translation Vector
Simple Cubic	$\vec{a} = (1, 0, 0)$ $\vec{b} = (0, 1, 0)$ $\vec{c} = (0, 0, 1)$
Face Center Cubic	$\vec{a} = \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ $\vec{b} = \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$ $\vec{c} = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$
Body Center Cubic	$\vec{a} = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ $\vec{b} = \left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ $\vec{c} = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)$
Hexagonal	$\vec{a} = (1, 0, 0)$ $\vec{b} = \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right)$ $\vec{c} = \left(0, 0, \frac{c}{a}\right)$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.1.2 เซลล์ปฐมฐานและหน่วยเซลล์

ในทางปฏิบัติเราสามารถเลือกแกนปฐมฐานได้หลายชุด แต่ละชุดของแกนผลึก  $\vec{a}$   $\vec{b}$  และ  $\vec{c}$  ให้รูปทรงปริมาตรต่างๆ กันเรียกว่า หน่วยเซลล์ (Unit cell) โดยจากรูปที่ 2.3 หน่วยเซลล์หมายเลข 1 2 3 และ 4 มีรูปทรงแตกต่างกันไปตามลักษณะของแกนผลึกหน่วยเซลล์ใดมีปริมาตรน้อยที่สุดเรียกว่า เซลล์ปฐมฐาน (Primitive cell) จากรูปที่ 2.3 หน่วยเซลล์ที่มีจุดหรือปมของโครงตาข่ายเฉพาะที่มุมยอดของเซลล์จะมีปริมาตรน้อยที่สุดนั่นคือ เซลล์ปฐมฐานจะมีความหนาแน่นของจุดหรือปมของโครงตาข่ายต่อเซลล์เท่ากับหนึ่ง แสดงว่าหน่วยเซลล์หมายเลข 1 2 และ 3 เป็นเซลล์ปฐมฐาน ส่วนหมายเลข 4 ไม่ใช่เซลล์ปฐมฐาน เพราะว่าเป็นเซลล์ที่มีความหนาแน่นของจุดหรือปมของโครงตาข่ายมากกว่าหนึ่ง และเราไม่สามารถใช้เวกเตอร์เลื่อนตำแหน่ง  $\vec{T}$  ในสมการที่ (2.2) ซึ่งเป็นเวกเตอร์ผลรวมจำนวนเต็มของแกนผลึกนี้ชี้ได้ทุกจุดหรือทุกปมของโครงตาข่ายได้

รูปที่ 2.3 การพิจารณาหน่วยเซลล์ในแลตทิซ 2 มิติ [7]

สำหรับรูปทรงของเซลล์ปฐมฐานในโครงตาข่าย 3 มิติจะมีจุดในโครงตาข่ายที่มุมยอดทั้งแปด แต่ละจุดหรือปมที่มุมยอดสามารถประกอบรวมให้ได้ทั้งหมด 8 เซลล์ ปริมาตรของเซลล์  $V_c$  นิยามจากแกน  $\vec{a}$   $\vec{b}$  และ  $\vec{c}$  ด้วยวิธีการทางเวกเตอร์เป็น

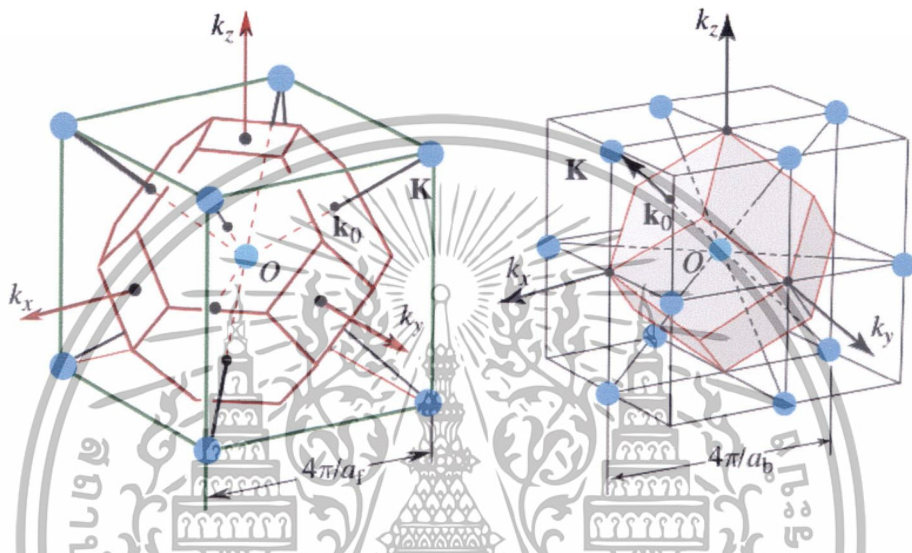
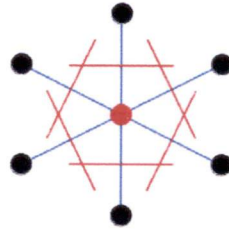
$$V_c = |(\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{c}| \quad (2.3)$$

เบซิสที่เกี่ยวข้องกับจุดหรือปมของโครงตาข่ายในเซลล์ปฐมฐาน เรียกว่าเบซิสปฐมฐาน (Primitive basis) และจะไม่มีเบซิสใดมีจำนวนอะตอมน้อยกว่าจำนวนอะตอมในเบซิสปฐมฐาน  $V_c$  ในสมการ (2.3) เป็นปริมาตรที่น้อยที่สุดสำหรับเซลล์ปฐมฐาน เรายังมีวิธีการอื่นในการสร้างเซลล์ที่มีปริมาตรเท่ากับ  $V_c$  เซลล์ที่สร้างนี้เป็นที่รู้จักกันในชื่อว่า เซลล์ปฐมฐานวิกเนอร์-ไซท์ (Wigner-seitz primitive cell) โดยมีวิธีการสร้างดังนี้

- ลากเส้นตรงเชื่อมระหว่างจุดหรือปมหลักของโครงตาข่ายกับจุดอื่นๆ
- ลากเส้นตรงหรือระนาบตัดผ่านที่จุดกึ่งกลางของแต่ละเส้นตรง ในแนวตั้งฉากจะทำให้ได้พื้นที่ปิดหรือทรงปริมาตรเล็กสุด โดยมีจุดหรือปมของโครงตาข่ายเพียงหนึ่งจุดเท่านั้นที่อยู่ภายในเซลล์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และเมื่อนำเซลล์ปฐมฐานวิกเนอร์-ไซท์ มาเรียงต่อกันจะทำให้ได้ผลึกในพื้นที่อนันต์ที่โดยที่ไม่มีที่ว่างเหลืออยู่



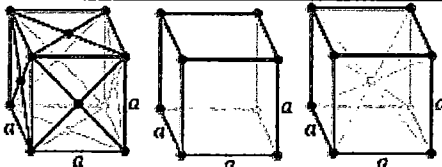
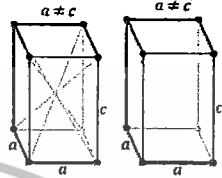
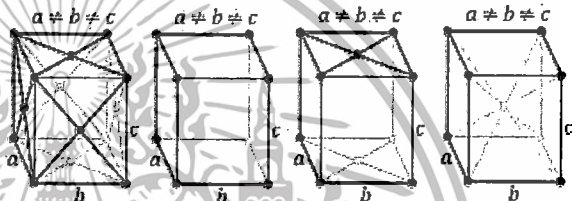

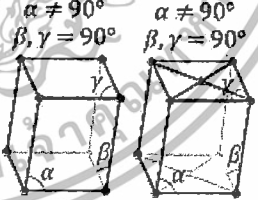
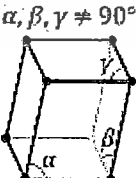
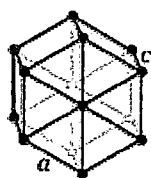
รูปที่ 2.4 Wigner-seitz primitive cell ของแลตทิซ 2 มิติ และ 3 มิติ [8,9]

### 2.1.3 ชนิดของโครงตาข่ายของผลึก 3 มิติ

โครงตาข่ายของผลึก 3 มิติ จะมีความสมมาตรของจุดหรือปมของโครงตาข่ายที่จัดเป็นระบบได้ 7 ระบบ และรวมทั้งหมดเป็น 14 แบบแต่ละระบบจะมีความสัมพันธ์ของขนาดของเวกเตอร์เลื่อนตำแหน่งปฐมฐาน  $\vec{a}$   $\vec{b}$  และ  $\vec{c}$  กับมุมระหว่างเวกเตอร์ทั้ง 3 คือ  $\alpha$   $\beta$  และ  $\gamma$  แตกต่างกันโดยขนาดของเวกเตอร์ทั้ง 3 และมุมระหว่างเวกเตอร์ของแต่ละระบบแสดงไว้ในตารางที่ 2.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.2 บราเวส์แลตทิซทั้ง 14 แบบในปริภูมิ 3 มิติ

ชื่อประเภทของโครงข่าย	บราเวส์แลตทิซ[5]
Cubic $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Tetragonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Orthorhombic $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Rhombohedral $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Monoclinic $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta = \gamma = 90^\circ$	
Triclinic $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	
Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.1.4 แลตทิซส่วนกลับ ( Reciprocal lattice )

มีการสร้างแลตทิซขึ้นมา 2 ชนิด เพื่อใช้ในการศึกษาผลึกของแข็ง คือ แลตทิซในปริภูมิจริง (Real space lattice) และแลตทิซในปริภูมิส่วนกลับ หรือแลตทิซส่วนกลับ (Reciprocal lattice) โดยแลตทิซแต่ละแบบจะมีประโยชน์ต่อการศึกษาผลึกในด้านที่ต่างกัน ซึ่งแลตทิซส่วนกลับจะมีประโยชน์มากในการศึกษาการเลี้ยวเบนคลื่นในโครงสร้างผลึก ตลอดจนการคำนวณระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในทฤษฎีแถบพลังงาน

นิยามของแลตทิซส่วนกลับ (Reciprocal lattice) คือ ปริภูมิที่มีพิคตเป็นส่วนกลับระยะทางที่สร้างจากการแปลง (Transformation) พิคตจริง (Real space) ไปเป็นพิคตเชิงโมเมนตัม (k-space) ซึ่งความสัมพันธ์ของเวกเตอร์ปฐมฐาน (Primitive vector) กับเวกเตอร์ส่วนกลับ (Reciprocal vector) เขียนได้เป็น

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{|\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|} \\ \vec{b}_2 &= 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{|\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|} \\ \vec{b}_3 &= 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{|\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|} \end{aligned} \quad (2.4)$$

และปริมาตรของเซลล์ ในแลตทิซส่วนกลับ สามารถหาได้จากดีเทอร์มิแนนท์ของเวกเตอร์ของแลตทิซส่วนกลับ (Reciprocal translation vector) ( $\vec{b}$ ) ทั้ง 3 เวกเตอร์ คือ

$$\Omega_{BZ} = \det(\vec{b}) = |\vec{b}| = \frac{2\pi^d}{\Omega_{cell}} \quad (2.5)$$

เมื่อ  $d$  เป็นจำนวนมิติของโซน โดยในแลตทิซส่วนกลับนั้น Brillouin zone มีความหมายเดียวกันกับเซลล์ปฐมฐานวิกเนอร์-ไซท์ในปริภูมิจริง หรือหมายถึงเซลล์ที่มีขนาดเล็กที่สุดในระบบแลตทิซส่วนกลับ

สำหรับโครงสร้างแบบเป็นคาบปริมาตร  $\Omega_{crystal}$  เมื่อพิจารณาฟังก์ชัน  $f(\mathbf{r})$  ที่อธิบายลักษณะของอนุภาคที่อยู่ภายในโครงสร้างนั้นจะพบว่า เมื่อมีการเลื่อนตำแหน่งไปโดย  $\vec{T}$  ใดๆ ก็ตามค่าฟังก์ชัน  $f(\mathbf{r})$  จะมีค่าเท่าเดิมเสมอ

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r} + \vec{T}) &= f(\mathbf{r}) \\ e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R})} &= e^{i(\vec{k} \cdot \mathbf{r})} \\ \therefore e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R})} &= 1 \end{aligned} \quad (2.6)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งเขียนฟังก์ชันการแปลงฟูเรียร์ได้เป็น

$$f(q) = \frac{1}{\Omega_{crystal}} \int_{\Omega_{crystal}} dr f(r) e^{iq \cdot r} \quad (2.7)$$

### 2.1.5 การระบุตำแหน่ง ทิศทาง และระนาบ

เนื่องจากผลึกมีสมบัติที่ขึ้นอยู่กับทิศทาง (Anisotropy) ดังนั้นจึงต้องระบุให้แน่นอนว่าเรากำลังศึกษาลักษณะส่วนใดของผลึกอยู่ ซึ่งการระบุลักษณะที่ว่าจะกล่าวถึง ตำแหน่ง ทิศทาง และระนาบของผลึกที่กำลังศึกษาอยู่นั้นโดยหลักเกณฑ์ในการระบุลักษณะพื้นฐานของผลึกมีดังนี้

- การระบุตำแหน่ง ในกรณีทั่วไปจะเขียนเป็น  $x, y, z$  (ให้สังเกตว่าใช้เครื่องหมาย “,” คั่นแต่ละค่า) ตัวอย่างเช่น จุด 1, 2, 3 หมายความว่า เป็นตำแหน่งอยู่ที่พิกัด  $x=1, y=2$  และ  $z=3$
- การระบุทิศทาง ในกรณีทั่วไปจะเขียนเป็น  $[u \ v \ w]$  ให้สังเกตว่าใช้วงเล็บก้ามปู และไม่มีเครื่องหมาย “,” คั่นระหว่างแต่ละค่า

ตัวอย่าง การระบุทิศทางที่ศึกษาจะใช้แนวที่ผ่านจุดเริ่มต้นตามแกนผลึกคือที่จุด  $0,0,0$  ซึ่งสามารถใช้ค่าเดียวกันนี้ระบุทุก ๆ แนวทิศทางที่ขนานกัน และจะใช้จุดที่เป็นค่าจำนวนเต็มทีน้อยที่สุดที่แนวนั้นตัดผ่านเป็นตัวระบุ เช่น ทิศทาง  $[111]$  มีจุดจำนวนนับไม่ถ้วนที่ทิศทางนี้ตัดผ่าน เช่น จุด  $0,0,0$  จุด  $1,1,1$  นอกจากนี้ยังผ่านจุด  $2,2,2$  และ  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  และจุดอื่น ๆ อีกนับไม่ถ้วน

ถ้าเป็นทิศทางที่ลบก็จะใส่เครื่องหมาย “-” หรือ บาร์ (Bar) ไว้บนตัวเลขนั้น ๆ เช่น ทิศทาง  $[1 \ 2 \ \bar{1}]$  แสดงว่าในแนวแกน  $z$  มีค่าเป็นลบ

ถ้าพิจารณาในระบบลูกบาศก์จะเห็นว่า มีบางทิศทางที่มีลักษณะเหมือนกันหรือสมมูลกัน (Equivalent) จึงนิยมเรียกกลุ่มของทิศทาง (Family of directions) เหล่านี้โดยใช้สัญลักษณ์เป็น  $\langle u \ v \ w \rangle$  เช่น สำหรับระบบลูกบาศก์ กลุ่มของทิศทาง  $\langle 1 \ 1 \ 1 \rangle$  ประกอบด้วย 7 ทิศทางได้แก่  $[111], [\bar{1}11], [1\bar{1}1], [11\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}1], [\bar{1}1\bar{1}]$  และ  $[1\bar{1}\bar{1}]$  เป็นต้น

การอ้างอิงระนาบ จะใช้อักษร  $(h \ k \ l)$  (ให้สังเกตการใช้วงเล็บ และไม่มีเครื่องหมาย “,” คั่น) ค่า  $hkl$  เรียกว่า ดัชนีมิลเลอร์ (Miller indices) ระนาบของผลึกเป็นสิ่งที่สำคัญที่สุดอีกประการหนึ่งในการศึกษาผลึก เพราะในแต่ละระนาบจะประกอบด้วยอะตอม ไอออน หรือ โมเลกุล เรียงตัวกันอยู่บนระนาบนั้น อาจกล่าวได้ว่าระนาบแต่ละระนาบจะมีความแตกต่างกันเช่นเดียวกับทิศทาง จุดที่ระนาบตัดกับแกนทั้ง 3 แกน ในโครงสร้างผลึกจะได้มาจากค่าส่วนกลับของดัชนีมิลเลอร์ เช่น ระนาบ  $(010)$

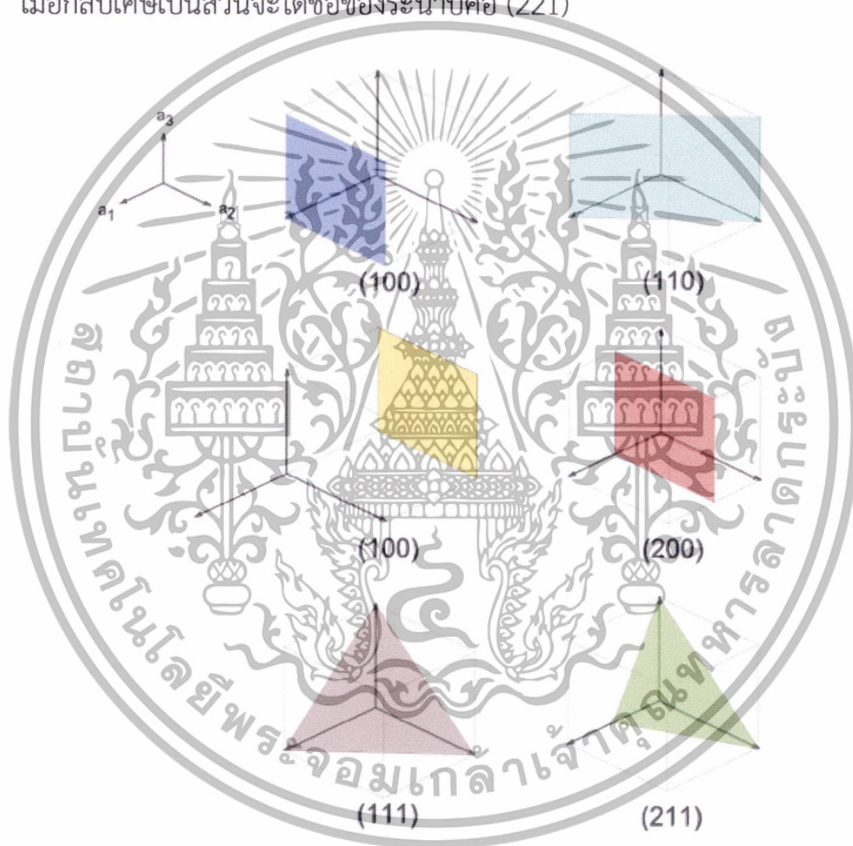
จะตัดแกน  $x \ y \ z$  ที่จุด  $\frac{1}{0}, \frac{1}{1}, \frac{1}{0}$  หรือก็คือ เป็นระนาบที่ขนานกับแกน  $y$  นั่นเอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.1.6 ดัชนีมิลเลอร์ (Miller indices)

ดัชนีมิลเลอร์เป็นวิธีหนึ่งที่ใช้ในการเรียกชื่อระนาบต่างๆ ในโครงสร้างผลึกและยังสามารถนำไปใช้คำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบได้ด้วย โดยดัชนีมิลเลอร์จะเขียนเป็น (hkl) โดย h k l นั้นเป็นตัวเลขจำนวนเต็ม การหาดัชนีมิลเลอร์ทำได้ดังนี้

1. หาจุดตัดของระนาบกับแกน x y และ z โดยจากรูปที่ 2.5 จะได้ระนาบตัดกับแกน x ที่ครึ่งหนึ่งของ a ตัดแกน y ที่ครึ่งหนึ่งของ a และตัดแกน z ที่ a
2. นำจุดตัดระนาบที่ได้มาทำให้เป็นเศษส่วนอย่างต่ำโดยจากตัวอย่างจะได้  $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1\right)$
3. เมื่อกลับเศษเป็นส่วนจะได้ชื่อของระนาบคือ (221)



รูปที่ 2.5 ตัวอย่างระนาบของโครงสร้างผลึกในปริภูมิ 3 มิติ[10]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.3 สรุปความสัมพันธ์ระหว่างระนาบต่าง ๆ กับระยะตัดแกนอ้างอิง

ระนาบ	ดัชนีมิลเลอร์ hkl	ระยะตัดแกนผลึก x, y, z	ส่วนกลับของดัชนีมิลเลอร์ $\frac{1}{h} \frac{1}{k} \frac{1}{l}$
(010)	010	$\infty, 1, \infty$	$\frac{1}{0} \frac{1}{1} \frac{1}{\infty}$ 0 1 0
$\bar{1}$ (1 1 1)	-111	-1, 1, 1	$\frac{1}{-1} \frac{1}{1} \frac{1}{1}$ 1 1 1
$\bar{\bar{\bar{1}}}$ (1 1 1)	-1-1-1	-1, -1, -1	$\frac{1}{-1} \frac{1}{-1} \frac{1}{-1}$ -1 -1 -1
(2 2 4)	2 2 4	0.5, 0.5, 0.25	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{4}$ 2 2 4

ถ้าหากเป็นกลุ่มจุดตัดในทิศทางลบก็จะใส่เครื่องหมาย “-” หรือ บาร์ (Bar) ไว้บนตัวเลขนั้นๆ ในทำนองเดียวกับทิศทาง

สำหรับกลุ่มของระนาบที่สมมูลกัน (Family of planes) จะใช้สัญลักษณ์ {hkl} เช่น สำหรับระบบลูกบาศก์ กลุ่มระนาบ {100} จะประกอบด้วย (100), (010), (001), ( $\bar{1}$ 00), (0 $\bar{1}$ 0) และ (00 $\bar{1}$ ) เป็นต้น

## 2.2 สมการของสถานะ และสมบัติเชิงกลของของแข็ง

พลังงานภายในของผลึกจะมีความสัมพันธ์กับปริมาตร ( $V$ ) ของหน่วยเซลล์ซึ่งในผลึกที่มีโครงสร้างของหน่วยเซลล์เป็นลูกบาศก์นั้นสามารถหาค่าคงที่ของผลึกได้จากปริมาตรที่ให้ค่าพลังงานภายในของระบบต่ำสุด ( $V_0$ ) ซึ่งสมการที่ใช้อธิบายความสัมพันธ์ของพลังงานภายในกับปริมาตรนั้นเรียกว่า “สมการของสถานะ” (Equation of state)

### 2.2.1 สมการสถานะของเมอร์นิกแฮน (Murnaghan equation of state)

สมการของสถานะเป็นสมการแสดงความสัมพันธ์ของปริมาตรของระบบที่เปลี่ยนไปอันเนื่องมาจากความดัน ซึ่งถูกคิดค้นโดยเมอร์นิกแฮน (Murnaghan) [11] ที่มีเขียนรูปของสมการเป็น

$$P(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-B'_0} - 1 \right] \quad (2.8)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยที่  $B_0$  และ  $B'_0$  คือโมดูลัสเชิงปริมาตร (Bulk modulus) และอนุพันธ์ลำดับที่หนึ่งตามลำดับ โดยทั้งนี้ความดันมีความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายในเทียบกับปริมาตร

$P = \frac{-dE}{dV}$  ดังนั้นเมื่อนำสมการที่ (2.8) มาหาปริพันธ์เทียบกับปริมาตรก็จะได้สมการที่ใช้อธิบายความสัมพันธ์ของพลังงานภายในกับปริมาตรเป็น

$$E(V) = E_0 + B_0 V_0 \left[ \frac{1}{B'_0 (B'_0 - 1)} \left( \frac{V}{V_0} \right)^{1-B'_0} + \frac{1}{B'_0} \frac{V}{V_0} - \frac{1}{B'_0 - 1} \right] \quad (2.9)$$

## 2.2.2 สมบัติเชิงกลของของแข็ง

ความสามารถในการทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของวัสดุสามารถพิจารณาได้จากโมดูลัสเชิงปริมาตร (Bulk modulus) ซึ่งหาได้จากสมการสถานะของเมอร์นิกแกน (Equation of state) ดังในสมการที่ (2.9) แต่สมบัติเชิงกลอื่นๆ อย่างสมบัติการยืดหยุ่นของของแข็งนั้นจะถูกกำหนดจากแรงภายนอกที่กระทำต่ออะตอมในโครงสร้างผลึก

เมื่ออะตอมเกิดการเคลื่อนที่ไปจากตำแหน่งสมดุลโดยแรงที่มากกระทำนั้นจะเป็นสัดส่วนกับระยะของอะตอมที่เคลื่อนที่ไปจากกฎของฮุกได้ให้ความสัมพันธ์ระหว่างแรงที่มากกระทำกับระยะของอะตอมที่เปลี่ยนไปว่า

$$F = -kx \quad (2.10)$$

เมื่อ  $k$  เป็นค่าคงที่การยืดหยุ่น โดยกฎนี้จะถูกต้องสำหรับระยะของ  $x$  มีค่าน้อยๆ และสำหรับสมบัติการยืดหยุ่นของของแข็งนั้นมักจะพิจารณาจากอะตอมที่เคลื่อนที่อย่างสม่ำเสมอและต่อเนื่องกัน โดยที่แรงนั้นจะแสดงอยู่ในรูปของความเค้น  $\sigma$  ซึ่งเป็นแรงที่กระทำต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ และระยะของอะตอมที่เปลี่ยนไปจะแสดงอยู่ในรูปของความเครียด  $\epsilon$  จึงทำให้เขียนความสัมพันธ์ของความเค้น  $\sigma$  และความเครียด  $\epsilon$  ได้เป็น

$$\sigma_{ij} = \sum_M C_{ijM} \epsilon_M \quad (2.11)$$

โดยที่ตัวห้อย  $ij, kl$  จะสื่อถึงทิศทางและลักษณะของความเค้นและความเครียดที่เป็นไปได้ทั้งหมด แต่อย่างไรก็ตามด้วยสมมาตรจากทิศทางของ  $\sigma_{ij}$  และ  $\epsilon_{kl}$  ทำให้องค์ประกอบของความเค้นและความเครียดลดลงเหลือเพียง 6 องค์ประกอบที่เป็นไปได้ ในขณะที่ค่าคงที่ความยืดหยุ่น  $C_{ij,kl}$  จะมีทั้งหมด 36 ค่า โดยรูปแบบการเขียนแต่ละค่าที่มาของความเค้นและความเครียดที่แตกต่างกัน จะนิยมใช้รูปแบบสัญลักษณ์ของว็อกท์ (Voigt notation scheme) ซึ่งเป็นตัวเลขในการอ้างถึงทิศทางเพื่อความสะดวก โดยจะกำหนดให้ 1=xx, 2=yy, 3=zz สำหรับองค์ประกอบของการยืดออกหรือบีบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อัด ในขณะที่องค์ประกอบของการเฉือนจะเป็น  $4=yz$ ,  $5=zx$ ,  $6=xy$  ดังนั้นรูปแบบทั่วไปของความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียดจึงกระจายได้เป็น

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{33} & C_{33} & C_{33} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{bmatrix} \quad (2.12)$$

ทั้งนี้ในหน่วยเซลล์ของโครงสร้างผลึกค่าของ  $C_{ij,kl}$  สามารถลดรูปลงได้ตามลักษณะของความสมมาตรในแต่ละโครงสร้างยกตัวอย่างเช่นในโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์จะมี

$C_{11} = C_{22} = C_{33}$ ,  $C_{12} = C_{13} = C_{21} = C_{23} = C_{31} = C_{32}$ , และ  $C_{44} = C_{55} = C_{66}$  เป็นค่าคงที่ยืดหยุ่นเพียงแค่ 3 ค่า เท่านั้น ที่ไม่เทียบเท่ากัน ในขณะที่ค่า  $C_{ij,kl}$  อื่นๆนั้นจะเป็น 0 ดังนั้นเมตริกซ์ของ  $C$  สำหรับโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์จึงเขียนได้เป็น

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

เมื่อโครงสร้างผลึกมีการเปลี่ยนรูปร่างที่ความเครียดน้อยๆ ค่าคงที่ยืดหยุ่นจะมีรูปทั่วไปเป็นอนุพันธ์อันดับที่ 2 ของความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานภายในกับความเครียดดังสมการ

$$c_{ijkl} = \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \quad (2.14)$$

ทั้งนี้ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานภายในกับการเปลี่ยนรูปร่างอันเนื่องมาจากความเครียดนั้นสามารถเขียนให้กระจายอยู่ในรูปของอนุกรมเทย์เลอร์ได้ดังนี้ [12,13]

$$E(V) = E(V_0, 0) + V_0 \sum_{i,j} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} + \frac{V_0}{2!} \sum_{ijkl} c_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} + \dots \quad (2.15)$$

โดยที่  $V_0$  คือปริมาตรของโครงสร้างผลึกที่ยังไม่เกิดการเปลี่ยนรูปร่าง และ  $E(V_0, 0)$  คือพลังงานภายในของระบบที่สถานะพื้น จากสมการที่ (2.15) สามารถลดรูปเขียนใหม่ได้เป็น

$$E(V) = M_0 + M_1 \varepsilon_i + M_2 \varepsilon_i^2 + \dots \quad (2.16)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ  $M_0 = E(V_0, 0)$ ,  $M_1 = V_0 \sigma_{ij}$ , และ  $M_2 = V_0 c_{ij,m} / 2$  โดยจะเห็นว่าค่าคงที่ความยืดหยุ่นสามารถหาได้จาก  $M_2$  ในสมการที่ (2.16)

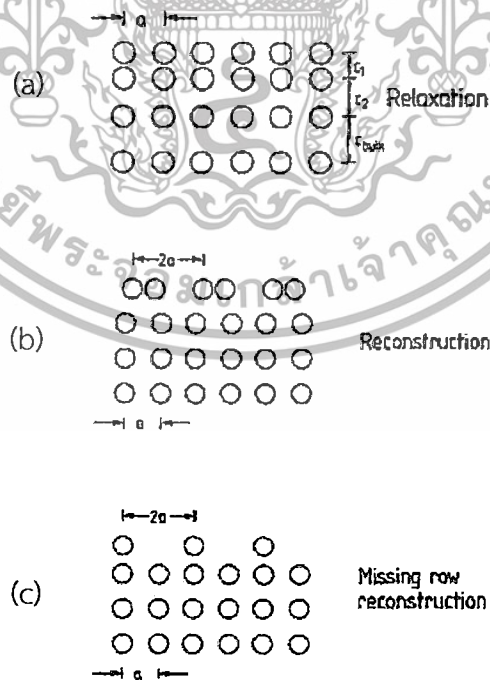
### 2.3 รอยต่อของของแข็ง

โครงสร้างรอยต่อที่มีความซับซ้อนน้อยที่สุด คือรอยต่อระหว่างของแข็งกับสุญญากาศ (Solid/Vacuum) หรือโครงสร้างพื้นผิวของวัสดุ ในขณะที่รอยต่อระหว่างของแข็งกับของแข็ง (Solid/Solid) นั้นลักษณะของโครงสร้างที่เกิดขึ้นจะมีความซับซ้อนมากกว่าซึ่งจะกล่าวถึงในหัวข้อถัดไป

#### 2.3.1 รอยต่อระหว่างของแข็งกับสุญญากาศ

เมื่อทำการพิจารณาโครงสร้างผลึกตามส่วนต่างๆของวัสดุ จะพบว่าที่บริเวณพื้นผิวจะมีการจัดเรียงของอะตอมที่แตกต่างออกไปเมื่อเทียบกับอะตอมที่อยู่ลึกลงไปในโครงสร้างผลึก ซึ่งจะส่งผลต่อสมบัติบางอย่างของวัสดุที่จะเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม โดยจะขึ้นอยู่กับลักษณะของพื้นผิวนั้นๆ

การจัดเรียงอะตอมบนพื้นผิวที่แตกต่างไปจากส่วนที่อยู่ลึกลงไปในโครงสร้างผลึกนั้นจะทำให้เกิดเป็นโครงสร้างใหม่ขึ้นมาในวัสดุ [14] โดยลักษณะของการเรียงตัวใหม่ของอะตอมที่เกิดขึ้นแบ่งออกได้เป็น 3 รูปแบบดังในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 ลักษณะการเรียงตัวของอะตอมบนโครงสร้างพื้นผิวแบบต่างๆ[14]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ถ้าหากชั้นอะตอมบนพื้นผิวเกิดการยับตัวในทิศตั้งฉากกับพื้นผิวดังในรูป 2.6(a) หรือมีการเปลี่ยนแปลงเฉพาะระยะห่างระหว่างระนาบที่พื้นผิวเท่านั้น จะเรียกการยับตัวของโครงสร้างแบบนี้ว่า การคลายตัว (Relaxation) ของโครงสร้าง ในขณะที่การเรียงตัวใหม่ (Reconstruction) ของโครงสร้างนั้นอะตอมที่บนพื้นผิวจะยับตัวไปทำพันธะกับอะตอมที่อยู่ข้างเคียงโดยที่ระยะห่างระหว่างระนาบไม่เปลี่ยนแปลงดังที่แสดงในรูป 2.6(b) การเรียงตัวใหม่ของโครงสร้างสามารถเกิดขึ้นได้อีกรูปแบบหนึ่ง คือ การที่อะตอมบนระนาบในพื้นผิวหายไป เกิดเป็นที่มีลักษณะเป็นคาบบนพื้นผิวดังในรูปที่ 2.6(c)

การเปลี่ยนแปลงระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอมบนพื้นผิวอย่างการคลายตัวของโครงสร้าง จะก่อให้เกิด ชั้นความเครียด (Strain layer) แผงตัวอยู่ในโครงสร้างของผลึก ในขณะที่การเรียงตัวใหม่นี้จะเห็นว่าอะตอมบนพื้นผิวจะมีการเรียงตัวกันเป็นคาบที่มีลักษณะต่างไปจากโครงสร้างผลึกเดิม ซึ่งได้เรียกโครงสร้างใหม่ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวนี้อาจเรียกว่าซูเปอร์แลตทิซ (Superlattice)

ความเสถียรของโครงสร้างพื้นผิวแต่ละแบบ สามารถอธิบายได้จากพลังงานพื้นผิว ซึ่งเป็นพลังงานที่แสดงถึงพลังงานของอะตอมบนพื้นผิวของวัสดุที่เพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับอะตอมที่อยู่ในโครงสร้างผลึกปกติโดยโครงสร้างพื้นผิวที่มีพลังงานพื้นผิวสูงจะมีความเสถียรน้อยกว่าโครงสร้างพื้นผิวที่มีพลังงานพื้นผิวต่ำ การคำนวณหาพลังงานของพื้นผิวสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$E_{\text{surface}} = \frac{E_{\text{slab}} - nE_{\text{bulk}}}{2A} \quad (2.17)$$

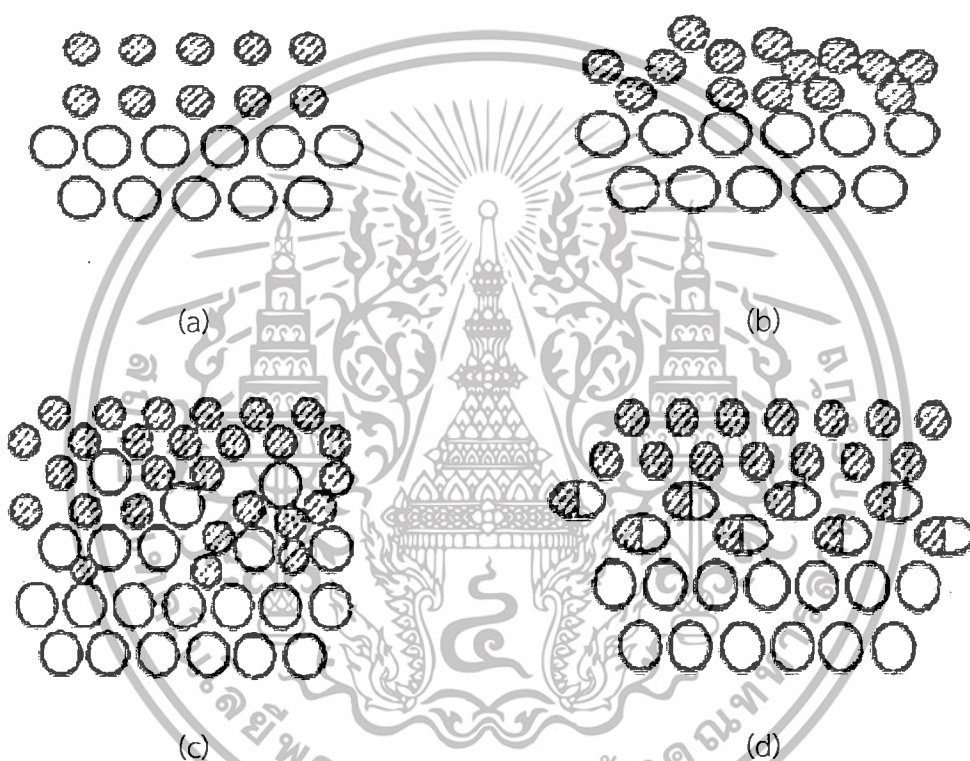
เมื่อ

- $E_{\text{slab}}$  คือพลังงานรวมของโมเดลที่คำนวณจากการกำหนดให้ขอบเขตของระบบให้มีที่ว่างที่มากพอที่พื้นผิวทั้งสองจะไม่เกิดอันตรกิริยาต่อกัน
- $n$  คือจำนวนอะตอมในโมเดลโครงสร้าง
- $E_{\text{bulk}}$  คือพลังงานรวมของโครงสร้างปกติ
- $A$  คือ พื้นผิว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

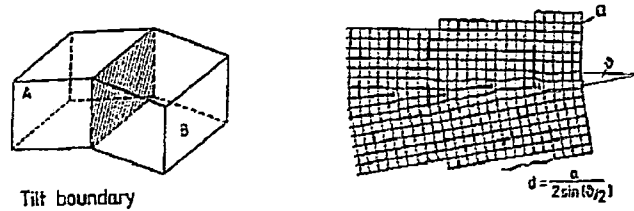
### 2.3.2 รอยต่อระหว่างของแข็งกับของแข็ง

ลักษณะรอยต่อระหว่างของแข็งกับของแข็งสามารถแบ่งได้ง่ายๆ จากความต่อเนื่องในการเรียงตัวของชั้นอะตอมจากวัสดุทั้งสองเฟสที่รอยต่อ โดยจากรูปที่ 2.7(a) และรูปที่ 2.7(b) รอยต่อของวัสดุทั้งสองเฟสได้มีการเรียงตัวต่อเนื่องกันและแยกชั้นอะตอมกันอย่างชัดเจน ในขณะที่ในรูปที่ 2.7(c) และรูปที่ 2.7(d) นั้นจะเห็นได้ชัดว่ามีการเกิดเป็นเฟสผสมกันที่รอยต่อ ซึ่งอาจจะเกิดจากอะตอมของเฟสใดเฟสหนึ่งแพร่ผ่านรอยต่อเข้ามาแทรกตัวอยู่ในโครงสร้างของวัสดุฐานรอง หรืออาจจะเกิดสารประกอบใหม่ที่เป็นอีกเฟสหนึ่งที่รอยต่อก็ได้

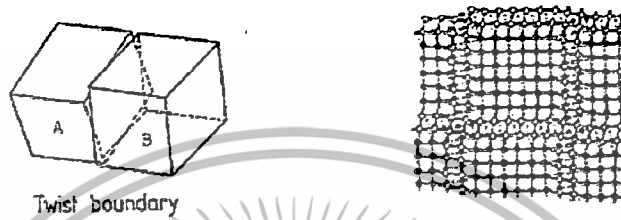


รูปที่ 2.7 ลักษณะของโครงสร้างรอยต่อระหว่างของแข็งกับของแข็ง[14]

ทั้งนี้ด้วยลักษณะของโครงสร้างที่แตกต่างกันของวัสดุทั้งสองเฟส ไม่ว่าจะเป็นการเรียงตัวของอะตอม หรือขนาดของค่าคงที่แลตทิซที่ไม่เท่ากันได้ส่งผลให้โครงสร้างที่รอยต่อเกิดการเลื่อนออกของระนาบอะตอมที่เรียงตัวกันในโครงสร้าง (Dislocation) โดยในรูปที่ 2.8 ได้แสดงให้เห็นถึงการเลื่อนของระนาบอะตอมรูปแบบต่างๆ ในโครงสร้างรอยต่อ ไม่ว่าจะเป็นการเอียงของโครงสร้าง (Tilt boundary) หรือการบิดของโครงสร้าง (Twist boundary) ที่รอยต่อ [14]

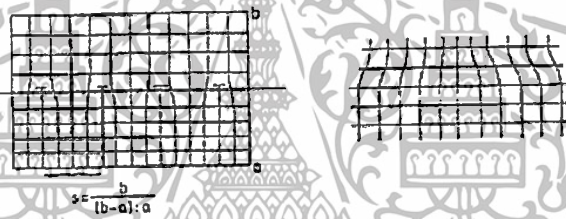


(a)



Twist boundary

(b)



(c)

รูปที่ 2.8 การเกิดการเลื่อนออกของระนาบอะตอมที่เรียงตัวกันในโครงสร้างรอยต่อ[14]

สำหรับในรูปที่ 2.8(a) เป็นโครงสร้างรอยต่อที่เกิดเป็นเฟสผสม (Heterophase boundary) จากของแข็งทั้งสองเฟสที่มีค่าคงที่ผลึกไม่เท่ากัน (Lattice mismatch) โดยจะส่งให้เกิดชั้นความเครียดขึ้นในโครงสร้างของระนาบที่เกิดรอยต่อ (Strain layer) หรือเกิดเป็นข้อบกพร่องเชิงระนาบในโครงสร้างได้ (Edge dislocation) ความแข็งแรงของโครงสร้างรอยต่อนั้นในทางทฤษฎีสามารถอธิบายได้โดยพลังงานของการยึดติด (Work of adhesion)  $W_{ad}$  ซึ่งทำการคำนวณได้จากสมการ[1]

$$W_{ad} = (E_A^{tot} + E_B^{tot} - E_{A/B}^{tot}) / A \quad (2.18)$$

โดยที่  $E_{A/B}^{tot}$  คือพลังงานรวมโครงสร้างรอยต่อของเฟส A และ B ส่วน  $E_A^{tot}$  กับ  $E_B^{tot}$  คือพลังงานของเฟส A และ B ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.4 ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Density functional theory)

ในวัสดุต่างๆจะประกอบไปด้วยอะตอมที่สร้างพันธะเคมีต่อกันด้วยอันตรกิริยาทางไฟฟ้าของอิเล็กตรอนที่อยู่ในวัสดุ โดยที่โครงสร้างระดับพลังงานของอิเล็กตรอนเหล่านี้จะเป็นตัวกำหนดสมบัติต่างๆของวัสดุไม่ว่าจะเป็น สมบัติทางเคมี สมบัติเชิงกล และสมบัติทางไฟฟ้า ซึ่งในทางฟิสิกส์ควอนตัม พฤติกรรมต่างๆ ของอิเล็กตรอนจะถูกกำหนดด้วยฟังก์ชันคลื่น (Wave function) โดยการศึกษาสมบัติของวัสดุโดยมีพื้นฐานการคำนวณจากทฤษฎีกลศาสตร์ควอนตัมนี้จะถูกเรียกว่า First-principles calculations หรือ *Ab-Initio* calculations

หัวใจสำคัญของการคำนวณ First-principles นั้นจะเป็นการแก้สมการชโรดิงเจอร์เพื่อหาฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอน แต่ในทางปฏิบัติแล้วการแก้สมการโดยวิธีการทางคณิตศาสตร์ปกติจะทำได้สำหรับระบบเล็กๆ อย่างอะตอมของไฮโดรเจนเท่านั้น แต่สำหรับในปัญหาหลายอนุภาค (Many-body problems) การแก้สมการชโรดิงเจอร์โดยวิธีปกติอาจจะไม่สามารถทำได้ ดังนั้นในทางปฏิบัติแล้ว การหาฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนจึงจำเป็นต้องใช้วิธีการเชิงตัวเลขเข้ามาช่วย

### 2.4.1 ปัญหาหลายอนุภาค (Many-Body problem)

เมื่อพิจารณาระบบอนุภาคที่ประกอบไปด้วยอะตอมและอิเล็กตรอนเป็นจำนวนมาก อันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส อิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน และนิวเคลียสกับนิวเคลียส สามารถเขียน Hamiltonian operator ของระบบได้เป็น

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} - \frac{\hbar^2}{2m_p} \sum_I \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (2.19)$$

โดยที่  $m_e$  คือ มวลของอิเล็กตรอน  $Z_I$  คือ ค่าประจุของนิวเคลียส และ  $R_I$  กับ  $R_J$  แทนตำแหน่ง ของอิเล็กตรอนกับนิวเคลียสตามลำดับและเมื่อพิจารณา Hamiltonian นี้จะพบว่าเป็นการบรรยายถึงพลังงานของระบบซึ่งประกอบด้วย

- พจน์พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน  $(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2)$
- พจน์พลังงานจลน์ของนิวเคลียส  $(-\frac{\hbar^2}{2m_p} \sum_I \nabla_I^2)$
- พจน์พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน  $(\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|})$
- พจน์พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส  $(-\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|})$
- พจน์พลังงานศักย์ระหว่างนิวเคลียสกับนิวเคลียส  $(\frac{1}{2} \sum_{i,I} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|})$

จะเห็นว่าพลังงานศักย์ทั้งหมดล้วนมีผลมาจากอันตรกิริยาทางไฟฟ้าตามกฎของคูลอมบ์ โดยในวัสดุที่เป็นของแข็งนั้น Hamiltonian operator ของระบบจะประกอบไปด้วยอนุภาคเป็นจำนวนมาก ซึ่งทำให้การหาฟังก์ชันคลื่นทำได้ยาก จึงจำเป็นต้องมีการลดรูปของสมการลงเพื่อให้สะดวกต่อการคำนวณมากขึ้น โดยในวัสดุที่เป็นของแข็งนั้นนิวเคลียสจะเคลื่อนที่ช้ามากๆ เมื่อเทียบกับอิเล็กตรอน จึงสามารถประมาณได้ว่าไอออนบวกหรือนิวเคลียสนี้ไม่เคลื่อนที่ จึงทำให้พจน์พลังงานจลน์ของนิวเคลียสมีค่าเป็นศูนย์ และพลังงานศักย์ของนิวเคลียสกับนิวเคลียสมีค่าคงที่ ซึ่งสามารถแยกมาคำนวณต่างหากได้ การประมาณนี้เรียกว่า “การประมาณของ Born-Oppenheimer” ซึ่งจะทำให้สามารถแยกส่วนที่เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนบวกออกจากเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนได้ จึงได้ Hamiltonian เฉพาะอิเล็กตรอนเป็น

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad (2.20)$$

เมื่อพจน์แรกคือพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน พจน์ที่สองเป็นอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส และพจน์สุดท้ายคืออันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอนด้วยกันซึ่งจะเห็นว่า Hamiltonian ที่ใช้ดำเนินการนั้นจะขึ้นอยู่กับตำแหน่งของอิเล็กตรอนเท่านั้น จึงสามารถเรียกใหม่ได้ว่าเป็น Hamiltonian ของอิเล็กตรอนและเพื่อให้สะดวกต่อการคำนวณมากขึ้นจึงได้มีการใช้ค่าคงที่ต่างๆในสมการให้เป็น 1 จากข้อตกลงในหน่วย Hartree atomic คือ

$$\hbar = m_e = e = \frac{4\pi}{\epsilon_0} = 1 \quad (2.21)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งเมื่อนำไปแทนค่าลงในสมการที่ (2.20)แล้ว จะได้

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,I} \frac{V_I}{|r_i - R_I|}$$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{int} + \hat{V}_{ext}$$
(2.22)

จากสมการที่ (2.22) จะเห็นว่าแม้จะตัดพจน์ของนิวเคลียส และลดรูปสมการลงไปแล้วก็ตาม แต่ Hamiltonian ของระบบนั้นก็ยังไม่ง่ายพอที่จะแก้ปัญหาของระบบตามวิธีการปรกติได้ ดังนั้นในการแก้ปัญหาของระบบที่ประกอบไปด้วยอิเล็กตรอนเป็นจำนวนมากนี้ จำเป็นต้องพิจารณาถึงตัวแปรในระบบอื่นๆ ซึ่งจะอธิบายในหัวข้อถัดไป

## 2.4.2 หลักการการเปลี่ยนแปลง (Variational principle)

จาก Hamiltonian ของอิเล็กตรอนในสมการที่ (2.22) จะได้ว่า การหาฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนไม่สามารถทำได้โดยวิธีการทางคณิตศาสตร์ตามปรกติได้ แต่มีวิธีการหนึ่งที่สามารถช่วยในการประมาณค่าฟังก์ชันคลื่นของระบบได้ นั่นคือ หลักการการเปลี่ยนแปลง (Variational principle) [15]

หลักการนี้จะใช้การสุ่มประมาณฟังก์ชันที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับฟังก์ชันคลื่นขึ้นมา ซึ่งเรียกว่า “Trial wave function” แล้วนำไปหาค่าคาดหวัง (Expectation value) ของพลังงานออกมา โดยที่ค่าพลังงานที่ได้จะมีความมากกว่าหรือเท่ากับพลังงานของสถานะพื้น (Ground state) เสมอ ดังนั้นฟังก์ชันคลื่นที่สุ่มขึ้นมาแล้วให้ค่าพลังงานน้อยที่สุด จะสามารถอนุมานได้เป็นฟังก์ชันคลื่นของระบบที่สถานะพื้นซึ่งเงื่อนไขในการหา Trial wave function ที่เหมาะสมนั้นเขียนได้เป็น

$$E = \min \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle, \quad \int_{-\infty}^{\infty} dx |\phi(x)|^2 = 1$$
(2.23)

หรือก็คือ Trial wave function ที่สุ่มขึ้นมาต้อง Normalized และให้ค่าพลังงานน้อยที่สุด

### 2.4.3 การแก้ปัญหาของระบบหลายอนุภาคด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Density functional theory, DFT) เป็นหนึ่งในทฤษฎีที่นิยมถูกนำมาใช้ในการแก้ปัญหาของระบบหลายอนุภาค (Many-body problem) โดยใช้การพิจารณา Hamiltonian ในรูปของฟังก์ชันความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในระบบที่เป็นอิสระต่อกัน เพื่อลดจำนวนตัวแปรในระบบลงจาก  $3N$  ตัว (เมื่อ  $N$  แทนจำนวนอิเล็กตรอนในระบบคูณกับแกนทั้ง 3 แกน) ให้เหลือเพียง 3 ตัวเท่านั้น โดยที่อันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนจะถูกชดเชยเอาไว้ในพจน์ของ Exchange-correlation potential และเมื่อพิจารณารูปของสมการใหม่ที่ได้จะพบว่ามีความคล้ายคลึงกับสมการ Schrödinger ของระบบ 1 อิเล็กตรอนที่เคลื่อนอยู่ในศักย์ยังผลซึ่งมีความซับซ้อนน้อยกว่า

### 2.4.4 Hohenberg Kohn Theorem

หลักการของ DFT นั้นอยู่บนพื้นฐานของทฤษฎีบทของโฮเฮนเบิร์กและคอห์น (Hohenberg and Kohn) ซึ่งได้พิสูจน์ว่า

1. พลังงานสถานะพื้นของระบบหลายอนุภาคจะเป็นฟังก์ชันนอลเฉพาะของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน  $E_0 = E[n(\vec{r})]$
2. ฟังก์ชันนอล  $E[n(\vec{r})]$  มีค่าต่ำสุดเมื่อการเปลี่ยนแปลงของฟังก์ชัน  $\delta n(\vec{r}) = 0$  หรือ  $n(\vec{r}) = n_0(\vec{r})$

จากทฤษฎีบทของโฮเฮนเบิร์กและคอห์น สามารถรวมนำมาพิจารณาใช้กับหลักการการเปลี่ยนแปลง (Variational principle) ในการหาค่าพลังงานที่สถานะพื้นได้ โดยเขียนให้อยู่ในรูปของฟังก์ชันนอลความหนาแน่นของอิเล็กตรอน

$$E_0 = E[n_0(\vec{r})] = \min E[n(\vec{r})] \quad (2.24)$$

$$\frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = 0_{|n(\vec{r})=n_0(\vec{r})}$$

โดยที่ฟังก์ชันนอลของ  $E[n(\vec{r})]$  มีรูปสมการเป็น

$$E[n] = F[n] + V_{ext}[n] \quad (2.25)$$

เมื่อ  $V_{ext}$  คือฟังก์ชันนอลของพลังงานศักย์ที่มาจากภายนอก ซึ่งในระบบที่เราพิจารณาอยู่นั้นคือศักย์ของอันตรกิริยาระหว่างนิวเคลียสกับอิเล็กตรอนนั่นเอง ส่วน  $F[n]$  เป็นฟังก์ชันนอลของพลังงานจลน์และอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอน ซึ่งจะไม่ขึ้นกับศักย์  $V_{ext}$  ดังนั้นปัญหาหลักๆ ในการคำนวณก็คือการหาฟังก์ชันนอลของ  $F[n]$  เท่านั้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.4.5 Self Consistent Field Kohn–Sham Equation

Kohn และ Sham ได้ทำการเขียนฟังก์ชันนอลของ  $E[n(\vec{r})]$  ใหม่โดยพิจารณาให้อิเล็กตรอนทุกตัวเป็นอิสระต่อกัน และเมื่อกระจายพจน์  $F[n]$  ที่แทนฟังก์ชันนอลของพลังงานที่เกิดจากอิเล็กตรอน ทำให้ได้รูปฟังก์ชันนอลของพลังงานเป็น

$$E[n] = T_s[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + V_{ext}[n] \quad (2.26)$$

โดย  $T_s[n]$  คือฟังก์ชันนอลของพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนอิสระ พิจารณาจากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนภายใต้โมเดล Homogenous Gas Electron (HEG) ที่ประมาณขึ้นมาแทนที่พลังงานจลน์จริงของระบบ

$$T[n] \Rightarrow T_s[n] = \sum_i^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle \quad (2.27)$$

สำหรับอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนจะเป็นพจน์ของ  $E_H[n]$  ที่เป็นฟังก์ชันนอลกับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเช่นกัน ในขณะที่พจน์ Exchange-correlation  $E_{xc}[n]$  ที่เพิ่มเข้ามาจะเป็นพลังงานที่บวกเข้ามาชดเชยผลต่างของพลังงานจลน์และพลังงานศักย์พจน์อื่นๆของระบบที่แท้จริงกับพลังงานระบบที่พิจารณาให้อิเล็กตรอนเป็นอิสระต่อ ซึ่งถ้าพิจารณาให้  $E_{xc}[n]$  ขึ้นกับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเหมือนกันแล้ว ท้ายที่สุดก็จะได้สมการของระบบที่คล้ายคลึงกับสมการ Schrödinger ของระบบที่ประกอบด้วยอิเล็กตรอนเพียง 1 ตัว ที่เคลื่อนที่อยู่ในศักย์ยังผล (Effective potential  $V_{eff}$ ) ดังนี้

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.28)$$

โดยที่

$$V_{eff}(\vec{r}) = \int \frac{e^2 n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' - \sum_{I, I'} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.29)$$

เมื่อ  $\psi_i$  คือเซตของ One Electron Orbital หรือ Kohn-Sham Orbital ซึ่งในทางฟิสิกส์แล้วไม่มีความหมายใดๆ แต่มีความสัมพันธ์กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในระบบ

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.30)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

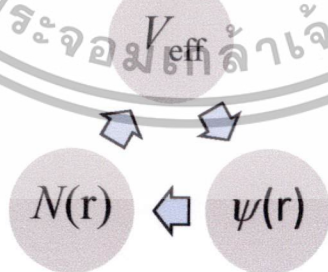
จากรูปสมการที่ (2.28) นี้เป็นที่รู้จักกันในชื่อของ สมการ Kohn-Sham (KS equation) โดยที่ค่าของ  $V_{xc}$  นั้นจะเท่ากับ Functional derivative ของ Exchange-correlation energy

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.31)$$

เมื่อปัญหาหลายอนุภาค (Many-body problem) ได้เปลี่ยนมาเหลือเป็นปัญหาของอนุภาคหนึ่งที่เคลื่อนอยู่ใน  $V_{eff}$  แล้ว ในทุกๆพจน์ของสมการ Kohn-Shamสามารถคำนวณได้เมื่อทราบความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ถูกต้องของระบบ โดยยกเว้นค่าของ  $E_{xc}$  ที่จะกล่าวในหัวข้อต่อไป

จากสมการ Kohn-Sham (KS) จะเห็นได้ว่าค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่สถานะพื้นของระบบสมการสามารถหาได้จากผลเฉลยของสมการ แต่เนื่องจากค่าศักย์ยังผลในสมการ KS ขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ซึ่งเป็นปริมาณที่เราต้องการจะหา นั้นหมายความว่าเราจำเป็นต้องรู้คำตอบก่อนถึงจะสามารถแก้ปัญหาก็ได้ ซึ่งในการแก้สมการในลักษณะนี้จะต้องคำนวณในลักษณะที่เรียกว่า Self-consistent field (SCF) ที่แสดงกระบวนการคำนวณดังรูปที่ 2.9 ที่เริ่มจากการสุ่มความหนาแน่นของระบบขึ้นมาหา  $V_{eff}$  และนำไปแก้สมการ (2.28) เพื่อหา Kohn-Sham orbital ( $\psi_i$ ) ที่สอดคล้องกับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของระบบตามสมการ (2.30) ที่จะต้องมีค่าใกล้เคียงกับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่สุ่มมาในตอนแรก เมื่อได้ความหนาแน่นของระบบที่ Self-consistent แล้ว พลังงานรวมของระบบก็จะหาได้จากการบวกค่าผลรวม Eigenvalues ( $\epsilon_i$ ) ของอิเล็กตรอนในทุกๆสถานะ กับค่าพลังงาน exchange-correlation energy ( $E_{xc}$ ) ดังสมการ

$$E_0 = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}(n) - \int V_{xc}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.32)$$



รูปที่ 2.9 กระบวนการคำนวณแบบ Self-consistent field (SCF)

#### 2.4.6 Exchange-Correlation Energy

เนื่องจากในทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น ปัญหาของระบบหลายอนุภาคถูกพิจารณาให้ อิเล็กตรอนทุกตัวในระบบไม่มีอันตรกิริยาต่อกัน ดังนั้นความถูกต้องทั้งหมดของวิธีการ DFT จะขึ้นอยู่กับเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กับการประมาณพจน์ของพลังงาน Exchange-correlation ( $E_{xc}[n(\vec{r})]$ ) ซึ่งเป็นปริมาณที่ไม่ขึ้นกับ ศักย์ภายนอกแต่จะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเพียงอย่างเดียว แต่เนื่องจากในระบบ ที่ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนไม่เป็นสม่ำเสมอ (Non-homogeneous system) ค่าฟังก์ชันนอล ของศักย์  $V_{xc}[n(\vec{r})]$  ในสมการที่ (2.32) จะไม่ได้ขึ้นกับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเพียงอย่าง เดียว แต่จะขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนที่ตำแหน่งนั้นๆด้วย ดังนั้นเพื่อความสะดวกในการ แก้ปัญหา ในเบื้องต้นอิเล็กตรอนในระบบจะถูกพิจารณาเป็นกลุ่มก๊าซเนื้อเดียวกัน (Uniform gas) ที่ จะส่งผลให้  $V_{xc}[n(\vec{r})]$  มีค่าขึ้นกับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเพียงอย่างเดียว และเรียกการ ประมาณค่าด้วยวิธีนี้ว่า Local density approximation (LDA) [16,17] ซึ่งสำหรับค่าพลังงาน  $E_{xc}[n(\vec{r})]$  ต่อหนึ่งอิเล็กตรอนในโมเดล Homogeneous electron gas ที่มีความหนาแน่น  $n(\vec{r})$  จะมีค่าเป็น

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[n(\vec{r})] d\vec{r} = \int n(\vec{r}) (\varepsilon_x[n(\vec{r})] + \varepsilon_c[n(\vec{r})]) d\vec{r} \quad (2.33)$$

จากสมการที่ (2.33)  $\varepsilon_x[n(\vec{r})]$  และ  $\varepsilon_c[n(\vec{r})]$  คือ ค่าพลังงาน Exchange และ Correlation โดยค่าพลังงาน Exchange  $\varepsilon_x[n(\vec{r})]$  ที่ Dirac [18] ได้นิยามไว้มีค่าเป็น

$$\varepsilon_x[n(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{1/3}(r) \quad (2.34)$$

ในขณะที่พลังงาน Correlation  $\varepsilon_c[n(\vec{r})]$  ได้มีการประมาณขึ้นมาครั้งแรกโดย E.P. Wigner [19] ซึ่งมีค่าเท่ากับ

$$\varepsilon_c[n(\vec{r})] = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (2.35)$$

โดย  $r_s$  คือ รัศมี Wigner-seitz ของทรงกลมที่ครอบคลุมขอบเขตของความหนาแน่นของ อิเล็กตรอนทั้งหมด

การประมาณแบบ LDA จะให้ผลลัพธ์ในการคำนวณหาเสถียรภาพของโครงสร้างที่แม่นยำ แต่อย่างไรก็ตามในการประมาณแบบ LDA นี้ยังไม่สามารถคำนวณพลังงานพันธะที่แม่นยำได้ถูกต้อง ดังนั้นจึงมีการพัฒนาการประมาณค่าพลังงาน Exchange-correlation ใหม่ โดยเพิ่มการพิจารณา การเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเข้าไปด้วย [20] โดยการประมาณใหม่นี้เรียกว่า Generalized gradient approximation (GGA) ที่นิยามไว้ดังสมการ

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[n(\vec{r})] f[n(r), \nabla n(r)] d\vec{r} \quad (2.36)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยพจน์  $f[n]$  คือ ตัวประกอบสำหรับการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นในตำแหน่งที่พิจารณา ทั้งนี้การประมาณแบบ GGA จะให้ผลการคำนวณเสถียรภาพของโครงสร้างที่คลาดเคลื่อนมากกว่า LDA เล็กน้อย แต่จะให้ค่าพลังงานพันธะที่แม่นยำกว่า

### 2.4.7 Plane Wave Basis Set

ด้วยจำนวนอิเล็กตรอนที่มีอยู่มากมายในโครงสร้างผลึกทำให้การแก้สมการ Schrödinger ของระบบไม่สามารถกระทำได้โดยตรง แต่ด้วยความสมมาตรของผลึกที่ประกอบด้วยอะตอมที่เรียงตัวกันเป็นคาบทำให้สามารถลดขนาดของปัญหาลงได้ ด้วยทฤษฎีของบลอช (Bloch's theorem) ที่นำปัญหาของการแก้สมการ Schrödinger ไปพิจารณาในโครงสร้างที่เป็นคาบซึ่งมีระยะเป็นอนันต์ ที่จะทำให้ขอบเขตปัญหาลดลงมาเหลือแค่เพียงในหน่วยเซลล์เดี่ยวนั้น โดยขอบเขตนี้จะถูกเรียกว่า เงื่อนไขขอบเขตของบลอช (Bloch boundary condition) [21,22]

การจัดเรียงอะตอมแบบเป็นคาบในโครงสร้างผลึกนี้ ได้ส่งผลให้ศักย์ที่กระทำกับอิเล็กตรอนมีลักษณะที่เป็นคาบด้วยเช่นกัน ทำให้สามารถเขียนฟังก์ชันคลื่นของระบบให้กระจายอยู่ในรูปของอนุกรมฟูเรียร์ได้ดังนี้

$$\psi(r) = \sum_q e^{iq \cdot r} C_q \quad (2.37)$$

ในขณะที่ศักย์ของระบบมีค่าเป็น

$$V(r) = \sum_K e^{iK \cdot r} V_K \quad (2.38)$$

โดยที่  $K$  คือแลตทิซส่วนกลับของผลึก และ  $q$  คือ เงื่อนไขขอบเขตของระบบคาบ (Periodic boundary condition) โดย  $q = k+K$  ซึ่งสามารถเขียนรูปสมการ Schrödinger ของระบบได้เป็น [15]

$$\left[ \frac{1}{2}(k+K)^2 - \varepsilon \right] C_{k+K} + \sum_{K'} V_{K-K'} C_{k+K'} = 0 \quad (2.39)$$

ซึ่งในสมการนี้ได้ครอบคลุมถึงทุกเวกเตอร์  $k$  ใน First Brillouin zone โดยจะมีความเป็นคู่ควบกันในทุกๆ ระยะของ  $k+K$  กับ  $k+K'$  ตามสมบัติของความเป็นคาบ ดังนั้นในแต่ละเวกเตอร์  $k$  จากในสมการที่ (2.39) จึงสามารถแก้สมการหาค่า Eigenvalues ของพลังงาน  $\varepsilon$  และ Eigenvectors  $C_k$  ซึ่งจะได้ฟังก์ชันคลื่นของระบบเป็น

$$\psi_k(r) = e^{ik \cdot r} \left( \sum_K C_{k+K} e^{iK \cdot r} \right) \quad (2.40)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากสมการที่ (2.40) พจน์ในวงเล็บคือฟังก์ชันคาบ (Periodic function) ที่สามารถเขียนย่อในรูปใหม่ได้เป็น

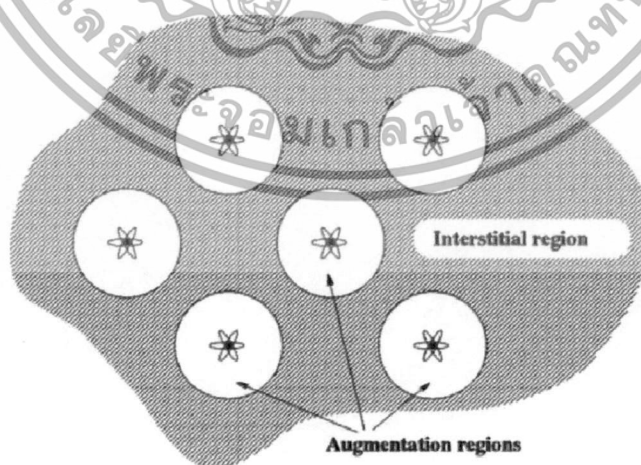
$$\psi_k(r) = e^{ik \cdot r} u_k(r) \quad (2.41)$$

โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ในระบบผลึกมักจะถูกพิจารณาในรูปแลตทิซส่วนกลับ ทำให้ในการแก้สมการที่ (2.39) โดยผลรวมของเบซิสฟังก์ชันถูกกำหนดจากเวกเตอร์ในปริภูมิส่วนกลับ ซึ่งในทฤษฎีของบล็อคซ์ขอบเขตของปัญหาได้จำกัดอยู่เพียงในหน่วยเซลล์ของผลึกเท่านั้น แต่ในทางปฏิบัติแล้วผลเฉลยของสมการ Schrödinger จะสามารถส่งคุณสมบัติผ่านความเป็นคาบของระบบได้โดยแลตทิซเวกเตอร์ของหน่วยเซลล์

#### 2.4.8 Projector Augmented Wave Method

ฟังก์ชันคลื่นของระบบที่เป็นคาบจะมีลักษณะที่แตกต่างกันในช่วงต่างๆ โดยช่วงที่เกิดพันธะหรือช่องว่างระหว่างอะตอมนั้นฟังก์ชันคลื่นจะมีลักษณะที่ราบเรียบ ในขณะที่เมื่อเข้าใกล้กับอะตอมค่าศักย์ที่เพิ่มสูงขึ้นจะทำให้ฟังก์ชันคลื่นเกิดการกระเพื่อมอย่างรุนแรง ซึ่งจะส่งผลให้จำนวน Plane wave ที่ต้องใช้หาฟังก์ชันคลื่นจากสมการที่ (2.37) และ (2.41) มีจำนวนมาก

การจัดการกับปัญหานี้โดย Augmented wave methods [15] ที่ใช้การแยกคิดฟังก์ชันคลื่นของระบบออกเป็นสองส่วนด้วยการใช้ทรงกลมมาคลุมบริเวณที่ศักย์ของอะตอมเริ่มมีอิทธิพลกับฟังก์ชันคลื่น (Muffin-tin sphere) [23] ดังในรูปที่ 2.10 นั้นก็จะเกิดปัญหาที่ฟังก์ชันคลื่นที่นอกทรงกลมกับในทรงกลมนั้นไม่ต่อเนื่องกัน



รูปที่ 2.10 Muffin-tin sphere ในการแก้ปัญหาแบบ Augmented wave methods[23]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และเนื่องจากมีเพียงอิเล็กตรอนวงนอก (Valance Electrons) เท่านั้นที่จะมีผลต่อการเกิดพันธะ หรือสมบัติต่างๆ ทำให้สามารถหลีกเลี่ยงข้อบกพร่องจากวิธีที่กล่าวมาในตอนต้นของหัวข้อนี้ได้ โดยการพิจารณาให้อิเล็กตรอนวงในเป็น Frozen Core ที่จะมีผลเป็นค่าศักย์คงที่ค่าหนึ่ง โดยในส่วนของ Core Electron จะถูกคำนวณมาก่อนหน้าจากระบบที่เป็นอะตอมเดี่ยวๆ วิธีนี้จะร่วมกับการประมาณค่าศักย์เทียม (Pseudopotential) แทนการใช้ค่าศักย์ที่แท้จริงของระบบ ซึ่งจะกล่าวถึงรายละเอียดในหัวข้อถัดไป

ความไม่ต่อเนื่องของฟังก์ชันคลื่นที่ขอบของทรงกลมในขอบเขต Augmentation หรือ Muffin-tin นั้น ในวิธี PAW (Projector augmented-wave methods) จะทำการสร้างฟังก์ชันคลื่นเทียม (Pseudo wave function) ที่สัมพันธ์กับฟังก์ชันคลื่นจริง (All Electron Wave Function) ผ่าน Linear transformation operator ( $T$ ) [21]

$$|\psi_n\rangle = T|\tilde{\psi}_n\rangle \quad (2.42)$$

ซึ่งใน Augmentation sphere หรือ Muffin-tin sphere นั้น จะถูกระบุในช่วง  $|r - R^a| < r_c^a$  เมื่อ  $r_c^a$  คือ Cut-off radius,  $a$  คือ Atomic index และ  $R^a$  เป็นตำแหน่งของอะตอม โดย Transformation operator ( $T$ ) มีรูปแบบ

$$T = 1 + \sum_a T^a \quad (2.43)$$

โดย  $T^a$  ที่จะกระทำเฉพาะในขอบเขตของ Cut-off radius เท่านั้น ซึ่งถ้าให้เบซิสเซตของฟังก์ชันคลื่นภายใน Augmentation sphere หรือ Partial wave เป็น  $|\phi_i^a\rangle$  จะได้รูปฟังก์ชัน Partial wave ที่ต่อเนื่องจากการใช้  $T$  Operator เป็น

$$\begin{aligned} |\phi_i^a\rangle = T|\tilde{\phi}_i^a\rangle &= \left(1 + \sum_{a'} T^{a'}\right)|\tilde{\phi}_i^a\rangle \\ &= (1 + T^a)|\tilde{\phi}_i^a\rangle \end{aligned} \quad (2.44)$$

และเนื่องจาก  $T^a$  มีผลแค่เพียงใน Augmentation sphere เท่านั้น ดังนั้นที่ระยะ  $r > r_c^a$  จึงได้เบซิสฟังก์ชันเป็น  $|\phi_i^a\rangle = |\tilde{\phi}_i^a\rangle$

ที่บริเวณนอกทรงกลม  $r > r_c^a$  ฟังก์ชันคลื่นที่ต่อเนื่องสามารถเขียนให้อยู่ในรูปของ Partial wave เบซิสเซตได้เป็น

$$|\tilde{\psi}_n\rangle = \sum_i P_n^a |\tilde{\phi}_i^a\rangle \quad (2.45)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งภายใน Augmentation sphere จะคุณสมบัติสมการ (2.45) ด้วย Transformation operator  $T$  ทั้งสองข้าง

$$\begin{aligned} T|\tilde{\psi}_n\rangle &= T \sum_i P_{ni}^a |\tilde{\phi}_i^a\rangle \\ T|\tilde{\psi}_n\rangle &= \sum_i P_{ni}^a T|\tilde{\phi}_i^a\rangle \\ |\psi_n\rangle &= T \sum_i P_{ni}^a |\phi_i^a\rangle \end{aligned} \quad (2.46)$$

จะเห็นว่าทั้งฟังก์ชันที่ต่อเนื่องและไม่ต่อเนื่องต่างก็มีสมบัติการกระจาย  $P_{ni}^a$  ซึ่งถ้าให้ Projector function เป็นฟังก์ชันต่อเนื่อง  $|\bar{p}_i^a\rangle$  จะได้

$$\begin{aligned} \langle r|\bar{p}_i^a\rangle &= 0 \\ \langle \bar{p}_i^a|\tilde{\phi}_j^a\rangle &= \delta_{ij} \\ \sum_i |\tilde{\phi}_i^a\rangle \langle \bar{p}_i^a| &= 1 \end{aligned} \quad (2.47)$$

ซึ่งพอคุณสมบัติสมการที่ (2.45) ด้วย  $\langle \bar{p}_i^a|$  และพิจารณาเงื่อนไขใน (2.47) จะได้

$$\langle \bar{p}_i^a|\tilde{\psi}_n\rangle = \sum_j P_{nj}^a \langle \bar{p}_i^a|\tilde{\phi}_j^a\rangle = \sum_j P_{nj}^a \delta_{ij} = P_{ni}^a \quad (2.48)$$

จึงทำให้สมการ (2.45) และ (2.46) สามารถเขียนรูปใหม่ได้เป็น

$$\begin{aligned} |\tilde{\psi}_n\rangle &= \sum_i \langle \bar{p}_i^a|\tilde{\psi}_n\rangle |\tilde{\phi}_i^a\rangle \\ |\tilde{\psi}_n\rangle &= \sum_i \langle \bar{p}_i^a|\tilde{\psi}_n\rangle |\phi_i^a\rangle \end{aligned} \quad (2.49)$$

จาก  $T^a$  ในสมการที่ (2.43) ถ้านำมาเขียนให้อยู่ในรูป Projector function จะได้

$$\begin{aligned} T^a &= T^a \cdot 1 \\ &= \sum_i T^a |\tilde{\phi}_i^a\rangle \langle \bar{p}_i^a| \\ &= \sum_i (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle) \langle \bar{p}_i^a| \end{aligned} \quad (2.50)$$

และจาก (2.43)  $T^a$  จะกระทำแต่ใน Augmentation sphere เท่านั้น ทำให้ Transformation operator  $T$  เขียนในรูปใหม่ได้เป็น

$$T = 1 + \sum_i T^a = 1 + \sum_i \sum_j (|\phi_j^a - \tilde{\phi}_j^a\rangle) \langle \bar{p}_i^a| \quad (2.51)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จะเห็นได้ว่า Transformation operator  $T$  ต่างก็ขึ้นกับ Partial wave ทั้งที่ไม่ต่อเนื่องและต่อเนื่องกัน ( $\phi_i^a, \tilde{\phi}_i^a$ ) รวมไปถึง Projector function  $\bar{p}_i^a$  ซึ่งจะทำให้ได้ฟังก์ชันคลื่นตามนิยามใน (2.42) ได้เป็น

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &= T|\bar{\psi}_n\rangle \\ &= |\bar{\psi}_n\rangle + \sum_a \sum_i (|\phi_i^a - \tilde{\phi}_i^a\rangle) \langle \bar{p}_i^a | \bar{\psi}_n \rangle \\ \therefore |\psi_n\rangle &= |\bar{\psi}_n\rangle + \left( \sum_a \sum_i (|\phi_i^a - \tilde{\phi}_i^a\rangle) \langle \bar{p}_i^a | \bar{\psi}_n \rangle \right) \end{aligned} \quad (2.52)$$

ซึ่งในการแก้ปัญหาของสมการ Kohn-Sham ก็เขียนรูปสมการได้เป็น

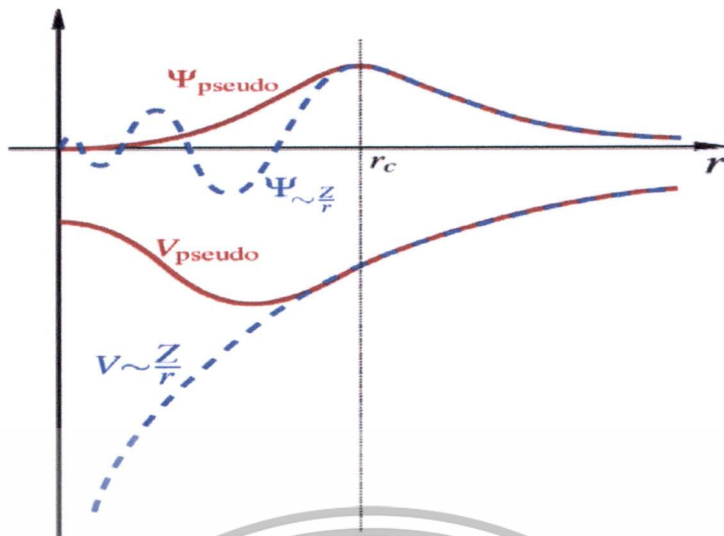
$$\left( -\frac{1}{2} \nabla + \bar{v}_{eff} + \sum_{ij} |\bar{p}_i\rangle D_{ij} \langle \bar{p}_j| \right) |\tilde{\phi}_k\rangle = \epsilon_k \left( 1 + \sum_{ij} |\bar{p}_i\rangle Q_{ij} \langle \bar{p}_j| \right) |\tilde{\phi}_k\rangle \quad (2.53)$$

โดยที่

$$\begin{aligned} Q_{ij} &= \langle \phi_i | \phi_j \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | \tilde{\phi}_j \rangle \\ D_{ij} &= \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla + v_{eff} \right| \phi_j \right\rangle - \left\langle \tilde{\phi}_i \left| -\frac{1}{2} \nabla + \bar{v}_{eff} \right| \tilde{\phi}_j \right\rangle \end{aligned} \quad (2.54)$$

## 2.4.9 Pseudopotential Method

จากที่กล่าวในตอนต้นของหัวข้อ 2.4.8 การกระเพื่อมของฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนอันเนื่องมาจากค่าศักย์ที่สูงขึ้นในบริเวณเข้าใกล้กับนิวเคลียสนั้นจะส่งผลให้จำนวนระนาบคลื่น (Plane wave) ที่ต้องการใช้สร้างเบซิสเซตของฟังก์ชันคลื่นที่ถูกต่องั้นมีจำนวนมาก วิธีการศักย์เทียม (Pseudopotential) จึงใช้การสร้างศักย์เทียมขึ้นมาใหม่ในระบบเพื่อลดผลกระทบต่อการกระเพื่อมของฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอน และพิจารณาให้อิเล็กตรอนวงในเป็น Frozen core ที่จะมีผลเป็นค่าศักย์คงที่ เนื่องจากอิเล็กตรอนที่มีบทบาทในการเกิดพันธะและคุณสมบัติของวัสดุนั้นมักจะเป็นอิเล็กตรอนวงนอกสุด (Valance electron) ซึ่งจะช่วยให้อลดจำนวน Plane wave ที่ต้องใช้ในการคำนวณลงไปได้เป็นจำนวนมาก โดยในรูปที่ 2.11 จะแสดงถึงค่าศักย์เทียม (Pseudopotential) ดังกล่าวที่จะทำให้ฟังก์ชันคลื่นในบริเวณใกล้ๆ กับอะตอมมีความเรียบมากขึ้น



รูปที่ 2.11 Pseudopotential และฟังก์ชันคลื่นเสมือนที่ระยะห่างจากนิวเคลียส โดยที่ระยะ  $r_c$  คือ ระยะ Core radius ของอะตอม [24]

#### 2.4.10 ทฤษฎีบทแรงระหว่างอะตอมของเฮลแมนน์-เฟย์นแมน (Hellmann-Feynman theorem)

แรงระหว่างอะตอมได้ถูกอธิบายมาในหลายทฤษฎี และโดยส่วนมากมักจะมีพื้นฐานมาจากการใช้หลักการเปลี่ยนแปลงในการหาฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนในระบบ โดยแรงระหว่างอะตอมนั้นมีความสัมพันธ์กับอนุพันธ์อันดับหนึ่งของพลังงานเทียบกับตำแหน่งของอะตอม  $R$

$$F = -\frac{\partial E}{\partial R} \quad (2.55)$$

และจากนิยามของหลักการเปลี่ยนแปลง อนุพันธ์ย่อยอันดับหนึ่งของฟังก์ชันพลังงานรวมของระบบเทียบกับการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจะมีค่าเป็นศูนย์ที่สถานะพื้น

$$\frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta(n(\vec{r}))} = 0 \quad (2.56)$$

ในขณะที่ฟังก์ชันคลื่นจากการแก้สมการ Kohn-Sham จะสัมพันธ์กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าที่สถานะพื้นฟังก์ชันคลื่นของระบบจะไม่มีเปลี่ยนแปลง จึงทำให้แรงระหว่างอะตอมมีค่าเท่ากับอนุพันธ์ย่อยของพลังงานรวมของระบบเทียบกับตำแหน่งของอะตอมเท่านั้น [21]

ทฤษฎีแรงระหว่างอะตอมที่พิจารณาให้ฟังก์ชันคลื่นของระบบไม่เปลี่ยนแปลงสถานะพื้นนี้ได้นิยามโดยเฮลแมนน์และเฟย์นแมน [25] ซึ่งใช้การพิจารณาอนุพันธ์ของพลังงานรวม เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จาก Hamiltonian ของระบบเทียบกับตัวแปรใดๆ ของ Hamiltonian นั้นโดยมี  $\psi(\lambda)$  เป็น Eigenfunctions

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial E}{\partial \lambda} &= \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \\
 &= \left\langle \frac{\partial}{\partial \lambda} \psi | \hat{H} | \psi \right\rangle + \left\langle \psi | \frac{\partial}{\partial \lambda} \hat{H} | \psi \right\rangle + \left\langle \psi | \hat{H} | \frac{\partial}{\partial \lambda} \psi \right\rangle \\
 &= E \left\langle \frac{\partial}{\partial \lambda} \psi | \psi \right\rangle + \left\langle \psi | \frac{\partial}{\partial \lambda} \hat{H} | \psi \right\rangle + E \left\langle \psi | \frac{\partial}{\partial \lambda} \psi \right\rangle \\
 &= E \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \psi | \psi \rangle + \left\langle \psi | \frac{\partial}{\partial \lambda} \hat{H} | \psi \right\rangle \\
 &= \left\langle \psi | \frac{\partial}{\partial \lambda} \hat{H} | \psi \right\rangle
 \end{aligned} \tag{2.57}$$

เมื่อ

$$\begin{aligned}
 \hat{H} | \psi \rangle &= E | \psi \rangle \\
 \langle \psi | \psi \rangle &= 1 \Rightarrow \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \psi | \psi \rangle = 0
 \end{aligned} \tag{2.58}$$

ซึ่งถ้าให้  $\lambda$  ในสมการที่ (2.57) แทนตำแหน่งของอะตอม  $R$  จะเขียนสมการของแรงระหว่างอะตอมได้เป็น

$$\begin{aligned}
 F &= - \frac{\partial E}{\partial R} \\
 &= - \int dr n(r) \frac{\partial V_{ext}(r)}{\partial R_i} - \frac{\partial E_{II}}{\partial R_i} \\
 \therefore F &= - \left\langle \psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial R_i} | \psi \right\rangle - \frac{\partial E_{II}}{\partial R_i}
 \end{aligned} \tag{2.59}$$

สำหรับความเค้นที่เกิดขึ้นในโครงสร้าง (Stress tensor  $\sigma_{ij}$ ) จะหาได้จากการเปลี่ยนแปลงของพลังงานรวมเนื่องมาจากความเครียด (Strain  $t_{ij}$ ) ที่เกิดขึ้นในเบซิสเวกเตอร์  $\vec{a}_{(k)}$  ของโครงสร้าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\sigma_{ij} = -\frac{\partial E(\vec{a}'_{(k)})}{\partial t_{ij}}$$

$$\vec{a}'_{(k)} = \sum_j (\delta_{ij} + t_{ij}) a_{(k),j} \quad (2.60)$$

$$\therefore \sigma_{ij} = -\left\langle \Psi_0 \left| \frac{\partial}{\partial t_{ij}} H(\vec{a}'_{(k)}) \right| \Psi_0 \right\rangle$$

#### 2.4.11 ผลรวมคู่ขั้วของพื้นผิว (Surface dipole correction)

ในการพิจารณาสมการ Kohn-Sham ของระบบที่เป็นโมเลกุลหรือพื้นผิวนั้นลักษณะความเป็นคาบของโมเดลโครงสร้าง จะส่งผลให้ค่าสนามไฟฟ้าที่เกิดจากอะตอมถูกส่งผ่านมาในช่วงที่เป็นสุญญากาศ ซึ่งถ้าการกระจายตัวของอิเล็กตรอนในโมเลกุลหรือโครงสร้างพื้นผิวไม่สมมาตรกัน จะส่งผลต่อค่าพลังงานรวมและการหาฟังก์ชันงาน (Work function) ของระบบได้ [26] ยกตัวอย่างเช่น การคำนวณการดูดซับอะตอมบนพื้นผิวของวัสดุฐานรอง

เพื่อที่จะชดเชยความคลาดเคลื่อนนี้สามารถทำได้โดยการกำหนดชั้นระนาบขั้ว (Dipole layer) ขึ้นมาในช่วงสุญญากาศและค่าพลังงานจากการพิจารณาของคู่ขั้วนี้จะถูกคำนวณแบบ Self-consistent และนำไปชดเชยกับสภาพขั้วที่อะตอมดูดซับสร้างขึ้น โดยจะเริ่มจากการพิจารณาสนามไฟฟ้าสถิตภายนอกให้มีค่าเป็น

$$\xi(r) = -\nabla \phi^{ext}(r) \quad (2.61)$$

$\phi^{ext}(r)$  เป็นค่าศักย์ไฟฟ้าสถิตภายนอก ซึ่งจะช่วยให้เขียนการเปลี่ยนแปลงของ Kohn-Sham Hamiltonian ได้เป็น

$$\Delta h = \phi^{ext}(r) - \phi_0 \quad (2.62)$$

ซึ่ง  $\phi_0$  คือค่าศักย์ที่มาจากอันตรกิริยาของ  $\phi^{ext}(r)$  กับไอออนบวกที่คิดจากศักย์เทียม

$$\phi_0 = \frac{\sum_I Z_I \phi^{ext}(R_I)}{\sum_I Z_I} \quad (2.63)$$

$Z_I$  คือจำนวนอะตอมของธาตุที่นำมาคิดศักย์เทียมและ  $\phi^{ext}(r)$  จะขึ้นกับสนามไฟฟ้าสถิตภายนอกที่เริ่มจากพื้นผิวและห่างออกไป ซึ่งมีขนาดคงที่ตลอดช่วงเป็นสุญญากาศ

การพิจารณาอันตรกิริยาระหว่างสนามไฟฟ้าสถิตกับไอออนบวกในระบบสามารถทำได้โดยง่าย โดยเมื่อพิจารณาให้พลังงานระหว่างอะตอมมีค่าคงที่แล้ว จะทำให้ฟังก์ชันนอลของพจน์  $F[n(r)]$  เปลี่ยนรูปเป็น

$$F[n(r)] \Rightarrow \bar{F}[n(r)] + \Delta E[n(r)] \quad (2.64)$$

โดยที่

$$\begin{aligned} \Delta E[n(r)] &= \int \Delta h(r) n(r) dr \\ &= \int \phi^{ext}(r) n(r) dr - \sum_J Z_J \phi^{ext}(R_J) \end{aligned} \quad (2.65)$$

และแรงที่กระทำต่ออะตอม  $I$  ใดๆ เขียนได้เป็น

$$F_I[n] = -\frac{\partial \bar{F}}{\partial R_I} = -\int \frac{\delta \bar{F}}{\delta n} \frac{\partial n}{\partial R_I} dr - \int \frac{\partial V^{ion}}{\partial R_I} n(r) dr - \frac{\partial E^{ion-ion}}{\partial R_I} + \Delta F_I \quad (2.66)$$

โดย

$$\Delta F_I[n] = -\frac{\partial \Delta E}{\partial R_I} = -\sum_J Z_J \frac{\partial \phi^{ext}(R_J)}{\partial R_I} = -Z_I \xi(R_I) \quad (2.67)$$

โมเมนต์คู่ควบ  $\mu$  (Dipole moment) ต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ จะมีความสัมพันธ์กับ  $\Delta E$  ในสมการที่ (2.65) โดยเมื่อพิจารณาให้ความหนาแน่นเฉลี่ยของอิเล็กตรอนเป็น

$$n(z) = \frac{1}{A} \int_A n(x, y, z) dx dy \quad (2.68)$$

โดยเมื่อให้ตำแหน่งที่มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนต่ำสุดเป็น  $z_0$  จะได้โมเมนต์คู่ควบ  $\mu$  ต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่เป็น

$$u = \int_{z_0}^{a_3+z_0} n(z) z dz - \sum_I Z_I z_I \quad (2.69)$$

$z_I$  เป็น  $z$  ตัวประกอบของ  $R_I$  ในแกน  $z$  และ  $a_3$  คือ แลตทิซเวกเตอร์ที่ตั้งฉากกับพื้นผิว โมเมนต์คู่ควบนี้จะถูกชดเชยโดยชั้นระนาบขั้วที่วางในตำแหน่ง  $z_0$  ซึ่งขนานกับระนาบบนพื้นผิวทำให้เขียนสมการของศักย์ไฟฟ้าสถิตได้เป็น

$$\phi^{ext}(r) = -\frac{4\pi\mu}{\Omega} [z_0 - a_3 \Theta(z_0 - z)], \quad 0 \leq z \leq a_3 \quad (2.70)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

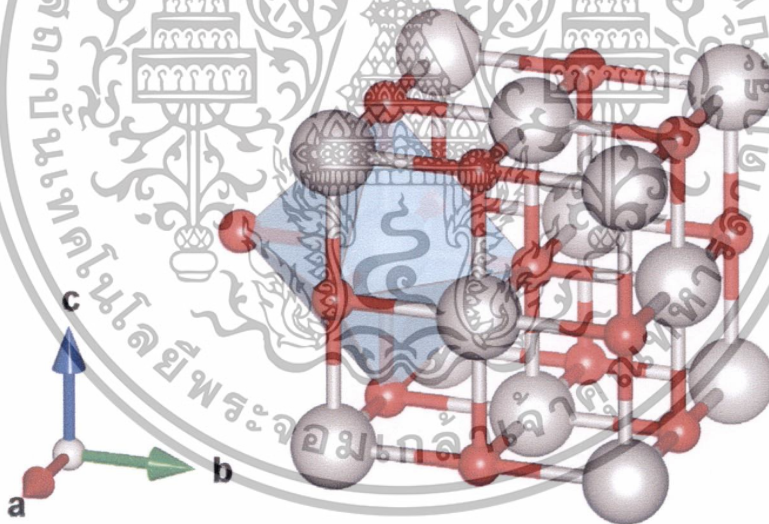
โดยที่  $\Omega$  คือปริมาตรของซูเปอร์เซลล์ที่ใช้คำนวณ และค่าศักย์ไฟฟ้าสถิต  $\phi^{ext}(r)$  จะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับสนามไฟฟ้าในทิศทางนกับแกน  $z$  เป็น  $\xi = \mu / 4\pi\Omega$  จึงทำให้การเปลี่ยนแปลงของพลังงานโดยรวมในสมการที่ (2.65) มีค่าเป็น

$$\Delta E = -\mu\xi \quad (2.71)$$

## 2.5 รอยต่อของอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์ (Al/TiN Interface)

### 2.5.1 ไทเทเนียมไนไตรด์

ไทเทเนียมไนไตรด์เป็นหนึ่งในสารประกอบไนไตรด์ของโลหะที่มีความแข็งแรง มีความทนทานต่อการสึกหรอและการกัดกร่อนสูง อีกทั้งยังเป็นตัวนำความร้อนและไฟฟ้าที่ดี โครงสร้างผลึกโดยทั่วไปของไทเทเนียมไนไตรด์คือ Cubic rock-salt ซึ่งถูกจัดอยู่ในกลุ่มปริภูมิ  $Fm\bar{3}m$  โดยมีค่าคงที่ผลึกอยู่ที่  $4.24\text{\AA}$  [27] มีลักษณะจากจัดเรียงชั้นของอะตอมแบบ Close-packed face center cubic โดยอะตอมไทเทเนียมที่ตำแหน่ง Face center cubic lattice ทำพันธะกับอะตอมของไนโตรเจนที่มีขนาดเล็กกว่า ในทุกๆตำแหน่งของทรงแปดหน้า (Octahedral sites) ดังในรูปที่ 2.12



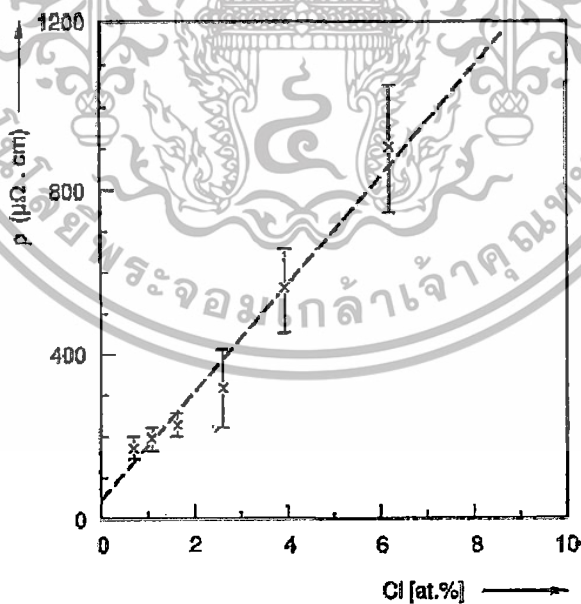
รูปที่ 2.12 โครงสร้างผลึกของ TiN

ความไม่สมบูรณ์ในโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไนไตรด์เกิดขึ้นจากวิธีการและสภาวะที่ใช้ในการปลูกผลึกก่อให้เกิดสารประกอบไทเทเนียม (Ti) กับไนโตรเจน(N) ในโครงสร้างอื่นขึ้นมาในหลายเฟส โดยที่สารประกอบ  $Ti_2N$  เป็นเฟสที่พบมากที่สุดโดยแบ่งออกเป็น 2 เฟส ที่แตกต่างกัน คือ  $\epsilon$ - $Ti_2N$  และ  $\delta$ '- $Ti_2N$  เฟส  $\epsilon$ - $Ti_2N$  จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $900\text{ }^{\circ}C$  มีโครงสร้างเป็น Body center cubic ซึ่งจัดอยู่ใน Space group ของ Anti-rutile ( $P4_2/mnm$ ) ที่อะตอมของไทเทเนียมในตำแหน่งแลตทิซ BCC ทำพันธะกับอะตอมของไนโตรเจนเพียงครึ่งหนึ่งตำแหน่งของในทรงแปดหน้า เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(Octahedral sites) และมีค่าคงที่ผลึกเป็น  $a = 4.945 \text{ \AA}$  และ  $c = 3.034 \text{ \AA}$  สำหรับเฟส  $\delta'$ -Ti<sub>2</sub>N นั้น จะประกอบไปด้วย ช่องว่าง (Vacancy) ในโครงสร้าง Cubic rock-salt ที่ทรงสี่หน้าเคลื่อนไป เล็กน้อย จึงมีกลุ่มปริภูมิเป็น  $I4_1/amd$  ทั้งนี้เมื่ออะตอมของไนโตรเจนแทรกตัวเข้าไปในโครงสร้างของ ไทเทเนียมโคออร์ดิเนชันของไทเทเนียมที่เดิมเป็น Hexagonal close pack (HCP) ก็จะเปลี่ยนไปสู่ โครงสร้างของ  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N เฟสก่อนที่จะขยับต่อไปเป็น  $\delta'$ -Ti<sub>2</sub>N และกลายเป็น TiN cubic rocksalt ในที่สุด[28]

การเตรียมไทเทเนียมไนไตรด์ด้วยวิธีการตกผลึกจากไอระเหยทางเคมี นิยมใช้สารตั้งต้นใน การทำปฏิกิริยาเป็น TiCl<sub>4</sub> + NH<sub>3</sub> หรือ TiCl<sub>4</sub> + N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> ซึ่งมีโอกาสที่อะตอมของไฮโดรเจน และ คลอรีนจะปนเปื้อนอยู่ในโครงสร้างและบนพื้นผิวของฟิล์มได้ โดยงานของ A. Kafizas et al.[2] ได้ รวบรวมและรายงานการปนเปื้อนของอะตอมคลอรีนในฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์อยู่ที่ประมาณร้อยละ 1-7 ซึ่งได้ส่งผลให้ต่อความต้านทานไฟฟ้าของเนื้อฟิล์มมีค่าสูงขึ้น ดังกราฟที่แสดงในรูปที่ 2.13 และ สำหรับอะตอมของไฮโดรเจน

จากการศึกษาทางทฤษฎีโดยการคำนวณพลังงานการดูดซับที่พื้นผิวของไทเทเนียมไนไตรด์ที่ ระนาบ (111) ในการคำนวณของ L.M. Liu et al. [3] ได้พบว่าที่ตำแหน่งสมมาตรแบบ On-top มี พลังงานดูดซับของอะตอมไฮโดรเจนสูงกว่าตำแหน่งอื่นๆ ซึ่งบอกได้ถึงการเจือปนของอะตอม ไฮโดรเจนบนพื้นผิวของไทเทเนียมไนไตรด์



รูปที่ 2.13 ความต้านทานของฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์กับปริมาณของคลอรีนที่ปนเปื้อนอยู่ในฟิล์ม[2]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

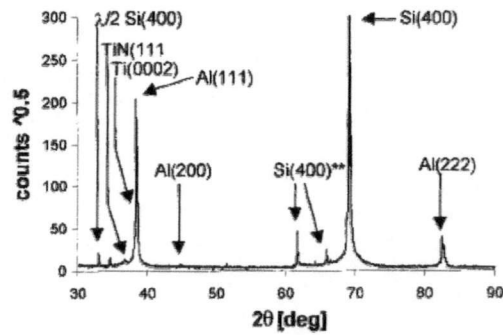
## 2.5.2 รอยต่อของอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์ที่ระนาบ 111 (Al(111)/TiN(111) Interface)

การเคลือบวัสดุเซรามิกลงบนโลหะเป็นวิธีการหนึ่งในการเพิ่มคุณสมบัติในด้านความคงทนต่อการสึกหรอและการกัดกร่อนของวัสดุ โดยพื้นฐานแล้วเซรามิกที่เลือกนำมาใช้ในงานนี้จะอยู่ในกลุ่มโลหะออกไซด์ โลหะไนไตรด์ โลหะคาร์ไบด์ และโลหะซิลิเกต ซึ่งเป็นวัสดุที่มีความแข็งแรงสูง จากการศึกษาในงานวิจัยที่เกี่ยวข้องทั้งทางทฤษฎีและการทดลอง[1] ทำให้ได้ข้อสรุปเกี่ยวกับรอยต่อของเซรามิกกับโลหะ 3 ประการ คือ

1. พันธะรอยต่อของเซรามิกกับโลหะที่เป็นพันธะแบบมีขั้วจะมีความแข็งแรงมากกว่าพันธะแบบอื่นๆ เช่น พันธะโลหะ
2. อะตอมของโลหะชั้นที่อยู่ติดกับรอยต่อของวัสดุเซรามิกจะมีความสามารถในการเกาะติดสูงที่สุดสำหรับรอยต่อที่ไม่มีขั้ว
3. การวิเคราะห์ผลทางเทอร์โมไดนามิกด้วยการคำนวณ *Ab-initio* สามารถใช้ระบุสถานะที่เหมาะสมของการปลูกฟิล์มให้ได้ชนิดของรอยต่อที่ต้องการได้

รอยต่อของอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์เป็นหนึ่งในรูปแบบของรอยต่อระหว่างวัสดุโลหะกับเซรามิก โดยมีจุดประสงค์เพื่อให้ชั้นฟิล์มของไทเทเนียมไนไตรด์เป็นกำแพงป้องกันการแพร่ผ่าน (Diffusion barrier) ของอะตอมในสารกึ่งตัวนำมายังขั้วอิเล็กโทรดในการสร้างอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ อีกทั้งยังช่วยผสมผสานให้ชั้นของโลหะต่อกับสารกึ่งตัวนำได้ดียิ่งขึ้น[29]

จากการศึกษาในงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับรอยต่อนี้ทั้งในทางทฤษฎีและทางการทดลองพบว่า รอยต่อของอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์สามารถเกิดขึ้นได้ 2 ระนาบ คือ Al(111)/TiN(111) และ Al(001)/TiN(001) โดยจากงานวิจัยของ M. Avinun et al. (1999) [30] ได้ทำการทดลองปลูกฟิล์ม Al ด้วยวิธี CVD บนตัวอย่างฟิล์ม TiN ที่ผ่านการปลูกมาในเงื่อนไขที่ต่างกัน 5 ตัวอย่าง และนำไปศึกษาโครงสร้างรอยต่อโดยใช้การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ได้พบยอดสเปกตรัมการเลี้ยวเบนของอลูมิเนียมในระนาบ (111) อย่างชัดเจนดังในรูปที่ 2.14 ซึ่งสอดคล้องกับการคำนวณหาค่าพลังงานการเกาะติดของรอยต่อ Al(111)/TiN(111) ที่มีค่าสูงกว่า Al(001)/TiN(001) [31]



รูปที่ 2.14 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ Si/SiO<sub>2</sub>/Ti/TiN/ 300 nm Al ในงานของ Avinun[30]

และในการศึกษาการเรียงตัวของอะตอมผ่านรอยต่อ จากภาพถ่ายของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนในรูปที่ 2.15 ได้พบการเคลื่อนออกของระนาบผลึก (Dislocation) ในชั้นของอลูมิเนียม ซึ่งเป็นผลจากขนาดของค่าคงที่ผลึกที่ต่างกันของอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์



รูปที่ 2.15 ภาพถ่าย HRTEM ของรอยต่อ Al(111)/TiN(111) ในงานของ Avinun[30]

และเนื่องจากพื้นผิวของ TiN(111) เป็นโครงสร้างพื้นผิวแบบมีขั้ว เนื่องจากชั้นอะตอมบนพื้นผิวทั้งสองด้านที่ต่อกับสุญญากาศเป็นอะตอมคนละชนิดกัน ดังนั้นจึงสามารถเกิดรอยต่อขึ้นได้ 2 แบบ คือ รอยต่อแบบไนโตรเจน (N-terminated) กับรอยต่อแบบไทเทเนียม (Ti-terminated) โดยรอยต่อแบบไนโตรเจนจะมีค่าพลังงานยึดติดที่สูงกว่าเล็กน้อยจากผลของสภาพขั้วของพันธะที่รอยต่อ [32]

ส่วนความเค้นการยืดออกในอุดมคติ (Ideal tensile strength) ของรอยต่อของอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์ที่ระนาบ (001) [31] กลับมีค่าสูงกว่ารอยต่อระหว่างอลูมิเนียมกับไทเทเนียมไนไตรด์ที่ระนาบ (111) [3] เล็กน้อย โดยที่การแยกตัวออกของโครงสร้างเมื่อถูกยึดออกจะไม่ได้เกิดขึ้นที่รอยต่อแต่จะเกิดในชั้นของอลูมิเนียมที่มีการยึดติดอ่อนกว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับผลกระทบของอะตอมไฮโดรเจนแทรกอยู่ที่รอยต่อนั้น จากการคำนวณค่าพลังงานยึดติดและความเค้นดึงในอุดมคติ (Ideal tensile strength) พบว่าค่าพลังงานยึดติดของ Al(111)/TiN(111) ทั้ง 2 รอยต่อนั้นลดลงอย่างเห็นได้ชัด เช่นเดียวกับความเค้นการยืดออกในอุดมคติที่มีค่าน้อยลงเนื่องจากความแข็งแรงของรอยต่อลดลง โดยการแยกตัวของโครงสร้างได้เกิดขึ้นที่รอยต่อตรงชั้นของไฮโดรเจน [3]



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

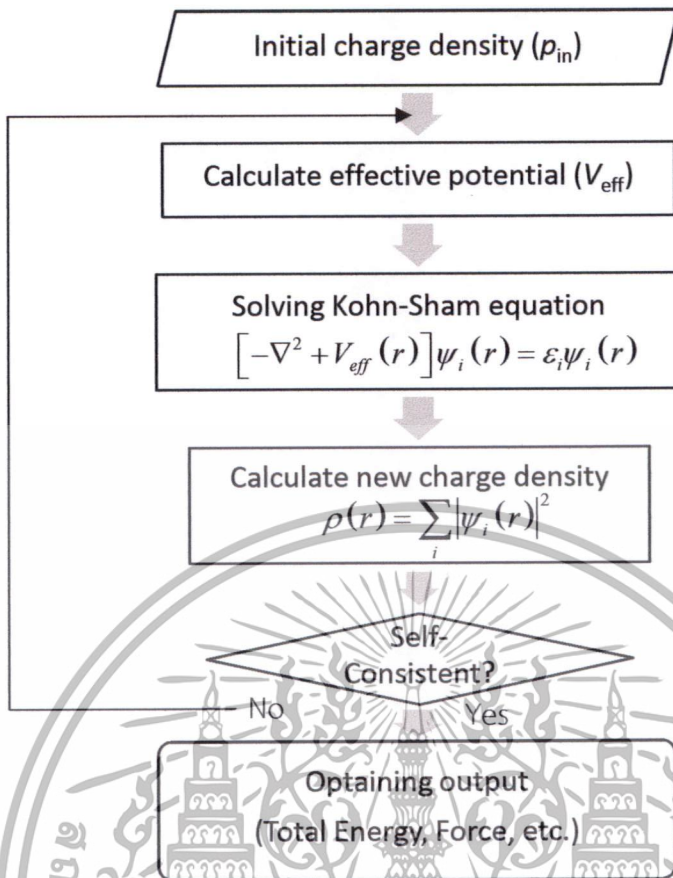
## บทที่ 3

### วิธีดำเนินงานวิจัย

#### 3.1 การคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

ในงานวิจัยนี้จะเป็นการศึกษาโครงสร้างรอยต่อของวัสดุโดยใช้การคำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ซึ่งมีพื้นฐานมาจากทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น ด้วยโปรแกรมคำนวณ Vienna Ab-initio simulation package หรือ VASP [22] โดยเลือกใช้การประมาณค่าของอันตรกิริยากับอิเล็กตรอนในระบบหลายอนุภาคแบบ Perdew-Burke-Ernzerhof Generalized gradient approximation (PBE-GGA) [20] และการอธิบายฟังก์ชันคลื่นแบบ Projector augmented wave (PAW) [21] ซึ่งหัวใจสำคัญของการคำนวณคำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์จากฟังก์ชันนอลของความหนาแน่นนั้นจะเป็นการแก้ปัญหของระบบหลายอนุภาค ด้วยสมการ Kohn-Sham ซึ่งมีความหนาแน่นที่แท้จริงของอิเล็กตรอนในระบบเป็นตัวแปรสำคัญ โดยในขั้นตอนการคำนวณจะแสดงให้เห็นแผนภาพจากรูปที่ 3.1

เริ่มจากการสุ่มความหนาแน่นของอิเล็กตรอนขึ้นมา เพื่อทำการหาฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอน 1 อนุภาค ในค่าศักย์ยังผล จากนั้นฟังก์ชันคลื่นที่ได้มานั้นจะถูกนำมาหาความหนาแน่นของอิเล็กตรอนใหม่และค่าศักย์ยังผลใหม่ ซึ่งจะถูกนำไปหาฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนอีกครั้งและได้ความหนาแน่นใหม่มาอีกรอบ โดยที่เมื่อความหนาแน่นใหม่ที่ได้มีความเปลี่ยนแปลงไปจากลำดับการคำนวณก่อนหน้านี้ที่น้อยพอที่จะยอมรับได้ จะถือว่าความหนาแน่นนั้นเป็นความหนาแน่นที่แท้จริงของระบบที่สามารถนำไปสู่การหาค่าพลังงานรวมและสมบัติอื่นๆต่อไปได้ ซึ่งการคำนวณวนรอบแบบนี้เรียกว่า Self Consistence Field (SCF)



รูปที่ 3.1 แผนผังการคำนวณ SCF ในโปรแกรม VASP

สำหรับการคำนวณของ VASP นั้นต้องใช้ไฟล์ตั้งต้น (Input) 4 ไฟล์ ได้แก่ INCAR, KPOINTS, POSCAR, POTCAR ซึ่งแต่ละไฟล์จะเก็บชุดคำสั่งและข้อมูลที่จำเป็นเอาไว้ดังนี้

1. INCAR จะเป็นไฟล์ที่แสดงถึงคำสั่งและค่าตัวแปรต่างๆทั้งหมดที่ใช้ในการคำนวณ โดยที่ตัวแปรต่างๆ จะถูกอ้างอยู่ในรูปของชื่อตัวแปรคำสั่ง (Tags) โดยตัวอย่างของตัวแปรที่สำคัญๆในไฟล์ INCAR ดังรูปที่ 3.2

```

general:
System = TiN cubic
ISMear = 0
SIGMA = 0.1
ENCUT = 500
PREC = Accurate
IBRION = -1 #relax algorithm
ISIF = 2 # relax mode
NSW = 1 # Max relax step
EDIFF = 0.1E-06
EDIFFG = -0.1E-03
  
```

รูปที่ 3.2 ตัวอย่างตัวแปรคำสั่งที่ใช้สำหรับไฟล์ INCAR

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. KPOINTS เป็นไฟล์ที่ระบุการจัดการจุดกริดใน k-space โดยสามารถระบุให้โปรแกรมทำการสร้างกริดอัตโนมัติได้จากเทคนิคของ Monkhost-Pack [33] ดังรูปที่ 3.3

```

K-Points
0
Monkhorst Pack
8 8 8
0 0 0
  
```

รูปที่ 3.3 การระบุข้อมูลเพื่อสร้างกริดอัตโนมัติในไฟล์ KPOINTS

3. POSCAR เป็นไฟล์ที่เก็บข้อมูลของโครงสร้างเอาไว้ ซึ่งประกอบด้วย Lattice multiplier, Primitive vectors และตำแหน่งของอะตอมชนิดต่างๆ โดยสามารถระบุตำแหน่งของอะตอมได้ทั้งแบบที่เป็นพิกัดสัดส่วน (Fractional coordinate) และ พิกัดจริง (Cartesian coordinate) ดังรูปที่ 3.4

```

TiN cubic
4.200000000000000
0.000000000000000 0.5066262431197898 0.5066262431197898
0.5066262431197898 0.000000000000000 0.5066262431197898
0.5066262431197898 0.5066262431197898 0.000000000000000
Ti N
1 1
Direct
0.000000000000000 0.000000000000000 0.000000000000000
0.500000000000000 0.500000000000000 0.500000000000000
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
  
```

รูปที่ 3.4 ข้อมูลโครงสร้างในไฟล์ POSCAR

4. POTCAR เป็นไฟล์ที่เก็บข้อมูล Pseudopotentials ของอะตอมชนิดต่างๆ เอาไว้ซึ่งโปรแกรมได้เตรียมชุดข้อมูลนี้ของแต่ละอะตอมเอาไว้เรียบร้อยแล้วดังรูปที่ 3.5

```
PAW_FBE Ti 08Apr2002
4.0000000000000000
parameters from FSCTR are:
VRHFIN =Ti: d3 s1
LEXCH = PE
EATOM = 94.7929 eV, 6.9671 Ry

TITEL = PAW_FBE Ti 08Apr2002
LULTRA = F use ultrasoft PP ?
IUMSCR = 1 unscreen: 0-lin 1-nonlin 2-no
RPAOR = 2.200 partial core radius
POMASS = 47.880; ZVAL = 4.000 mass and valenz
RCORE = 2.800 outmost cutoff radius
RWIGS = 2.500; RWIGS = 1.323 wigner-seitz radius (au A)
ENMAX = 178.330; ENMIN = 133.747 eV
RCLOC = 2.215 cutoff for local pot
LCOR = T correct aug charges
LPAW = T paw PP
EADG = 328.883
DEKC = -.043
RMAX = 3.453 core radius for proj-oper
RADG = 1.300 factor for augmentation sphere
RDEF = 2.885 radius for radial grids
QOUT = -3.620; QGAM = 7.241 optimization parameters

Description
1 E TYP RCTYP TYP RCTYP
2 .000 23 2.800 23 2.800
0 .000 23 2.800
0 1.500 23 2.800
1 -.400 23 2.800
3 .000 7 7.000

Error from kinetic energy argument (eV)
NDATA = 100
STEP = 20,000, 1.050
27.5 26.6 26.1 25.2 24.7 23.7 22.7 22.2
21.2 20.2 19.7 18.7 17.7 16.7 15.7 14.7
13.8 12.9 12.0 10.7 9.91 9.13 8.02 7.33
6.68 5.77 4.94 4.43 3.74 3.12 2.58 2.11
1.71 1.36 1.07 .834 .581 .434 .286 .204
.126 .745E-01 .425E-01 .240E-01 .143E-01 .984E-02 .823E-02 .787E-02
.783E-02 .744E-02 .653E-02 .554E-02 .420E-02 .297E-02 .185E-02 .126E-02
```

รูปที่ 3.5 ข้อมูลคีย์เติมในไฟล์ POTCAR

### 3.2 การหาค่าคงที่การยืดหยุ่นของผลึก

เนื่องจากอลูมิเนียมและไทเทเนียมในโครงสร้างของหน่วยเซลล์เป็นลูกบาศก์เหมือนกัน และด้วยความสมมาตรของโครงสร้างนี้ จึงทำให้มีค่าคงที่การยืดหยุ่นที่ไม่ขึ้นต่อกันเพียง 3 ค่า คือ  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  และ  $C_{44}$  ซึ่งสามารถหาได้จากความสัมพันธ์ของพลังงานภายในกับความเครียด (Strain) โดยความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่การยืดหยุ่น  $C_{ij,k}$  กับสัมประสิทธิ์ในพจน์ที่ 2 ของสมการแสดงดังในตารางที่ 3.1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.1 ความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ลำดับที่ 2 กับค่าคงที่การยืดหยุ่นจากการเปลี่ยนรูปร่างของโครงสร้างแบบต่างๆ

เมตริกซ์การเปลี่ยนรูปร่าง	ความสัมพันธ์ของค่าคงที่การยืดหยุ่นกับ สัมประสิทธิ์ $M_2$ จากสมการ
$\begin{bmatrix} 1+\varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 1+\varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$c_{11} + c_{12} = \frac{M_2}{V_0}$
$\begin{bmatrix} 1+\varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 1-\varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$c_{11} - c_{12} = \frac{M_2}{V_0}$
$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \varepsilon \\ 0 & \varepsilon & 1 \end{bmatrix}$	$c_{44} = \frac{M_2}{2V_0}$

โดย  $C_{11}$  และ  $C_{12}$  การเปลี่ยนรูปร่างของโครงสร้างจะอยู่ในแกนหลักของผลึกตามพิกัดฉาก (Cartesian coordinate) ซึ่งความเครียด  $\varepsilon$  จะมีค่าเป็น

$$\varepsilon_{xx} = \frac{du_x}{dx}, \varepsilon_{yy} = \frac{dv_y}{dy}, \varepsilon_{zz} = \frac{dw_z}{dz} \quad (3.1)$$

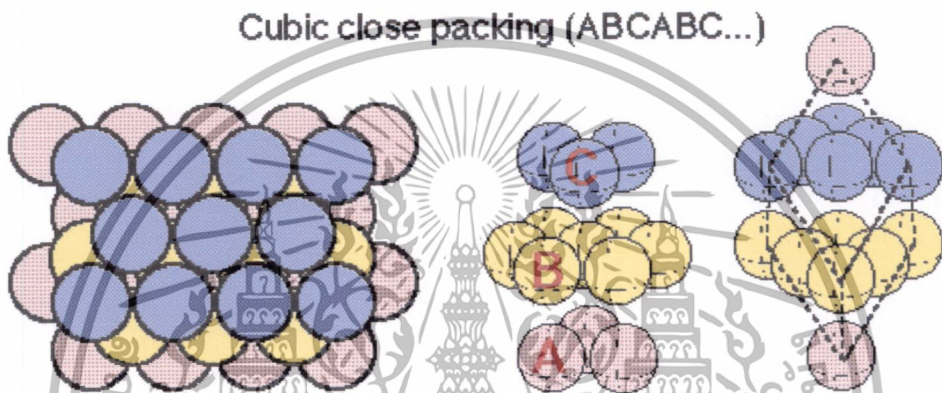
สำหรับแกน x, y, และ z ตามลำดับ ส่วนค่าโมดูลัสเฉือน  $C_{44}$  ที่อธิบายถึงการเปลี่ยนรูปร่างเชิงมุมโดยปริมาตรของผลึกยังคงคงที่นั้น ค่ามุมของแกนผลึกที่เปลี่ยนไปจะเขียนอยู่ในรูปของ Pure shear สำหรับการเปลี่ยนมุมระหว่างแกน y และ z เขียนเป็นรูปทั่วไปได้เป็น

$$2\varepsilon_{yz} = \frac{dv_y}{dz} + \frac{dw_z}{dy} \quad (3.2)$$

### 3.3 การคำนวณพลังงานพื้นผิว (Surface energy calculation)

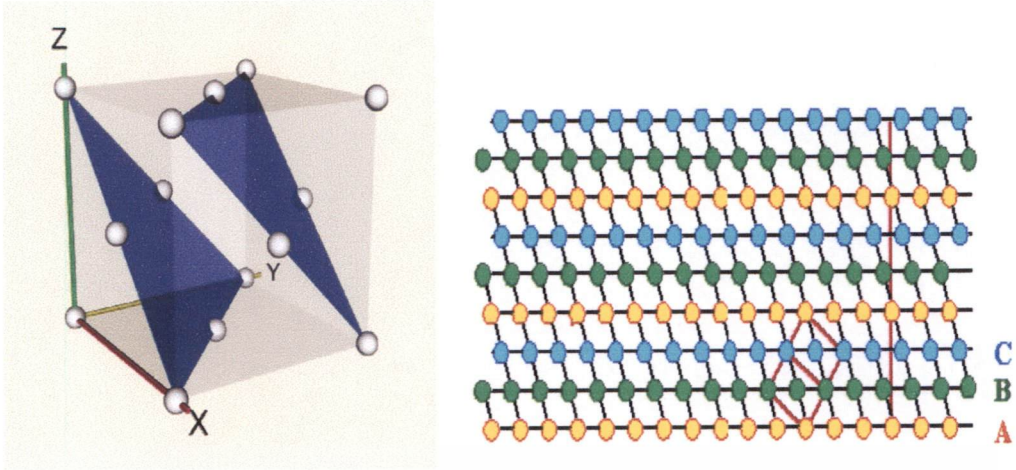
#### 3.3.1 การเรียงตัวของอะตอมในโครงสร้างผลึกแบบ FCC (FCC Stacking sequence)

โครงสร้างผลึกของอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์นั้นมี Space group ที่เหมือนกันนั่นคือ  $Fm\bar{3}m$  โดยมีเวกเตอร์ปฐมฐานทั้ง 3 ของหน่วยเซลล์ที่เล็กที่สุดคือ  $a=0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ,  $b=\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$  และ  $c=\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$  โดยอะตอมในโครงสร้างจะเรียงซ้อนต่อกันตามรูปแบบของโครงสร้างผลึก FCC (FCC close-pack) ซึ่งมีตำแหน่งสมมาตรสูงสุด 3 ตำแหน่ง คือ A, B, และ C ดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 การเรียงซ้อนต่อกันของอะตอมในโครงสร้างผลึกแบบ FCC[34]

เมื่อพิจารณาที่ทิศทาง  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  จะพบว่าใน 1 เซลล์ปฐมฐานของโครงสร้างผลึกแบบ FCC จะประกอบไปด้วยอะตอม 3 ชั้น ในตำแหน่งที่แตกต่างกันเรียงซ้อนทับกันเป็นคาบ ดังนั้นเมื่อพิจารณาเวกเตอร์ปฐมฐานใหม่จะได้โมเดลของโครงสร้างที่สอดคล้องกับการเรียงซ้อนทับกันในทิศทาง  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  ดังในรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.7 โมเดลเซลล์ปฐมฐานของการเรียงซ้อนกันในทิศทาง  $(1, 1, 1)$  ของโครงสร้างผลึก FCC [35]

โดยในเซลล์ปฐมฐานนี้เวกเตอร์ปฐมฐานทั้ง 3 ของโมเดลโครงสร้างผลึกนี้คือ  $a = \frac{\sqrt{2}}{2}, 0, 0$ ,  $b = \frac{-1}{2\sqrt{2}}, \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}, 0$ , และ  $c = 0, 0, \sqrt{3}$  ซึ่งในแต่ละชั้นจะประกอบไปด้วยอะตอม 1 อะตอม ที่เรียงตัวซ้อนทับกันในตำแหน่งที่ต่างกัน 3 ตำแหน่งคือ  $(0, 0, 0)$ ,  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3})$ , และ  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3})$  สำหรับตำแหน่งสมมาตร A B และ C ตามลำดับ

### 3.3.2 การคำนวณพลังงานพื้นผิวของ Al และ TiN ที่ระนาบ (111)

ในการคำนวณพลังงานพื้นผิวโมเดลโครงสร้างที่ใช้คำนวณจะถูกเว้นให้เป็นช่องสุญญากาศประมาณ 10 Å เพื่อให้อันตรกิริยาระหว่างพื้นผิวทั้งสองมีผลต่อกันน้อยที่สุด โดยสำหรับพื้นผิว Al(111) สามารถคำนวณพลังงานพื้นผิวได้จากสมการที่ (2.17) ซึ่งเป็นสมการที่ได้อธิบายไว้แล้วในหัวข้อ 2.3.1 คือ

$$E_{surface} = \frac{E_{slab} - nE_{bulk}}{2A}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แต่สำหรับพื้นผิว TiN(111) ที่มีลักษณะเป็นพื้นผิวแบบมีขั้ว (Polar surface) ที่สามารถเกิดโครงสร้างพื้นผิวที่ต่างกันได้ 2 รูปแบบคือ N-terminated และ Ti-terminated นั้น จะทำให้อะตอม Ti และ N ที่อยู่ในโมเดลโครงสร้างของพื้นผิวแต่ละแบบมีจำนวนไม่เท่ากัน ดังนั้นการคำนวณหาพลังงานพื้นผิวของ TiN(111)จะต้องนำพลังงานศักย์เคมี (Chemical potential) ของ Ti และ N มาพิจารณาด้วย โดยความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานพื้นผิวกับพลังงานศักย์เคมีของอะตอมทั้งสองธาตุคือ [36]

$$E_{surface} = \frac{E_{slab} - N_{Ti}\mu_{Ti}^{slab} - N_N\mu_N^{slab} - PV - TS}{2A} \quad (3.3)$$

โดย

- $E_{slab}$  คือพลังงานรวมโครงสร้างพื้นผิวของ TiN(111)
- $N_{Ti}$  และ  $N_N$  คือจำนวนอะตอมของ Ti และ N
- $\mu_{Ti}^{slab}$  และ  $\mu_N^{slab}$  คือพลังงานศักย์เคมีของ Ti และ N
- $P, V, T,$  และ  $S$  คือ ความดัน, ปริมาตร, อุณหภูมิ, และเอนโทรปีของระบบ
- $A$  คือ พื้นที่ผิว

เมื่อพิจารณาที่ 0 K และที่ความดันต่ำสองพจน์สุดท้ายจะถูกตัดออกไปจากสมการ โดยที่ในการคำนวณนี้จะประมาณให้ศักย์เคมีของแต่ละธาตุในโครงสร้างพื้นผิวมีความสมดุลกับระบบที่เป็นผลึกปกติ ซึ่งค่าศักย์เคมีของผลึก TiN มีค่าเป็น

$$\mu_{TiN}^{Bulk} = \mu_{Ti}^{slab} + \mu_N^{slab} \quad (3.4)$$

โดยจากสมการพลังงานพื้นผิว (3.3) จะทำให้สามารถเขียนรูปของสมการได้ใหม่โดยพลังงานพื้นผิวจะเป็นฟังก์ชันกับ  $\mu_N^{slab}$

$$E_{surface} = \frac{E_{slab} - N_{Ti}\mu_{TiN}^{bulk} + (N_{Ti} - N_N)\mu_N^{slab}}{2A} \quad (3.5)$$

ซึ่งค่าพลังงาน  $\mu_{TiN}^{Bulk}$  สามารถคำนวณได้จากพลังงานศักย์เคมีต่อหนึ่งโมเลกุลของ Ti และ N ในเฟสปกติ ดังสมการ

$$\mu_{TiN}^{Bulk} = \mu_{Ti}^{bulk} + \mu_N^{gas} + \Delta H_f^0 \quad (3.6)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และเมื่อนำมารวมกับสมการ (3.4)จะได้

$$\mu_N^{slab} - \mu_N^{gas} = \Delta H_f^0 + \mu_{Ti}^{bulk} - \mu_{Ti}^{slab} \quad (3.7)$$

โดยที่ค่าพลังงานศักย์เคมีต่อหนึ่งโมเลกุลของ Ti และ N จะถูกคิดจาก โครงสร้างผลึกแบบเฮกซะกอนอลสำหรับ Ti และ N<sub>2</sub> โมเลกุลสำหรับ N ในขณะที่พจน์  $\Delta H_f^0$  คือ พลังงานของการก่อตัว (Heat of formation) ที่ 0 K ของ TiN ซึ่งมีค่าเท่ากับ -3.5 eV [20]

นอกจากนั้นค่าศักย์เคมีของแต่ละธาตุจะไม่สามารถมีค่าสูงกว่าเฟสผลึกปกติ หรือเฟสของก๊าซได้ มิฉะนั้นธาตุจะชอบอยู่ในสภาพที่เป็นอะตอมเดี่ยวมากกว่า ดังนั้นช่วงของค่าพลังงานศักย์เคมีของไนโตรเจนจึงควรอยู่ในช่วง

$$\Delta H_f^0 \leq \mu_N^{slab} - \mu_N^{gas} \leq 0 \quad (3.8)$$

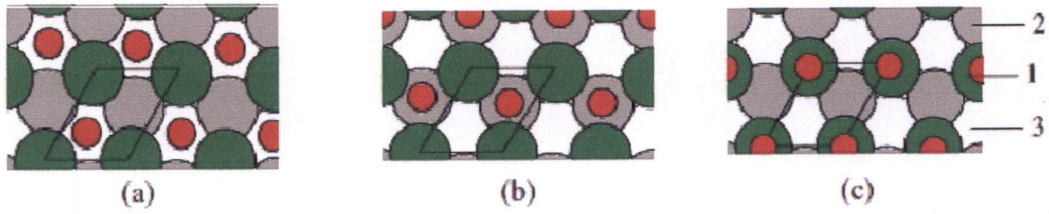
จากที่กล่าวมานี้ค่าพลังงานพื้นผิวของ TiN(111) ทั้งสองรูปแบบคือ N-terminated และ Ti-terminated จึงสามารถคำนวณได้ดังสมการที่ (3.5) โดยจะมีค่าจำกัดอยู่ในช่วงของค่าพลังงานศักย์เคมีของไนโตรเจนตามเงื่อนไขตามสมการ (3.8)

### 3.4 การคำนวณพลังงานดูดซับบนพื้นผิว (Surface adsorption energy calculation)

ในการสังเคราะห์ฟิล์ม TiN ด้วยวิธีการ CVD มีความเป็นไปได้ที่จะอะตอมไนโตรเจนตั้งต้นอย่างไฮโดรเจนและคลอรีน จะถูกดูดซับเอาไว้บนพื้นผิว ดังนั้นเพื่อที่จะหาความเป็นไปได้ของตำแหน่งต่างๆ ที่จะอะตอมไฮโดรเจนกับคลอรีนจะไปเกิดพันธะบนพื้นผิวนั้น จะใช้การคำนวณพลังงานการดูดซับ ซึ่งคำนวณได้จากสมการ[3]

$$E_{ads} = E_{TiN}^{slab} + E_{H/Cl} - E_{H/Cl+TiN}^{slab} \quad (3.9)$$

โดยที่  $E_{TiN}^{slab}$ ,  $E_{H/Cl}$ , และ  $E_{H/Cl+TiN}^{slab}$  คือพลังงานรวมของ โครงสร้างพื้นผิว TiN(111) ไฮโดรเจน หรือคลอรีนอะตอม และโครงสร้างพื้นผิว TiN(111) ที่มีอะตอมดูดซับอยู่บนพื้นผิว ซึ่งตำแหน่งของอะตอมอยู่บนพื้นผิวจะถูกพิจารณาให้วางอยู่ในทั้ง 3 ตำแหน่งสมมาตรสูงสุดของการเรียงซ้อนทับกันในโครงสร้างผลึก FCC ดังที่แสดงในรูปที่ 3.8 และใช้ความหนาของโมเดลโครงสร้างพื้นผิว TiN(111) 9 ชั้นในการคำนวณ



รูปที่ 3.8 ตำแหน่งสมมาตรสูงสุดทั้ง 3 บนพื้นผิว (111)[3]

### 3.5 การคำนวณพลังงานการยึดติดของรอยต่อ (Work of adhesion calculation)

พลังงานการยึดติดของรอยต่อระหว่างวัสดุสองชนิดจะอธิบายถึงความแข็งแรงของโครงสร้างที่รอยต่อ สำหรับรอยต่อของ Al(111)/TiN(111) พลังงานการยึดติดสามารถคำนวณได้ตามความสัมพันธ์ที่ได้กล่าวไปแล้วในหัวข้อที่ 2.3.2 โดยเมื่อแทนค่าลงไปแล้วจะได้เป็น

$$W_{ad}^{Al-TiN} = (E_{Al}^{slab} + E_{TiN}^{slab} - E_{Al-TiN}^{interface}) / A \quad (3.10)$$

โมเดลของโครงสร้างรอยต่อ Al(111)/TiN(111) จะใช้ความหนาของชั้น Al และ TiN ที่ 5 ชั้น และ 9 ชั้น ตามลำดับ โดยแต่ละชั้นจะประกอบไปด้วยอะตอม 1 อะตอม โครงสร้างที่รอยต่อทั้งสองแบบคือ N-terminated และ Ti-terminated จะถูกพิจารณาในทุกตำแหน่งสมมาตรสูงสุดของการเรียงซ้อนทับกันในผลึก FCC เช่นเดียวกับการคำนวณหาพลังงานดูดซับดังในรูปที่ 3-8

สำหรับการคิดค่าพลังงานการยึดติดของรอยต่อ Al(111)/TiN(111) ที่มีอะตอมของไฮโดรเจนและคลอรีนอยู่ระหว่างรอยต่อนั้น จะทำการพิจารณาค่าพลังงานดูดซับของอะตอมทั้งสองชนิดบนพื้นผิว TiN(111) เพื่อเลือกตำแหน่งของอะตอมที่จะมาแทรกตัวอยู่ในรอยต่อโดยตำแหน่งของอะตอมไฮโดรเจนและคลอรีนจะถูกวางอยู่บนพื้นผิวของ TiN(111) ในตำแหน่งสมมาตรสูงสุดทั้ง 3 ตำแหน่งดังที่ได้กล่าวถึงในหัวข้อ 3.4 และตำแหน่งที่มีค่าพลังงานดูดซับมากที่สุดจะถูกเลือกมาใช้ในการคำนวณพลังงานการยึดติดของรอยต่อ Al(111)/TiN(111)

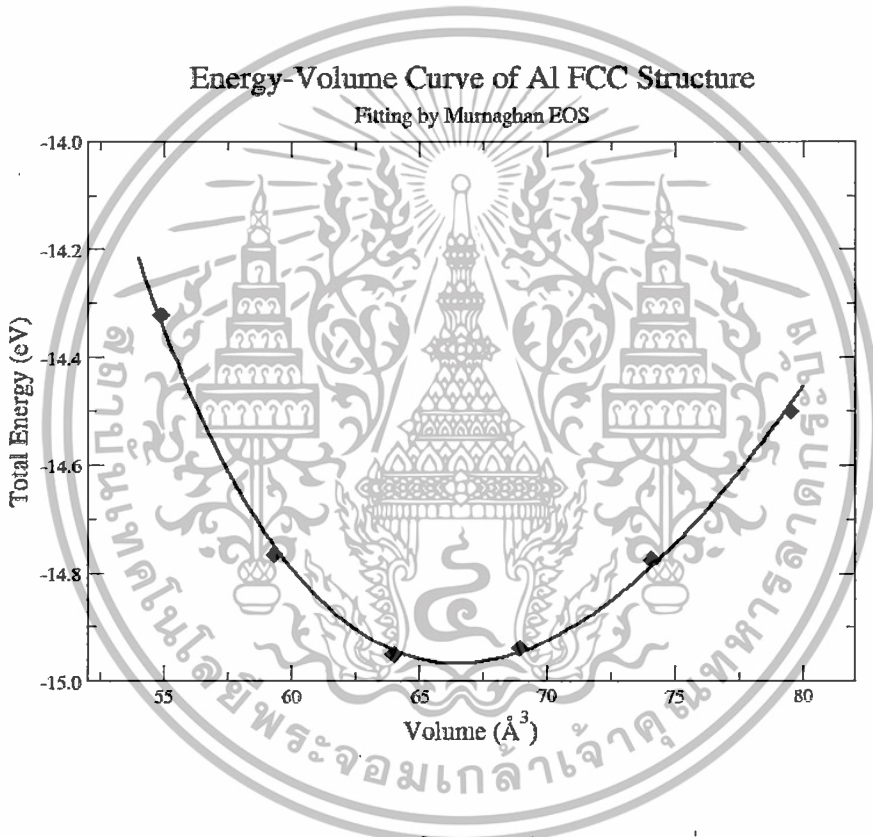
โครงสร้างรอยต่อ Al(111)/TiN(111)ที่จะนำใช้คำนวณค่าพลังงานยึดติดนี้จะถูกขยายออกไปในแนวระนาบทั้งสองทิศทางจนมีขนาด  $2 \times 2$  เพื่อให้อะตอมที่แทรกตัวอยู่ตรงรอยต่อนั้น ไม่ได้รับผลกระทบจากความเป็นคาบของโครงสร้าง ทำให้โมเดลโครงสร้างรอยต่อ Al(111)/TiN(111)ประกอบไปด้วยชั้นของอะตอม Al และ TiN จำนวน 5 ชั้น และ 9 ชั้น ตามลำดับ โดยที่แต่ละชั้นมีจำนวนอะตอมของ Al Ti และ N เพิ่มขึ้นมาเป็นชั้นละ 4 อะตอม และมีชั้นอะตอมของไฮโดรเจนและคลอรีนอีก 1 ชั้น ที่รอยต่อ

## บทที่ 4

### ผลการวิจัย

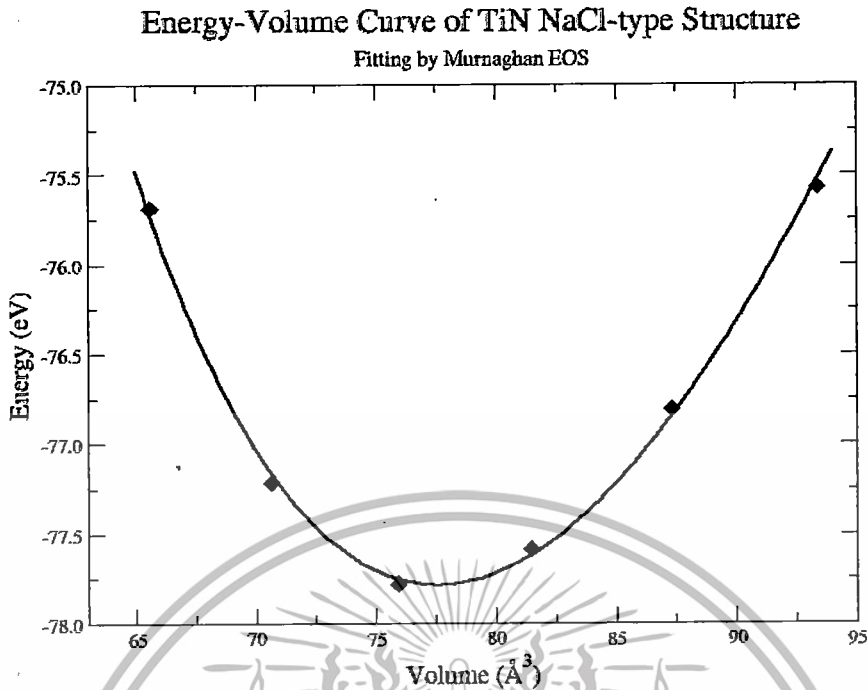
#### 4.1 การคำนวณหาค่าคงที่ผลึกและโมดูลัสเชิงปริมาตร

การคำนวณหาค่าคงที่ผลึกและโมดูลัสเชิงปริมาตรของวัสดุสามารถทำได้โดยการคำนวณค่าพลังงานรวมของโครงสร้างผลึกที่ปริมาตรต่างๆ แล้วนำมาฟิตเข้ากับสมการสถานะของเมอร์นิกแฮน (Murnaghan Equation of state) เพื่อหาค่าปริมาตรในสภาวะสมดุลที่มีพลังงานรวมต่ำสุด โดยปริมาตรในสภาวะสมดุลนี้ จะสามารถแปลงไปเป็นค่าคงที่ผลึกของวัสดุที่สนใจได้



รูปที่ 4.1 Energy-volume Curve ของ Al ในโครงสร้างแบบ FCC ที่คำนวณโดยวิธีการประมาณแบบ GGA-PBE

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.2 Energy-volume Curve ของ TiN ในโครงสร้างแบบ NaCl-type ที่คำนวณโดยวิธีการประมาณแบบ GGA-PBE

ผลการฟิตกราฟพลังงานรวมและปริมาตรหน่วยเซลล์เพื่อหาค่าคงที่ผลึกและโมดูลัสเชิงปริมาตรของอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์ได้แสดงในรูปที่ 4.1 และรูปที่ 4.2 จากรูปปริมาตรหน่วยเซลล์ของอลูมิเนียมโครงสร้าง FCC ที่ให้พลังงานต่ำสุดนั้นอยู่ที่  $66.47 \text{ \AA}^3$  ขณะที่ไทเทเนียมไนไตรด์โครงสร้าง NaCl-type หรือ Cubic Rock-salt จะได้ค่าปริมาตรที่มีพลังงานต่ำสุดเป็น  $77.07 \text{ \AA}^3$  ซึ่งเมื่อแปลงเป็นค่าคงที่ของผลึกออกมาจะได้ค่าดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ค่าคงที่ผลึกและโมดูลัสเชิงปริมาตรของอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์

วัสดุ	ค่าคงที่ผลึก (Å <sup>3</sup> )			Bulk Modulus (GPa)		
	This work		REF <sup>a</sup>	This work		REF <sup>a</sup>
	LDA	GGA-PBE		LDA	GGA-PBE	
Al	3.98	4.04	4.04	83	77	79
TiN	4.19	4.25	4.25	339	293	288

<sup>a</sup>Yadav et al.[27]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากตารางที่ 4.1 จะเห็นได้ว่าค่าคงที่ผลึกคำนวณจากวิธีการประมาณแบบ GGA-PBE จะได้ค่าคงที่ของผลึกที่มากกว่าการประมาณแบบ LDA เล็กน้อย และสำหรับค่าโมดูลัสเชิงปริมาตรในงานของYadav et al.[27] ได้รายงานผลการวัดค่าโมดูลัสเชิงปริมาตรของไทเทเนียมไนไตรด์ไว้เท่ากับ 288 GPa ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับผลการคำนวณในงานวิจัยนี้พบว่าวิธีการประมาณแบบ GGA-PBE จะได้ค่าโมดูลัสเชิงปริมาตรที่ถูกต้องมากกว่าการประมาณแบบ LDA อันเนื่องมาจากคุณสมบัติเชิงกลนั้นมีความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงของพลังงานรวมของระบบ ซึ่งการคำนวณด้วยการประมาณแบบ GGA-PBE ที่ให้ค่าพลังงานรวมมีความแม่นยำกว่านั้น จึงให้ผลของการคำนวณหาสมบัติเชิงกลที่ถูกต้องกว่า

#### 4.2 การคำนวณหาค่าคงที่ยืดหยุ่นของอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์

เนื่องจากหน่วยเซลล์ของอลูมิเนียมมีโครงสร้างผลึกเป็น Face centered cubic (FCC) และหน่วยเซลล์ของไทเทเนียมไนไตรด์มีโครงสร้างผลึกเป็น Cubic rock-salt หรือ NaCl-Type ซึ่งต่างก็เป็นทรงลูกบาศก์ทั้งคู่ ดังนั้นด้วยความสมมาตรของโครงสร้าง ค่าคงที่ยืดหยุ่นที่เป็นไปได้ทั้งหมดจากการเปลี่ยนรูปร่างของโครงสร้างผลึกจึงเหลือเพียง 3 ค่า คือ  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ , และ  $C_{44}$  ซึ่งผลการคำนวณการเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายในผลึกกับการเปลี่ยนแปลงรูปร่างอันเนื่องมาจากความเครียด (Strain) ในตารางที่ 3.1 ได้แสดงในรูปที่ 4.3 และรูปที่ 4.4 สำหรับ Al และ TiN ตามลำดับ

โดยเมื่อนำสัมประสิทธิ์ลำดับที่ 2 ในสมการพหุนามของ Energy-strain curve มาคิดหาคงที่การยืดหยุ่นตามความสัมพันธ์ดังตารางที่ 3.1 ทำให้ได้ค่าคงที่ยืดหยุ่น  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ , และ  $C_{44}$  ของอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์ดังในตารางที่ 4.2

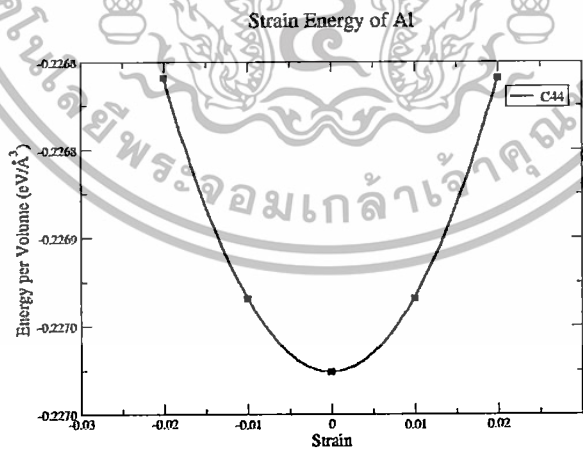
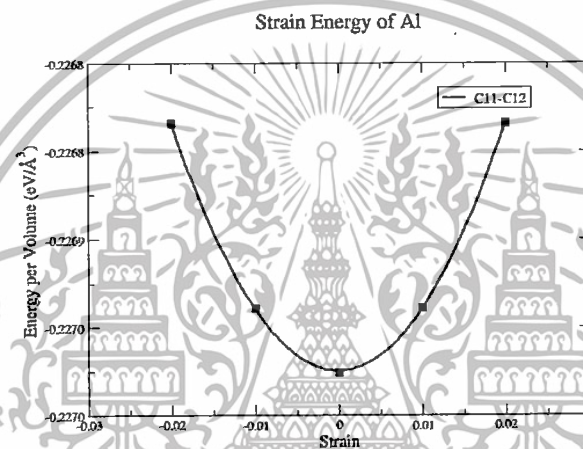
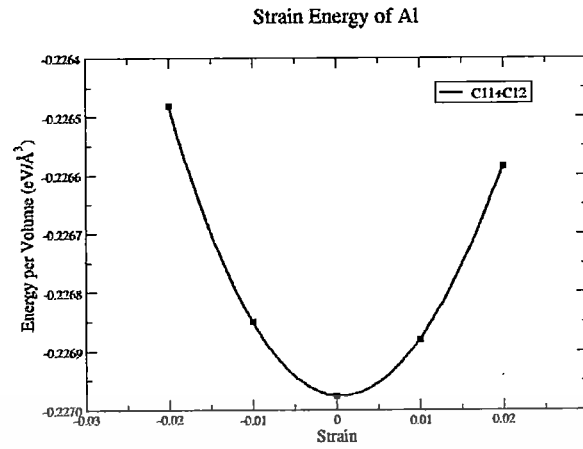
ตารางที่ 4.2 ค่าคงที่การยืดหยุ่นของอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์

Elastic constant (GPa)	Al			TiN		
	This work	Cal. <sup>a</sup>	Exp. <sup>a</sup>	This work	Cal. <sup>a</sup>	Exp. <sup>a</sup>
$C_{11}$	117	114	108	635	639	625
$C_{12}$	60	61	62	130	139	165
$C_{44}$	33	25	28	160	160	163

<sup>a</sup>Yadav et al.[27]

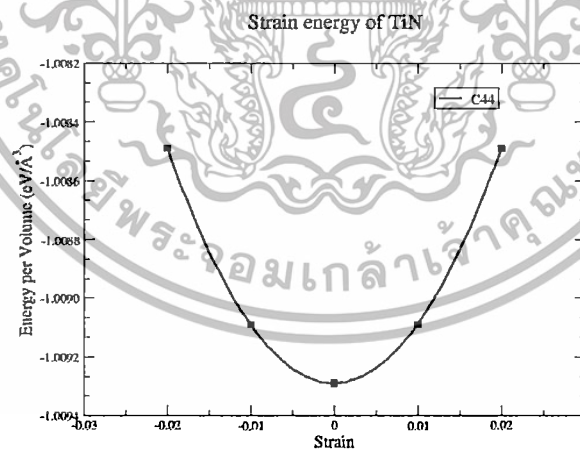
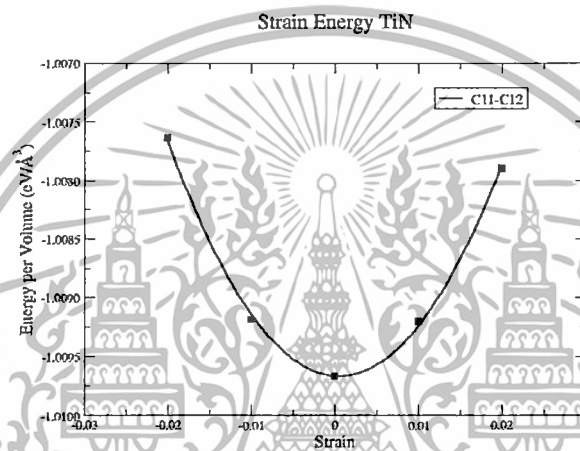
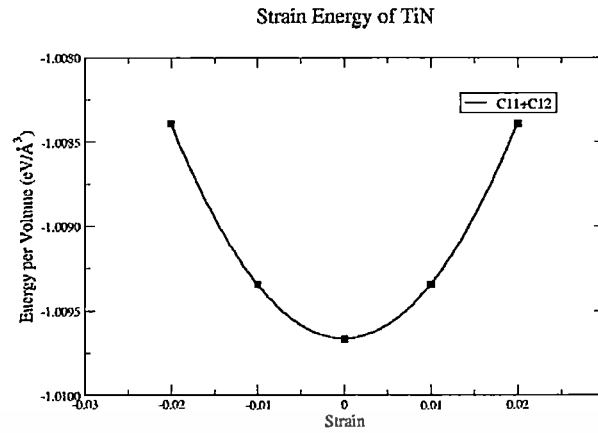
จากการเปรียบเทียบผลการคำนวณค่าคงที่ยืดหยุ่นทั้ง 3 ค่า กับผลการวัดที่ได้ในงานของYadav et al.[27] พบว่ามีความแตกต่างอยู่ 5-10 GPa ซึ่งเป็นผลมาจากความแตกต่างของพลังงานภายในที่ได้จากการคำนวณ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.3 Energy-strain curve ของอลูมิเนียมที่ได้จากการคำนวณ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

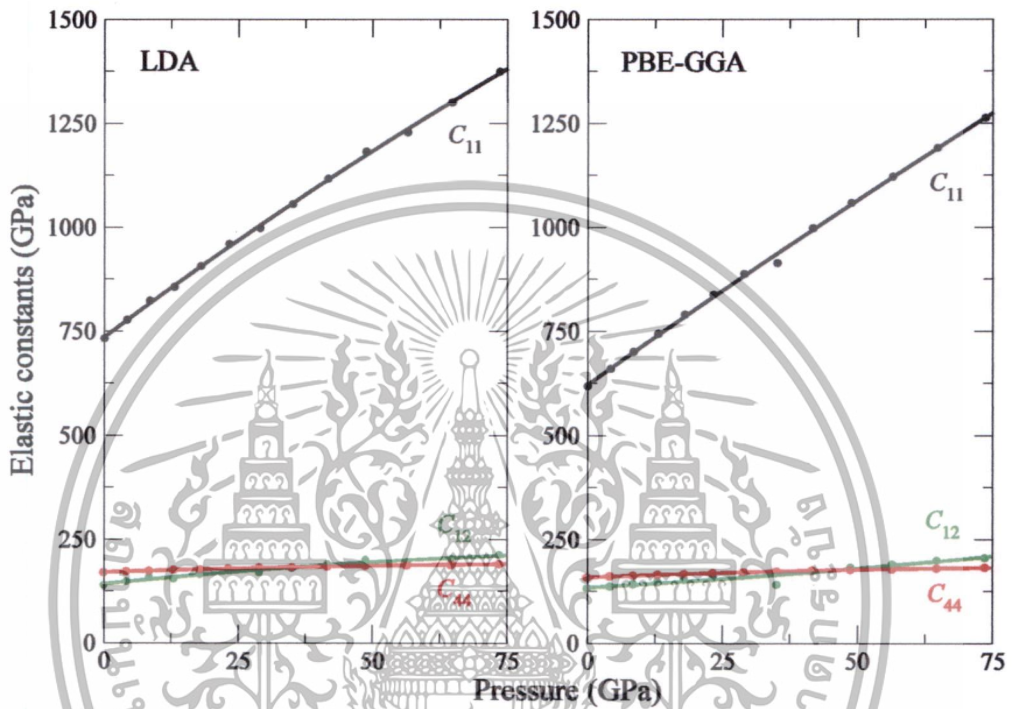


รูปที่ 4.4 Energy-strain curveของไทเทเนียมไนไตรด์ที่ได้จากการคำนวณ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันกับการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่การยืดหยุ่นของไทเทเนียมไนไตรด์

ในการศึกษาผลกระทบของความดันที่มีผลต่อค่าคงที่การยืดหยุ่น จะทำโดยการคำนวณค่าคงที่การยืดหยุ่นของหน่วยเซลล์ที่มีปริมาตรลดลงแบบสมมาตรในทุกทิศทาง ซึ่งจะมีความสัมพันธ์กับความดันของระบบดังสมการที่ (2.9) ซึ่งเป็นสมการสถานะของเมอร์นิกแฮนผลการคำนวณค่าคงที่การยืดหยุ่นที่ความดันต่างๆของไทเทเนียมไนไตรด์ได้แสดงในรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 ค่าคงที่การยืดหยุ่นที่แต่ละความดันต่างๆของไทเทเนียมไนไตรด์จากการคำนวณด้วยวิธีการประมาณแบบ LDA และ GGA-PBE

จากรูปที่ 4.5 จะเห็นว่าการคำนวณด้วยวิธีการประมาณทั้งสองแบบคือ LDA และ GGA-PBE ต่างก็ให้แนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่การยืดหยุ่นกับความดันที่เป็นไปในทางเดียวกันกับการคำนวณของ K.Liu et al. [37] ที่ทำการคำนวณค่าคงที่การยืดหยุ่นของไทเทเนียมไนไตรด์ในช่วงความดัน 0-45 GPa โดยที่ค่าคงที่การยืดหยุ่นทั้ง 3 จะมีค่าเพิ่มขึ้นตามความดันของระบบ

โดย  $C_{11}$  จะมีการตอบสนองต่อความดันที่มากกว่า  $C_{12}$  และ  $C_{44}$  ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงที่น้อยมาก โดยเฉพาะ  $C_{44}$  ที่เกือบจะคงที่ อันเนื่องมาจาก  $C_{11}$  นั้นแสดงออกถึงความสามารถในการเปลี่ยนแปลงทั้งรูปร่างและปริมาตร จึงตอบสนองต่อความดันที่ทำให้ปริมาตรของเซลล์เปลี่ยนไปมากกว่า  $C_{12}$  และ  $C_{44}$  ที่แสดงออกถึงความสามารถในการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเท่านั้น [38]

#### 4.4 พื้นผิวของ Al และ TiN ที่ระนาบ (111)

ในการคำนวณหาพลังงานยึดติดของรอยต่อ Al(111)/TiN(111) จำเป็นต้องหาโมเดลของโครงสร้างของวัสดุแต่ละเฟสที่มีความหนาเพียงพอ เพื่อให้ระบบรอยต่อนั้นแสดงคุณสมบัติที่ใกล้เคียงกับผลึกจริงมากที่สุด โดยการหาจำนวนชั้นของอะตอมที่เหมาะสมของ Al(111) และ TiN(111) ซึ่งทำโดยการพิจารณาโครงสร้างและค่าพลังงานพื้นผิวที่มีความหนาต่างๆ

##### 4.4.1 พื้นผิว Al ระนาบ (111)

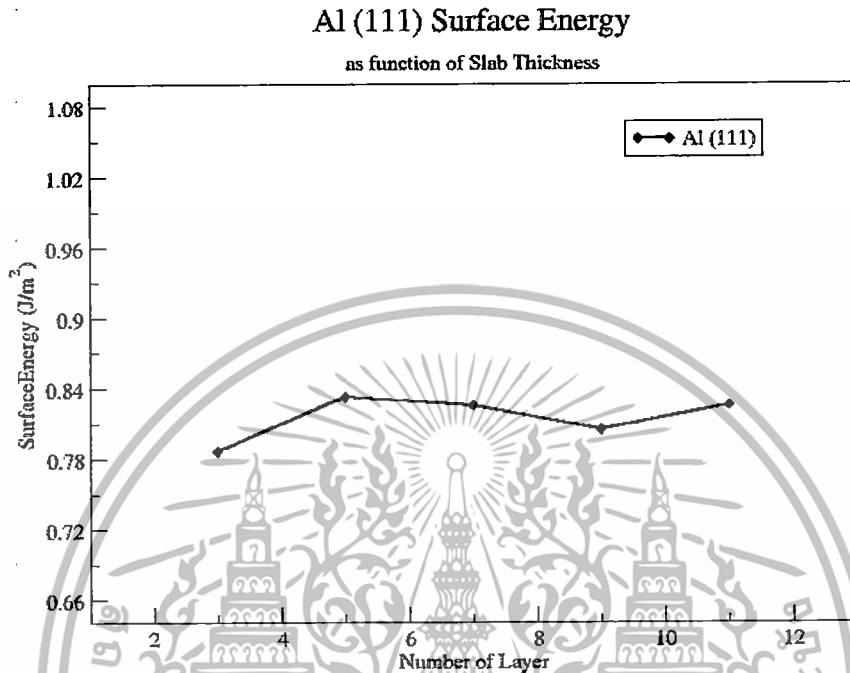
เพื่อที่จะทราบถึงความหนาที่เหมาะสม โมเดลพื้นผิวของ Al(111) ที่มีความหนา 3 5 7 และ 11 ชั้นจึงถูกนำมาคำนวณหาพลังงานพื้นผิว โดยโครงสร้างที่ผ่านการขยับคลายความเครียดออกไปแล้วนั้นได้แสดงให้เห็นดังในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ระยะห่างระหว่างระนาบของพื้นผิว Al(111) ที่ความหนาต่างๆ

ชั้นระนาบ	ระยะห่างระหว่างระนาบ (Å)				
	3	5	7	9	11
Al1-2	2.3223	2.3731	2.3574	2.3600	2.3646
Al2-3	2.3222	2.3513	2.3258	2.3345	2.3345
Al3-4		2.3513	2.3455	2.3472	2.3501
Al4-5		2.3729	2.3454	2.3378	2.3457
Al5-6			2.3257	2.3378	2.3364
Al6-7			2.3573	2.3473	2.3366
Al7-8				2.3345	2.3461
Al8-9				2.3599	2.3506
Al9-10					2.3351
Al10-11					2.3652

จากตารางที่ 4.3 จะเห็นว่าโครงสร้างพื้นผิวของ Al(111) มีการเปลี่ยนแปลงของระยะระหว่างชั้นน้อยมาก เมื่อเทียบกับในโครงสร้าง FCC ที่มีระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ  $2.3325\text{Å}$  ( $a=4.04\text{Å}$ ) ระยะห่างระหว่างระนาบที่ใกล้กับพื้นผิวจะมีการเปลี่ยนแปลงมากกว่าในชั้นที่ลึกลงมา โดยจากการคำนวณค่าพลังงานพื้นผิวในแต่ละความหนาต่างๆ จากรูปที่ 4.6 จะเห็นว่าพลังงานพื้นผิวเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของ Al ที่ระนาบ (111) จะเพิ่มขึ้นตามจำนวนชั้นของระนาบอะตอมหรือความหนาที่เพิ่มขึ้น และจะเริ่มเปลี่ยนแปลงน้อยลงเมื่อมีความหนาตั้งแต่ 5 ชั้น ขึ้นไป[32] ซึ่งสอดคล้องกับการขยับของระนาบโครงสร้างที่น้อยลง อันแสดงถึงการเริ่มมีคุณสมบัติของการเป็นผลึกที่มากขึ้น



รูปที่ 4.6 ค่าพลังงานพื้นผิวของ Al ระนาบ (111) ที่ความหนาของจำนวนชั้นอะตอมต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.4.2 พื้นผิว TiN ระนาบ (111)

สำหรับพื้นผิวของ TiN ที่ระนาบ (111) การเรียงซ้อนทับกันของชั้นอะตอมในสมมาตรของ FCC สามารถเกิดพื้นผิวที่แตกต่างกันสองแบบคือ Ti-terminated ที่อะตอมของโลหะไทเทเนียมอยู่บนพื้นผิว กับ N-terminated ที่อะตอมของไนโตรเจนอยู่บนพื้นผิวโดยโครงสร้างของพื้นผิวทั้งสองแบบนี้ได้แสดงดังตารางที่ 4.4 และตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.4 ระยะห่างระหว่างระนาบของพื้นผิว TiN(111) แบบ N-terminated ที่ความหนาต่างๆ

ชั้นระนาบ	ระยะห่างระหว่างระนาบ (Å)					
	3	5	7	9	11	13
TiN1-2	0.9923	0.8675	0.7878	0.7770	0.7862	0.7858
TiN2-3	0.9923	1.3516	1.5369	1.5378	1.5436	1.5438
TiN3-4		1.3515	1.1439	1.1377	1.1368	1.1380
TiN4-5		0.8675	1.1439	1.2514	1.2384	1.2491
TiN5-6			1.5369	1.2514	1.2395	1.2300
TiN6-7			0.7878	1.1377	1.2392	1.2345
TiN7-8				1.5378	1.2383	1.2345
TiN8-9				0.7770	1.1369	1.2301
TiN9-10					1.5436	1.2491
TiN10-11					0.7861	1.1380
TiN11-12						1.5437
TiN12-13						0.7857

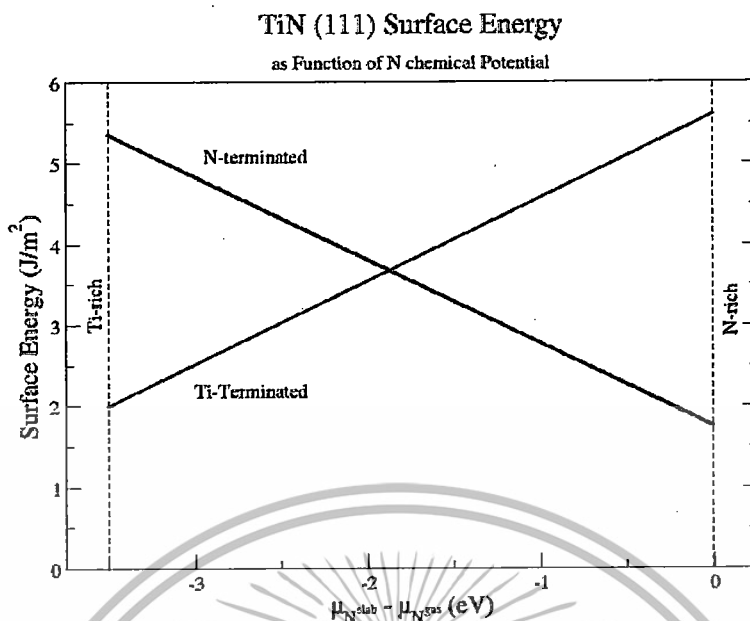
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.5 ระยะห่างระหว่างระนาบของพื้นผิว TiN(111) แบบ Ti-terminated ที่ความหนาต่างๆ

ชั้นระนาบ	ระยะห่างระหว่างระนาบ (Å)					
	3	5	7	9	11	13
TiN1-2	1.1374	1.0440	1.1182	1.0785	1.1103	1.0973
TiN2-3	1.1375	1.2876	1.2238	1.2616	1.2349	1.2444
TiN3-4		1.2875	1.2635	1.2563	1.2591	1.2573
TiN4-5		1.0441	1.2635	1.2218	1.2608	1.2441
TiN5-6			1.2238	1.2221	1.2077	1.2066
TiN6-7			1.1182	1.2566	1.2079	1.2431
TiN7-8				1.2612	1.2606	1.2434
TiN8-9				1.0786	1.2591	1.2067
TiN9-10					1.2350	1.2440
TiN10-11					1.1101	1.2573
TiN11-12						1.2442
TiN12-13						1.0973

จากระยะห่างระหว่างระนาบของโครงสร้างพื้นผิวทั้งสองแบบ จะเห็นได้ว่าพื้นผิวแบบ N-terminated จะมีการขยับตัวภายในโครงสร้างที่มากกว่าพื้นผิวแบบ Ti-terminated เมื่อเปรียบเทียบกับระยะห่างระนาบของ TiN ในโครงสร้าง Rock-salt เนื่องจากความไม่สมบูรณ์ของพันธะบนพื้นผิว โดยพื้นผิวแบบ N-terminated จะมีจำนวนของไททาเนียมและไนโตรเจนในโมเดลโครงสร้างไม่เท่ากัน ดังนั้นการคำนวณหาค่าพลังงานพื้นผิวจึงต้องพิจารณาผลรวมของค่าศักย์เคมี (Chemical Potential) ของธาตุทั้งสองด้วย [36] โดยในรูปที่ 4.7 ได้แสดงผลการคำนวณค่าพลังงานพื้นผิวของ TiN(111) ที่เป็นฟังก์ชันกับพลังงานศักย์เคมีของไนโตรเจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.7 ค่าพลังงานพื้นผิวของ TiN (111) ที่เป็นฟังก์ชันกับพลังงานศักย์เคมีของไนโตรเจน

จากรูปที่ 4.7 จะพบว่าพลังงานพื้นผิวของ TiN(111) ทั้ง Ti-terminated และ N-terminated ต่างก็มีความสัมพันธ์แบบเชิงเส้นกับพลังงานศักย์เคมีของไนโตรเจน โดยเมื่อค่าศักย์เคมีของไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ( $\mu_N - \mu_N^{\text{gas}}$ ) พื้นผิวแบบ N-terminated จะมีพลังงานพื้นผิวที่ต่ำลงแสดงถึงเสถียรภาพของพื้นผิวที่มากขึ้น และในทางกลับกันพื้นผิวแบบ Ti-terminated จะมีเสถียรภาพของพื้นผิวที่ลดลงตามค่าศักย์เคมีของไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากพลังงานพื้นผิวมีค่าสูง

ที่ขอบ N-rich พื้นผิวแบบ N-terminated จะมีพลังงานพื้นผิวที่ต่ำกว่าแบบ Ti-terminated ที่ขอบ Ti-rich อยู่ประมาณ  $0.3 \text{ J/m}^2$  ซึ่งบอกถึงเสถียรภาพของพื้นผิว N-terminated ที่ดีกว่า Ti-terminated ซึ่งได้สอดคล้องผลการคำนวณของ L.M. Liu et al. [32] ที่พบความแตกต่างของพลังงานพื้นผิวจากขอบ Ti-rich และ N-rich อยู่ประมาณ  $0.5 \text{ J/m}^2$  นอกจากนั้นงานของ C. Wang et al. [36] ได้ให้ข้อสรุปเพิ่มเติมถึงพลังงานพื้นผิวของ TiN(111) ที่ขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงของพลังงานศักย์เคมีของไนโตรเจนว่า อุณหภูมิและความดันมีผลต่อค่าพลังงานพื้นผิวด้วยเช่นกัน ดังความสัมพันธ์ตามสมการ

$$\left(\frac{\delta\mu}{\delta T}\right)_P = -S \quad (4.1)$$

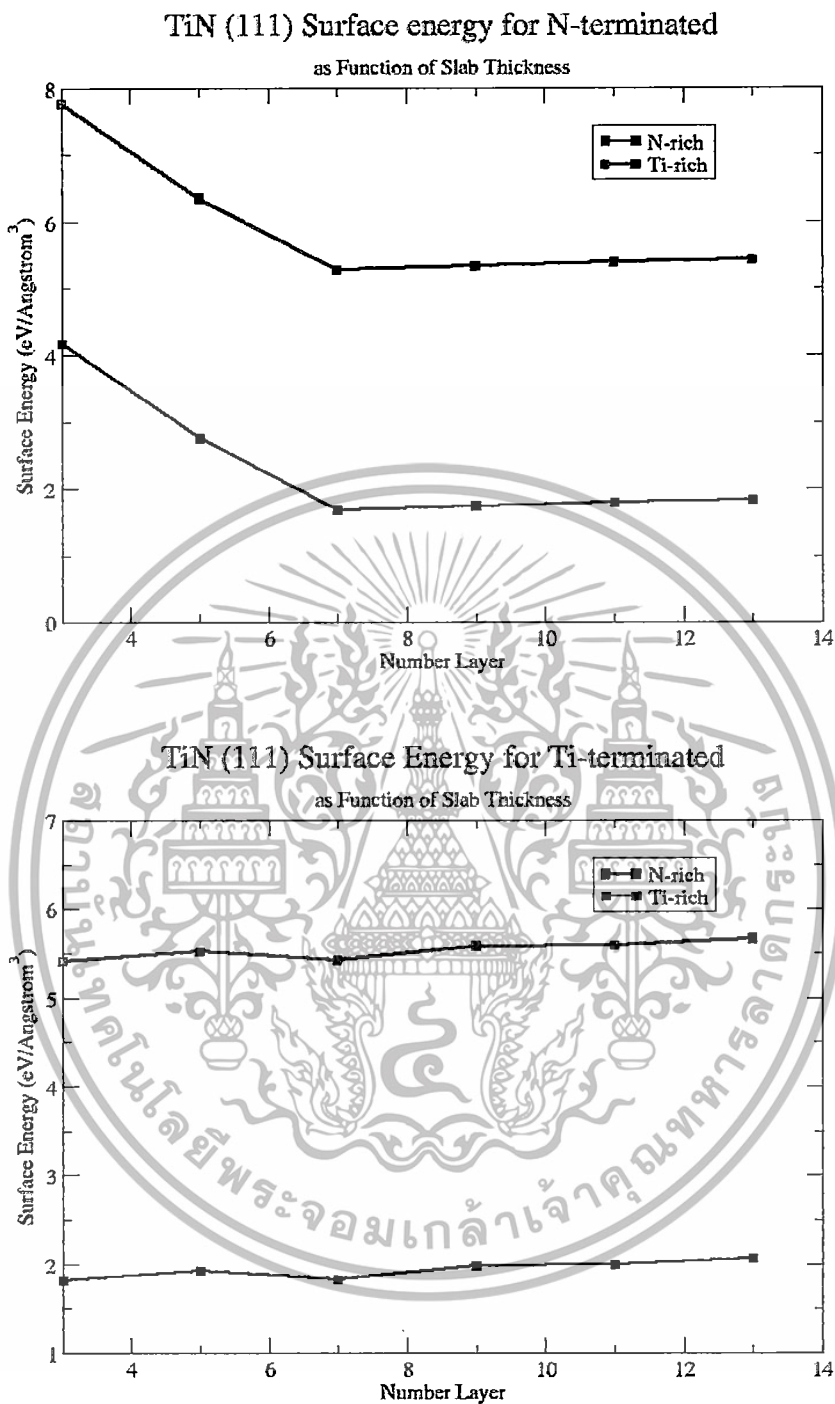
และ

$$\left(\frac{\delta\mu}{\delta P}\right)_T = V \quad (4.2)$$

โดยที่  $S$  และ  $V$  คือ เอนโทรปีของโมเลกุลก๊าซ และปริมาตรของโมเลกุลก๊าซ จากสมการทั้งสองจะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิต่ำและความดันสูง จะส่งผลให้ค่าพลังงานศักย์เคมีของก๊าซสูงขึ้น จึงเป็นคำอธิบายถึงสถานะที่เหมาะสมต่อการเกิดเรียงตัวของชั้นอะตอมในทิศทาง  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  ของการปลูกฟิล์ม TiN ซึ่งได้ถูกศึกษามาแล้วในงานของ P.patsalas et al.[39]

ผลการคำนวณค่าพลังงานพื้นผิวของ TiN ที่ระนาบ (111) ที่ความหนาของชั้นอะตอมต่างๆได้แสดงในรูปที่ 4.8 ซึ่งจะเห็นได้ว่า โมเดลโครงสร้าง TiN ที่ระนาบ (111) จะเริ่มแสดงความเป็นผลึกชั้นที่ความหนาของชั้นอะตอมตั้งแต่ 9 ชั้น ขึ้นไป ซึ่งได้สอดคล้องกับข้อสรุปในงานของ L.M. Liu et al. [32] ที่พบว่าการเปลี่ยนแปลงระยะห่างระหว่างระนาบของ TiN(111) จะเริ่มมีค่าน้อยลงเมื่อความหนาของชั้นอะตอมมากกว่า 9 ชั้น ขึ้นไป อันแสดงถึงความเป็นผลึกที่เพิ่มขึ้นในโครงสร้าง

ดังนั้นในการศึกษาโมเดลของโครงสร้างรอยต่อเพื่อคำนวณหาพลังงานการยึดติด และสมบัติอื่นๆ ของ Al กับ TiN ในงานวิจัยนี้ จะใช้ความหนาของชั้นอะตอมเป็น 5 ชั้น และ 9 ชั้น ตามลำดับ โดยจะพิจารณารอยต่อทั้งสองแบบ คือ N-terminated และ Ti-terminated ซึ่งรายละเอียดของผลการคำนวณพลังงานการยึดติดและสมบัติอื่นๆจะกล่าวถึงในหัวข้อถัดไป



รูปที่ 4.8 ค่าพลังงานพื้นผิวของ TiN ที่ระนาบ (111) ที่ความหนาของชั้นอะตอมต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.5 รอยต่อของAl(111)/TiN(111)

โมเดลโครงสร้างรอยต่อ Al(111)/TiN(111) ที่นำมาใช้ศึกษารอยต่อในงานนี้ประกอบไปด้วยชั้นของ Al จำนวน 5 ชั้น ที่ต่อกับ TiN จำนวน 9 ชั้น ตามผลการลู่เข้าของค่าพลังงานพื้นผิวการขยับตัวของโครงสร้าง ที่แสดงให้เห็นไปแล้วในหัวข้อ 4.4 แต่ด้วยค่าคงที่ผลึกของ TiN นั้นมีค่ามากกว่า Al อยู่ประมาณ 4.9 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นในโมเดลโครงสร้างรอยต่อชั้นของ Al ที่มีความอ่อนตัวกว่าจะถูกขยายออกเล็กน้อยในแนวระนาบ เพื่อให้บริเวณของรอยต่อนั้นเชื่อมติดได้พอดีกับชั้นของTiN

##### 4.5.1 โครงสร้างของรอยต่อ

พื้นผิวของ TiN ทั้งสองแบบคือ Ti-terminated และ N-terminated จะถูกนำมาศึกษาในโมเดลของโครงสร้างรอยต่อ โดยจะทำการพิจารณารูปแบบการเรียงตัวที่แตกต่างกันทั้ง 3 ตำแหน่ง ตำแหน่งสมมาตรสูงสุดของ FCC ซึ่งการวางตัวของอะตอม Al ที่รอยต่อจะเป็นดังรูปที่ 4.9 ที่มีชื่อเรียกเป็น FCC site, HCP site และ On-Top site หรือ OT-site และด้วยเหตุนี้เองการใช้โมเดลโครงสร้างรอยต่อที่มีจำนวนอะตอมเท่ากันในการวางตัวทั้ง 3 ตำแหน่งนั้นจะไม่สามารถทำได้ เนื่องจากสมมาตรของระบบผลึกในแนวแกน z จะส่งผลให้เกิดรอยต่อสองแห่งที่มีการเรียงตัวไม่เหมือนกัน

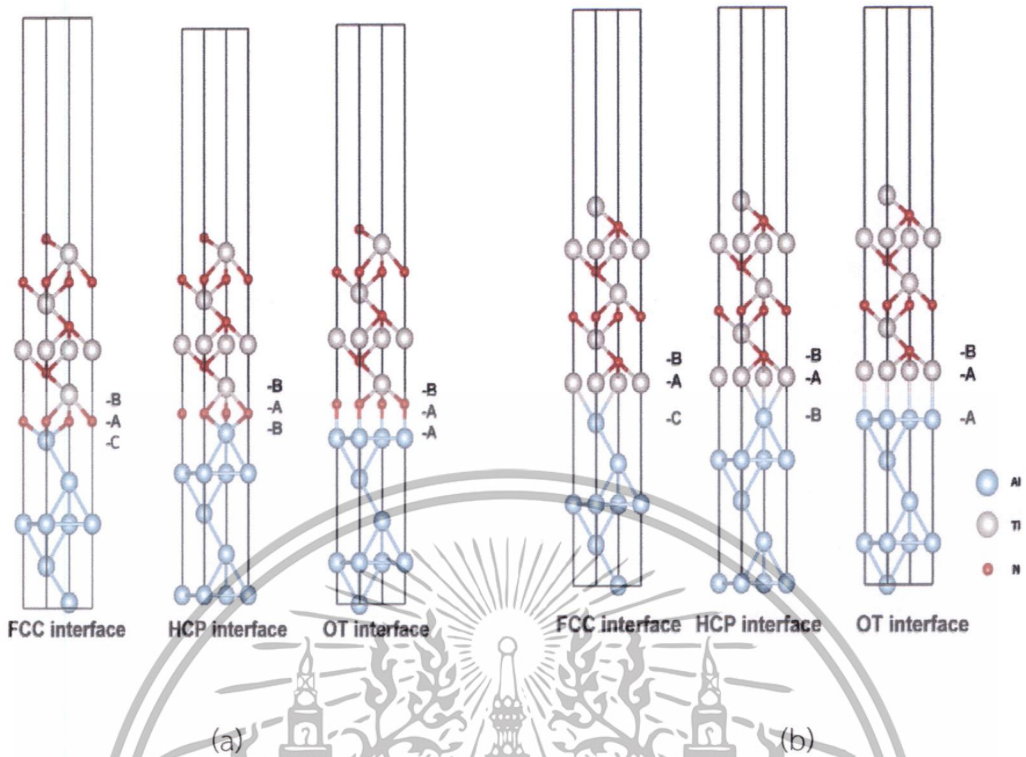


รูปที่ 4.9 รูปแบบการเรียงตัวที่แตกต่างกันทั้งหมดในตำแหน่งสมมาตรสูงสุดของ FCC ได้แก่ a) FCC site b) HCP site และ c) On-Top site

ดังนั้นเพื่อหลีกเลี่ยงผลกระทบที่วุ่นวายนี้ จึงจำเป็นต้องมีการเว้นด้านบนและด้านล่างของโมเดลโครงสร้างให้เป็นสุญญากาศ โดยบริเวณสุญญากาศจะมีขนาดประมาณ 10 Å แล้วปล่อยให้ทุกอะตอมค่อยๆขยับไปได้อย่างอิสระในทิศทาง  $\langle 111 \rangle$  จนกระทั่งแรงที่เกิดขึ้นในแต่ละอะตอมมีค่าน้อยกว่า 0.03 eV/Å ซึ่งรูปโมเดลของโครงสร้างทั้ง 6 แบบที่คลายความเครียดออกไปแล้วได้แสดงดังรูปที่ 4.9

จากผลการคำนวณโครงสร้างในตารางที่ 4.6 จะเห็นได้ว่ารอยต่อแบบ N-terminated ที่มีการเรียงตัวต่อกันแบบ FCC จะมีพันธะที่รอยต่อที่แข็งแรงที่สุด ด้วยระยะห่างของรอยต่อที่สั้นที่สุดคือ 1.02 Å ในขณะที่รอยต่อแบบ Ti-terminated ที่การเรียงตัวแบบเดียวกันมีระยะห่างที่รอยต่อยาวกว่าคือ 2.20 Å

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

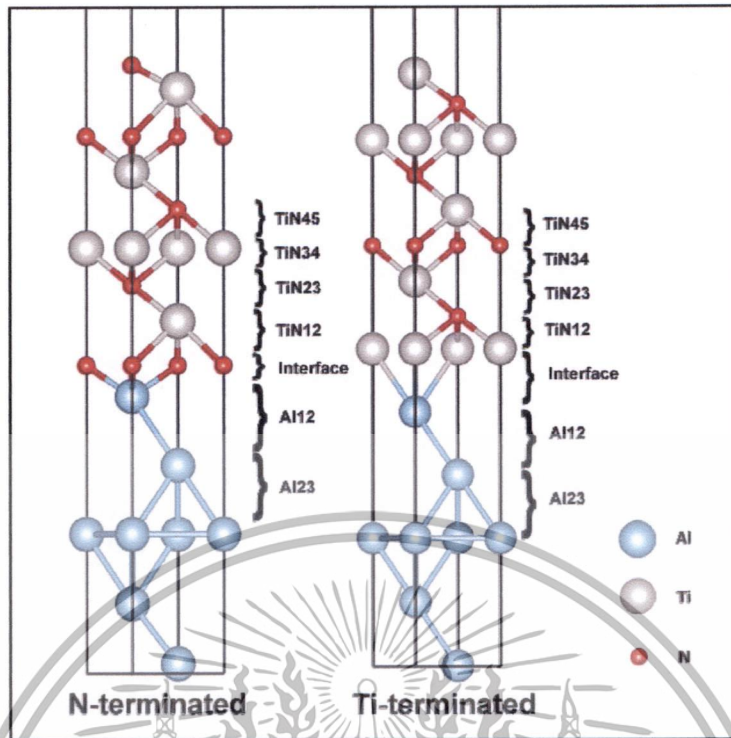


รูปที่ 4.10 โมเดลของโครงสร้างรอยต่อ Al(111)/TiN(111) ทั้ง 6 แบบ ในรอยต่อทั้ง 2 ชนิด ได้แก่ (a) รอยต่อแบบ N-terminated และ (b) รอยต่อแบบ Ti-terminated

ตารางที่ 4.6 ระยะห่างระหว่างระนาบตรงรอยต่อ Al(111)/TiN(111) ทั้ง 2 แบบ ที่ตำแหน่งสมมาตรสูงสุดทั้ง 3 ของโครงสร้างผลึก FCC

Stacking site	N-terminated (Å)		Ti-terminated (Å)	
	This work	L.M. Liu et al. [32]	This work	L.M. Liu et al.[32]
FCC	1.02	0.98	2.20	2.29
HCP	1.08	1.10	2.27	2.31
OT	1.87	1.86	2.68	2.73

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



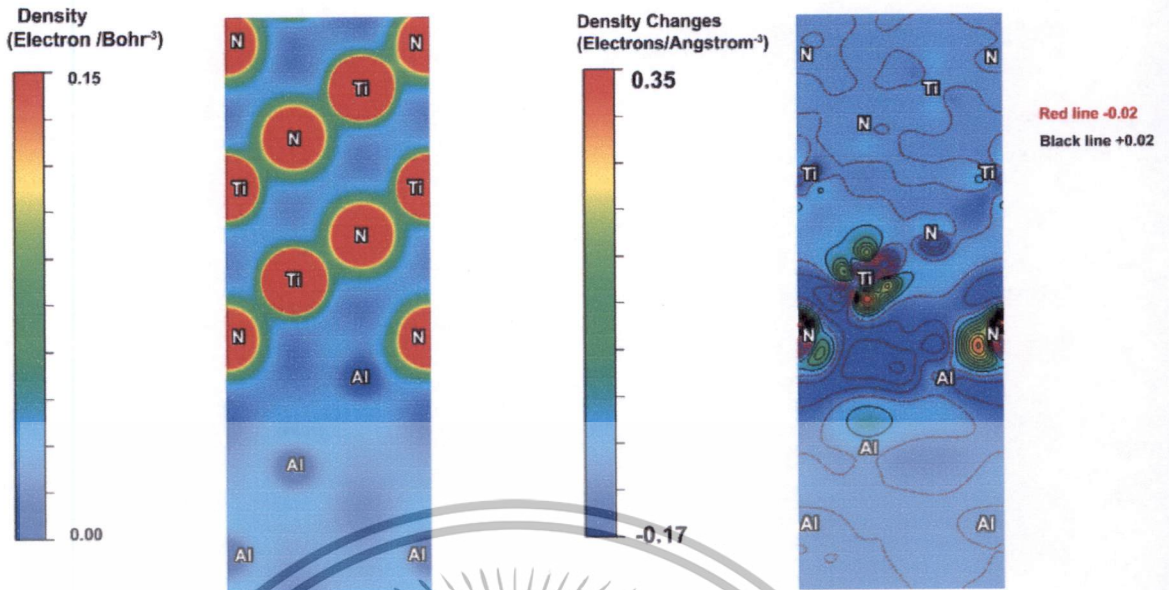
รูปที่ 4.11 โครงสร้างรอยต่อ Al(111)/TiN(111) ทั้ง 2 แบบ ที่มีการเรียงตัวแบบ FCC

รูปที่ 4.11 ได้แสดงให้เห็นถึงโมเดลโครงสร้างรอยต่อทั้งสองชนิดที่มีการเรียงตัวต่อกันแบบ FCC โดยค่าระยะห่างระหว่างระนาบได้แสดงในตารางที่ 4.4 ซึ่งจากชั้นของอลูมิเนียมจะเห็นได้ว่า ระยะห่างระหว่างระนาบที่ลึกเข้ามาจากรอยต่อ มีขนาดสั้นลงจากระยะห่างในโครงสร้างปกติ (Bulk) ของอลูมิเนียมที่มีขนาด  $2.33 \text{ \AA}$  อยู่ประมาณ 2-3 % ในขณะที่ชั้นของไทเทเนียมไนไตรด์นั้น เมื่อเปรียบเทียบกับระยะระหว่างระนาบในโครงสร้างปกติที่มีค่า  $1.22 \text{ \AA}$  แล้วระยะระหว่างชั้นของไทเทเนียมกับไนโตรเจนที่อยู่ใกล้รอยต่อจะมีการเปลี่ยนแปลงที่มากกว่าอย่างเห็นได้ชัด โดยในรอยต่อ N-terminated จะมีระยะห่างระหว่างชั้นที่ถัดจากรอยต่อยาวขึ้น ซึ่งตรงข้ามกับรอยต่อแบบ Ti-terminated ที่ระยะห่างของชั้นที่ถัดมาจากรอยต่อลดลง ซึ่งสอดคล้องกับคำอธิบายในงานของ L.M. Liu et al. [32] ที่กล่าวถึงการเกิดพันธะระหว่าง Al-N ที่บริเวณรอยต่ออันส่งผลให้เกิดการสลายของพันธะของ Ti-N ในชั้นถัดมาที่ละน้อย จึงส่งผลให้ขนาดของระยะห่างระหว่างชั้นเพิ่มขึ้น

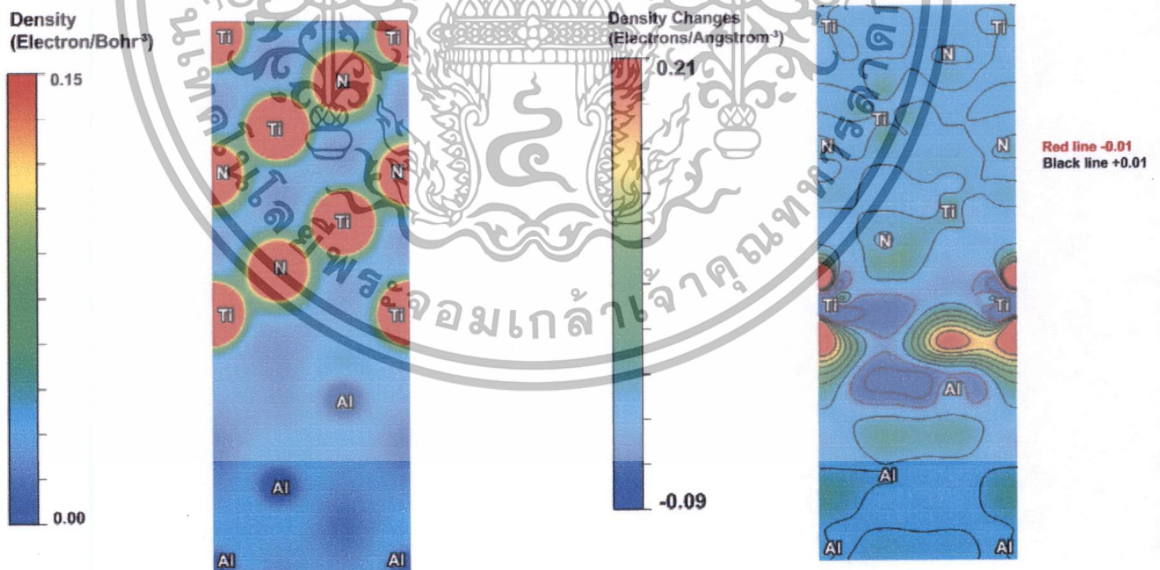
ตารางที่ 4.7 ระยะห่างระหว่างระนาบของโครงสร้างรอยต่อ Al(111)/TiN(111) ทั้ง 2 แบบ ที่มีการเรียงตัวแบบ FCC

ชั้นระนาบ	ระยะห่างระหว่างระนาบ (Å)	
	N-terminated	Ti-terminated
Al-23	2.25(-3.6%)	2.23(-4.3%)
Al-12	2.28(-2.3%)	2.23(+4.4%)
Interface	1.02	2.21
TiN-12	1.44(+17.7%)	1.15(-6.1%)
TiN-23	1.15(-5.8%)	1.24(+1.6%)
TiN-34	1.22(0.0%)	1.25(+2.5%)
TiN-45	1.26(+3.0%)	1.24(+1.4%)

ในรูปที่ 4.12 และรูปที่ 4.13 ได้แสดงให้เห็นถึงผลต่างของความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่รอยต่อของ Al(111)/TiN(111) ทั้งสองแบบ ที่เรียงตัวต่อกันแบบ FCC จากทั้งสองภาพนี้จะเห็นได้ว่าการกระจายตัวของอิเล็กตรอนในรอยต่อแบบ Ti-terminated จะค่อนข้างสม่ำเสมอและมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยในชั้นอะตอมถัดๆมา ในขณะที่การกระจายตัวของอิเล็กตรอนในรอยต่อแบบ N-terminated จะมีการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนที่มากกว่า โดยที่ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจะมีมากขึ้นบริเวณรอบๆอะตอมของไนโตรเจนตรงบริเวณรอยต่อ และมีค่าลดลงในระหว่างชั้นถัดมาของไทเทเนียมไนไตรด์ ซึ่งได้ยืนยันกับข้อสรุปที่กล่าวถึงการสลายพันธะของ Ti-N ในชั้นถัดมา



รูปที่ 4.12 ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและผลต่างของความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่รอยต่อ Al(111)/TiN(111) แบบ N-terminated



รูปที่ 4.13 ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและผลต่างของความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่รอยต่อ Al(111)/TiN(111) แบบ Ti-terminated

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.5.2 พลังงานการยึดติดของรอยต่อของ Al(111)/TiN(111)

ในทางทฤษฎีความสามารถในการยึดติดของวัสดุสองชนิดสามารถพิจารณาได้จากค่าพลังงานการยึดติด (Work of adhesion) ที่มาจากการคำนวณ First-principles โดยผลการคำนวณพลังงานการยึดติดของรอยต่อ Al(111)/TiN(111) ที่ระนาบ (111) ทั้งสองชนิดได้แสดงในตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 พลังงานการยึดติดของรอยต่อ ( $W_{ad}$ ) Al(111)/TiN(111)

ชนิดของรอยต่อ	Stacking site	$W_{ad}$ (J/m <sup>2</sup> )	
		This work	L.M. Liu et al[32]
N	FCC	3.47	3.98
	HCP	2.45	2.96
	OT	2.34	2.76
Ti	FCC	3.26	3.59
	HCP	2.96	3.31
	OT	1.57	1.80

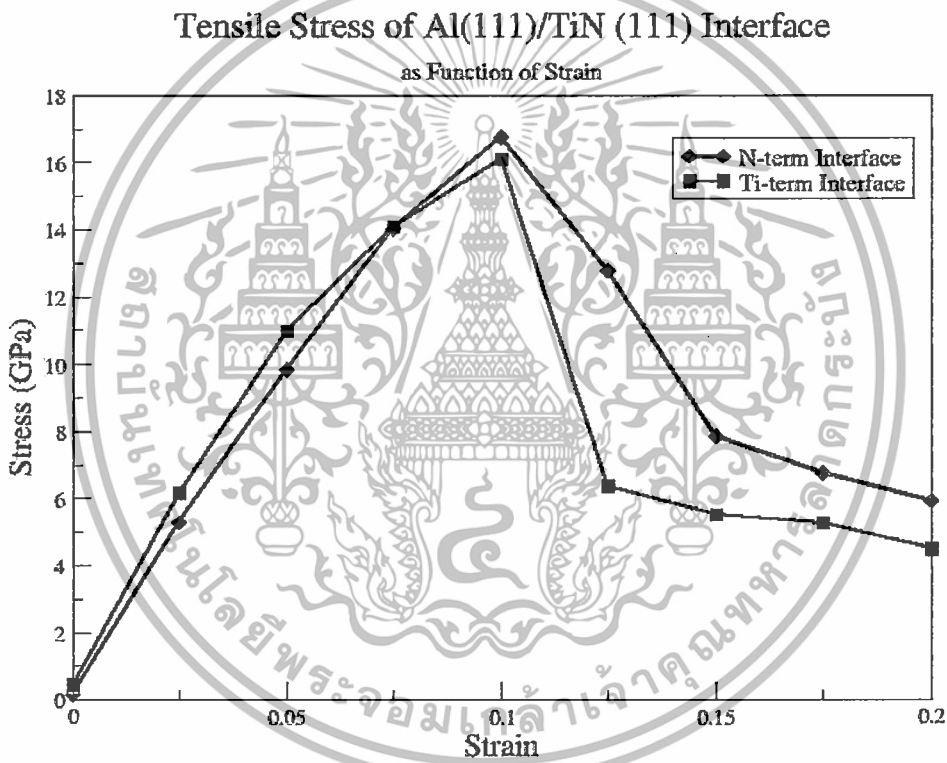
จากค่าพลังงานการยึดติดของรอยต่อในโครงสร้างทั้ง 6 แบบจะเห็นได้ว่า รอยต่อที่มีการเรียงตัวแบบ FCC จะมีค่าพลังงานการยึดติดของรอยต่อสูงที่สุด อันแสดงถึงคุณสมบัติของการยึดติดกันที่ดีระหว่าง Al และ TiN ในทิศทาง 111 สำหรับรอยต่อทั้งสองชนิด แต่ในทางกลับกันรอยต่อ Al(111)/TiN(111) ที่มีการเรียงตัวแบบ OT ทั้งรอยต่อแบบ N-terminated และ Ti-terminated นั้นจะมีคุณสมบัติการยึดติดกันที่ไม่ดีนัก จากค่าพลังงานการยึดติดมีค่าน้อยที่สุดในขณะที่การเรียงตัวแบบ HCP ค่าพลังงานยึดติดของรอยต่อจะอยู่กึ่งกลางระหว่างทั้งสองรูปแบบการเรียงตัวที่กล่าวไปแล้ว

ทั้งนี้เนื่องจากการเรียงตัวแบบ FCC ได้มีความพอดีในการเชื่อมกับโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไนไตรด์มากกว่า ซึ่งผลของค่าพลังงานการยึดติดของรอยต่อ Al(111)/TiN(111) นี้ได้สอดคล้องกับระยะห่างของรอยต่อที่มีค่าน้อยที่สุดในการเรียงตัวแบบ FCC ด้วยเช่นกัน

#### 4.5.3 ความเค้นดึงในอุดมคติของรอยต่อของ Al(111)/TiN(111)

ความเค้นดึงในอุดมคติจะแสดงถึงคุณสมบัติในการทนรับแรงสูงสุดที่มากกระทำต่อวัสดุโดยที่วัสดุนั้นยังคงรูปร่างเอาไว้ได้เหมือนเดิม ซึ่งจะเป็นคุณสมบัติหนึ่งที่บ่งบอกถึงความแข็งแรงของรอยต่อระหว่างวัสดุทั้งสองชนิดได้

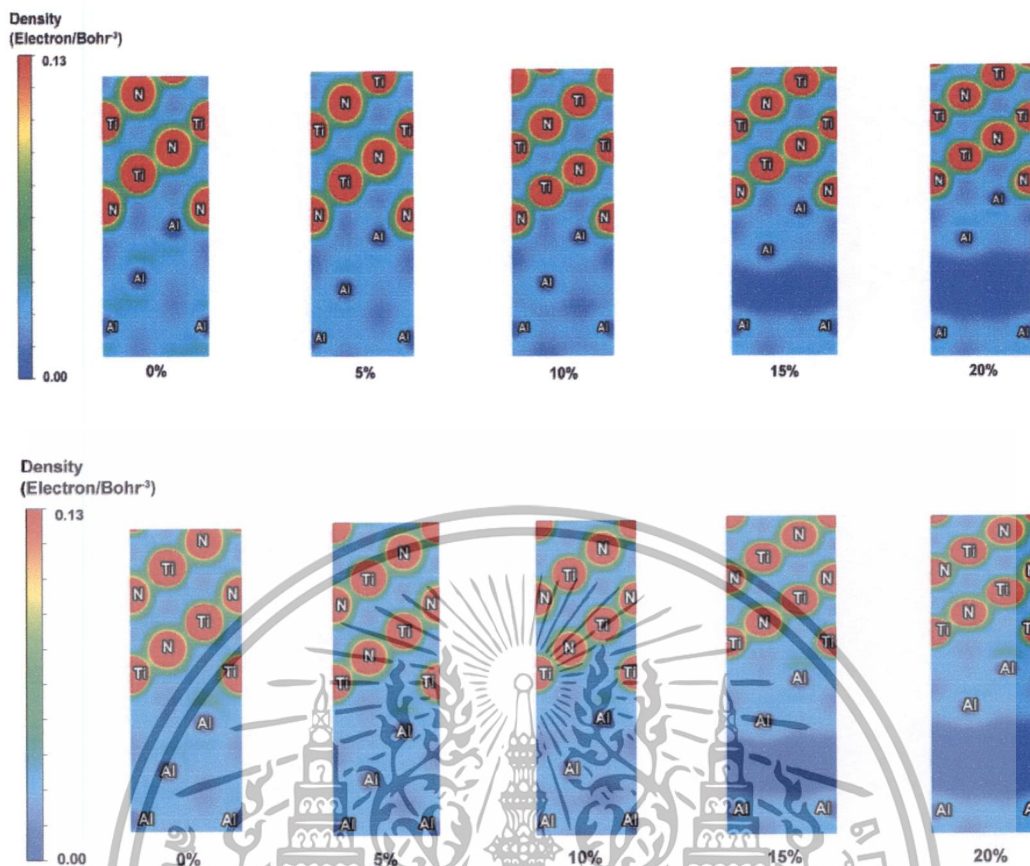
สำหรับรอยต่อ Al(111)/TiN(111) ทั้งสองแบบที่มีการเรียงตัวแบบ FCC นั้น ความเค้นดึงในอุดมคติได้ถูกคำนวณจากการยึดโมเดลของสร้างออกไปในแนวแกน z โดยที่โมเดลของโครงสร้างที่ใช้คำนวณนั้นจะไม่มีช่วงที่เว้นว่างเป็นสุญญากาศเพื่อความสะดวกในการคำนวณ ดังเช่นในงานของ L.M. Liu et al. [32] ซึ่งผลการคำนวณนั้นได้แสดงดังในรูปที่ 4.14



รูปที่ 4.14 ความสัมพันธ์ระหว่าง Tensile stress กับ Strain ของรอยต่อของ Al(111)/TiN(111)

จากรูปที่ 4.14 จะเห็นได้ว่าทั้งรอยต่อแบบ N-terminated และ Ti-terminated ต่างก็มีความเค้นดึงสูงสุดที่ระยะยืดออกหรือ Strain ที่ประมาณ 10 เปอร์เซ็นต์ โดยที่รอยต่อแบบ N-terminated จะมีความเค้นดึงเท่ากับ 16.8 GPa ซึ่งมากกว่ารอยต่อแบบ Ti-terminated ที่มีความเค้นดึงเป็น 16.1 GPa ซึ่งสอดคล้องกับค่าพลังงานการยึดติดของรอยต่อ N-terminated ที่มีค่าสูงกว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.15 ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในการทดสอบ Tensile ที่ระยะ Strain ต่างๆ

ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ระยะต่างๆ เมื่อโครงสร้างรอยต่อถูกยืดออกได้แสดงให้เห็นในรูปที่ 4.15 จะเห็นได้ว่าการแยกตัวของโครงสร้างจะเกิดขึ้นในชั้นของ Al ที่เป็นโลหะซึ่งมีความอ่อนตัวกว่า TiN ที่เป็นเซรามิก โดยผลการคำนวณที่ได้นี้มีแนวโน้มที่เหมือนกันกับการทดสอบหาความเค้นดึงของรอยต่อระหว่างโลหะกับเซรามิก [31,32] ที่ให้ข้อสรุปเป็นไปในทางเดียวกันว่า เมื่อพลังงานการยึดติดของรอยต่อของวัสดุมีค่าสูง การแยกตัวของโครงสร้างเมื่อมีแรงมากกระทำนั้นจะเกิดขึ้นในโครงสร้างที่มีความแข็งแรงน้อยกว่า

#### 4.6 พลังงานการดูดซับอะตอมไฮโดรเจนและคลอรีนของพื้นผิว TiN(111)

ในการสังเคราะห์ฟิล์มของไทเทเนียมไนไตรด์จากสารตั้งต้นอย่าง  $TiCl_4$  และ  $NH_3$  จะมีโอกาสที่อะตอมของไฮโดรเจนและคลอรีนจะจับกับโครงสร้างของฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์ได้โดยเฉพาะบนพื้นผิว ซึ่งจะส่งผลกระทบต่อโครงสร้างรอยต่อของ Al(111)/TiN(111) ดังนั้นในการศึกษาผลกระทบนี้ จะใช้การคำนวณหาพลังงานการดูดซับของอะตอมไฮโดรเจน และคลอรีนที่ตำแหน่งตำแหน่งสมมาตรสูงสุดทั้ง 3 บนพื้นผิวของ TiN(111) เพื่อหาตำแหน่งของอะตอมดูดซับที่จะเป็นไปได้มากที่สุด

##### 4.6.1 พลังงานการดูดซับอะตอมไฮโดรเจนพื้นผิว TiN(111)

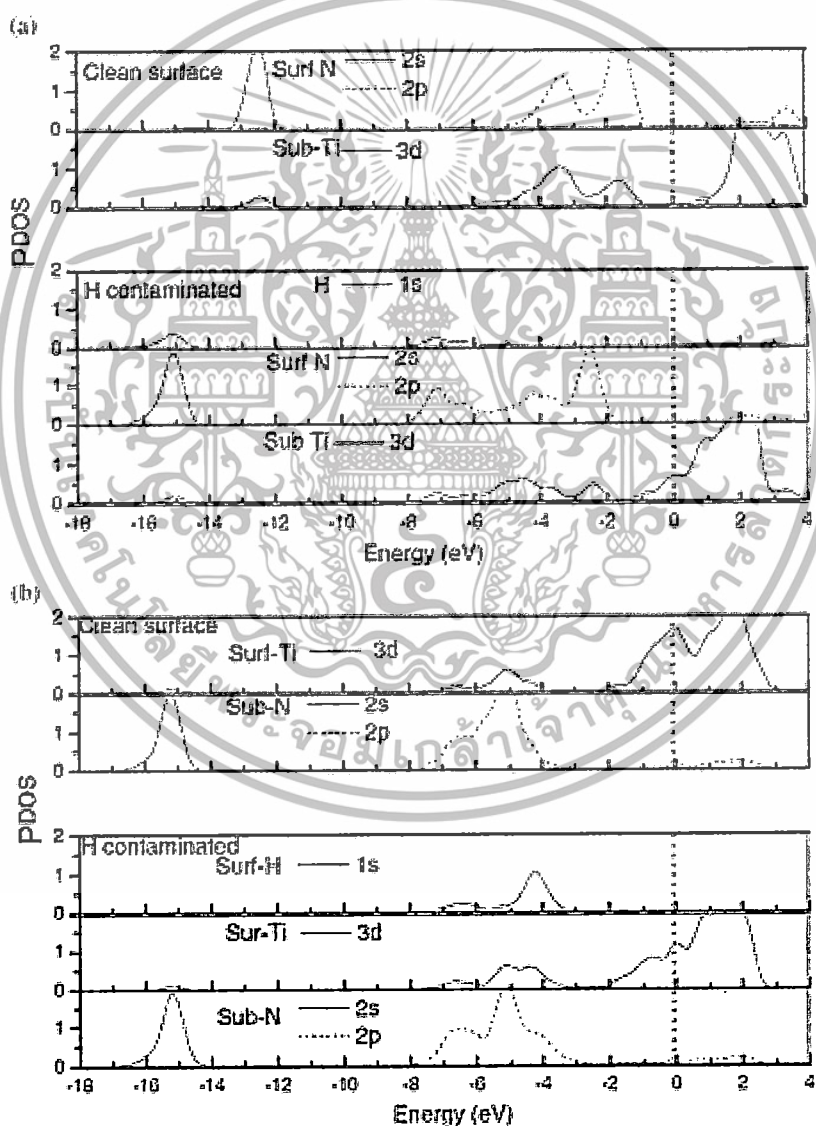
พลังงานดูดซับของอะตอมไฮโดรเจนและคลอรีนจะคำนวณจากโครงสร้างบนพื้นผิว TiN(111) ขนาด  $2 \times 2$  ที่ความหนาจำนวน 9 ชั้น บนพื้นผิวทั้งสองแบบ โดยตำแหน่งของอะตอมดูดซับจะถูกวางบนพื้นผิวที่การเรียงของอะตอมในโครงผลึกแบบ FCC ดังแสดงในตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 พลังงานการดูดซับของอะตอมไฮโดรเจนบนพื้นผิว TiN(111)

ชนิดพื้นผิว	Stacking	This work		L.M. Liu et al.[3]	
		ระยะห่างของอะตอมไฮโดรเจนกับพื้นผิว TiN (Å)	$W_{ads}$ (eV)	ระยะห่างของอะตอมไฮโดรเจนกับพื้นผิว TiN (Å)	$W_{ads}$ (eV)
N-terminated	FCC	0.31	1.46	0.30	0.71
	HCP	0.71	1.15	0.67	0.60
	OT	1.03	3.69	1.02	3.11
Ti-terminated	FCC	1.03	3.79	0.99	3.55
	HCP	1.17	3.50	1.12	3.22
	OT	1.80	2.35	1.73	1.97

จากโครงสร้างบนพื้นผิวแบบ N-terminated จะเห็นว่าระยะห่างระหว่างอะตอมไฮโดรเจนที่สั้นกว่าพื้นผิวแบบ Ti-terminated โดยค่าพลังงานดูดซับของอะตอมไฮโดรเจน สำหรับ N-terminated จะมีค่าสูงสุดที่ตำแหน่ง On-Top ในขณะที่ Ti-terminated พลังงานการดูดซับจะมีค่าสูงสุดที่ตำแหน่ง FCC

จากในการศึกษาของ LM. Liu et al. [3] ได้ให้คำอธิบายเกี่ยวกับการดูดซับอะตอมของไฮโดรเจนบนพื้นผิวของ TiN(111) จากผลการคำนวณความหนาแน่นของสถานะบนชั้นพื้นผิว (Layer-projected density of state) เอาไว้ว่า การดูดซับอะตอมของไฮโดรเจนบนพื้นผิวแบบ N-terminated นั้นไม่เพียงแต่ทำให้ระดับพลังงานของออร์บิทัลของชั้นไนโตรเจนบนพื้นผิวเปลี่ยนแปลงเท่านั้น หากแต่ส่งผลถึงสถานะของออร์บิทัลในชั้นของไทเทเนียมที่อยู่ถัดลงมาด้วย โดยเมื่อมีการเกิดพันธะของอะตอมของไฮโดรเจนบนพื้นผิว วัลเลนซ์ออร์บิทัลของไนโตรเจนจะมีการฟอร์มตัวที่สถานะพลังงานต่ำลงจากเดิม ซึ่งตรงกันข้ามกับ Ti-terminated ที่เมื่อดูดซับอะตอมของไฮโดรเจนเข้ามา จะมีการเปลี่ยนแปลงของสถานะพลังงานของออร์บิทัลที่ชั้นของไทเทเนียมที่อยู่บนพื้นผิว โดยในชั้นของไนโตรเจนที่อยู่ถัดลงมาจะมีการเปลี่ยนแปลงสถานะแค่เพียงเล็กน้อยเท่านั้น



รูปที่ 4.16 ความหนาแน่นของสถานะบนชั้นพื้นผิวของ TiN (111) [3]

(a) พื้นผิวแบบ N-terminated (b) พื้นผิวแบบ Ti-terminated

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทั้งนี้ในรูปที่ 4.16 จะเห็นว่าระดับพลังงานของอะตอมไฮโดรเจนที่ดูดซับลงบนพื้นผิวแบบ Ti-terminated มีสถานะพลังงานและความหนาแน่นของสถานะสูงกว่าพื้นผิวแบบ N-terminated แสดงถึงการส่งผ่านของอิเล็กตรอนบนพื้นผิวกับอะตอมที่ดูดซับที่มากกว่า ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้พื้นผิว Ti-terminated มีพลังงานดูดซับของอะตอมไฮโดรเจนที่สูงกว่าพื้นผิว N-terminated

#### 4.6.2 พลังงานการดูดซับอะตอมคลอรีนพื้นผิว TiN(111)

พลังงานการดูดซับของอะตอมคลอรีนได้แสดงในตารางที่ 4.10 จะมีค่าน้อยกว่าพลังงานการดูดซับของอะตอมไฮโดรเจนมาก สำหรับพื้นผิวแบบ N-terminated จะมีค่าพลังงานดูดซับสูงสุดที่ตำแหน่ง On-Top ในขณะที่ตำแหน่งอื่นๆอย่าง FCC และ HCP ได้ค่าพลังงานการดูดซับที่ต่ำกว่า และมีระยะห่างของอะตอมดูดซับกับพื้นผิวมากกว่า อันเนื่องมาจากคลอรีนมีขนาดอะตอมที่ใหญ่กว่าไฮโดรเจนมาก ส่วน Ti-terminated นั้นค่าพลังงานการดูดซับของอะตอมคลอรีนจะมีค่าสูงกว่าอย่างเห็นได้ชัด โดยมีพลังงานการดูดซับสูงสุดที่ตำแหน่ง FCC เช่นเดียวกับพลังงานดูดซับของอะตอมไฮโดรเจน

ตารางที่ 4.10 พลังงานการดูดซับของอะตอมคลอรีนบนพื้นผิว TiN(111)

ชนิดพื้นผิว	Stacking	ระยะห่างของอะตอมคลอรีน กับพื้นผิว TiN (Å)	$W_{\text{ads}}$ (eV)
N-terminated	FCC	3.90	-2.98
	HCP	3.99	-2.98
	OT	1.03	1.61
Ti-terminated	FCC	1.06	3.03
	HCP	1.17	2.83
	OT	1.81	1.54

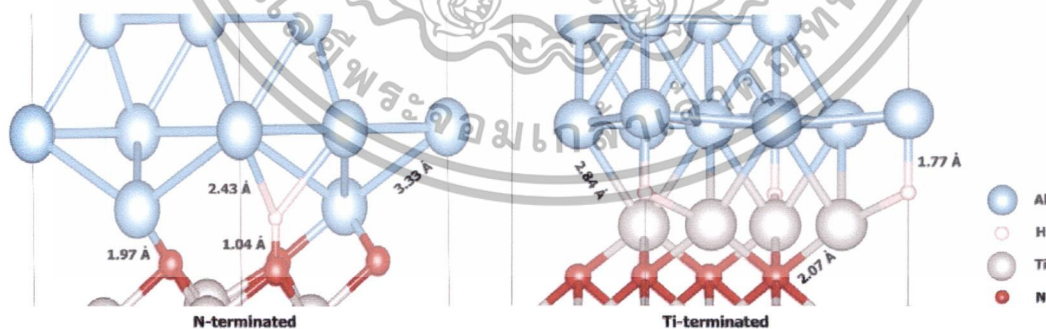
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.7 ผลกระทบของอะตอมไฮโดรเจนและคลอรีนที่มีต่อรอยต่อ Al(111)/TiN(111)

จากผลการคำนวณพลังงานดูดซับจะเห็นว่าอะตอมของไฮโดรเจนและคลอรีนต่างก็มีพลังงานดูดซับสูงสุดที่ตำแหน่งเดียวกันบนพื้นผิวทั้งสองแบบของ TiN(111) ในการศึกษาผลกระทบของอะตอมไฮโดรเจนและคลอรีนในรอยต่อ Al(111)/TiN(111) จะทำโดยการคำนวณค่าพลังงานยึดติดของโมเดลโครงสร้างรอยต่อ Al(111)/TiN(111) ขนาด 2x2 ที่มีอะตอมของไฮโดรเจนและคลอรีนเข้าไปตรงรอยต่อโดยใช้การจัดเรียงของอะตอมของอลูมิเนียมผ่านรอยต่อแบบ FCC ซึ่งเป็นการจัดเรียงมีค่าพลังงานการยึดติดที่สูงที่สุดในขณะที่ตำแหน่งของอะตอมไฮโดรเจนและคลอรีนที่รอยต่อจะถูกเลือกจากตำแหน่งที่มีค่าพลังงานดูดซับบนพื้นผิว TiN(111) สูงสุด ซึ่งก็คือตำแหน่ง On-Top สำหรับรอยต่อแบบ N-terminated และตำแหน่ง FCC และสำหรับรอยต่อแบบ Ti-terminated

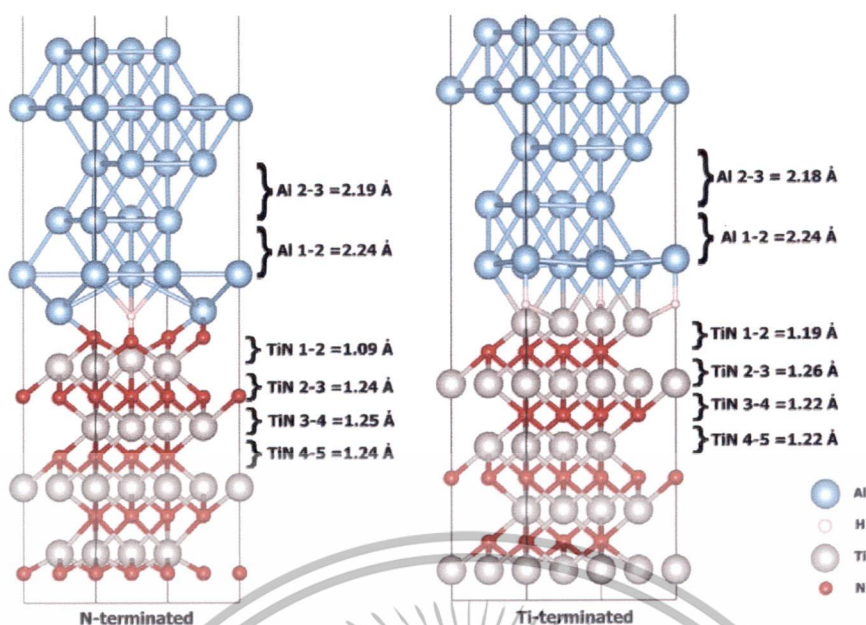
##### 4.7.1 ผลกระทบของอะตอมไฮโดรเจนในรอยต่อ Al(111)/TiN(111)

เมื่อมีอะตอมไฮโดรเจนอยู่ในรอยต่อ Al(111)/TiN(111) พบว่าอะตอมไฮโดรเจนจะเข้าไปใกล้กับชั้นของไทเทเนียมไนไตรด์มากกว่าชั้นของอลูมิเนียม จากรูปที่ 4.17 จะเห็นว่ารอยต่อแบบ N-terminated นั้นจะมีการขยับของโครงสร้างของอลูมิเนียมในชั้นที่ติดกับรอยต่อจนเกิดเป็นโครงสร้าง “ซูปเปอร์แลตทิซ” ขึ้น โดยอะตอมของอลูมิเนียมที่ไม่ได้อยู่ในตำแหน่งใกล้เคียงกับอะตอมไฮโดรเจนจะมีการขยับตัวลงมาทำพันธะกับอะตอมไนโตรเจนบนพื้นผิวของไทเทเนียมไนไตรด์ขณะที่ในรอยต่อแบบ Ti-terminated อลูมิเนียมในชั้นที่ติดกับรอยต่อจะมีการขยับตัวเพียงเล็กน้อยเฉพาะในตำแหน่งที่ใกล้กับอะตอมของไฮโดรเจนเท่านั้น



รูปที่ 4.17 โครงสร้างรอยต่อ Al(111)/TiN(111) ทั้ง 2 แบบ  
ที่มีการแทรกตัวของอะตอมไฮโดรเจนในรอยต่อ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.18 ระยะห่างระหว่างระนาบของโครงสร้างรอยต่อ Al(111)/TiN(111) ทั้ง 2 แบบ  
ที่มีการแทรกตัวของอะตอมไฮโดรเจนในรอยต่อ

การแทรกตัวของอะตอมไฮโดรเจนในรอยต่อ Al(111)/TiN(111) ไม่ได้ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างในชั้นของไททาเนียมไนไตรด์มากนัก โดยในรูปที่ 4.18 รอยต่อแบบ N-terminated จะมีระยะห่างระหว่างระนาบในชั้นของไททาเนียมไนไตรด์ที่ถัดมาจากรอยต่อที่สั้นกว่าในรอยต่อแบบ Ti-terminated อยู่เล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้างรอยต่อ Al(111)/TiN(111) ที่ไม่มีอะตอมไฮโดรเจนแทรกอยู่ดังในตารางที่ 4.7 จะพบว่าการเปลี่ยนแปลงระยะห่างระหว่างระนาบในชั้นของไททาเนียมไนไตรด์จะมีอยู่แค่ในชั้นที่ติดกับรอยต่อเท่านั้น

ค่าพลังงานยึดติดของรอยต่อ Al(111)/TiN(111) ที่มีอะตอมของไฮโดรเจนในรอยต่อแสดงให้เห็นในตารางที่ 4.11 พบว่าเมื่อมีอะตอมของไฮโดรเจนแทรกอยู่ จะทำให้รอยต่อทั้งสองแบบมีค่าพลังงานยึดติดของรอยต่อลดลง โดยรอยต่อแบบ N-terminated ค่าพลังงานยึดติดมีค่าลดลงจนติดลบ แสดงถึงความไม่เสถียรของโครงสร้างรอยต่อที่เกิดขึ้น ในขณะที่รอยต่อแบบ Ti-terminated มีพลังงานการยึดติดที่ลดลงไปจากเดิม

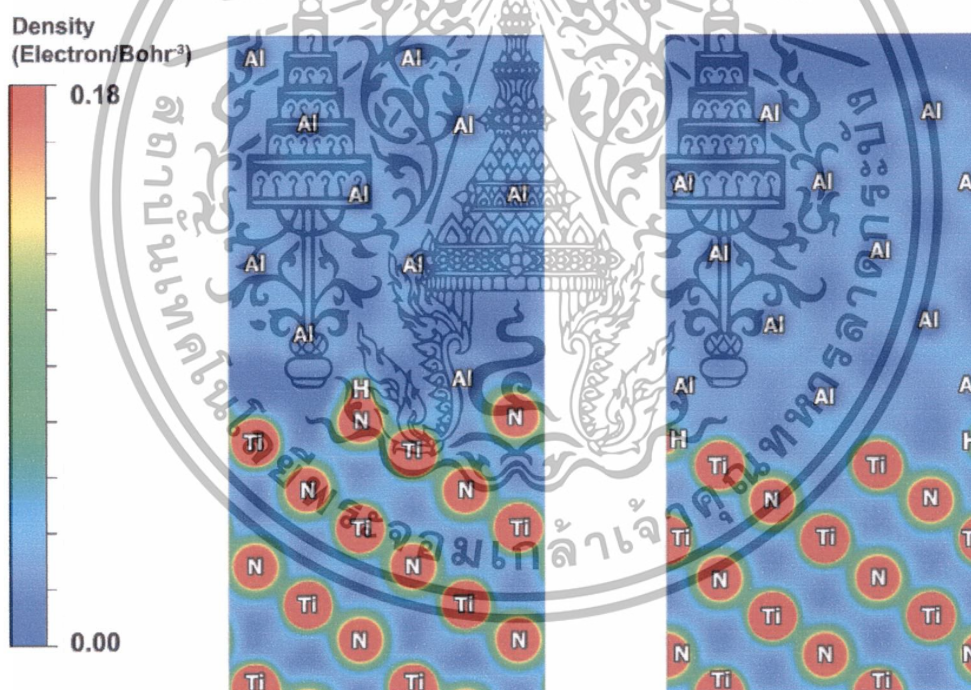
ค่าพลังงานยึดติดที่ได้จากการคำนวณนี้มีแนวโน้มเช่นเดียวกับงานของ L.M. Liu et al. [3] ในปี 2005 คือการแทรกตัวของอะตอมไฮโดรเจนได้ทำให้ค่าพลังงานการยึดติดของรอยต่อ Al(111)/TiN(111) มีค่าลดลง โดยรอยต่อแบบ N-terminated จะมีค่าพลังงานการยึดติดที่น้อยกว่ารอยต่อแบบ Ti-terminated

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.11 พลังงานการยึดติดของรอยต่อ Al(111)/TiN(111) ที่มีอะตอมไฮโดรเจนในรอยต่อ

Interface	$W_{ad}$ (J/m <sup>2</sup> )		
	Non-defected	H defect	L.M. Liu et al[3]
N-terminated	3.47	0.34	0.33
Ti-terminated	3.26	2.84	0.98

รูปที่ 4.19 ได้แสดงถึงความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในรอยต่อ Al(111)/TiN(111) เมื่อมีอะตอมของไฮโดรเจนแทรกตัวอยู่ที่รอยต่อ ซึ่งได้พบว่าที่ตรงรอยต่อนั้น การแทรกตัวของอะตอมไฮโดรเจนได้ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในรอยต่อแบบ N-terminated มีความหนาแน่นน้อยกว่าในรอยต่อแบบ Ti-terminated ซึ่งได้สอดคล้องกับผลการคำนวณค่าพลังงานการยึดในตารางที่ 4.11



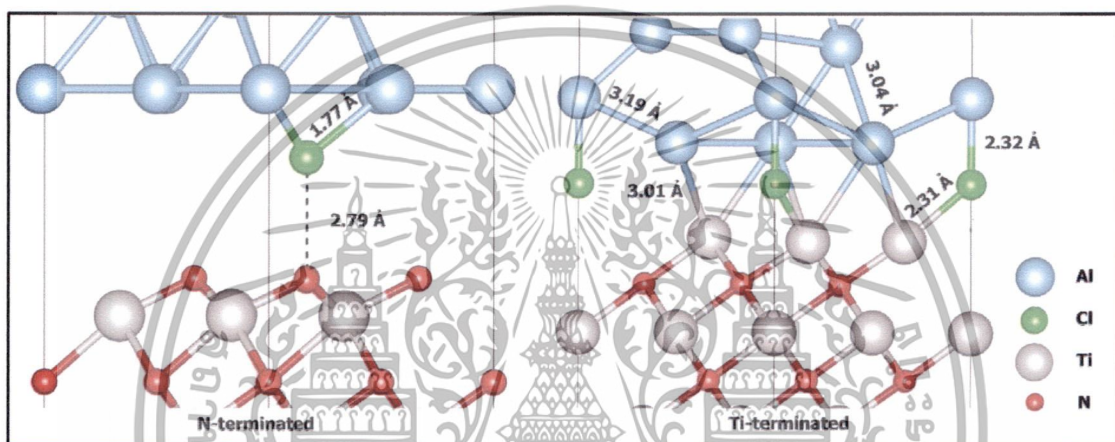
รูปที่ 4.19 ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่รอยต่อ Al(111)/TiN(111) ทั้ง 2 แบบที่มีการแทรกตัวของอะตอมไฮโดรเจนที่รอยต่อ

ความแตกต่างของค่าพลังงานยึดติดของรอยต่อที่คำนวณได้นั้นเป็นผลมาจากความแตกต่างของลักษณะและขนาดโมเดลโครงสร้างที่ใช้คำนวณที่ขนาดใหญ่กว่าในงานของ L.M. Liu et al. [3]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.7.2 การแทรกตัวของอะตอมคลอรีนในรอยต่อAl(111)/TiN(111)

ลักษณะของโครงสร้างที่เกิดขึ้นจากการแทรกตัวของอะตอมคลอรีนในรอยต่อ Al(111)/TiN(111) มีความแตกต่างจากการแทรกตัวของไฮโดรเจน โดยในรอยต่อแบบ N-terminated ชั้นของอลูมิเนียมได้แยกตัวออกมาจากพื้นผิวของไทเทเนียมไนไตรด์เป็นระยะ 4.30 Å โดยที่อะตอมของคลอรีนบนพื้นผิวของไทเทเนียมไนไตรด์ได้เข้าไปใกล้กับชั้นของอลูมิเนียมขณะที่ในรอยต่อแบบ Ti-terminated นั้นจะเกิดเป็นโครงสร้าง “ซูเปอร์แลตทิซ” ชั้นที่รอยต่อ โดยอะตอมของอลูมิเนียมบนชั้นที่ติดกับรอยต่อที่ไม่ได้อยู่ในตำแหน่งเดียวกับอะตอมคลอรีนจะเคลื่อนตัวออกมาจากระนาบเดิมเพื่อมาทำพันธะกับอะตอมไทเทเนียมบนพื้นผิวของไทเทเนียมไนไตรด์

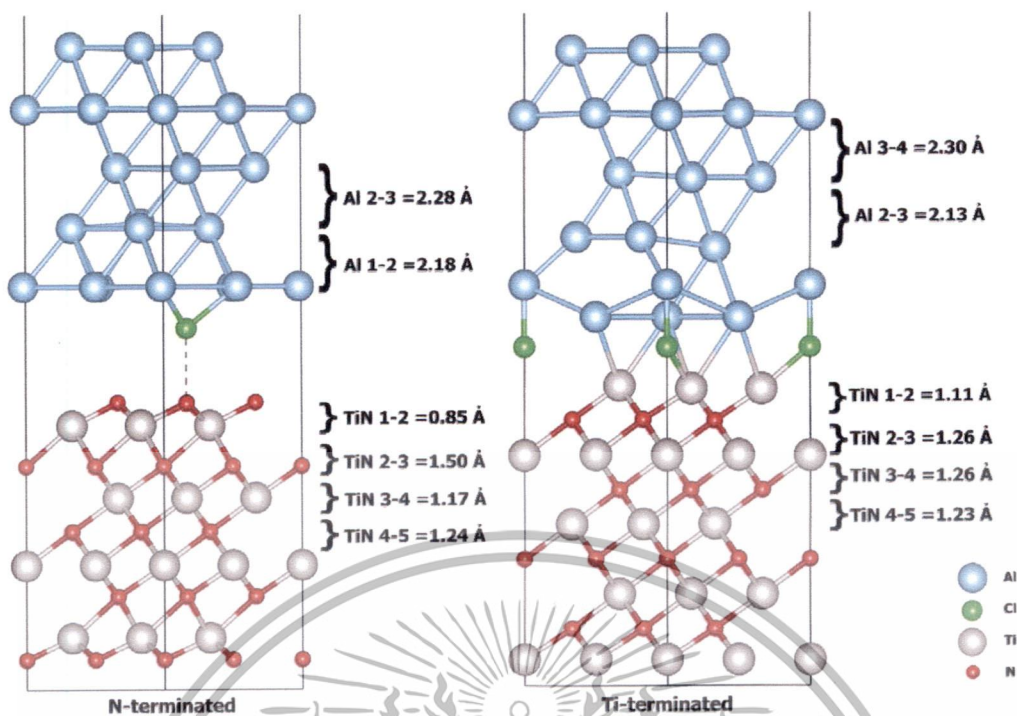


รูปที่ 4.20 โครงสร้างรอยต่อ Al(111)/TiN(111) ทั้ง 2 แบบที่มีการแทรกตัวของอะตอมคลอรีนที่รอยต่อ

เนื่องจากอะตอมของคลอรีนมีขนาดใหญ่กว่าอะตอมของไฮโดรเจนมาก การแทรกตัวของอะตอมคลอรีนในรอยต่อ Al(111)/TiN(111) จึงส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในชั้นของอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์มากกว่าการแทรกตัวของอะตอมไฮโดรเจน โดยในรูปที่ 4.21 รอยต่อแบบ Ti-terminated จะมีเปลี่ยนแปลงระยะของระนาบในชั้นของอลูมิเนียมที่ลึกลงมาจนถึงชั้นที่ 4 นับจากรอยต่อ โดยเมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้างรอยต่อในตารางที่ 4.7 แล้ว ระยะห่างระหว่างระนาบของชั้นที่ 2 และ 3 จะมีระยะลดลงจาก 2.23 Å มาเป็น 2.13 Å และระยะห่างระหว่างระนาบของชั้นที่ 3 และ 4 ได้มีระยะเพิ่มขึ้นจาก 2.23 Å มาเป็น 2.30 Å ในขณะที่การเปลี่ยนแปลงระยะห่างระหว่างระนาบในชั้นของไทเทเนียมไนไตรด์จะมีอยู่แค่นั้นชั้นที่ติดกับรอยต่อเท่านั้น

สำหรับรอยต่อแบบ N-terminated ชั้นของอลูมิเนียมทั้งหมดได้แยกตัวห่างออกมาจากชั้นของไทเทเนียมไนไตรด์ค่อนข้างมากจนไม่เกิดเป็นโครงสร้างรอยต่อ การเปลี่ยนแปลงของระยะห่างในโครงสร้างของทั้งสองเฟสจึงเป็นไปตามโครงสร้างพื้นผิว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.21 ระยะห่างระหว่างระนาบในโครงสร้างรอยต่อ Al(111)/TiN(111) ทั้ง 2 แบบที่มีการแทรกตัวของอะตอมคลอรีนที่รอยต่อ

ผลการคำนวณค่าพลังงานการยึดติดของรอยต่อเมื่อมีอะตอมคลอรีนในรอยต่อมีแนวโน้มเหมือนกับค่าพลังงานการยึดติดของรอยต่อที่มีอะตอมไฮโดรเจนแทรกตัวอยู่ในตารางที่ 4.12 รอยต่อทั้งสองแบบจะมีค่าพลังงานยึดติดลดลงเมื่อมีอะตอมคลอรีนในรอยต่อ โดยรอยต่อแบบ Ti-terminated จะมีค่าพลังงานการยึดติดที่สูงกว่า N-terminated ที่ไม่เกิดพันธะใดๆที่รอยต่อ

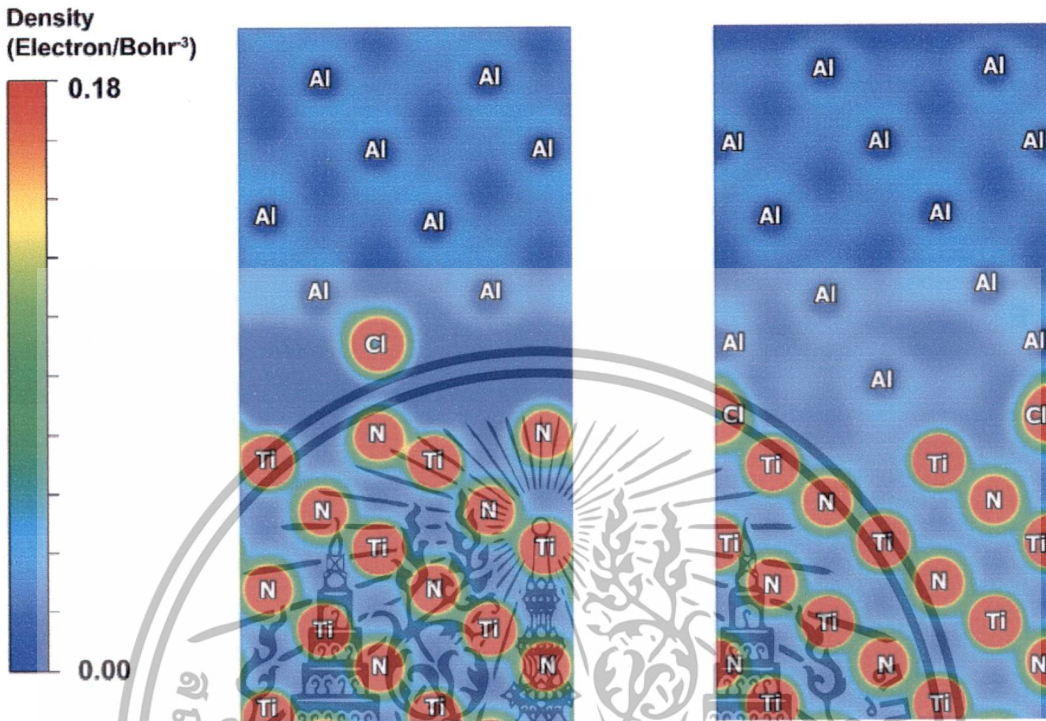
ตารางที่ 4.12 พลังงานการยึดติดของรอยต่อ Al(111)/TiN(111) ที่มีอะตอมคลอรีนในรอยต่อ

Interface	$W_{ad}(J/m^2)$	
	Non-defected	Cl defect
N-terminated	3.47	0.54
Ti-terminated	3.26	2.67

ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในโครงสร้างรอยต่อ Al(111)/TiN(111) ที่มีอะตอมคลอรีนแทรกตัวอยู่ได้แสดงให้เห็นในรูปที่ 4.22 พบว่ามีความสอดคล้องกับผลการคำนวณพลังงานการยึดติดในตารางที่ 4.12 โดยในรอยต่อแบบ Ti-terminated จะมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่รอยต่อมากกว่า แสดงถึงการเกิดพันธะระหว่าง Al-Cl และ Al-Ti ที่เกิดเป็นโครงสร้างรอยต่อที่ซับซ้อน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในขณะที่ในรอยต่อแบบ N-terminated จะพบอิเล็กตรอนเพียงบริเวณรอบๆอะตอมของคลอรีนที่แทรกตัวอยู่เท่านั้น



รูปที่ 4.22 ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่รอยต่อ Al(111)/TiN(111) ทั้ง 2 แบบที่มีการแทรกตัวของอะตอมคลอรีนที่รอยต่อ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้ทำการศึกษาศมบัติเชิงกลของรอยต่อของอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์ที่ระนาบ (111) ด้วยวิธีการคำนวณแบบเฟิสต์พริ้นซิเปิล โดยผลการคำนวณหาค่าคงที่ผลึกโมดูลัสเชิงปริมาตร ค่าคงที่การยืดหยุ่น ของอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์นั้นได้ค่าที่ยอมรับได้เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่นๆ และผลการศึกษาค่าคงที่ยืดหยุ่นของไทเทเนียมไนไตรด์ภายใต้ความดันสูงนั้นพบว่า ค่าคงที่การยืดหยุ่นทั้ง 3 คือ  $C_{11}$   $C_{12}$  และ  $C_{44}$  ต่างก็มีค่าเพิ่มขึ้นตามความดันของระบบ โดยที่  $C_{11}$  ซึ่งเป็นค่าโมดูลัสของยังที่มีความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงทั้งรูปร่างและปริมาตรของระบบจะมีการเปลี่ยนแปลงกับความดันที่มากกว่า  $C_{12}$  และ  $C_{44}$  และในการคำนวณหาค่าพลังงานพื้นผิวในระนาบ (111) ของอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์ได้ผลบ่งชี้ว่าโครงสร้างพื้นผิวจะมีความเป็นผลึกมากขึ้นเมื่อโมเดลโครงสร้างมีความหนาตั้งแต่ 5 ชั้น และ 9 ชั้น ขึ้นไปตามลำดับ ซึ่งจะเป็นโมเดลโครงสร้างที่เหมาะสมในการนำไปใช้ศึกษาศมบัติของรอยต่อ โดยโครงสร้างรอยต่อ 111 ของอลูมิเนียมและไทเทเนียมไนไตรด์ที่คำนวณได้ พบว่าในรอยต่อแบบ N-terminated จะมีระยะห่างระหว่างระนาบที่รอยต่อน้อยกว่า และมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในชั้นของไทเทเนียมไนไตรด์มากกว่าในรอยต่อแบบ Ti-terminated และสำหรับผลการคำนวณพลังงานการยึดติดของรอยต่อพบว่า การเรียงตัวของรอยต่อแบบ FCC จะมีค่าพลังงานการยึดติดสูงกว่าการเรียงตัวแบบ HCP และ On-Top โดยที่รอยต่อแบบ N-terminated นั้นจะให้ค่าพลังงานการยึดติดที่สูงกว่ารอยต่อแบบ Ti-terminated ซึ่งสอดคล้องกับค่าความเค้นดึงในอุดมคติที่คำนวณได้ ในการคำนวณหาค่าพลังงานการยึดติดของรอยต่อเมื่อมีอะตอมของไฮโดรเจนและคลอรีนแทรกตัวอยู่ ได้ทำการเลือกตำแหน่งของอะตอมไฮโดรเจนและคลอรีนบนพื้นผิวของ TiN(111) จากตำแหน่งที่มีค่าพลังงานดูดซับสูงสุด ซึ่งได้แก่ตำแหน่ง On-top สำหรับพื้นผิวแบบ N-terminated และตำแหน่ง FCC สำหรับพื้นผิวแบบ Ti-terminated และผลการคำนวณพลังงานการยึดติดของรอยต่อที่มีอะตอมของไฮโดรเจนและคลอรีนแทรกตัวอยู่พบว่าทั้งอะตอมไฮโดรเจนและคลอรีนที่แทรกอยู่ในรอยต่อต่างก็ส่งผลให้พลังงานการยึดติดของรอยต่อมีค่าลดลง โดยอะตอมไฮโดรเจนนั้นจะก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงในชั้นโครงสร้างของอลูมิเนียมน้อยกว่าอะตอมคลอรีน ซึ่งแสดงถึงคุณสมบัติการยึดติดของรอยต่อที่แย่งจากเดิม โดยในรอยต่อแบบ N-terminated จะมีผลกระทบจากการแทรกตัวของอะตอมไฮโดรเจนและคลอรีนที่รอยต่อมากกว่าในรอยต่อแบบ Ti-terminated

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

ผลการคำนวณแบบเฟสฟิลด์พรีนซิเปิลในวิทยานิพนธ์นี้ เป็นการคำนวณที่อุณหภูมิ 0 K โดยในการคำนวณหาสมบัติเชิงกลต่างๆของวัสดุ ไม่ว่าจะเป็นค่าโมดูลัสเชิงปริมาตร ค่าคงที่การยืดหยุ่น และค่าความเค้นดึงในอุดมคติ จะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับค่าพลังงานรวมของระบบ ดังนั้นในการคำนวณจึงจำเป็นต้องเลือกใช้การประมาณค่าของ Exchange-correlation ให้เหมาะสม โดยผลการประมาณค่าแบบ Local density approximation (LDA) จะให้ผลการคำนวณพลังงานรวมที่คลาดเคลื่อนมากกว่า การประมาณค่าแบบ General gradient approximation (GGA) โมเดลโครงสร้างของรอยต่อที่ใช้คำนวณในงานวิจัยนี้ได้ทำการเว้นผลจากค่าคงแลตทิซของวัสดุ 2 ชนิดที่ไม่เท่ากัน โดยกำหนดโมเดลโครงสร้างรอยต่อมาทำการคำนวณนั้นจะทำการพิจารณาให้วัสดุของเฟสที่เป็นวัสดุฐานรอง ซึ่งก็คือไทเทเนียมไนไตรด์และทำการยืดขนาดของโครงสร้างของอลูมิเนียมที่อ่อนตัวกว่ามาให้พอดีกัน เพื่อสร้างเป็นโครงสร้างรอยต่อ ซึ่งจะส่งผลให้ไม่สามารถพิจารณาถึงผลจากการเกิดข้อบกพร่องเชิงระนาบ (Edge dislocation) ได้ เนื่องจากขนาดของโมเดลของโครงสร้างที่ใช้คำนวณนั้นไม่ใหญ่พอที่จะหลีกเลี่ยงผลกระทบจากความเป็นคาบของระบบ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

- [1] S. Q. Wang and H. Q. Ye, "Theoretical studies of solid–solid interfaces" *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 10, 2006, p. 26-32.
- [2] A. Kafizas, C. J. Carmalt, and I. P. Parkin, "CVD and precursor chemistry of transition metal nitrides" *Coordination Chemistry Reviews* 257(13-14), 2013, p. 2073-2119.
- [3] L. M. Liu, S. Q. Wang, and H. Q. Ye, "First-principles study of the effect of hydrogen on the metal–ceramic interface" *Journal of Physics: Condensed Matter* 17(35), 2005, p. 5335-5348.
- [4] C. Kittel. 2007. *Introduction to Solid State Physics* Limited. Ed. India Pvt.: wiley.
- [5] VTU Engineering Physics. "Crystal Physics". [Online]. Available: <http://vtuphysics.blogspot.com/2008/07/unit-7.html>
- [6] "Translation Vectors". [Online]. Available: <http://www-ee.ccny.cuny.edu/www/web/crouse/13600/Lectures/Crystalline%20State%20Review.htm>
- [7] "Solid state physics". [Online]. Available: <http://www.slideshare.net/jongyeonglee1/solid-state-physics-02crystal-structure>
- [8] "Wigner–Seitz cell". [Online]. Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Wigner%E2%80%93Seitz\\_cell](https://en.wikipedia.org/wiki/Wigner%E2%80%93Seitz_cell)
- [9] "First BZ of FCC and BC". [Online]. Available: <http://physics.stackexchange.com/questions/48048/how-can-crystal-structures-be-determined-using-x-ray-diffraction>
- [10] KevinLiuRodrigues. "Miller Indices of Common Planes on Cubic Crystal". [Online]. Available: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Indices\\_de\\_miller\\_de\\_planos\\_comuns\\_na\\_base\\_cubica.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Indices_de_miller_de_planos_comuns_na_base_cubica.png)
- [11] F. D. Murnaghan, "The Compressibility of Media under Extreme Pressures" *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 30(9), 1944, p. 244-247.
- [12] D. C. Wallace. 1972. *Thermodynamics of Crystals*. New York: Wiley.
- [13] K. B. Panda and R. Chandran, "Determination of elastic constants of titanium diboride (TiB<sub>2</sub>) from first principles using FLAPW implementation of the density functional theory" *Computational Materials Science* 35(2), 2006, p. 134-150.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [14] Hans Lüth. *Surface and Interface of Solid Materials* 3rd Ed. Verlag Berlin Heidelberg New York: Germany: Springer.
- [15] J. M. Thijssen. 2007. *Computational Physics* 2nd Ed. New York: Cambridge.
- [16] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method" *Physical Review Letters* 45(7), 1980, p. 566-581.
- [17] J. P. Perdew and Alex Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems" *Physical Review B* 23(10), 1981, p. 5048-5079.
- [18] P. A.M. Dirac, "Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom" *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 26(3), 1930, p. 276-385.
- [19] E. Wigner, "On the Quantum Correction For Thermodynamic Equilibrium" *Physical Review* 40, 1932, p. 749-759.
- [20] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple" *Physical Review Letters* 77(18), 1996, p. 3865-3868.
- [21] P. E. Blöchl, "Projector augmented-wave Method" *Physical Review B* 50(24), 1994, p. 17953-17979.
- [22] G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set" *Physical Review B* 54(16), 1996, p. 11169.
- [23] J. M. Wills et al. 2010. *Full-Potential Electronic Structure Method*. M. Cardona et al., Eds. Heidelberg: Germany: Springer.
- [24] VASP documentation. "Pseudopotential". [Online]. Available: <https://www.vasp.at/index.php/documentation>
- [25] R. P. Feynman, "Forces in Molecules" *Physical Review* 56, 1939, p. 340-343.
- [26] J. Neugebauer and M. Scheffler, "Adsorbate-substrate and adsorbate-adsorbate interactions of Na and K adlayers on Al(111)" *Physical Review B* 46(24), 1992, p. 16067-16080.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [27] S. K. Yadav, R. Ramprasad, A. Misra, and X-Y. Liu, "First-principles study of shear behavior of Al, TiN, and coherent Al/TiN interfaces" *Journal of Applied Physics* 111, 2012, p. 083505-5.
- [28] P. R. Leclair. 1988. *Titanium Nitride Thin Films by the Electron Shower Process*. Department of Materials Science and Engineering Massachusetts Institute of Technology.
- [29] L. M. Liu, S. Q. Wang, and H. Q. Ye, "Adhesion of metal-carbide/nitride interfaces: Al/TiC and Al/TiN" *Journal of Physics: Condensed Matter* 15(47), 2003, p. 8103-8114.
- [30] M. Avinun, W. D. Kaplan, M. Eizenberg, T. Guo, and R. Mosely, "Factors which determine the orientation of CVD grown on TiN" *Solid-State Electronics* 43(6), 1999, p. 1011-1014.
- [31] H. Z. Zhang, L. M. Liu, and S. Q. Wang, "First-principles study of the tensile and fracture of the Al/TiN interface" *Computational Materials Science* 38, 2006, p. 800-806.
- [32] L. M. Liu, S. Q. Wang, and H. Q. Ye, "First-principles study of polar Al/TiN (111) interfaces" *Acta Materialia* 52, 2004, p. 3681-3688.
- [33] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations" *Physical Review B* 13(12), 1976, p. 5188.
- [34] "Cubic Close Packing". [Online]. Available: <http://www.seas.upenn.edu/~chem101/sschem/metallicsolids.html>
- [35] "Projection of the FCC Lattice". [Online]. Available: [http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def\\_en/kap\\_5/backbone/r5\\_4\\_1.html](http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_5/backbone/r5_4_1.html)
- [36] C. Wang, Y. Dai, H. Gao, X. Ruan, and B. Sun, "Surface properties of titanium nitride: A first-principles study" *Solid State Communications* 150, 2010, p. 1370-1374.
- [37] K. Liu, X-L. Zhou, H-H. Chen, and L-Y. Lu, "Structural and elastic properties of TiN under high pressure" *Physica B* 407, 2012, p. 3617-3621.
- [38] K. Liu, X-L. Zhou, and H-H. Chen, "Phase transition and thermodynamic properties of TiN under pressure via first-principles calculations" *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 110, 2012, p. 973-978.

- [39] P. Patsalas, C. Charitidis, and S. Logothetidis, "The effect of substrate temperature and biasing on the mechanical properties and structure of sputtered titanium nitride thin films" *Surface and Coatings Technology* 125(1-3), 2000, p. 335-340.
- [40] L. M. Liu, S. Q. Wang, and H. Q. Ye, "Adhesion of metal-carbide/nitride interfaces: Al/TiC and Al/TiN" *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 2003, p. 8103-8114.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชุดคำสั่งในไฟล์ INCAR สำหรับ Relaxation โครงสร้างในโปรแกรม VASP

general:

System = Al-TiN {111}

ISTART = 0

ISMEAR = 0; SIGMA = 0.1;

PREC = Accurate

IBRION=1; ISIF=2 ; NSW=900

POTIM = 0.3

EDIFF =0.1E-04

EDIFFG = -0.01

LREAL = Auto

NPAR = 2

LPLANE = .TRUE.

NSIM = 2



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชุดคำสั่งในไฟล์ INCAR สำหรับคำนวณหาพลังงานรวมของ Slab ด้วยโปรแกรม VASP

general:

System = TiN{111}surface

ISTART = 0

ENCUT = 500

ISMEAR = 0; SIGMA = 0.1

PREC = Accurate

IBRION=-1; ISIF=2 ; NSW=1

EDIFF =0.1E-04

EDIFFG = -0.01

LPLANE = .TRUE.

NPAR = 2

NSIM = 2

###Dipole corrections###

LMONO = F #monopole corrections only (constant potential shift)

LDIPOL = T #correct potential (dipole corrections)

DIPOL =0.5 0.5 0.27 #center of cell

IDIPOL = 3 #1-x, 2-y, 3-z, 4-all directions

EPSILON= 1.0000000#bulk dielectric constant

NELM = 100

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตำแหน่งอะตอมใน POSCAR สำหรับ Al พื้นผิว (111)

Al FCC 111

1.0

2.8541204929	0.0000000000	0.0000000000
-1.4270602465	2.4717408523	0.0000000000
0.0000000000	0.0000000000	21.6669998169

Al

5

selective dynamics

Direct

0.000000000	0.000000000	0.000000000	F F F
0.333333343	0.666666687	0.107692003	T T T
0.666666687	0.333332986	0.215385005	T T T
0.000000000	0.000000000	0.323076993	T T T
0.333333343	0.666666985	0.430768996	T T T

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตำแหน่งอะตอมใน POSCAR สำหรับพื้นผิว TiN (111) N-terminate

TiN{111}

1.0

2.8920617104	0.0000000000	0.0000000000
-1.4460308552	2.5045989105	0.0000000000
0.0000000000	0.0000000000	22.0167903900

Ti N

4 5

Direct

0.666666687	0.333332986	0.056869999
0.000000000	0.000000000	0.170609996
0.333332986	0.666666985	0.284350991
0.666666687	0.333332986	0.398090988
0.000000000	0.000000000	0.000000000
0.333333343	0.666666985	0.113739997
0.666666687	0.333332986	0.227480993
0.000000000	0.000000000	0.341221005
0.333333343	0.666666985	0.454961002

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตำแหน่งอะตอมใน POSCAR สำหรับโครงสร้างรอยต่อ Al/(111)TiN (111) N-terminate

Al-TiN FCC 111

1.0

2.9758725166	0.0000000000	0.0000000000
-1.4879362583	2.5771811978	0.0000000000
0.0000000000	0.0000000000	35.5998802185

Al Ti N

5 4 5

Direct

0.333333343	0.666666687	0.628459990
0.000000000	0.000000000	0.564933002
0.666666687	0.333333343	0.502875984
0.333333343	0.666666687	0.441691011
0.000000000	0.000000000	0.378793001
0.333333343	0.666666687	0.063782670
0.000000000	0.000000000	0.134098291
0.666666687	0.333333343	0.203713119
0.333333343	0.666666687	0.273417801
0.000000000	0.000000000	0.032556001
0.666666687	0.333333343	0.098831445
0.333333343	0.666666687	0.169502035
0.000000000	0.000000000	0.238040924
0.666666687	0.333333343	0.306722730

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



งานวิจัยที่ได้ตีพิมพ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## First-Principles Investigation on Elastic Constants of TiN under High Pressure

Kittiya Prasert<sup>1,a</sup>, Pitiporn Thanomngam<sup>1,2,3,b</sup> and Kanoknan Sarasamak<sup>1,2,3,c</sup>

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

<sup>a</sup>kp.sert@gmail.com, <sup>b</sup>ktpitipo@kmitl.ac.th, <sup>c</sup>kscanokn@kmitl.ac.th

**Keywords:** First-principles, Elastic Constants, High Pressure, TiN

**Abstract.** Elastic constants of NaCl-type TiN under pressure were investigated by first-principles calculations within both local density approximation (LDA) and Perdew-Burke-Ernzerhof generalized-gradient approximation (PBE-GGA). At ambient pressure, the calculated lattice parameter, bulk modulus, and elastic constants of NaCl-type TiN are in well agreement with other available values. Under pressure, all elastic constants,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ , and  $C_{44}$ , are found to increase with pressure.  $C_{11}$ , which is related to the longitudinal distortion, increases rapidly with pressure while  $C_{12}$  and  $C_{44}$  which are related to the transverse and shear distortion, respectively, are much less sensitive to pressure.

### Introduction

Titanium nitride is well known as a refractory hard metal. As exhibiting in combination of properties such as high melting point, brittleness, hardness and metallic conductive behavior, TiN has been used in application like resistant coating [1]. In addition, TiN has also been used as an electrical conducting barrier in microelectronic development [2].

TiN has NaCl-type crystal structure with space group  $Fm\bar{3}m$ . There are widely investigations involved in TiN film [3-5]. To understand its mechanical properties, elastic constants of TiN have been investigated successfully in both theoretical and experimental regimes [6, 7]. Moreover, the elastic constants of TiN under pressure range of 0 – 45 GPa has been previously investigated by K. Liu. et al [8]. They found that the elastic constants are increased with the increasing pressure.

The purpose of this work is to investigate elastic constants of NaCl-type TiN under pressure using first principles calculations within both local density approximation (LDA) and Perdew-Burke-Ernzerhof generalized-gradient approximation (PBE-GGA). The pressure range of 0-75 GPa were applied to TiN unit cell and behaviors of all elastic constants were discussed.

### Elastic constant of NaCl-type crystal structure

According to Wallace [9], the internal energy of a crystal under a general strain can be expressed by expanding the internal energy  $E(V)$  of deformation in crystal, which are related to strain tensor, in terms of Taylor's series, as

$$E(V) = E(V_0, 0) + V_0 \sum_{i,j} \sigma_{ij} \delta_{ij} + \frac{V_0}{2} \sum_{i,j,k,l} C_{ijkl} \delta_{ij} \delta_{kl} + \dots \quad (1)$$

Where  $V_0$  is the volume of the unstrained crystal,  $E(V_0, 0)$  is the ground state energy, and  $C_{ijkl}$  is the elastic constant. In expression above, the subscripts,  $(ij, kl)$ , are expressed in Voigt notation scheme (11 = 1, 22 = 2, 33 = 3, 23 = 4, 31 = 5 and 12 = 6). For extremely small strains, Eq. (1) can be rewritten as,

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$E(V) = M_0 + M_1\delta + M_2\delta^2 \quad (2)$$

$$\text{Where } M_0 = E(V_0, 0), M_1 = V_0 \sum_{i,j} \sigma_{ij}, \text{ and } M_2 = \frac{V_0}{2} \sum_{i,j,k,l} C_{ijkl}$$

Therefore, the elastic constant can be obtained from the 2<sup>nd</sup> order coefficient ( $M_2$ ) of energy-strain polynomial fitting in Eq. (2). Since TiN has a NaCl-type crystal structure which is crystallized in a cubic crystal structure, the elastic constants for cubic crystal structure are considered in this work. There are three independence of elastic constants for cubic crystal structure denoted  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  and  $C_{44}$ . These quantities can be determined from the energy calculations for 3 different strain configurations in the form of deformation matrix as shown in Table 1. To determine the elastic constants, energies as a function of small strains,  $E(\delta)$  were calculated and fitted to a 2<sup>nd</sup> order polynomial. The 2<sup>nd</sup> order coefficient of  $E(\delta)$  gives us the elastic constants.

**Table 1** Deformations matrix and elastic stiffness relation for NaCl-type TiN.

Deformations matrix	Relationship between elastic coefficient with 2 <sup>nd</sup> order polynomial
$\begin{bmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1+\delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$c_{11} + c_{12} = \frac{M_2}{V_0}$
$\begin{bmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1-\delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$c_{11} - c_{12} = \frac{M_2}{V_0}$
$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \delta \\ 0 & \delta & 1 \end{bmatrix}$	$c_{44} = \frac{M_2}{2V_0}$

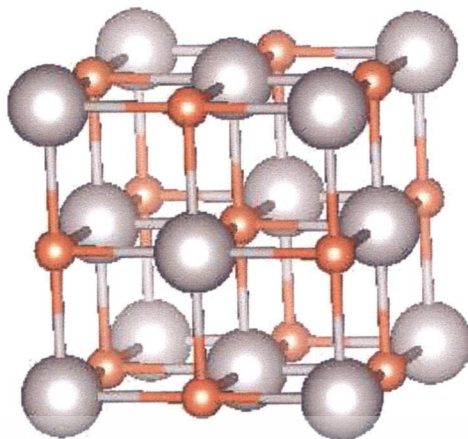
### Method and computational details

The total energy calculations of NaCl-type TiN were based on density functional theory (DFT) as implemented in Vienna ab-initio simulation package (VASP) [10]. Both the local density approximation (LDA) and the Perdew-Burke-Ernzerhof generalized gradient approximation (PBE-GGA) were used to describe electronic exchange and correlations [11] [12]. The projector-augmented-wave (PAW) method was treated to perform the electron wave functions [13]. The electronic configurations Ti (3d 1s) and N (2s 2p) were included in valence state. For the plane-wave expansion of the wave functions, a cut off energy of 500 eV was used. The Brillouin zone integrations were performed using Monkhorst-pack grids with at least 15×15×15 k-points mesh to obtain well convergence of total energy [14]. The total energy was calculated with a high precision, which converged to 10<sup>-6</sup> eV for each electronic iteration and relaxation was stopped when all forces were smaller than 10<sup>-3</sup> eV/Å. The NaCl-type TiN unit cell is shown in Fig. 1.

The total energies as a function of volume,  $E(V)$ , of a NaCl-type TiN unit cell were calculated and fitted into the Murnaghan's equation of state [15] to obtain the equilibrium volume ( $V_0$ ), the bulk modulus ( $B_0$ ), and its pressure derivative ( $B'$ ). To study the mechanical properties under pressure, the elastic constants were calculated at several reduced volumes, each of which corresponds to the system under pressure. The pressure-volume relation can be determined from  $V$ - $P$  relationship in the Murnaghan's equation of state written as,

$$V(P) = V_0 \left(1 - \frac{B_0 P}{B_0'}\right)^{\frac{1}{B_0'}} \quad (3)$$

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**Figure. 1** TiN NaCl-type crystal structure, large grey spheres represent Ti atoms and small orange spheres represent N atoms.

## Result and discussion

### Structural and elastic constants of NaCl-type TiN at ambient pressure

The calculated lattice parameter, bulk modulus, and elastic constants of TiN for both LDA and PBE-GGA exchange correlation functional at ambient pressure together with other calculations and experimental results are shown in Table II. Our calculated results are in good agreement with others. When compared with experimental values, LDA underestimates lattice parameters (less than -1%), whereas the lattice parameters obtained from PBE-GGA are closer to the experimental values than the values from LDA. Since our results showed that LDA gives smaller lattice parameters when compared with PBE-GGA, the bulk modulus ( $B$ ) and all elastic constants ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ , and  $C_{44}$ ) obtained from LDA are higher than those values obtained from PBE-GGA.

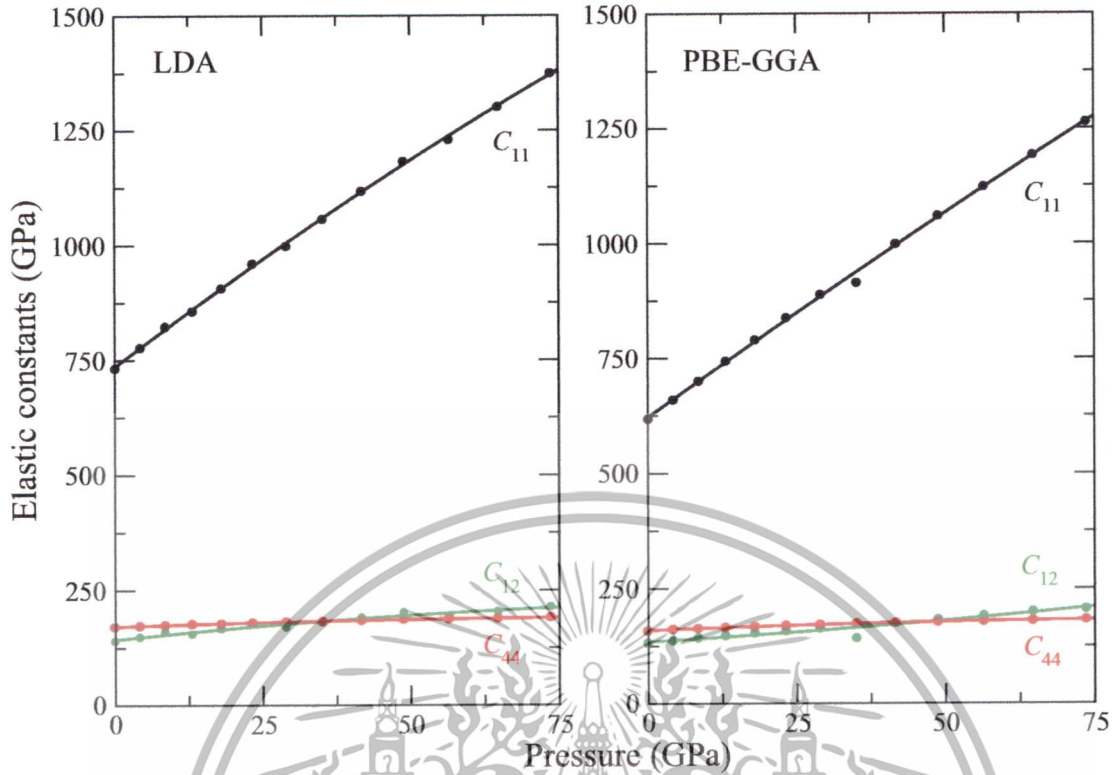
**Table 2** Calculated lattice parameters ( $a$ ), bulk modulus ( $B$ ), its pressure derivative ( $B'$ ) and elastic constants of NaCl-type TiN.

	This work		Other calculations		Expt.
	LDA	PBE	LDA	GGA	
$a$ (Å)	4.19	4.25	4.17[16],4.17[8]	4.24[16], 4.25,[8]	4.238[17],4.242[18],
$B$ (GPa)	339	293	319[16],321[8],	282[16], 278,[8]	288[16],282[8]
$B'$	4.46	4.52	4.3[16],4.25[8]	4.2[16],4.3[8]	4.0[8]
$C_{11}$ (GPa)	732	618	685[8],735[6]	639[19],577[8]	625[19]
$C_{12}$ (GPa)	141	133	137[8],93[6]	139[19],127[8]	165[19]
$C_{44}$ (GPa)	172	160	196[8],250[6]	160[19],179[8]	163[19]

### Elastic constants under pressure

To study the effects of pressure on the elastic constants, the elastic constants were calculated at several reduced volumes, each of which corresponds to the system under pressure ranged from 0-75 GPa. The corresponding pressure is determined from Eq. 3. The effects of pressure on the elastic constants for cubic TiN are shown in Fig 2. The calculated points (circles) and the solid lines which are quadratic fits to the calculated results are presented.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**Figure. 2** The elastic constants of TiN under high pressure calculated with the LDA (left) and PBE-GGA (right) functional.

Both LDA and PBE-GGA have quite similar behavior in the change of elastic constants under pressure. It can be seen that all elastic constants increase with pressure. The elastic constants over pressure range of 0–45 GPa are in well agreement with the previous work [8]. The elastic constant  $C_{11}$ , which is related to the longitudinal distortion, increases quickly with the increasing pressure.  $C_{12}$  and  $C_{44}$  are less sensitive to pressure.  $C_{12}$  slightly increases with pressure while  $C_{44}$  stays almost constant. The two elastic constants,  $C_{12}$  and  $C_{44}$  cross each other at some pressure points (see Fig. 2). At higher pressure away from the crossing point,  $C_{44}$  becomes smaller and flatter than  $C_{12}$  indicating that  $C_{44}$  is less sensitive to pressure when compare with  $C_{12}$ . Since  $C_{12}$  and  $C_{44}$  are related to the transverse and shear distortion respectively, which cause change in shape without change in volume, therefore  $C_{12}$  and  $C_{44}$  are much less sensitive to pressure when compared with  $C_{11}$ .

### Summary

The first principles calculations based on density functional theory within both LDA and PBE-GGA were used to investigate the behaviors of elastic constants under pressure of NaCl-type TiN. Under ambient pressure, the calculated lattice parameters, bulk modulus and elastic constants ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ , and  $C_{44}$ ) are in reasonable agreement with the available values. LDA gives smaller lattice parameters than GGA, thus the calculated bulk modulus and elastic constants from LDA are larger than GGA. The behaviors of elastic constants under pressure range of 0 – 75 GPa were presented. The quite similar behaviors are found in both LDA and PBE-GGA. All elastic constants increase with pressure.  $C_{11}$  is much sensitive to pressure, whereas  $C_{12}$  and  $C_{44}$  are less sensitive to pressure. This study improves the understanding of the dependence of the elastic constants on pressure of NaCl-type TiN.

### Acknowledgments

This work was supported by Thailand Center of Excellence in Physics (ThEP Center) and the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network.

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## References

- [1] U. Helmerson, S. Todorova, S.A. Barnett, J.E. Sundgren, L.C. Markett, J.E. Greene, Growth of single-crystal TiN/VN strained-layer superlattices with extremely high mechanical hardness, *J. Appl. Phys.* 62 (1987) 481-484.
- [2] M. Wittmer, H. Melchior, Applications of TiN thin films in silicon device technology, *Thin Solid Films.* 93, (1982) 397-405.
- [3] R.J. Hegde, R.W. Fiordalice, E.O. Travis, and P. J. Tobin, Thin film properties of low-pressure chemical vapor deposition TiN barrier for ultra-large-scale integration applications, *J. Vac. Sci. Technol. B.* 11 (1993) 2326-2328.
- [4] J.B. Price, J.O. Borland, S. Selbrede, Properties of chemical-vapor-deposited titanium nitride, *Thin Solid Films.* 236 (1993) 311-318.
- [5] R. Fix, R.G. Gordon, D.M. Hoffman, Chemical vapor deposition of titanium, zirconium, and hafnium nitride thin films, *Chem. Mater.* 3 (1991) 1138-1148.
- [6] R. Ahuja, O. Eriksson, J.M. Wills, B. Johansson, Structural, elastic, and high-pressure properties of cubic TiC, TiN, and TiO, *Phys. Rev. B.* 53 (1996) 3072-3079.
- [7] J.G. Zhao, L.X. Yang, Y. Yu, et al., Isostructural phase transition of TiN under high pressure, *Chin. Phys. Lett.* 22 (2005) 1199-1201.
- [8] Ke Liu, Xiao-Lin Zhou, Hai-Hua Chen, Lai-Yu Lu, Structural and elastic properties of TiN under high pressure, *Physica B: Condensed Matter.* 407 (2012) 3617-3621.
- [9] D.C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*, Wiley, New York, 1972.
- [10] G. Kresse and J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B.* 54 (1996) 11169-11186.
- [11] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566-569.
- [12] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865-3868.
- [13] P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B.* 50 (1994) 17953-17979.
- [14] J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B.* 13 (1976) 5188-5192.
- [15] F.D. Murnaghan, The Compressibility of Media under Extreme Pressures, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 30 (1944) 244-247.
- [16] M. Marlo, V. Milman, Density-functional study of bulk and surface properties of titanium nitride using different exchange-correlation functionals, *Phys. Rev. B.* 62 (2000) 2899-2907.
- [17] N. Schönberg, An X-Ray Investigation on Ternary Phases in the Ta-Me-N Systems (Me = Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni), *Acta Chem. Scand.* 8 (1954) 213-220.
- [18] M. Radecka, E. Pamula, A. Trenczek-Zajac, K. Zakrzewska, A. Brudnik, E. Kusior, N.-T.H. Kim-Ngan, A.G. Balogh, Chemical composition, crystallographic structure and impedance spectroscopy of titanium oxynitride TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> thin films, *Solid State Ionics.* 192 (2011) 693-698.
- [19] J. O. Kim, J. D. Achenbach, P. B. Mirkarimi, M. Shinn, S. A. Barnett, Elastic constants of single-crystal transition-metal nitride films measured by line-focus acoustic microscopy *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 1805-1811.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**First-Principles Investigation on Elastic Constants of TiN under High Pressure**

10.4028/www.scientific.net/AMR.802.109

**DOI References**

- [1] U. Helmerson, S. Todorova, S.A. Barnett, J.E. Sundgren, L.C. Markett, J.E. Greene, Growth of single-crystal TiN/VN strained-layer superlattices with extremely high mechanical hardness, *J. Appl. Phys.* 62 (1987) 481-484.  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.339770>
- [3] R.I. Hegde, R.W. Fiordalice, E.O. Travis, and P. J. Tobin, Thin film properties of lowpressure chemical vapor deposition TiN barrier for ultralargescale integration applications, *J. Vac. Sci. Technol. B.* 11 (1993) 2326-2328.  
<http://dx.doi.org/10.1116/1.586931>
- [4] J.B. Price, J.O. Borland, S. Selbrede, Properties of chemical-vapor-deposited titanium nitride, *Thin Solid Films.* 236 (1993) 311-318.  
[http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(93\)90688-L](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(93)90688-L)
- [5] R. Fix, R.G. Gordon, D.M. Hoffman, Chemical vapor deposition of titanium, zirconium, and hafnium nitride thin films, *Chem. Mater.* 3 (1991) 1138-1148.  
<http://dx.doi.org/10.1021/cm00018a034>
- [6] R. Ahuja, O. Eriksson, J.M. Wills, B. Johansson, Structural, elastic, and high-pressure properties of cubic TiC, TiN, and TiO, *Phys. Rev. B.* 53 (1996) 3072-3079.  
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.53.3072>
- [7] J.G. Zhao, L.X. Yang, Y. Yu, et al., Isostructural phase transition of TiN under high pressure, *Chin. Phys. Lett.* 22 (2005) 1199-1201.  
<http://dx.doi.org/10.1088/0256-307X/22/5/048>
- [8] Ke Liu, Xiao-Lin Zhou, Hai-Hua Chen, Lai-Yu Lu, Structural and elastic properties of TiN under high pressure, *Physica B: Condensed Matter.* 407 (2012) 3617-3621.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2012.05.038>
- [10] G. Kresse and J. Furthmuller, Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B.* 54 (1996) 11169-11186.  
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
- [11] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566-569.  
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>
- [12] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865-3868.  
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [13] P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B.* 50 (1994) 17953-17979.  
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
- [14] J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B.* 13 (1976) 5188-5192.

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>

[16] M. Marlo, V. Milman, Density-functional study of bulk and surface properties of titanium nitride using different exchange-correlation functionals, *Phys. Rev. B.* 62 (2000) 2899- 2907.

<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.62.2899>

[17] N. Schönberg, An X-Ray Investigation on Ternary Phases in the Ta-Me-N Systems (Me = Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni), *Acta Chem. Scand.* 8 (1954) 213-220.

<http://dx.doi.org/10.3891/acta.chem.scand.08-0213>



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้