



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การศึกษาเสถียรภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe ภายใต้ความดันจากการ
คำนวณแบบเฟิร์สพริ้นซิเปิล

Study of Structural Stability of the Thermoelectric Material SnSe under
Pressure from First-principles Calculations

กนกนันท์ ภาชีรักษ์

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2561

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การศึกษาเสถียรภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe ภายใต้ความดันจากการ
คำนวณแบบเฟิร์สพริન્ซิเปิล

Study of Structural Stability of the Thermoelectric Material SnSe under
Pressure from First-principles Calculations

กนกนันท์ ภาชีรักษ์

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2561

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ การศึกษาเสถียรภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe ภายใต้ความดันจากการคำนวณแบบเพิร์สปรินซิเปิล

แหล่งเงิน ทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ประจำปีงบประมาณ 2561 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 259,200 บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 1.5 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2560 ถึง 31 มีนาคม 2562

ชื่อ-สกุล หัวหน้าโครงการ นางกนกนันท์ ภาชีรักษ์ วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงกลของวัสดุ SnSe ด้วยวิธีคำนวณแบบเพิร์สปรินซิเปิลที่อยู่บนพื้นฐานของทฤษฎีฟังก์ชันคลื่นความหนาแน่นใช้วิธีการประมาณค่าแบบเกรเดียนท์ทั่วไป (generalized gradient approximation, GGA-PBE) และวิธี projector augmented wave (PAW) ภายใต้สภาวะความดันปกติ ได้คำนวณหาค่าตัวแปรเชิงโครงสร้างและค่าคงที่ยืดหยุ่นพบว่าค่าคำนวณที่ได้ให้ผลสอดคล้องเป็นอย่างดีกับค่าที่ได้จากงานวิจัยที่มีมาก่อนหน้า ภายใต้สภาวะความดันพบว่าค่าตัวแปรเชิงโครงสร้างลดลงในขณะที่ค่าคงที่ยืดหยุ่นมีค่าเพิ่มขึ้น ค่าตัวแปรเชิงโครงสร้าง 'a' ที่สัมพันธ์กับสมมาตรของโครงสร้างผลึกตามทิศทาง a มีการเปลี่ยนแปลงภายใต้ความดันมากที่สุด ยังพบอีกว่าค่าคงที่ยืดหยุ่น C_{11} ที่สัมพันธ์กับค่ายืดหยุ่นตามยาวมีการเปลี่ยนแปลงภายใต้ความดันมากที่สุด ขณะที่ค่าคงที่ยืดหยุ่น C_{12} C_{13} C_{23} C_{33} C_{44} C_{55} และ C_{66} ที่สัมพันธ์กับค่ายืดหยุ่นตามรูปร่างของโครงสร้างผลึกมีการเปลี่ยนแปลงภายใต้ความดันน้อยกว่า มีการนำเสนอและกล่าวถึงรายละเอียดของผลกระทบของความดันต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติยืดหยุ่นของวัสดุ SnSe

คำสำคัญ : SnSe สมบัติเชิงโครงสร้าง ค่าคงที่ยืดหยุ่น เพิร์สปรินซิเปิล

Research Title: Study of structural stability of the thermoelectric material SnSe under pressure from first-principles calculations

Researcher: Kanoknan Phacheerak

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

ABSTRACT

In this research, the structural and mechanical properties of SnSe in orthorhombic structure under pressure were investigated by first-principles calculations within the Projector Augmented Wave (PAW) method with generalized-gradient approximation (GGA PBE). At ambient pressure, the calculated lattice parameters and elastic constants show a good agreement with other available values. With increasing pressure, we found that all lattice parameters decrease, while all elastic constants increase. The lattice parameter 'a' which is related to the structure geometry along a-direction (or layered geometry) is found to be most sensitive to pressure. It was also found that the elastic constant, C_{11} , which represents the elasticity in length is the most sensitive to pressure whereas the elastic constants C_{12} , C_{13} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , and C_{66} which represent the elasticity in shape are less sensitive to pressure. The details of pressure dependences of the structural and elastic properties are also presented and discussed.

Keywords : SnSe, Structural properties, Elastic constants, First principles calculations.

กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากแหล่งทุนงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2561 งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดีด้วยความร่วมมือจากผู้เกี่ยวข้องหลายฝ่าย ผู้วิจัยขอขอบคุณ ผศ. ดร. ปิติพร ถนนงาม และ อ.ดร.กิตติพงศ์ อำนวนยสวัสดิ์ สำหรับคำแนะนำและการสนับสนุนในการใช้ทรัพยากรคอมพิวเตอร์และโปรแกรมสำเร็จรูปสำหรับงานคำนวณในงานวิจัยนี้ ขอขอบคุณ น.ส. มณีรัตน์ โชติสวัสดิ์ ผู้ช่วยวิจัยในโครงการนี้ ที่ได้ให้ความร่วมมือในงานวิจัยนี้จนสำเร็จสมบูรณ์

กนกนันท์ ภาชีรักษ์
หัวหน้าโครงการวิจัย



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูป.....	ช
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 วิธีดำเนินการวิจัย.....	2
1.5 สมมุติฐานงานวิจัย.....	2
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น.....	4
2.1.1 ทฤษฎีพื้นฐาน.....	5
2.1.2 ปัญหาแบบหลายอนุภาค.....	6
2.1.3 ทฤษฎีบทของโฮเซนเบิร์ก-โคห์น.....	10
2.1.4 สมการโคห์น-ชาม.....	11
2.1.5 พลังงานการแลกเปลี่ยนและความสัมพันธ์ร่วม.....	14
2.1.6 เซตฐานของคลื่นระนาบ.....	18
2.1.7 ศักย์เทียม.....	19
2.1.8 ทฤษฎีบทของเฮลแมน – ไฟน์แมน.....	24
2.1.9 การคำนวณสถานะพื้นของอิเล็กตรอน.....	25
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	26
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	29
3.1 วิธีคำนวณ.....	29

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2 การคำนวณหาสมบัติเชิงโครงสร้างของวัสดุ.....	31
3.3 การคำนวณหาสมบัติเชิงกลของวัสดุ.....	32
บทที่ 4 ผลการวิจัย.....	34
4.1 ผลการคำนวณหาสมบัติเชิงโครงสร้างของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe.....	34
4.2 ผลการคำนวณหาสมบัติเชิงกลของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe.....	37
4.3 สมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ SnSe.....	38
4.4 ผลการคำนวณผลกระทบของความดันต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงกลของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe.....	40
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	42
บทที่ 6 สรุปผลผลิตที่ได้จากงานวิจัย.....	43
เอกสารอ้างอิง.....	44
ภาคผนวก.....	49
ภาคผนวก ก.....	50
ภาคผนวก ข.....	58
ประวัตินักวิจัย.....	63

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
4.1 แสดงค่าคงที่โครงสร้างผลึก a , b , c ปริมาตรหน่วยเซลล์ (V) และค่าบัลก์มอดูลัส (B) ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe ที่ได้จากการคำนวณจากงานวิจัยนี้เปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากงานที่ศึกษาจากงานวิจัยก่อนหน้า	34
4.2 ค่าคงที่ยืดหยุ่น (C_{ij}) ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe ที่ได้จากการคำนวณจากงานวิจัยนี้เปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากงานที่ศึกษาจากงานวิจัยก่อนหน้า	37
4.3 แสดงค่าช่องว่างแถบพลังงาน (Energy band gap) ที่ได้จากการคำนวณจากงานวิจัยนี้เปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากงานที่ศึกษาจากงานวิจัยก่อนหน้า	38



สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 แผนภาพความแตกต่างระหว่างระบบที่มีแรงอันตรกิริยาต่อกันของอิเล็กตรอนกับระบบที่ไม่มีแรงอันตรกิริยาต่อกันของอิเล็กตรอนของแบบจำลองโคห์น-ฮามเพื่อแก้ปัญหาระบบหลายอนุภาค.....	12
2.2 แผนภาพพลังงานศักย์และฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนเทียบกับระยะทาง ($\vec{r}$) ของนิวเคลียสไอออน โดยระยะ r_c คือ ขอบเขตของอิเล็กตรอนที่อยู่ในวงโคจรใกล้นิวเคลียสของอะตอม เส้นทึบแสดงถึงฟังก์ชันคลื่นและศักย์ที่แท้จริงของอิเล็กตรอนทั้งหมด ส่วนเส้นประแสดงถึงฟังก์ชันคลื่นและศักย์เทียมในขอบเขตของอิเล็กตรอนที่อยู่ในวงโคจรใกล้นิวเคลียสของอะตอม.....	20
2.3 แผนภาพการคำนวณในกระบวนการที่เรียกว่า “Self-Consistence Field” ในโปรแกรม VASP.....	25
2.4 แสดงโครงสร้างผลึกของ SnSe ที่ความดัน = 0 GPa และที่ความดัน = 27 GPa.....	28
3.1 ชุดป้ายชื่อคำสั่งในไฟล์ INCAR.....	29
4.2 การระบุข้อมูลเพื่อสร้างกริดอัตโนมัติในไฟล์ KPOINTS.....	30
4.3 ข้อมูลโครงสร้างผลึกในไฟล์ POSCAR.....	30
3.4 ข้อมูล Potential ของอะตอม Sn ในไฟล์ POTCAR.....	31
3.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวมที่เป็นฟังก์ชันของปริมาตรของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe ในโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก.....	32
4.1 แสดงรูปโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกของ SnSe ในทิศทางต่าง ๆ โดยอะตอมสีเทาแทนอะตอมของ Sn และอะตอมสีเขียวแทนอะตอมของ Se กล้องสีดำที่แสดงในรูปคือหน่วยเซลล์ (unit cell) ที่ประกอบไปด้วยอะตอมของ Sn จำนวน 4 อะตอมและอะตอมของ Se จำนวน 4 อะตอม ที่ใช้คำนวณในงานวิจัยนี้.....	35
4.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานรวมที่คำนวณได้กับปริมาตรของหน่วยเซลล์ในโครงสร้างผลึกของ SnSe ในโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกที่ใช้ศึกษาในงานวิจัยนี้ โดยจุดวงกลมสีดำ คือ ค่าที่ได้จากการคำนวณพลังงานรวมที่ปริมาตรของหน่วยเซลล์ต่าง ๆ กัน และ เส้นสีดำ คือ เส้นที่ได้จากการฟิตตั้งข้อมูลเข้ากับสมการสถานะของ Birch-Murnaghan เพื่อหาค่าปริมาตรหน่วยเซลล์และค่าบัลก์มอดูลัสของสารประกอบ SnSe ที่สภาวะสมดุล.....	36
4.3 โครงสร้างแถบพลังงาน (Energy band structure) ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe ที่คำนวณด้วยฟังก์ชันนอลแบบ PBE.....	39
4.4 โครงสร้างแถบพลังงาน (Energy band structure) ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe ที่คำนวณด้วยฟังก์ชันนอลแบบ HSE.....	39

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ผลึกที่คำนวณได้ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe ในโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกกับความดันที่เปลี่ยนแปลงไป.....	40
4.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ยืดหยุ่นที่คำนวณได้ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe ในโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกกับความดันที่เปลี่ยนแปลงไป.....	41



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันประเทศไทยมีความต้องการด้านพลังงานมากขึ้น เนื่องจากปริมาณเชื้อเพลิงที่นำมาใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า เช่น น้ำมันหรือก๊าซธรรมชาติ มีปริมาณจำกัดและในอนาคตสามารถหมดไปได้ ส่งผลให้อาจเกิดวิกฤติพลังงานในอนาคตได้ ซึ่งเป็นปัญหาใหญ่ในการพัฒนาประเทศ เพื่อที่จะแก้ปัญหานี้ จึงต้องมีการเลือกใช้พลังงานทางเลือกเพื่อมาทดแทน เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานน้ำ หรือพลังงานความร้อน เป็นต้น พลังงานทางเลือกที่น่าสนใจในขณะนี้ คือ พลังงานความร้อน และวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ถือว่าเป็นหนึ่งในวัสดุที่สามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นพลังงานทางเลือกนี้ได้ เนื่องจากวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก สามารถเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ โดยอาศัยความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิของจุดสองจุด จึงสามารถนำพลังงานไฟฟ้าที่เกิดขึ้นมาใช้ประโยชน์ได้ สารประกอบ SnSe ถูกรายงานว่าเป็นสารประกอบที่มีสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี ถูกนำไปประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์เปลี่ยนหน่วยความจำ (memory switching devices) ระบบบันทึกโฮโลกราฟี (holographic recording systems) หรืออุปกรณ์อินฟราเรดอิเล็กทรอนิกส์ (infrared electronic devices) เป็นต้น [1] คุณสมบัติที่เป็นข้อดีของสารประกอบ SnSe ที่เหมาะสมกับการนำไปประยุกต์ใช้งาน ได้แก่ มีค่าช่องว่างพลังงานที่เหมาะสม มีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนที่กว้าง และมีราคาถูก [2,3] เนื่องจากเป็นที่ทราบกันดีว่าสมบัติเหล่านี้สามารถเปลี่ยนไปได้ถ้าโครงสร้างผลึกมีการเปลี่ยนแปลงไป ดังนั้น การศึกษาเรื่องการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกภายใต้ภาวะต่าง ๆ เช่น อุณหภูมิ หรือ ความดัน จึงมีความสำคัญสำหรับการศึกษาคูณสมบัติของวัสดุเป็นอย่างมาก ซึ่งมีงานวิจัยของ Loa และคณะ [4] ได้ทำการศึกษาการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของ SnSe ภายใต้ความดันด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบกระจายมุม (Angle Dispersive X-ray Diffraction) และได้รายงานไว้ว่าที่ความดัน 10.5 GPa ได้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างขึ้นใน SnSe ดังนั้นผู้วิจัยจึงมีความสนใจที่จะศึกษาผลของความดันที่มีผลต่อการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe โดยจะเป็นการศึกษาเชิงทฤษฎีด้วยการคำนวณแบบเฟอร์สปรินซิเปิล เป็นการศึกษาเชิงลึกเพื่อเพิ่มความเข้าใจในการศึกษาสมบัติของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสำหรับนำไปประยุกต์ใช้เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาสมบัติพื้นฐานทางโครงสร้างผลึกและสมบัติอื่นที่น่าสนใจของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe

1.2.2 เพื่อศึกษาความมีเสถียรภาพของโครงสร้างผลึกที่เปลี่ยนไปภายใต้สภาวะความดันของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe

1.2.3 เพื่อศึกษาผลกระทบจากความดันที่มีผลต่อการโครงสร้างผลึกและสมบัติอื่นที่น่าสนใจของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 ศึกษาสมบัติพื้นฐานทางโครงสร้างผลึกและสมบัติอื่นที่น่าสนใจของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe

1.3.2 ศึกษาความมีเสถียรภาพของโครงสร้างผลึกที่เปลี่ยนไปภายใต้สภาวะความดันของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe

1.3.3 ศึกษาผลกระทบจากความดันที่มีผลต่อการโครงสร้างผลึกและสมบัติอื่นที่น่าสนใจของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe

1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างผลึกและสมบัติอื่นที่น่าสนใจวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe ภายใต้ความดัน ซึ่งเป็นศึกษาเชิงทฤษฎีด้วยวิธีการคำนวณแบบเฟิร์สพริન્ซิเปิล เริ่มจากการจำลองโครงสร้างผลึกที่เป็นไปได้ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe เพื่อนำมาคำนวณหาสมบัติทางโครงสร้างผลึก เช่น ค่าพลังงานรวม (E) ค่าคงที่ผลึก (a) ค่าบัลก์โมดูลัส (B) และสมบัติอื่นที่น่าสนใจ เช่น สมบัติเชิงกลจากการคำนวณค่าคงที่ที่ยืดหยุ่น หรือสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกจากการคำนวณค่า Figure-of-Merit (Z) เป็นต้น จากนั้นจะทำการคำนวณหาสมบัติเหล่านี้ภายใต้ความดัน ว่ามีแนวโน้มเปลี่ยนแปลงไปอย่างไร

1.5 สมมุติฐานงานวิจัย

โครงการวิจัยนี้จะใช้วิธีการคำนวณแบบเฟิร์สพริન્ซิเปิล เพื่อศึกษาสมบัติที่น่าสนใจของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe ได้แก่ สมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางความยืดหยุ่น หรือสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก เป็นต้น การคำนวณแบบเฟิร์สพริન્ซิเปิลเป็นการคำนวณโดยอาศัยทฤษฎีควอนตัมเชิงฟิสิกส์คำนวณ ซึ่งสามารถใช้คำนวณหาสมบัติต่าง ๆ ของโครงสร้างผลึกของวัสดุที่สนใจได้ เช่น สมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางความยืดหยุ่น หรือสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก ดังที่ได้กล่าวข้างต้นการคำนวณแบบเฟิร์สพริન્ซิเปิลเป็นการคำนวณแบบไม่ต้องพึ่งผลการทดลองและสามารถนำไปเปรียบเทียบกับข้อมูลจากการทดลองได้ ถือเป็นวิธีที่ได้รับการ

ยอมรับในปัจจุบันถึงความแม่นยำและเชื่อถือได้ อย่างไรก็ตามการคำนวณ ของระบบผลึกที่ประกอบไปด้วยหลายอะตอมต้องอาศัยทรัพยากรในการคำนวณเป็นอย่างมาก จึงต้องใช้คอมพิวเตอร์ที่มีสมรรถนะสูงในงานคำนวณเพื่อให้สามารถศึกษาระบบผลึกที่มีความซับซ้อนสมจริงมากขึ้น ในโครงการวิจัยนี้จะคำนวณหาสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางความยืดหยุ่น หรือสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe โดยเป็นการการศึกษาสมบัติเหล่านี้ที่ความดันปกติก่อน จากนั้นเป็นการศึกษาผลของความดันต่อสมบัติดังกล่าวข้างต้นเพื่ออธิบายแนวโน้มและพฤติกรรมที่เปลี่ยนไปของสมบัติเหล่านี้ภายใต้ความดัน

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.6.1 มีผลงานวิจัยเผยแพร่ในวารสารระดับนานาชาติ

1.6.2 คาดว่าโครงการวิจัยนี้จะเป็นส่วนเสริมสร้างความเข้มแข็งของกลุ่มงานวิจัยด้านทฤษฎีของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก เพื่อรองรับและร่วมมือกับนักวิจัยด้านทดลอง และคาดว่าจะงานวิจัยนี้เป็นพื้นฐานที่สำคัญในการศึกษาสมบัติที่น่าสนใจของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกอื่น ๆ ได้

1.6.3 คาดว่างานวิจัยนี้จะเป็นประโยชน์ต่อนักศึกษาผู้ช่วยวิจัย สามารถนำความรู้ในการใช้ทฤษฎีคำนวณไปต่อยอดเพื่อศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุอื่นที่สนใจได้ เพื่อประโยชน์ในการทำวิทยานิพนธ์และงานวิจัยในอนาคตของนักศึกษาต่อไป

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เนื่องจากในโครงการวิจัยนี้เป็นการวิจัยเชิงทฤษฎีและเชิงคำนวณ เพื่อศึกษาสมบัติที่น่าสนใจของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe ดังนั้นในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงหลักการและทฤษฎีของการคำนวณแบบเพิร์สปรินซิเปิลที่ใช้เพื่อคำนวณหาสมบัติของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe ในโครงการวิจัยนี้

2.1 ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density Functional Theory)

ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นถูกใช้เป็นพื้นฐานในการคำนวณด้วยสมการโคห์น-ชาม (Kohn – Sham ; KS) [5] เพื่อทำนายสมบัติของสารควบแน่นโดยเฉพาะของแข็งที่มีโครงสร้างผลึกที่แน่นอน การคำนวณจะศึกษาสมบัติที่เกี่ยวข้องกับพลังงานสถานะพื้นของสาร โดยเริ่มจากการหาพลังงานต่ำสุดของระบบ ผลเฉลยของสมการโคห์น-ชามใช้รูปแบบความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเป็นตัวแทนฟังก์ชันคลื่นที่ปรากฏในกลศาสตร์ควอนตัม ซึ่งกระบวนการในการหาคำตอบของสมการโคห์น-ชามถูกเรียกว่า “Self-consistent” โดยคำตอบของสมการจะขึ้นกับจำนวนฟังก์ชันในเซตพื้นฐาน (Basis set) ดังนั้นตัวแปรจึงไม่เพิ่มขึ้นแบบทวีคูณตามจำนวนอิเล็กตรอนในระบบเหมือนกับการแก้ปัญหาดูด้วยสมการชโรดิงเงอร์ (Schrödinger) ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นสามารถอธิบายพฤติกรรมสหสัมพันธ์ของกลุ่มอิเล็กตรอนได้ในรูปของฟังก์ชันนัลการแลกเปลี่ยนและความสัมพันธ์ร่วม (Exchange - correlation functional) เช่น Local Density Approximation (LDA) และ Generalized Gradient Approximation (GGA) ซึ่งเป็นส่วนที่ทำให้ผลการทำนายถูกต้องมากขึ้น อีกทั้งในการคำนวณสามารถเลือกและพัฒนาฟังก์ชันนัลที่เหมาะสมกับระบบที่เราสนใจได้อีกด้วย นอกจากนี้การนำผลการคำนวณของสมการโคห์น-ชามไปใช้เทียบและต่อยอดจากผลการทดลองพบว่าการคำนวณที่ผ่านมาทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นสามารถทำนายผลได้แม่นยำ ยกตัวอย่างเช่น การศึกษาการเปลี่ยนเฟสภายใต้ความดัน [6-8] การศึกษาสมบัติเชิงกล [9, 10] การศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ [11] และการศึกษาสมบัติทางแสง [12] เป็นต้น

ดังนั้นการศึกษาและจำลองด้วยทฤษฎีจึงเป็นประโยชน์ต่อการแนะนำแนวทางในการพัฒนาประสิทธิภาพวัสดุอุปกรณ์และเทคโนโลยีต่าง ๆ ซึ่งสามารถช่วยลดระยะเวลาการทำการทดลองให้น้อยลงได้ ปัจจุบันมีโปรแกรมสำเร็จรูปต่าง ๆ ที่ใช้คำนวณโดยการแก้สมการโคห์น-ชามเพื่อหาค่าพลังงานและฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนที่สถานะพื้น เช่น WEIN2k [13], เกาส์เซียน (GAUSSIAN) [14], LMTO [15, 16], VASP [17, 18] เป็นต้น

2.1.1 ทฤษฎีพื้นฐาน

สมบัติของวัสดุต่าง ๆ สามารถแสดงได้จากฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนในระบบ ซึ่งตามทฤษฎีฟังก์ชันคลื่นนี้สามารถหาได้จากผลเฉลยของสมการชโรดิงเงอร์ (Schrödinger) โดยมี $\Psi = \Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$ คือฟังก์ชันคลื่นของจำนวน N อิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง r ในระบบ ซึ่งสามารถเขียนเป็นสมการไอเกนได้ดังนี้

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

เมื่อ E คือ ค่าไอเกนของพลังงาน (Eigen energy) เป็นค่าพลังงานรวมของระบบ

$\hat{H}$ คือ ฮามิลโทเนียน (Hamiltonian) เป็นตัวดำเนินการเพื่อให้ได้มาซึ่งค่าไอเกนของพลังงาน (E) ของระบบ โดยที่ลักษณะของ $\hat{H}$ จะแตกต่างกันไปตามลักษณะของระบบ

การแก้สมการชโรดิงเงอร์นี้ทำได้เมื่อเราทราบฮามิลโทเนียนของระบบ สิ่งที่ได้จากการแก้สมการคือฟังก์ชันคลื่นและพลังงานรวมของระบบ

โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของสารสามารถอธิบายได้โดยฮามิลโทเนียนของระบบที่ประกอบด้วยอิเล็กตรอนและนิวเคลียสที่ทำอันตรกิริยาระหว่างกัน ซึ่งสามารถเขียนได้ดังสมการ (2.2) โดยฮามิลโทเนียนนี้ประกอบไปด้วย 5 พจน์ สองพจน์แรก คือ ตัวดำเนินการพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนและนิวเคลียสตามลำดับ พจน์ที่ 3 คือ พลังงานศักย์เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส พจน์ที่ 4 คือ พลังงานศักย์เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนด้วยกัน และพจน์สุดท้าย คือ พลังงานศักย์เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างนิวเคลียสด้วยกัน

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p} \sum_I \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.2)$$

เมื่อ m_e คือ มวลของอิเล็กตรอน

m_p คือ มวลของนิวเคลียส

Z_I คือ เลขอะตอมของนิวเคลียสตัวที่ I

$\vec{r}_i$ คือ ตำแหน่งของอิเล็กตรอนตัวที่ i

$\vec{R}_I$ คือ ตำแหน่งของนิวเคลียสตัวที่ I

พลังงานศักย์ทั้งหมดนี้มีผลเนื่องมาจากอันตรกิริยาตามกฎของคูลอมบ์ แต่เนื่องจากในวัสดุจริงนั้นประกอบไปด้วยอิเล็กตรอนจำนวนมาก ซึ่งทำให้ไม่สามารถแก้ปัญหาของระบบหลายอนุภาคได้ แต่อย่างไรก็

ตามสมการที่ (2.2) ถือได้ว่าเป็นจุดเริ่มต้นสำหรับการอธิบายปัญหาระบบหลายอนุภาค (Many-body problem) และต่อมาได้มีอีกหลายสมการเพื่อที่จะพยายามอธิบายปัญหานี้ให้สมบูรณ์ ดังจะได้กล่าวในหัวข้อต่อไป

2.1.2 ปัญหาระบบหลายอนุภาค (Many Body Problem)

ในการหาผลเฉลยของสมการชโรดิงเงอร์ละเอียดในฐานที่เข้าใจว่าเป็นระบบที่ประกอบด้วยอนุภาคเพียงหนึ่งอนุภาค แต่ระบบในทางฟิสิกส์ที่พบเห็นในธรรมชาติพบว่าอะตอมของธาตุต่าง ๆ ล้วนประกอบด้วยอนุภาคจำนวนมาก ซึ่งเป็นผลให้ฮามิลโทเนียนของระบบมีความยุ่งยากซับซ้อนมากขึ้น การแก้สมการชโรดิงเงอร์เพื่อหาฟังก์ชันคลื่นที่แท้จริงจึงไม่สามารถทำได้ต้องอาศัยการประมาณและการคาดเดารูปแบบของฟังก์ชันคลื่นเข้ามาช่วย

จากหลักการประมาณของบอร์น-โอเพินไฮเมอร์ (Born-Oppenheimer approximation) [19] นั่นคือการประมาณว่านิวเคลียสอยู่นิ่งไม่สามารถเคลื่อนที่ได้หรือนิวเคลียสไม่มีพลังงานจลน์ เนื่องจากนิวเคลียสมีมวลสูงมากเมื่อเทียบกับมวลอิเล็กตรอนจึงสามารถลดทอนพลังงานจลน์ของนิวเคลียสออกไปได้ จึงทำให้พจน์ที่สองของสมการ (2.2) หายไป สามารถแสดงได้ดังสมการ

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.3)$$

เนื่องจากพจน์สุดท้ายที่เป็นพลังงานศักย์ของอันตรกิริยาระหว่างนิวเคลียสนั้นเป็นค่าคงที่ เมื่อนำไปดำเนินการกับฟังก์ชันคลื่นแล้วจะได้ค่าเดิมออกมา ซึ่งสามารถนำมาบวกเข้าภายหลังได้จึงเหลือฮามิลโทเนียนส่วนที่จะต้องนำไปดำเนินการในสมการชโรดิงเงอร์ คือ สามพจน์แรก ซึ่งขึ้นกับตำแหน่งของอิเล็กตรอน ฮามิลโทเนียนที่เหลือนี้จึงมีชื่อเรียกว่าอิเล็กตรอนิกฮามิลโทเนียน (Electronic hamiltonian) เขียนได้ดังสมการ

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.4)$$

และเพื่อให้สะดวกต่อการคำนวณมากยิ่งขึ้นจึงได้มีการประมาณค่าคงที่ต่าง ๆ จากข้อตกลงในหน่วยอะตอมฮาร์ทรี่ (Hartree atomic units) คือ $\hbar = m_e = e = \frac{4\pi}{\epsilon_0} = 1$ ซึ่งเมื่อนำไปแทนค่าในสมการที่ (2.4) ในแต่ละพจน์จะเปลี่ยนไปดังนี้

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{V_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.5)$$

$$\hat{H}_e = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{int}$$

เมื่อ	$\hat{T}$	คือ พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน
	$\hat{V}_{ext}$	คือ พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส
	$\hat{V}_{int}$	คือ พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน

ดังนั้นผลเฉลยของสมการชโรดิงเงอร์สำหรับอิเล็กตรอนิกส์ฮามิลโทเนียนนี้สามารถแสดงไอเกนของพลังงานของระบบได้ดังสมการ

$$\hat{H}_e \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.6)$$

จากการใช้การประมาณแบบบอร์น-โอบีไฮเมอร์จะทำให้ลดความซับซ้อนของการคำนวณลง แต่ถึงแม้จะลดทอนพจน์พลังงานจลน์ของนิวเคลียสออกไปแล้ว อิเล็กตรอนิกส์ฮามิลโทเนียนของระบบก็ยังคงประกอบไปด้วยอิเล็กตรอนจำนวนมาก ดังนั้นยังคงไม่สามารถแก้ไขปัญหาระบบหลายอนุภาคได้ ซึ่งจำเป็นต้องพิจารณาตัวแปรในระบบอื่น ๆ ต่อไป

จากสมการ (2.6) จะพบว่ามีความซับซ้อนทางคณิตศาสตร์แฝงอยู่ ประการแรก คือ ผลเฉลยของสมการ $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ เป็นฟังก์ชันของ N อิเล็กตรอน โดยที่แต่ละอิเล็กตรอนมีอยู่ทั้งสิ้น 6 องศาเสรี (Degrees of freedom) คือ ประกอบด้วย 3 จำนวนจากตำแหน่ง $\vec{r}$ และ 2 จำนวนจากสปิน $\vec{s}$ ซึ่งถ้าสมมติให้เรากำลังพิจารณาระบบของโมเลกุลไฮโดรเจน (Hydrogen molecule) ซึ่งมี 2 อิเล็กตรอน ฟังก์ชันคลื่น $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ ก็ย่อมเป็นฟังก์ชันของ 12 ตัวแปรนั่นเอง ประการที่สอง ฮามิลโทเนียนที่ปรากฏอยู่ในสมการนั้นมีพจน์พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอนเข้ามารวมอยู่ด้วย ทำให้การหาผลเฉลยเป็นไปด้วยความลำบาก ซึ่งถ้าหากปราศจากพจน์ดังกล่าวนี้แล้วระบบก็จะลดรูปเสมือนว่าเป็นระบบอิเล็กตรอนิกส์ที่ไม่มีอันตรกิริยาระหว่างกัน (Non-interacting electronic system) จึงสามารถทำการวิเคราะห์และแก้สมการหาฟังก์ชันคลื่นได้อย่างง่ายดาย เมื่อสมการมีความซับซ้อนเกินกว่าจะหาผลเฉลยที่แท้จริงได้ จึงใช้การประมาณเพื่อหาผลเฉลยของสมการ โดยอาศัยหลักการแปรผัน (Variational principle) ซึ่งมีวิธีการประมาณผลเฉลยโดยจะทำการสุ่มฟังก์ชันที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับผลเฉลยจริง ๆ ขึ้นมา (นิยมเรียกฟังก์ชันที่สุ่มขึ้นมานั้นว่า “ฟังก์ชันคลื่นทดลอง” (Trial wave function)) แล้วแทนค่าเพื่อหาค่าคาดหวัง (Expectation value) ของพลังงานสถานะพื้น (Ground state) ออกมาดังสมการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = E \geq E_0 \quad (2.7)$$

ซึ่งผลการคำนวณค่าคาดหวังของพลังงานสถานะพื้นที่ได้จากการใช้ฟังก์ชันคลื่นทดลองนั้นจะมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับผลของค่าคาดหวังที่ได้จากฟังก์ชันคลื่นค่าจริงเสมอ และตามหลักการแปรผันนี้จะได้ว่าฟังก์ชันคลื่นทดลองที่ดีที่สุด คือ ฟังก์ชันที่ทำให้ค่าคาดหวังของพลังงานสถานะพื้นมีค่าน้อยที่สุดนั่นเองตามสมการ (2.7)

ฟังก์ชันคลื่นนั้นเป็นฟังก์ชันของตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับอิเล็กตรอน ซึ่งได้แก่ ตำแหน่ง $\vec{r}$ และสปิน $\vec{s}$ สองปริมาณนี้เขียนรวมกันไว้ในตัวแปรเดียวแทนด้วย $\vec{x} = (\vec{r}, \vec{s})$ และสำหรับรูปแบบของฟังก์ชันคลื่นทดลองนั้นอาจเขียนแทนได้ด้วยผลคูณของฟังก์ชันออร์บิทัลที่มีสปิน (Spin orbital, $\psi_i(\vec{x})$) ของอิเล็กตรอนแต่ละตัวดังสมการ (2.8)

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \psi_1(\vec{x}_1) \psi_2(\vec{x}_2) \dots \psi_N(\vec{x}_N) \quad (2.8)$$

การที่อิเล็กตรอนเป็นเฟอร์มิออน (Fermions) การกำหนดรูปแบบของฟังก์ชันคลื่นทดลองของอิเล็กตรอนแบบนี้ขัดกับหลักการอสมมาตร (Antisymmetry principle) ที่กล่าวว่า “เราไม่สามารถแยกแยะระหว่างอิเล็กตรอนสองตัวใด ๆ ได้ ถ้าเราสลับที่ระหว่างอิเล็กตรอนสองตัวใด ๆ ฟังก์ชันคลื่นของระบบจะต้องกลายเป็นลบของตัวมันเอง” ทำให้ฟังก์ชันคลื่นมีสมบัติอสมมาตร (Antisymmetric property) ดังสมการ

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = -\Psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1) \quad (2.9)$$

เพื่อให้สอดคล้องกับเงื่อนไข วิธีของฮาร์รี-ฟอล์ค (Hartree-Fock) เริ่มด้วยการสร้างฟังก์ชันคลื่นทดลองให้อยู่ในรูปของสเลเตอร์ดีเทอร์มิแนนต์ (Slater determinant) ของออร์บิทัลที่มีสปินดังสมการ

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{x}_1) & \psi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_1) \\ \psi_1(\vec{x}_2) & \psi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{x}_N) & \psi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

นอกจากนี้ออบิทัลที่มีสปิน ($\psi_i(\bar{x})$) ยังสามารถเขียนในรูปผลคูณของส่วนที่ขึ้นกับตำแหน่ง คือ ออบิทัลเชิงตำแหน่ง (Spatial orbital, $\phi(\bar{r})$) และส่วนของสปิน (Spinor, $\sigma(\bar{s})$) ได้ดังนี้

$$\psi_i(\bar{x}) = \psi_i(\bar{r}, \bar{s}) = \phi_i(\bar{r})\sigma_i(\bar{s}) \quad (2.11)$$

เมื่อ $\psi_i(\bar{x})$ คือ ออบิทัลของโมเลกุลเชิงตั้งฉากปกติ (Orthonormal molecular-orbital) และ $i = \{1, 2, \dots, N\}$ และถ้านำฟังก์ชันคลื่นทดลองดังกล่าวเข้ามาคำนวณจะได้ค่าคาดหวังของพลังงานเป็น

$$\tilde{E} = \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | h_i^{core} | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.12)$$

โดยที่ h_i^{core} , J_{ij} และ K_{ij} คือ ฮามิลโทเนียน, ปริพันธ์คูลอมบ์ (Coulomb integral) และปริพันธ์การแลกเปลี่ยน (Exchange integral) ของอิเล็กตรอนที่อยู่ในวงโคจรใกล้นิวเคลียส (Core electron) ตามลำดับ

สมการฮาร์รี-ฟอร์ค [20] คือ สมการอนุพันธ์ที่ให้ผลเฉลยเป็นเซตของไอเกนฟังก์ชัน (Eigen function) $\{\psi_i(\bar{x})\}$ และค่าไอเกน ซึ่งฟังก์ชัน $\{\epsilon_i\}$ ดังกล่าวเป็นออบิทัลที่มีสปินสำหรับฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนที่ให้พลังงานต่ำสุด ซึ่งแสดงดังสมการ

$$\begin{aligned} \hat{h}\psi_i(\bar{x}) + \sum_{j=1}^N \int d\bar{x}' \psi_j^*(\bar{x}') \frac{1}{|\bar{r} - \bar{r}'|} \psi_j(\bar{x}') \psi_i(\bar{x}) \\ - \sum_{j=1}^N \int d\bar{x}' \psi_j^*(\bar{x}') \frac{1}{|\bar{r} - \bar{r}'|} \psi_i(\bar{x}') \psi_j(\bar{x}) = \epsilon_i \psi_i(\bar{x}) \end{aligned} \quad (2.13)$$

จากผลเฉลยของการประมาณแบบฮาร์รี-ฟอร์คในสมการ (2.13) สามารถอธิบายอันตรกิริยาการแลกเปลี่ยน (Exchange interaction) และสมบัติความสมมาตรของฟังก์ชันคลื่นได้ดี อย่างไรก็ตามเมื่อเทียบกับผลการทดลองพบว่าพลังงานจากการคำนวณด้วยวิธีของฮาร์รี-ฟอร์คยังมีค่าสูงกว่าการทดลอง ซึ่งภายหลังถูกระบุว่าพลังงานส่วนต่างนี้เป็นพลังงานเนื่องจากผลกระทบความสัมพันธ์ร่วม (Correlation effect) ของกลุ่มอิเล็กตรอนนั่นเอง และในการคำนวณสำหรับระบบที่มีอิเล็กตรอนจำนวนมากจะทำให้ผลเฉลยด้วยวิธีของฮาร์รี-ฟอร์คก็จะมีค่าความยุ่งยากมากขึ้นจึงไม่เป็นที่นิยมในการหาคำตอบของการจำลองโครงสร้างขนาดใหญ่

2.1.3 ทฤษฎีบทของโฮเซนเบิร์ก-โคห์น (Hohenberg–Kohn Theorem)

หลักการเบื้องต้นของทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเริ่มจากทฤษฎีบทของโฮเซนเบิร์ก-โคห์น (Hohenberg–Kohn ; HK) [17] ซึ่งกล่าวโดยสรุปอย่างง่ายว่าปริมาณต่าง ๆ ที่สามารถตรวจวัดได้เป็นฟังก์ชันนัลของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน และกล่าวว่าจะมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรูปแบบเดียวที่ทำให้เกิดระดับพลังงานต่ำสุดในสถานะพื้นของระบบ

ในปี ค.ศ. 1964 โฮเซนเบิร์ก-โคห์นได้เสนอทฤษฎีบทจำนวน 2 ข้อ เพื่อนำมากำหนดใช้สำหรับพื้นฐานการคำนวณของทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น โดยโฮเซนเบิร์ก-โคห์นได้เสนอแนวคิดไว้ในระบบต่าง ๆ มีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจำนวนมากภายใต้ผลของศักย์ภายนอก $V_{ext}(\vec{r})$ จากอันตรกิริยาทางคูลอมบ์กับนิวเคลียส ดังนั้นความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจึงได้ถูกพิจารณาเป็นตัวแปรพื้นฐานในสมการชโรดิงเงอร์แทนที่ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอน โดยทฤษฎีบททั้งสองข้อของ โฮเซนเบิร์ก-โคห์นได้กล่าวไว้ ดังนี้

ทฤษฎีบทที่ 1 : ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน $n(\vec{r})$ คือ ฟังก์ชันเฉพาะของพลังงานรวมสถานะพื้นสำหรับปัญหาระบบหลายอนุภาคของอิเล็กตรอน

ทฤษฎีบทที่ 2 : พลังงานรวมสถานะพื้นสามารถหาค่าได้จากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนค่าต่ำสุด ดังนั้นพลังงานรวมสถานะพื้นที่ต่ำสุดที่ความหนาแน่นค่าหนึ่งนั้นคือความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสถานะพื้นที่ถูกต้อง เมื่อ $\int n(\vec{r})d\vec{r} = N$, ดังนั้น

$$E_0 \leq E_v[n] \quad (2.14)$$

โดย E_0 คือพลังงานรวมสถานะพื้น และ $E_v[n]$ คือ ฟังก์ชันนัลของพลังงานที่ประกอบไปด้วย 3 พจน์ คือ

$$E_v[n] = T[n] + V_{ee}[n] + \int n(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.15)$$

เมื่อ $T[n]$ คือ พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน

$V_{ee}[n]$ คือ พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน

$\int n(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r}$ คือ พลังงานระหว่างอิเล็กตรอนกับพลังงานศักย์ภายนอก

สมการที่ (2.15) คือ รูปแบบหนึ่งที่สามารถลดจำนวนฟังก์ชันนัล $E_v[n]$ ด้วยการพิจารณาความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในระบบ ซึ่งจะได้ค่าพลังงานของอิเล็กตรอนสถานะพื้นและสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนในระบบนั้นด้วย

นอกจากนี้ยังสามารถจัดรูปแบบใหม่ของสมการ (2.15) โดยการพิจารณาพจน์ของพลังงานศักย์ภายนอก ดังนี้

$$E_v[n] = F[n] + \int n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.16)$$

โดยที่

$$F[n] = T[n] + V_{ee}[n] \quad (2.17)$$

จากสมการที่ (2.17) พจน์ของ $F[n]$ คือ พลังงานจลน์ของการรวมพจน์ของพลังงานจลน์และพจน์ของพลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน โดยทั้งหมดเป็นฟังก์ชันที่ขึ้นกับค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอน $n(\vec{r})$

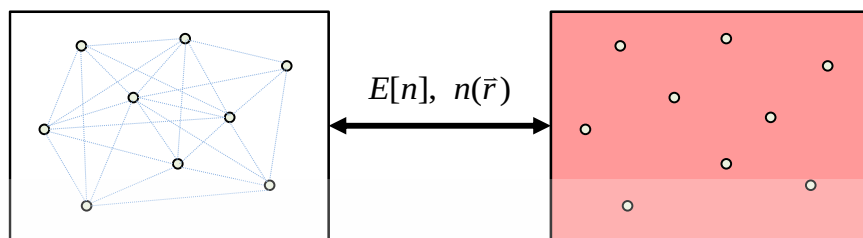
จากทฤษฎีของโฮเซนเบิร์ก-โคห์นจะเห็นได้ว่าเป็นแนวคิดที่พิจารณาความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในระบบมาแทนในฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนในสมการชโรดิงเงอร์เพื่อใช้เป็นแนวทางในการแก้ปัญหาของระบบหลายอนุภาค แต่ในทางปฏิบัติเราไม่สามารถคำนวณค่าความหนาแน่นสถานะพื้นได้ เพราะว่าฟังก์ชันคลื่นของ $F[n]$ ประกอบด้วยอันตรกิริยาของอิเล็กตรอนจำนวนมากซึ่งมีความยุ่งยากและซับซ้อนที่จะทราบค่าอย่างแน่ชัดได้

2.1.4 สมการโคห์น-ชาม (Kohn-Sham Equation)

จากหลักการพื้นฐานตามทฤษฎีบทของโฮเซนเบิร์ก-โคห์น [21] จึงทำให้ในปี 1965 โคห์น-ชามได้เสนอวิธีการคำนวณในรูปแบบใหม่จนประสบความสำเร็จ และได้รับการยอมรับอย่างแพร่หลาย และทำให้สมการของโคห์น-ชาม กลายเป็นสมการหลักของการคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นเพื่อแก้ปัญหาระบบหลายอนุภาคของอิเล็กตรอน

โดยโคห์น-ชามได้เสนอแนวคิดง่าย ๆ สำหรับวัสดุทั่วไปที่ประกอบด้วยอิเล็กตรอนจำนวนมาก โดยการจำลองระบบขึ้นมาใหม่ซึ่งพิจารณาให้อนุภาคของอิเล็กตรอนในระบบดังกล่าวไม่มีแรง อันตรกิริยาต่อกันและพิจารณาพลังงานศักย์ในระบบใหม่เป็นศักย์ยังผล $V_{eff}[n(\vec{r})]$ เพื่อให้สอดคล้องกับความเป็นจริง ตามรูปที่ 2.1

การคำนวณตามแบบจำลองกลุ่มอิเล็กตรอนของโคห์น-ชามมีค่าพลังงานจลน์ในระบบเป็น $T_s[n]$ คือพลังงานจลน์ในระบบที่ไม่มีแรงอันตรกิริยาต่อกันของอิเล็กตรอน ซึ่งแตกต่างจากค่าพลังงานจลน์ในระบบจริง $T[n]$ และจากการประมาณแบบฮาร์ทรี-ฟอร์ค อันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอนสามารถแบ่งได้เป็น 2 ส่วน ได้แก่ ส่วนแรก คือ พจน์ของพลังงานในรูปแบบดั้งเดิมหรือพลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน $V_{ee}[n]$ และส่วนที่สอง คือ พจน์ของพลังงานที่ไม่ใช่รูปแบบดั้งเดิมซึ่งมีความซับซ้อนมาก ในความแตกต่างระหว่าง $T_s[n]$ และ $T[n]$ รวมถึงค่าในพจน์ของพลังงานในรูปแบบที่ซับซ้อนนั้นจะถูกรวมอยู่ -



รูปที่ 2.1 แผนภาพความแตกต่างระหว่างระบบที่มีแรงอันตรกิริยาต่อกันของอิเล็กตรอนกับระบบที่ไม่มีแรงอันตรกิริยาต่อกันของอิเล็กตรอนของแบบจำลองโคห์น-ฮามเพื่อแก้ปัญหาระบบหลายอนุภาค

ในค่าพลังงานการแลกเปลี่ยนและความสัมพันธ์ร่วม (Exchange-correlation energy) $E_{xc}[n]$ ดังนั้นสมการที่ (2.17) สามารถเขียนใหม่ได้ดังนี้

$$F[n] = T_s[n] + V_{ee}[n] + E_{xc}[n] \quad (2.18)$$

พลังงานรวมของอิเล็กตรอนสถานะพื้นจากการจำลองระบบของโคห์น-ฮามโดยจัดอยู่ในรูปแบบฟังก์ชันของความหนาแน่นสามารถเขียนได้ดังสมการ

$$E[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (2.19)$$

สมการที่ (2.19) คือ ค่าพลังงานรวมทั้งระบบประกอบด้วย 4 พจน์ ดังนี้ พจน์แรก คือ พลังงานจลน์ในระบบที่ไม่มีแรงอันตรกิริยาต่อกันของอิเล็กตรอน พจน์ที่สอง คือ พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส พจน์ที่สาม คือ พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน และพจน์สุดท้ายคือพลังงานการแลกเปลี่ยนและความสัมพันธ์ร่วม

ใช้ทฤษฎีของการแปรผัน (Variation theorem) เพื่อคำนวณหาความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสถานะพื้นสามารถเขียนได้ดังสมการ

$$\frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.20)$$

โดยที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.21)$$

โดย $V_{xc}(\vec{r})$ คือ พลังงานการแลกเปลี่ยนและความสัมพันธ์ร่วม ซึ่งเป็นส่วนที่ทำให้ผลการคำนวณถูกต้องมากขึ้น ในการคำนวณสามารถเลือกฟังก์ชันต่าง ๆ ที่เหมาะสมได้ ซึ่งจะอธิบายเพิ่มเติมในหัวข้อถัดไป นอกจากนี้ยังสามารถเขียนสมการใหม่ในรูปของศักย์ยังผล $V_{eff}(\vec{r})$ ได้ดังนี้

$$\frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + V_{eff}(\vec{r}) \quad (2.22)$$

โดยที่

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.23)$$

พลังงานจลน์ของระบบสามารถแสดงในรูปผลรวมพลังงานจลน์ของอนุภาคเดี่ยวดังนี้

$$T_s = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \int \psi_i^*(\vec{r}) (-\nabla^2) \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.24)$$

ผลเฉลยของปัญหาที่สถานะพื้นสามารถแก้ปัญหาได้โดยสมการชโรดิงเงอร์ และสำหรับระบบที่ไม่มีแรงอันตรกิริยาต่อกันของอิเล็กตรอนในรูปแบบของศักย์ยังผล $V_{eff}(\vec{r})$ หรือสมการโคห์น-ฮามสามารถเขียนได้ดังสมการ

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.25)$$

ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสำหรับระบบการคำนวณนี้สามารถหาได้จากสมการ (2.26) โดย N คือจำนวนของอิเล็กตรอน

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.26)$$

กระบวนการในการหาคำตอบของสมการโคห์น-ฮาม ในสมการที่ (2.25) ทำได้โดยใช้กระบวนการที่เรียกว่า “Self-Consistent” เริ่มจากการสุ่มความหนาแน่นขึ้นมา 1 ชุด $n(\vec{r})$ เข้าไปในระบบภายใต้ชุดเซตฟังก์ชันที่เราเลือกใช้จากสมการที่ (2.26) ดังนั้นเราจะได้อำนาจความหนาแน่นเริ่มต้นของระบบ หลังจากนั้นค่าความต่างศักย์ก็จะถูกสร้างขึ้นตามมา เพราะว่าความต่างศักย์เป็นฟังก์ชันนัลของความหนาแน่นอิเล็กตรอน หลังจากนั้นสมการโคห์น-ฮามจะถูกแก้เพื่อหาผลเฉลยออกมา จากผลเฉลยนี้จะได้รับค่าไอเกนพลังงานและความหนาแน่นชุดใหม่ออกมา หลังจากนั้นระบบจะนำคำตอบชุดใหม่เพื่อไปคำนวณหาพลังงานและเปรียบเทียบการลู่เข้ากับข้อมูลรอบก่อนหน้า หากชุดคำตอบดังกล่าวยังไม่ถูกต้อง (คือการเปรียบเทียบจากความแตกต่างของค่าพลังงานในระดับที่สามารถยอมรับได้จากการกำหนดค่าที่ไวในระบบ) ระบบจะทำการคำนวณซ้ำต่อไปในลักษณะของความหนาแน่นที่เปลี่ยนไปจนกว่าจะพบคำตอบที่ให้ค่าพลังงานของระบบต่ำสุด

2.1.5 พลังงานการแลกเปลี่ยนและความสัมพันธ์ร่วม (Exchange - Correlation Energy)

จากสมการโคห์น-ฮามที่ได้กล่าวไปในนั้น ในพจน์ของศักย์ยังผล $V_{eff}(\vec{r})$ ในสมการที่ (2.23) มีเพียงพจน์ของพลังงานการแลกเปลี่ยนและความสัมพันธ์ร่วมที่ไม่ทราบค่าอย่างถูกต้องแน่ชัด เนื่องจากเป็นพจน์ที่พิจารณาเพิ่มเข้ามาเพื่อชดเชยผลต่างของพลังงานจลน์และพลังงานศักย์ในพจน์อื่น ๆ ระหว่างระบบที่แท้จริงกับระบบที่ได้จำลองขึ้นมาเพื่อให้ผลการคำนวณมีความสอดคล้องกับค่าจริงมากที่สุด และด้วยเหตุผลนี้จึงเป็นสิ่งที่ยากมากในการคำนวณฟังก์ชันนัลของการแลกเปลี่ยนและความสัมพันธ์ร่วม ซึ่งเราสามารถทำได้ขึ้นได้จากการประมาณบางส่วนเพื่อหาฟังก์ชันนัลนี้

พลังงานการแลกเปลี่ยนและความสัมพันธ์ร่วมสามารถอธิบายโดยใช้อันตรกิริยาทางคูลอมบ์ระหว่างความหนาแน่นอิเล็กตรอนกับความหนาแน่นประจุที่เคลื่อนออก ซึ่งพลังงานการแลกเปลี่ยนและความสัมพันธ์ร่วมสามารถเขียนได้ดังสมการ

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.27)$$

อย่างไรก็ตามการใช้การประมาณเพื่อคำนวณ $E_{xc}[n(\vec{r})]$ สามารถส่งผลต่อผลการคำนวณอย่างมีเหตุมีผล ซึ่งจะแสดงให้เห็นว่าผลของการคำนวณด้วยการประมาณมีความสอดคล้องกับผลของการทดลอง ปัจจุบันได้มีการใช้การประมาณค่าแบบต่าง ๆ มากมายเพื่อหาค่า $E_{xc}[n(\vec{r})]$ เช่น Local density approximation (LDA), Generalized gradient approximation (GGA) และ Hybrid functional approximation

2.1.5.1 Local Density Approximation (LDA)

การประมาณค่าที่ถูกใช้มากที่สุดเพื่อหาพลังงานการแลกเปลี่ยนและความสัมพันธ์ร่วมคือ Local density approximation (LDA) ซึ่งเป็นการประมาณอย่างง่ายที่สุดที่ถูกเสนอโดยโคห์น-ชาม [1] โดยใช้แนวคิดที่ว่าอิเล็กตรอนในระบบสามารถถูกพิจารณาเป็นอิเล็กตรอนแก๊สที่เป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous) ซึ่งมีความหมายว่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง $\vec{r}$ ใด ๆ ในที่ว่างของระบบจะมีค่าเท่ากัน ดังนั้นฟังก์ชันนัลของการแลกเปลี่ยนและความสัมพันธ์ร่วมสำหรับการประมาณแบบ LDA โดยขึ้นกับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน $n(\vec{r})$ สามารถเขียนได้ดังสมการ (2.28)

$$E_{XC}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[n(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.28)$$

โดย $\varepsilon_{XC}[n(\vec{r})]$ คือ พลังงานการแลกเปลี่ยนและความสัมพันธ์ร่วมต่ออนุภาคของอิเล็กตรอนแก๊สที่เป็นเอกรูป (Uniform) หรือเป็นรูปแบบเดียวกันของค่าความหนาแน่น $n(\vec{r})$ และ $\varepsilon_{XC}[n(\vec{r})]$ สามารถเขียนในรูปแบบผลรวมระหว่างค่าพลังงานการแลกเปลี่ยน และค่าพลังงานความสัมพันธ์ร่วม [22] ได้ดังนี้

$$\varepsilon_{XC}[n(\vec{r})] = \varepsilon_X[n(\vec{r})] + \varepsilon_C[n(\vec{r})] \quad (2.29)$$

โดย $\varepsilon_X[n(\vec{r})]$ และ $\varepsilon_C[n(\vec{r})]$ คือ พลังงานการแลกเปลี่ยน และพลังงานความสัมพันธ์ร่วมต่ออนุภาคตามลำดับ ซึ่งค่า $\varepsilon_X[n(\vec{r})]$ ได้จากผลของดิแรก (Dirac) [23]

$$\varepsilon_X[n(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{1/3} = -\frac{3}{4} \left(\frac{9}{4\pi^2} \right)^{1/3} \frac{1}{r_s} = -\frac{0.458}{r_s} \text{ a.u.} \quad (2.30)$$

โดยค่า $r_s = [(3/4\pi n)]^{1/3}$ คือ ระยะห่างระหว่างอิเล็กตรอนซึ่งแสดงในหน่วยของอะตอม ในส่วนของค่าพลังงานความสัมพันธ์ร่วม $\varepsilon_C[n(\vec{r})]$ ถูกประมาณค่าครั้งแรกโดย Eugene Paul Wigner [24] ดังสมการ

$$\varepsilon_C[n(\vec{r})] = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (2.31)$$

ภายหลังได้ทำการประมาณค่าที่ถูกต้องมากขึ้นบนพื้นฐานการคำนวณแบบควอนตัมมอนติคาร์โล (Quantum Monte Carlo) โดย Ceperley and Alder [25]

การประมาณแบบ LDA เป็นวิธีที่นิยมมากและมีประสิทธิภาพสำหรับการศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุ โดยเฉพาะระบบที่มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน ผลการคำนวณส่วนใหญ่ที่ใช้ฟังก์ชันนัลแบบ LDA จะมีค่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สอดคล้องกับผลการทดลองและประสบความสำเร็จอย่างมากในการคำนวณหาเสถียรภาพของโครงสร้าง แต่ก็ยังไม่สามารถคำนวณหาพลังงานพันธะที่แม่นยำได้ถูกต้อง อย่างไรก็ตามการคำนวณแบบ LDA นี้จะไม่เหมาะสมในระบบที่มีลักษณะไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Inhomogeneous) โดยเฉพาะสำหรับระบบของโมเลกุล

2.1.5.2 Generalized Gradient Approximation (GGA)

สำหรับ Generalized gradient approximation (GGA) เป็นการพัฒนาการประมาณค่าพลังงานการแลกเปลี่ยนและความสัมพันธ์ร่วมใหม่ จากการพิจารณาแบบที่มีลักษณะไม่เป็นเนื้อเดียวกันจึงได้เพิ่มการพิจารณาการเปลี่ยนแปลงของความหนาแน่นอิเล็กตรอนในที่ว่างของระบบ พลังงานการแลกเปลี่ยนและความสัมพันธ์ร่วมด้วยการประมาณแบบ GGA จึงเป็นฟังก์ชันนัลของความหนาแน่นอิเล็กตรอน $n(\vec{r})$ และการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นอิเล็กตรอน $\nabla n(\vec{r})$ ของตำแหน่งนั้น [26] สามารถเขียนได้ดังสมการ

$$E_{XC}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{\text{hom}}[n(\vec{r})] f[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.32)$$

โดย f คือ ตัวประกอบสำหรับการเปลี่ยนแปลงแบบ LDA ที่แสดงความสอดคล้องไปยังการเปลี่ยนแปลงของความหนาแน่นอิเล็กตรอน ณ ตำแหน่งที่พิจารณา

การประมาณแบบ GGA มีการปรับปรุงสมบัติต่าง ๆ ที่สถานะพื้น ซึ่งจะลดความผิดพลาดในค่าพลังงานของอะตอมในโมเลกุลขนาดเล็ก โดยทั่วไปการคำนวณด้วยวิธีของ GGA มีแนวโน้มที่ให้ผลของค่าคงที่โครงผลึก (Lattice constant) ที่สูงกว่าค่าที่ได้จากการคำนวณด้วยวิธีแบบ LDA แต่การพัฒนาในวิธีแบบ GGA ยังไม่สามารถสรุปได้อย่างแน่นอนว่าผลที่ได้มีความถูกต้องมากกว่าในวิธีแบบ LDA เนื่องจากในหลายกรณีที่ฟังก์ชันนัลแบบ LDA ให้ผลการคำนวณที่ดีกว่าฟังก์ชันนัลแบบ GGA เมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลอง ในขณะที่การคำนวณหาพลังงานพันธะโดยการประมาณแบบ GGA สามารถให้ผลได้อย่างถูกต้องแม่นยำกว่าแบบ LDA

ปัจจุบันการประมาณค่าพลังงานการแลกเปลี่ยนและความสัมพันธ์ร่วมสำหรับวิธีแบบ GGA มีอยู่หลายรูปแบบเนื่องจากใช้จำนวนของการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นอิเล็กตรอนต่างกัน โดยรูปแบบที่ใช้กันอย่างกว้างขวาง ได้แก่ BLYP ถูกเสนอโดย Becke, Lee, Yang และ Parr [27-29], B88 ถูกเสนอโดย Becke [27], PW91 ถูกเสนอโดย Perdew และ Wang [30] และ PBE ถูกเสนอโดย Perdew, Burke และ Enzerhof [31]

2.1.5.3 Hybrid Functional Approximation

ถึงแม้ว่าการคำนวณพลังงานการแลกเปลี่ยนและความสัมพันธ์ร่วมด้วยฟังก์ชันนัลแบบ LDA และแบบ GGA จะให้ผลที่สอดคล้องกับการทดลอง แต่ยังคงมีปัญหาหลักในส่วนผลการคำนวณช่องว่างแถบพลังงาน (Energy band gap) ที่ให้ค่าที่ต่ำกว่าค่าจริง ดังนั้นจึงมีการแก้ไขฟังก์ชันนัลนี้ให้ถูกต้องมากขึ้นจนทำให้การ

ประมาณแบบ Hybrid functional ถูกสร้างขึ้นในเวลาต่อมา ซึ่งการประมาณแบบ Hybrid functional เป็นการรวมกันระหว่างค่าพลังงานการแลกเปลี่ยนที่ได้จากการคำนวณของฮาร์ตรี-ฟอร์คกับค่าพลังงานการแลกเปลี่ยนอื่น ๆ โดยการคำนวณด้วยฟังก์ชันนัลของฮาร์ตรี-ฟอร์คให้ผลค่าช่องว่างแถบพลังงานที่สูงกว่า ในขณะที่ฟังก์ชันนัลอื่น ๆ ให้ผลค่าช่องว่างแถบพลังงานที่ต่ำกว่า ซึ่งทำให้ผลการประมาณแบบ Hybrid functional ช่วยแก้ไขผลการคำนวณของค่าช่องว่างแถบพลังงานให้มีความถูกต้องมากขึ้น

ในปัจจุบันมีรูปแบบการประมาณแบบ Hybrid functional ต่าง ๆ ได้แก่ B3LYP [32], HSE [33] และ Meta hybrid GGA [43] โดยฟังก์ชันนัลของ HSE ได้ถูกเสนอโดย Heyd, Scuseria และ Ernzerhof ซึ่งเป็นหนึ่งใน Hybrid Functional ที่ทำการรวมกันระหว่างการประมาณแบบฮาร์ตรี-ฟอร์คกับการประมาณแบบ GGA โดย Perdew, Burke และ Ernzerhof (GGA-PBE) [31] ซึ่งสามารถแสดงสัดส่วนการรวมกันของพลังงานการแลกเปลี่ยนและความสัมพันธ์ร่วมได้ดังสมการ

$$E_{XC}^{HSE} = \alpha E_X^{HF} + (1-\alpha) E_X^{PBE} + E_C^{PBE} \quad (2.23)$$

โดยที่ E_{XC}^{HSE} คือ พลังงานการแลกเปลี่ยนและความสัมพันธ์ร่วมของฟังก์ชันนัลแบบ HSE, E_X^{HF} คือ พลังงานการแลกเปลี่ยนของ HF (HF Exchange), E_X^{PBE} คือ พลังงานการแลกเปลี่ยนของ PBE (PBE Exchange), E_C^{PBE} คือ พลังงานความสัมพันธ์ร่วมของ PBE (PBE Correlation) และ α คือสัมประสิทธิ์การผสม ซึ่งค่านี้สามารถปรับเปลี่ยนให้เหมาะสมตามผลการคำนวณของช่องว่างแถบพลังงาน

นอกจากนี้ในส่วนของฟังก์ชันนัลการแลกเปลี่ยนยังถูกแบ่งออกเป็นส่วนของอันตรกิริยาในระยะสั้นและระยะยาวของระบบดังสมการ

$$E_X^{HSE} = \alpha E_X^{HF,SR} + \alpha E_X^{HF,LR} + (1-\alpha) E_X^{PBE,SR} + E_X^{PBE,LR} - \alpha E_X^{PBE,LR} \quad (2.34)$$

โดยที่ SR และ LR คือ ส่วนประกอบของอันตรกิริยาในระยะสั้นและระยะยาวของฟังก์ชันนัลการแลกเปลี่ยนตามลำดับ และจากการใช้พารามิเตอร์การคัดกรองของฮาร์ตรี-ฟอร์ค $\omega = 0.15$ พจน์ของอันตรกิริยาในระยะยาวของพลังงานการแลกเปลี่ยนของ PBE และพลังงานการแลกเปลี่ยนของ HF จะหักล้างกันพอดี สามารถเขียนฟังก์ชันนัลแบบ HSE ได้ดังสมการ

$$E_{XC}^{HSE} = \alpha E_X^{HF,SR} + (1-\alpha) E_X^{PBE,SR} + E_X^{PBE,LR} + E_C^{PBE} \quad (2.35)$$

ในปัจจุบัน Hybrid functional ถือเป็นรูปแบบฟังก์ชันนัลที่ให้ความถูกต้องมากที่สุดสำหรับการคำนวณในระบบของแข็ง โดยการคำนวณด้วยฟังก์ชันนัลของ HSE จะได้ผลของค่าช่องว่างแถบพลังงานที่ถูกต้องมากขึ้น อย่างไรก็ตามการคำนวณด้วยฟังก์ชันนัลของ HSE ต้องการทรัพยากรในการคำนวณมาก เนื่องจากได้คำนวณในส่วนของ HF เพิ่มเข้าไปด้วยจึงทำให้ใช้เวลาในการคำนวณนานกว่าฟังก์ชันนัลอื่น ๆ

2.1.6 เซตฐานของคลื่นระนาบ (Plane Wave Basis Sets)

โดยทั่วไปแล้วการคำนวณฟังก์ชันคลื่นในระบบที่มีอิเล็กตรอนจำนวนมากจะทำให้ฟังก์ชันคลื่นนี้มีการกระจายไปอย่างทั่วถึงทั้งโครงสร้างผลึก ซึ่งส่งผลให้ขนาดของฟังก์ชันคลื่นนี้มีขนาดใหญ่มากทำให้เกิดความยุ่งยากในการคำนวณ ดังนั้นจึงได้หาวิธีการลดขนาดของฟังก์ชันคลื่นตามทฤษฎีบทของ บล็อก (Bloch's theorem) ซึ่งได้อาศัยความเป็นคาบ (Periodic) ของผลึก เนื่องจากที่อุณหภูมิ 0 K ผลึกสมบูรณ์มีการจัดเรียงโครงสร้างเป็นคาบ โดยฟังก์ชันคลื่นในระบบได้ถูกลดการคำนวณลงเหลือแค่เพียงจำนวนในหน่วยเซลล์เท่านั้น สำหรับผลเฉลยของสมการไคห์น-ฮามที่ได้นำไปนั้นคลื่นระนาบ (Plane wave) ที่ถูกใช้พิจารณา คือ เซตฐานหลัก (Basis set) จุดเริ่มต้นสำหรับการคำนวณคลื่นระนาบคือการแสดงฟังก์ชันคลื่นของระบบที่เป็นผลึกอนันต์ (Infinite crystal) ของปริภูมิส่วนกลับ (Reciprocal space) ในพจน์ของ $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ และฟังก์ชันคาบ $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ [35] สามารถเขียนได้ดังนี้

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.36)$$

ซึ่ง

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.37)$$

โดยที่ $\vec{r}$ คือ ตำแหน่งในผลึก, $\vec{R}$ คือ เวกเตอร์เลื่อนตำแหน่งของแลตทิซในผลึก, $\vec{k}$ คือ เวกเตอร์คลื่น และ n คือ ดัชนีแถบพลังงาน (Band index) ที่แสดงความแตกต่างของคำตอบที่มีเวกเตอร์คลื่นค่าเดียวกัน นอกจากนี้ $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ ยังมีความเป็นคาบเช่นเดียวกับค่าพลังงานศักย์ เช่น $u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{a}_i)$ โดย $\vec{a}_i (i=1,2,3)$ คือ ปริimitive เวกเตอร์ (Primitive vector) ของผลึก ซึ่งฟังก์ชันของ $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ สามารถขยายออกเป็นชุดของคลื่นระนาบที่มีจำนวนจำกัดดังสมการ

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}}(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.38)$$

โดยที่ $\vec{G}$ คือ เวกเตอร์ในแลตทิซส่วนกลับ (Reciprocal lattice) และ $C_{\vec{k}}(\vec{G})$ คือ ค่าสัมประสิทธิ์ฟูเรียร์ โดยการใช้การแปลงฟูเรียร์ของฟังก์ชันคาบ (Periodic function) ไปสู่ปริภูมิส่วนกลับทำให้ฟังก์ชันคลื่นในสมการที่ (2.36) สามารถเขียนให้อยู่ในผลรวมของคลื่นระนาบ ตามรูปแบบดังนี้

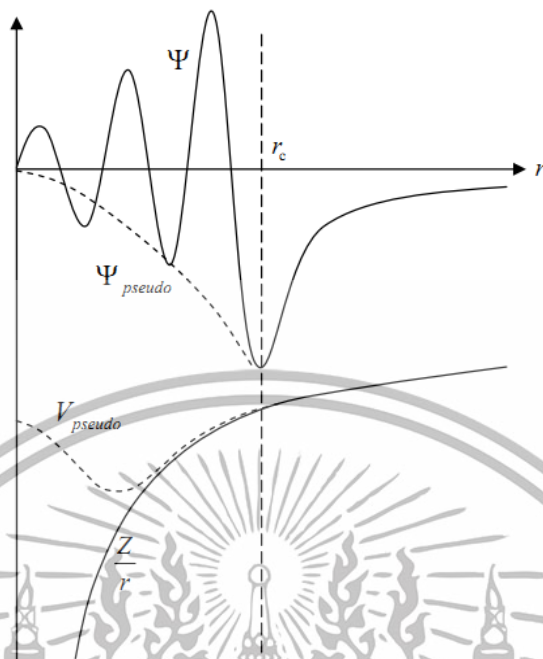
$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (2.39)$$

ในการคำนวณจะพบว่าผลรวมของคลื่นระนาบในปริภูมิส่วนกลับจะอยู่ในรูปของอนุกรมฟูเรียร์ที่ประกอบด้วยพจน์จำนวนไม่จำกัด แต่ในทางปฏิบัติจำนวนของเวกเตอร์ $\vec{G}$ จะถูกจำกัดในผลรวมของการคำนวณ โดยพิจารณาจากพลังงานจลน์ของคลื่นระนาบมีค่าต่ำกว่าพลังงานจุดตัด (Cutoff energy) (E_{cutoff}) ซึ่งเป็นพลังงานที่ใช้ในการกำหนดความสมบูรณ์สำหรับฐานของคลื่นระนาบ (Plane wave basis) [36] ดังสมการ

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_{cutoff} \quad (2.40)$$

2.1.7 ศักย์เทียม (Pseudo Potential)

ในวัสดุต่าง ๆ อิเล็กตรอนสามารถถูกแยกออกเป็น 2 ชนิด คือ อิเล็กตรอนที่อยู่ในวงโคจรใกล้นิวเคลียส (Core electron) และเวเลนซ์อิเล็กตรอน (Valence electron) คือ อิเล็กตรอนที่อยู่ในวงนอกสุดของอะตอม ซึ่งเวเลนซ์อิเล็กตรอนนี้จะมีส่วนเกี่ยวข้องกับการสร้างพันธะต่าง ๆ ในโครงสร้างผลึก อิเล็กตรอนในบริเวณที่ห่างไกลจากนิวเคลียสพลังงานศักย์ของอะตอมจะมีความราบเรียบ เนื่องจากอิเล็กตรอนถูกรบกวนได้ยากด้วยระยะทาง ($\vec{r}$) ที่มากขึ้น อิเล็กตรอนในบริเวณที่ใกล้นิวเคลียสพลังงานศักย์ของอะตอมมีค่ารุนแรงมากและส่งผลให้ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนในบริเวณนั้นมีการสั่นอย่างรวดเร็วจึงในการคำนวณฟังก์ชันคลื่นที่ซับซ้อนในบริเวณนี้จะต้องการคลื่นระนาบจำนวนมากเพื่อมาอธิบายความถูกต้องของฟังก์ชันคลื่นที่มีการสั่นอย่างรวดเร็วจึง [37]



รูปที่ 2.2 แผนภาพพลังงานศักย์และฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนเทียบกับระยะทาง (r) ของนิวเคลียสไอออน โดยระยะ r_c คือ ขอบเขตของอิเล็กตรอนที่อยู่ในวงโคจรใกล้นิวเคลียสของอะตอม เส้นทึบแสดงถึงฟังก์ชันคลื่น และศักย์ที่แท้จริงของอิเล็กตรอนทั้งหมด ส่วนเส้นประแสดงถึงฟังก์ชันคลื่นและศักย์เทียมในขอบเขตของอิเล็กตรอนที่อยู่ในวงโคจรใกล้นิวเคลียสของอะตอม

อย่างไรก็ตามสมบัติทางกายภาพต่าง ๆ ของวัสดุมักจะขึ้นอยู่กับอิเล็กตรอนวงนอกสุดหรือเวเลนซ์อิเล็กตรอนเป็นส่วนใหญ่ ดังนั้นการคำนวณศักย์เทียม (V_{pseudo}) มาแทนที่ศักย์จริงในระบบเพื่อลดจำนวนฟังก์ชันคลื่นที่เกิดขึ้นนั้นได้ถูกพิจารณาในบริเวณอิเล็กตรอนที่อยู่ในวงโคจรใกล้นิวเคลียสด้วยระยะ r_c ซึ่งแสดงในรูปที่ 2.2 [38] โดยสอดคล้องกับการคำนวณฟังก์ชันคลื่นเทียม (Ψ_{pseudo}) มาแทนที่ฟังก์ชันคลื่นที่แท้จริง (Ψ) ที่ระยะ r_c ดังนั้นจากการแก้ปัญหาด้วยการคำนวณศักย์เทียมดังกล่าวในช่วงระยะ r_c จะทำให้ฟังก์ชันคลื่นเทียม (Ψ_{pseudo}) มีความราบเรียบมากขึ้น และส่งผลให้ E_{cutoff} ในการคำนวณของระบบมีค่าน้อยลง

2.1.7.1 Norm - Conserving Pseudo Potential

ศักย์เทียมที่ใช้ในการคำนวณโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ถูกสร้างขึ้นบนพื้นฐานการคำนวณสมการโคห์น-ฮามของอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียวแทนจำนวนอิเล็กตรอนทั้งหมด ซึ่งความต้องการที่สำคัญในการคำนวณคือ ศักย์เทียมนั้นต้องมีเงื่อนไขในการคำนวณที่ถูกต้องเพื่อให้แน่ใจว่าการอินทิเกรตของค่าประจุเทียมกับค่า

ประจุที่แท้จริงของอิเล็กตรอนทั้งหมดที่อยู่ใกล้นิวเคลียสของอะตอมมีค่าเท่ากัน [35] ดังนั้น Norm-conserving pseudo potential จึงได้ถูกนิยามขึ้นตามเงื่อนไข ดังนี้

1. ฟังก์ชันคลื่นที่แท้จริงของอิเล็กตรอนทั้งหมดและฟังก์ชันคลื่นเทียม (ควรมีความราบเรียบและไร้จุดต่อ) ต้องมีค่าเท่ากันบริเวณภายนอกของระยะรัศมีจุดตัด (Cut-off radius) หรือ r_c ดังสมการ

$$\psi_1^{AE}(r) = \psi_1^{PS}(r), r > r_c \quad (2.41)$$

เมื่อ $\psi_1^{AE}(r)$ คือ ฟังก์ชันคลื่นที่แท้จริงของอิเล็กตรอนทั้งหมด
 $\psi_1^{PS}(r)$ คือ ฟังก์ชันคลื่นเทียม
 l คือ โมเมนตัมเชิงมุม

2. ค่าผลเฉลี่ยของพลังงานรวมของระบบต้องคงไว้ในค่าที่เท่ากัน

$$\mathcal{E}_1^{AE} = \mathcal{E}_1^{PS} \quad (2.42)$$

3. ภายในระยะ r_c การอินทิเกรตของความหนาแน่นประจุเทียมต้องมีค่าเท่ากับกับความหนาแน่นประจุที่แท้จริงของอิเล็กตรอนทั้งหมด ซึ่งเงื่อนไขนี้คือบรรทัดฐานของการคำนวณด้วยวิธี Norm-conserving pseudo potential ดังสมการ

$$\int_0^{r_c} |\psi_1^{AE}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} |\psi_1^{PS}(r)|^2 dr \quad (2.43)$$

4. อนุพันธ์ลอการิทึมและอนุพันธ์พลังงานอันดับหนึ่งของฟังก์ชันคลื่นที่แท้จริงของอิเล็กตรอนทั้งหมดและฟังก์ชันคลื่นเทียมต้องมีความสอดคล้องที่ค่าของ r_c

$$D_1(\varepsilon) = \frac{d}{dr} \ln \psi_1(r; \varepsilon) \Big|_{r_c} = \frac{\psi_1'(r; \varepsilon)}{\psi_1(r; \varepsilon)} \quad (2.44)$$

เมื่อ $\psi_1(r; \varepsilon)$ คือ ผลเฉลี่ยของสมการโคห์น-แฮมที่มีการกำหนดค่ารัศมีของพลังงานศักย์ (r) และค่าพลังงานรวมของระบบ (ε)

ศักย์เทียมแบบ Norm-Conserving pseudo potential (V^{PS}) สามารถถูกแยกเป็นศักย์เทียมเฉพาะตำแหน่ง (Local potential) ($V_{loc}^{PS}(r)$) และศักย์เทียมไม่เฉพาะตำแหน่ง (Nonlocal potential) ($V_{nl}^{PS}(r)$) ดังสมการที่ (2.45) [40] ในส่วนของศักย์เทียมไม่เฉพาะตำแหน่งจะมีความคลาดเคลื่อนจากพลังงานศักย์ที่แท้จริงของอิเล็กตรอนทั้งหมดที่ถูกจำกัดอยู่ภายในระยะ r_c

$$V^{PS} = V_{loc}^{PS}(r) + V_{nl}^{PS}(r) \quad (2.45)$$

โดยทั่วไปแล้วการพิจารณา r_c ที่มีค่าน้อยจะได้ค่าความถูกต้องมากขึ้นในการคำนวณ แต่จะมีค่าพลังงานศักย์ที่รุนแรงมาก และสิ่งนี้จะทำให้ได้ค่าฟังก์ชันคลื่นที่ถูกต้องในระยะที่ใกล้เคียงต่อม อย่างไรก็ตามการคำนวณศักย์เทียมที่มีความรุนแรงน้อยลงจะช่วยส่งผลให้ฟังก์ชันคลื่นมีความราบเรียบมากขึ้น ซึ่งจะทำให้ค่า r_c มีค่าสูงขึ้น

2.1.7.2 Ultrasoft Pseudo Potential

ธาตุที่มีเวเลนซ์อิเล็กตรอนเป็น $2p$ และ $3d$ ยากต่อการจัดการด้วยวิธีแบบศักย์เทียม [41] เนื่องจากเวเลนซ์อิเล็กตรอนเหล่านี้ถูกจำกัดอยู่ในบริเวณใกล้เคียงของอะตอม จึงทำให้เกิดความต้องการคลื่นระนาบจำนวนมากเพื่อเป็นตัวแทนในความถูกต้องของฟังก์ชันคลื่นจึงเกิดเป็นปัญหาในการคำนวณ ดังนั้นศักย์เทียมแบบ Ultrasoft pseudo potential (USPP) จึงได้ถูกเสนอขึ้นเพื่อแก้ปัญหาดังกล่าว [42] ซึ่งเป็นการแก้ปัญหาการลู่เข้าของคลื่นระนาบ โดยต้องการค่าที่เสถียรในการคำนวณที่ถูกต้องเพื่อให้ได้ฟังก์ชันคลื่นที่ราบเรียบ จากนั้นจะนำมาใช้เป็นฟังก์ชันคลื่นเพื่ออธิบายฟังก์ชันคลื่นของเวเลนซ์อิเล็กตรอนอย่างสมบูรณ์ ซึ่งจะมีเพียงฟังก์ชันคลื่นบางส่วนที่มีขนาดเล็กที่ได้ถูกคำนวณด้วยศักย์เทียมแบบ Ultrasoft pseudo potential โดยพิจารณาจากฟังก์ชันคลื่นที่แท้จริงบนตำแหน่งพลังงานอ้างอิงของอิเล็กตรอนที่สามารถเปลี่ยนแปลงไปสู่ฟังก์ชันคลื่นเทียมได้เมื่อมีความสอดคล้องกันของอนุพันธ์ลอการิทึมที่ระยะ r_c ซึ่งวิธีนี้เป็นการลดค่าพลังงานจุดตัดของคลื่นระนาบในการคำนวณโดยวิธีนี้จะได้ค่า r_c ที่สูงขึ้น และส่งผลให้ฟังก์ชันคลื่นเทียมมีความราบเรียบมากขึ้น

2.1.7.3 Projector Augmented Wave

วิธีการคำนวณ Projector augmented wave (PAW) ได้ถูกเสนอขึ้นเพื่อปรับปรุงศักย์เทียมให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น [43] โดยวิธีของ PAW เป็นการรวมแนวคิดของรูปแบบ USPP และรูปแบบ Linearized augmented plane wave (LAPW) [44, 45] ซึ่งฟังก์ชันคลื่นที่ราบเรียบ (Smooth wavefunction) จะถูกสร้างในวิธีของ PAW และเกิดการเปลี่ยนแปลงแบบเชิงเส้นซึ่งสัมพันธ์กับฟังก์ชันคลื่นที่แท้จริงของอิเล็กตรอนทั้งหมดไปสู่ฟังก์ชันคลื่นเทียมที่ราบเรียบด้วยตัวดำเนินการความเปลี่ยนแปลง (τ) ดังนี้

$$|\psi_{AE}\rangle = \tau |\psi_{PS}\rangle \quad (2.46)$$

โดย ψ_{AE} คือ ฟังก์ชันคลื่นที่แท้จริงของอิเล็กตรอนทั้งหมด
 ψ_{PS} คือ ฟังก์ชันคลื่นเทียม

วิธีของ PAW ยังคงมีสถานะของอิเล็กตรอนทั้งหมดไว้โดยการแยกฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนทั้งหมดในพจน์ของฟังก์ชันคลื่นเทียมที่ราบเรียบภายนอกกระยะ r_c และฟังก์ชันคลื่นเทียมที่มีการสั้นอย่างรวดเร็วอยู่ภายในระยะ r_c ดังนั้นความสัมพันธ์สำหรับฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนทั้งหมดและฟังก์ชันคลื่นเทียมแสดงได้ดังสมการ

$$|\psi_{AE}^n\rangle = |\psi_{PS}^n\rangle + \sum_{I=1}^P \sum_{l,m} \sum_i (|\phi_{AE}^{illm}\rangle - |\phi_{PS}^{illm}\rangle) \langle \tilde{p}_i^{llm} | \psi_{PS}^n \rangle \quad (2.47)$$

โดยที่ ϕ_{AE}^{illm} คือ ฟังก์ชันคลื่นบางส่วนของอิเล็กตรอนทั้งหมดที่ตำแหน่งศูนย์กลางบนอะตอม I
 ϕ_{PS}^{illm} คือ ฟังก์ชันคลื่นเทียมบางส่วนที่ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนทั้งหมดสอดคล้องกับ
 ภายนอกกระยะ r_c
 $\tilde{p}_i^{llm}$ คือ ตัวดำเนินการของการคำนวณ
 n คือ จำนวนอิเล็กตรอน
 l, m คือ โมเมนตัมเชิงมุม

จากสมการที่ (2.47) ฟังก์ชันคลื่นของความหนาแน่นอิเล็กตรอนสามารถถูกแยกออกเป็น 3 ลักษณะ คือ ฟังก์ชันคลื่นของความหนาแน่นประจุเทียมแบบอ่อน (Soft pseudo-charge density wavefunction) (ψ_{PS}^n), ฟังก์ชันคลื่นของความหนาแน่นประจุที่แท้จริงของอิเล็กตรอนทั้งหมดเฉพาะตำแหน่ง (ϕ_{AE}^{illm}) และ ฟังก์ชันคลื่นของความหนาแน่นประจุเทียมเฉพาะตำแหน่ง (ϕ_{PS}^{illm}) โดยมีตัวดำเนินการความเปลี่ยนแปลง (τ) สามารถเขียนได้ดังนี้

$$\tau = 1 + \sum_{I=1}^P \sum_{l,m} \sum_i (|\phi_{AE}^{illm}\rangle - |\phi_{PS}^{illm}\rangle) \langle \tilde{p}_i^{llm} | \quad (2.48)$$

จากสมการ (2.48) ตัวดำเนินการความเปลี่ยนแปลง (τ) สามารถนำไปใช้เพื่อเพิ่มพลังงานศักย์ภายในของฟังก์ชันคลื่นอิเล็กตรอนทั้งหมดไปสู่ฟังก์ชันคลื่นเทียมที่ราบเรียบ ดังนั้นผลของอิเล็กตรอนทั้งหมดจึงได้จากการใช้สมการที่ (2.48) ไปสู่สถานะของอิเล็กตรอนทั้งหมดในการคำนวณ

วิธี PAW ในบริเวณของอิเล็กตรอนที่อยู่ในวงโคจรใกล้เคียงจะใช้รูปแบบการคงค่าฟังก์ชันคลื่นนั้น ๆ ไว้ตลอดไม่มีการเปลี่ยนแปลงใด ๆ ส่วนการเปลี่ยนแปลงค่าฟังก์ชันคลื่นใด ๆ จะเกิดเพียงบริเวณเวเลนซ์อิเล็กตรอนเท่านั้น ซึ่งในลักษณะเช่นนี้เป็นการพิจารณาเหมือนกับวิธีของศักย์เทียมนั่นเอง และปัจจุบัน PAW คือ หนึ่งในวิธีการคำนวณที่ให้ผลที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด เนื่องจากการรวมประสิทธิภาพระหว่างรูปแบบของศักย์เทียมและรูปแบบของคลื่นระนาบทำให้การคำนวณมีความถูกต้องมากขึ้น

2.1.8 ทฤษฎีบทของเฮลแมน - ไฟน์แมน (Hellmann - Feynman Theorem)

แรงที่กระทำบนนิวเคลียสต่าง ๆ นั้น สามารถคำนวณได้โดยทฤษฎีบทของเฮลแมน-ไฟน์แมนซึ่งถูกทำการพิสูจน์โดยเฮลแมน (Hellmann) [46] และไฟน์แมน (Feynman) [47] ทฤษฎีนี้ได้กล่าวว่อนุพันธ์ของค่าพลังงานรวมของระบบเทียบกับตัวแปร λ คือ ค่าคาดหวังของอนุพันธ์ของ ฮามิลโทเนียน ($\hat{H}$) ของระบบเทียบกับตัวแปร λ โดยที่ λ คือ ตัวแปรใน $\hat{H}$ ของระบบ และ $\psi(\lambda)$ คือ ไอเกนฟังก์ชันของ $\hat{H}$ ซึ่งสามารถแสดงอนุพันธ์ของค่าพลังงานรวมของระบบเทียบกับตัวแปร λ ได้ดังสมการ

$$\begin{aligned}\frac{\partial E}{\partial \lambda} &= \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} | \hat{H} | \psi \right\rangle + \left\langle \psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} | \psi \right\rangle + \left\langle \psi | \hat{H} | \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \right\rangle \\ &= E \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} | \psi \right\rangle + \left\langle \psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} | \psi \right\rangle + E \left\langle \psi | \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \right\rangle \\ &= E \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \psi | \psi \rangle + \left\langle \psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} | \psi \right\rangle \\ &= \left\langle \psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} | \psi \right\rangle\end{aligned}\tag{2.49}$$

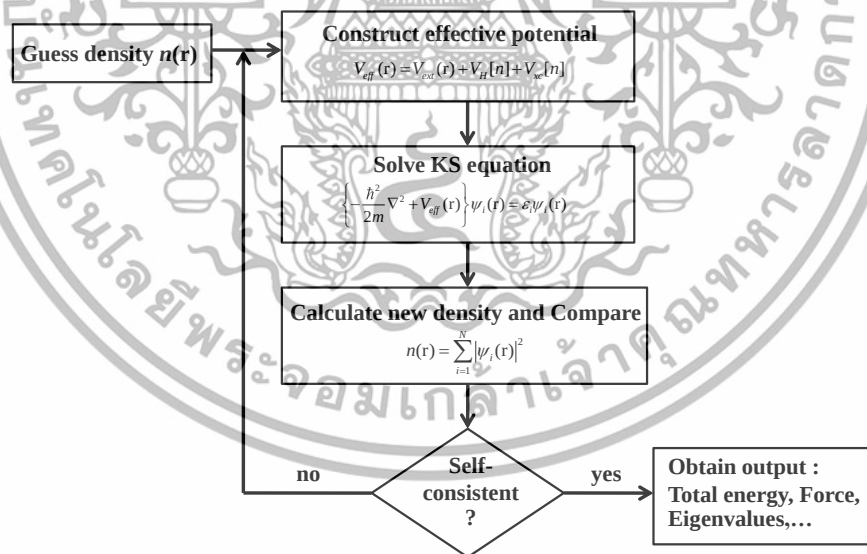
จากสมการที่ (2.49) ถ้าตัวแปร λ คือ พิกัด (R) ของนิวเคลียส ดังนั้นค่าอนุพันธ์ที่ได้จะกลายเป็นค่าแรงที่กระทำต่อนิวเคลียสนั่นเอง โดยรูปแบบของทฤษฎีบทนี้ได้นำมาใช้เพื่อคำนวณแรงจากอนุพันธ์ของฮามิลโทเนียน ($\hat{H}$) ของระบบ เนื่องจากมีเพียงพจน์ของพลังงานศักย์ใน $\hat{H}$ ของระบบที่ขึ้นกับค่าพิกัด (R) ซึ่งตามทฤษฎีบทของเฮลแมน-ไฟน์แมนสามารถแสดงค่าแรงกระทำดังนี้

$$F_i = -\frac{\partial E}{\partial R_i} = -\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{ext}(\mathbf{r})}{\partial R_i} - \frac{\partial E_{II}}{\partial R_i} = -\left\langle \psi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial R_i} \right| \psi \right\rangle - \frac{\partial E_{II}}{\partial R_i} \quad (2.50)$$

ซึ่ง E_{II} คือ อันตรกิริยาทางไฟฟ้าระหว่างนิวเคลียสกับนิวเคลียส (ion-ion)
 F_i คือ แรงที่กระทำต่อนิวเคลียส
 R_i คือ พิกัด (R) ของนิวเคลียส
 $V_{ext}(r)$ คือ พลังงานศักย์ใน $\hat{H}$ ของระบบ

2.1.9 การคำนวณสถานะพื้นของอิเล็กตรอน (Electronic Ground State)

สำหรับงานคำนวณโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นเป็นทฤษฎีที่ถูกพัฒนามาเพื่อแก้ปัญหาในระบบหลายอนุภาคของอิเล็กตรอนโดยใช้สมการโคห์น-ชาม ซึ่งใช้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเป็นพื้นฐานของการคำนวณ โดยในการแก้สมการโคห์น-ชามเพื่อคำนวณหาพลังงานของอิเล็กตรอนที่สถานะพื้นและฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอน ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ใช้โปรแกรมสำเร็จรูปชื่อ VASP [17, 18] ในการคำนวณ โดยขั้นตอนในการคำนวณแสดงเป็นแผนภาพในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แผนภาพการคำนวณในกระบวนการที่เรียกว่า “Self-Consistence Field” ในโปรแกรม VASP

โดยในขั้นตอนการคำนวณโปรแกรมจะเริ่มต้นจากการสุ่มค่าความหนาแน่น $n(\mathbf{r})$ ของอิเล็กตรอนค่าหนึ่งเข้าไปในระบบไปยังพจน์ของ $V_{eff}(\mathbf{r})$ จากนั้นระบบจะคำนวณจนได้ค่า $V_{eff}(\mathbf{r})$ ออกมาและนำค่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

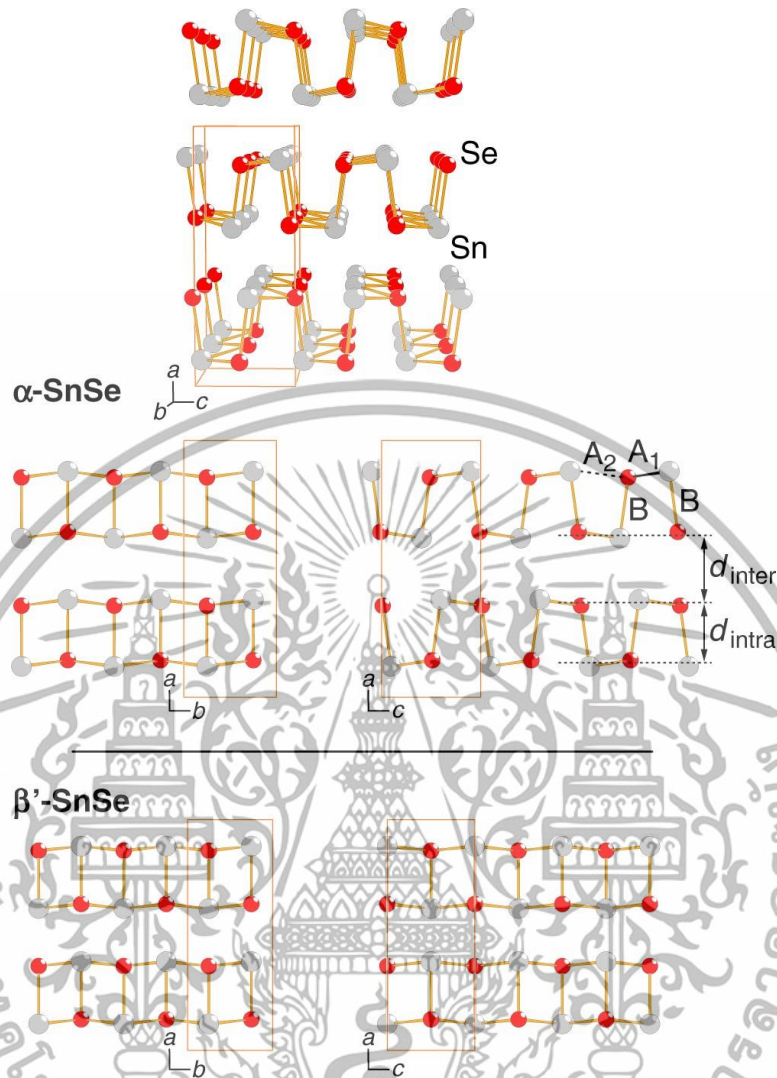
$V_{eff}(r)$ นี้มาคำนวณในสมการโคห์น-แฮมจนได้ผลเฉลยของสมการออกมาในรูปของฟังก์ชันคลื่น จากนั้นระบบ จะทำการเปรียบเทียบค่าพลังงานที่คำนวณได้ในรอบปัจจุบันกับค่าพลังงานที่คำนวณได้ในรอบก่อนหน้าว่ามีความแตกต่างกันน้อยในระดับที่ยอมรับได้หรือไม่ แต่ในการคำนวณครั้งแรกนี้ระบบยังไม่มีค่าพลังงานก่อนหน้า มาเปรียบเทียบค่าได้ ดังนั้นระบบจึงต้องทำการคำนวณใหม่อีกครั้ง โดยการนำค่าความหนาแน่นปัจจุบันที่คำนวณได้จากระบบซึ่งได้จากการนำฟังก์ชันคลื่นที่ได้มายกกำลังสองแล้วใส่เข้าไปในระบบอีกครั้ง เพื่อ คำนวณหาค่าความหนาแน่นค่าใหม่ออกมา และเมื่อได้ผลเฉลยของระบบออกมาแล้วก็จะทำการเปรียบเทียบค่า พลังงานที่ได้ว่ามีความแตกต่างกันน้อยมากพอในระดับที่ยอมรับได้หรือไม่จากการตั้งค่ากำหนดไว้ในระบบ ถ้า ผลที่คำนวณให้ค่าที่ยังไม่สามารถยอมรับค่าความแตกต่างได้ ระบบจะนำผลการคำนวณนั้นมาคำนวณต่อไปตาม กระบวนการเดิมในระบบ จนผลการคำนวณนั้นมีค่าความแตกต่างของพลังงานที่สามารถยอมรับได้ระบบก็จะ หยุดการคำนวณ และให้ข้อมูลที่ส่งออกมาในรูปแบบพลังงานรวม (Total energy), แรง (Force) และค่าไอเกน ต่าง ๆ เพื่อนำไปวิเคราะห์ในสมบัติอื่น ๆ ที่ต้องการศึกษาต่อไป ซึ่งเราจะเรียกความสัมพันธ์ในกระบวนการนี้ว่า “Self-Consistence Field” (SCF) ดังแสดงเป็นแผนภาพในรูปที่ 2.3

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

คุณสมบัติของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่เหมาะสมกับการนำมาใช้เป็นพลังงานทางเลือก เพื่อเปลี่ยน พลังงาน ความร้อนเป็นไฟฟ้า คือ ควรจะมีสภาพนำไฟฟ้าที่สูงและมีค่านำความร้อนที่ต่ำ และเร็ว ๆ นี้สารประกอบ SnSe ถูกรายงานว่าเป็นสารประกอบที่มีสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีที่อุณหภูมิสูงถึงประมาณ 800 K รวมถึงยังมีค่านำความร้อนที่ต่ำ [48] นอกจากสมบัติที่ดีเหล่านี้แล้ว SnSe ยังเป็นธาตุที่มีอยู่มากและมีความเป็นพิษน้อย อีกด้วย ภายใต้ภาวะปกติ (ความดัน = 0 GPa) SnSe มีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก (space group Pnma, No. 62) แสดงดังรูปที่ 2.4 (บน) ที่อุณหภูมิสูง SnSe สามารถเปลี่ยนโครงสร้างผลึกไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบมี สมมาตรสูงขึ้น (space group Cmcm, No. 63) โดยอุณหภูมิวิกฤติที่ทำให้เปลี่ยนโครงสร้างผลึก คือ 807 K [49,50] ซึ่งที่อุณหภูมิสูงนี้ ด้วยโครงสร้างที่มีความสมมาตรสูงของ SnSe ทำให้ SnSe มีสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่ยอดเยี่ยม แต่โชคร้ายที่ SnSe ไม่มีเสถียรได้ภายใต้เงื่อนไข จึงเป็นข้อจำกัดในการนำไปใช้ผลิตเป็น อุปกรณ์ที่ประยุกต์จากวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก สมบัติของ SnSe ภายใต้ความดันสูง ถือเป็นหัวข้อวิจัยที่ได้รับการ สนใจทั้งทางด้านการทดลองและการคำนวณ ตัวอย่างเช่น Chattopadhyay และคณะ [51] ได้ศึกษาเกี่ยวกับ โครงสร้างผลึกของ SnSe ภายใต้ความดันสูงถึง 34 GPa ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์แบบกระจาย พลังงาน (energy-dispersive x-ray diffraction) พบว่า ระยะระหว่างระนาบของชั้นอะตอมในโครงสร้างผลึก หายไป แต่ยังไม่ได้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างผลึก ในการศึกษาที่ความดันสูงแบบ Mössbauer, Peters M J และ McNeil L E [52] ได้แยกแยะที่ช่วงความดันต่ำกว่า 3 GPa เป็นช่วงที่ชั้นระหว่างอะตอมในโครงสร้างผลึก เกิดการเปลี่ยนแปลงและทำให้ SnSe เกิดการเปลี่ยนแปลงจากโครงสร้างผลึกในวัสดุ Agarwal และคณะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[53,54] พบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วของสภาพการต้านไฟฟ้าและพลังความร้อนที่ความดันประมาณ 6 GPa และสภาพการต้านไฟฟ้าลดลงในขณะที่ความดันเพิ่มขึ้น ในขณะที่พลังความร้อนลดลงจนถึงความดันที่ 6.3 GPa และเกิดการเพิ่มขึ้นอย่างมากที่ความดันระหว่าง 6.5 และ 7.6 GPa ด้านคำนวณก็มีการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและทางอิเล็กทรอนิกส์ภายใต้ความดันใน SnSe เช่นกัน Alptekin [55] ได้ทำนายความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบ Cmc₂m มี 2 ความดันที่เป็นไปได้คือ 2 หรือ 7 GPa ในงานวิจัยนี้พบว่าความดันมีผลกับสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ คือ SnSe ยังคงเป็นสารกึ่งตัวนำที่ความดัน 7 GPa ในทางตรงข้าม Makinistian และ Albanesi [56] ได้รายงานว่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานมีค่าลดลงเมื่อความดันเพิ่มขึ้น และมีการเปลี่ยนไปเป็นสารกึ่งโลหะที่มีแถบพลังงานแบบไม่ตรงทับซ้อนเกิดขึ้น จะเห็นว่างานวิจัยที่ผ่านมาผลของความดันที่มีต่อโครงสร้างผลึกหรือสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ยังมีข้อขัดแย้งกันอยู่บ้าง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาสมบัติทางโครงสร้างผลึกและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe และเนื่องจากเป็นที่ทราบกันดีว่าความดันมีผลกระทบกับสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุ ดังนั้นในงานวิจัยนี้เราจะเพิ่มการศึกษาของสมบัติเหล่านี้ภายใต้ความดันเข้าไปด้วย



รูปที่ 2.4 แสดงโครงสร้างผลึกของ SnSe ที่ความดัน = 0 GPa และที่ความดัน = 27 GPa

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 วิธีคำนวณ

การคำนวณสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe ที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นการคำนวณผ่านโปรแกรมสำเร็จรูป Vienna Ab-initio Simulation Package หรือ VASP [17,18] ซึ่งเป็นการคำนวณแบบเฟิร์สพริ้นซิเปิลที่อยู่บนพื้นฐานของทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (Density Functional Theory, DFT) โดยเลือกใช้การประมาณค่าของอันตรกิริยากับอิเล็กตรอนในระบบหลายอนุภาคแบบ Perdew-Burke-Ernzerhof Generalized Gradient Approximation (PBE-GGA) [31] และการอธิบายฟังก์ชันคลื่นแบบ Projector-Augmented-Wave (PAW) [43] สำหรับในการคำนวณของ VASP นั้น จะใช้ไฟล์ input 4 ไฟล์ ได้แก่ INCAR, KPOINTS, POSCAR, POTCAR ซึ่งแต่ละไฟล์นั้นจะเก็บชุดคำสั่งและข้อมูลที่จำเป็นเอาไว้ดังนี้

1. INCAR จะเป็นไฟล์ที่แสดงถึงคำสั่งและค่าตัวแปรต่างๆทั้งหมดที่ใช้ในการคำนวณ โดยที่ตัวแปรต่างนั้นจะถูกอ้างอยู่ในรูปของป้ายชื่อคำสั่ง (Tags) ตัวอย่างของไฟล์ INCAR ได้แสดงในรูปที่

3.1



รูปที่ 3.1 ชุดป้ายชื่อคำสั่งในไฟล์ INCAR

2. KPOINTS เป็นไฟล์ที่ระบุการจัดการจุดกริดใน k-space โดเมนสามารถระบุให้โปรแกรมทำการสร้างกริดอัตโนมัติได้ โดยเทคนิคของ Monkhost-Pack ตัวอย่างของไฟล์ KPOINTS ได้แสดงในรูปที่ 3.2

```

2. kanok@cluster:~/Vasp-run/proj...
Automatic mesh
! number of k-points = 0 ->automatic generation scheme
Monkhrost ! generate a Gamma centered grid
12 12 4 ! subdivisions N_1, N_2 and N_3 along recipr. l. vectors
0 0 0 ! optional shift of the mesh (s_1, s_2, s_3)

```

รูปที่ 3.2 การระบุข้อมูลเพื่อสร้างกริดอัตโนมัติในไฟล์ KPOINTS

3. POSCAR เป็นไฟล์ที่เก็บข้อมูลของโครงสร้างผลึกเอาไว้ ซึ่งประกอบด้วย Lattice multiplier, Primitive vectors และตำแหน่งของอะตอมชนิดต่างๆ โดยสามารถระบุตำแหน่งของอะตอมได้ทั้งแบบที่เป็นพิกัดสัดส่วน (Fractional Coordinate) และ พิกัดจริง (Cartesian Coordinate) ตัวอย่างของไฟล์ POSCAR ได้แสดงในดังรูปที่ 3.3

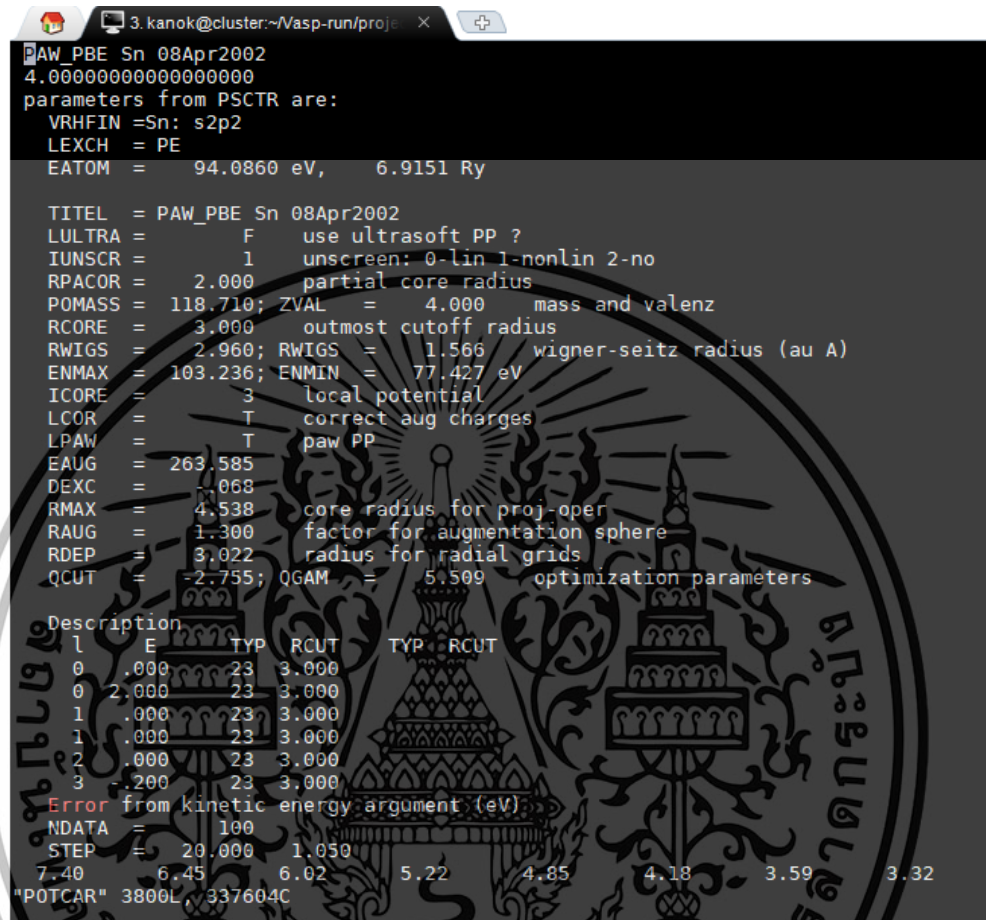
```

3. kanok@cluster:~/Vasp-run/proj...
SnSe-Pnma v=220
-224.492
4.2129003821500026 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 4.5379599453820206 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 11.7659443964290293
4 4
Direct
0.2500000000000000 0.1116872128365528 0.1196244175106219
0.7500000000000000 0.8883127871634472 0.8803755534893721
0.7500000000000000 0.6116872128365528 0.3803755824893781
0.2500000000000000 0.3883127871634472 0.6196244465106279
0.2500000000000000 0.4721017892381145 0.8559320606833858
0.7500000000000000 0.5278982167618855 0.1440679393166142
0.7500000000000000 0.9721017892381145 0.6440679393166142
0.2500000000000000 0.0278982167618855 0.3559320606833859
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

```

รูปที่ 3.3 ข้อมูลโครงสร้างผลึกในไฟล์ POSCAR

4. POTCAR เป็นไฟล์ที่เก็บข้อมูลของ Potential ของอะตอมชนิดต่าง ๆ เอาไว้ ซึ่งโปรแกรมได้เตรียมชุดข้อมูลนี้ของแต่ละอะตอมไว้แล้ว ตัวอย่างของไฟล์ POTCAR ได้แสดงในรูปที่ 3.4



```

PAW_PBE Sn 08Apr2002
4.0000000000000000
parameters from PSCTR are:
VRHFIN =Sn: s2p2
LEXCH = PE
EATOM = 94.0860 eV, 6.9151 Ry

TITEL = PAW_PBE Sn 08Apr2002
LULTRA = F use ultrasoft PP ?
IUNSCR = 1 unscreen: 0-lin 1-nonlin 2-no
RPACOR = 2.000 partial core radius
POMASS = 118.710; ZVAL = 4.000 mass and valenz
RCORE = 3.000 outmost cutoff radius
RWIGS = 2.960; RWIGS = 1.566 wigner-seitz radius (au A)
ENMAX = 103.236; ENMIN = 77.427 eV
ICORE = 3 local potential
LCOR = T correct aug charges
LPAW = T paw PP
EAUG = 263.585
DEXC = 0.068
RMAX = 4.538 core radius for proj-oper
RAUG = 1.300 factor for augmentation sphere
RDEP = 3.022 radius for radial grids
QCUT = -2.755; QGAM = 5.509 optimization parameters

Description
l E TYP RCUT TYP RCUT
0 .000 23 3.000
0 2.000 23 3.000
1 .000 23 3.000
1 .000 23 3.000
2 .000 23 3.000
3 .200 23 3.000
Error from kinetic energy argument (eV)
NDATA = 100
STEP = 20.000 1.050
7.40 6.45 6.02 5.22 4.85 4.18 3.59 3.32
"POTCAR" 3806L 337604C
  
```

รูปที่ 3.4 ข้อมูล Potential ของอะตอม Sn ในไฟล์ POTCAR

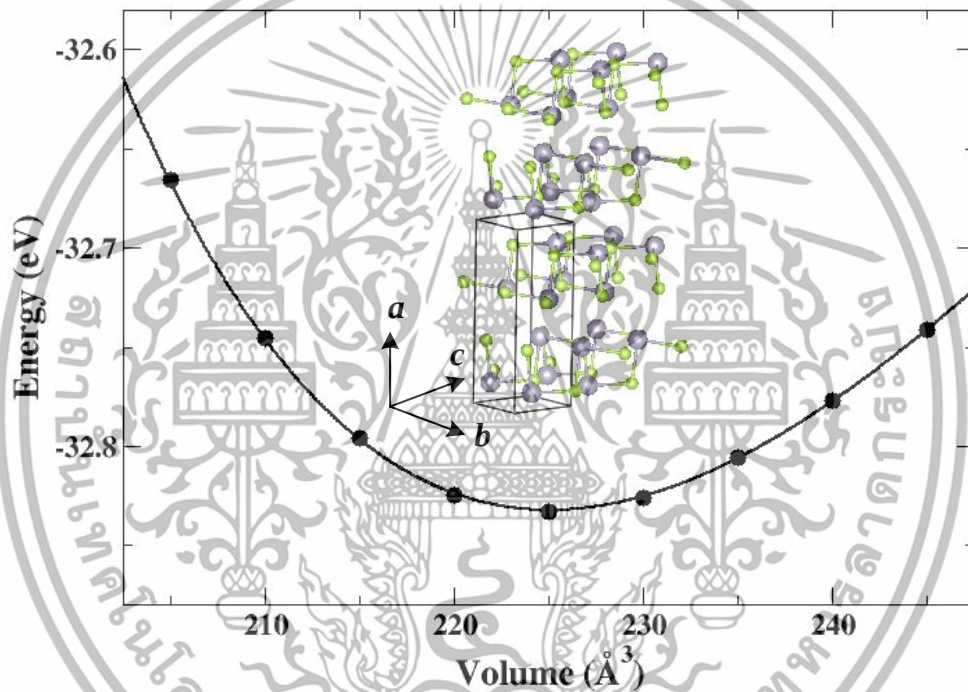
3.2 การคำนวณหาสมบัติเชิงโครงสร้างของวัสดุ

การคำนวณหาสมบัติเชิงโครงสร้างของวัสดุ จะวิเคราะห์จากการคำนวณค่าพลังงานรวมของโครงสร้างผลึกเป็นฟังก์ชันของปริมาตรแล้วพิตดิ่งกับสมการสถานะ เพื่อหาค่าตัวแปรต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับสมบัติเชิงโครงสร้างผลึก ในงานวิจัยนี้ได้พิตดิ่งข้อมูลพลังงานรวมที่เป็นฟังก์ชันของปริมาตรกับสมการที่เรียกว่าสมการสถานะหรือEquation of state (EOS) ของ Birch- Murnaghan [57-59] ดังสมการ 3.1

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\}. \quad 3.1$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยที่ E เป็นพลังงานรวมของโครงสร้างที่ปริมาตร V ใด ๆ E_0 คือ พลังงานรวมต่ำสุดของโครงสร้าง V_0 คือ ปริมาตรที่พลังงานต่ำสุด B_0 คือค่า bulk modulus ของผลึก B' คือ ค่าอนุพันธ์ของ bulk modulus ซึ่งจะ ขึ้นกับชนิดและโครงสร้างของผลึกนั้น ๆ เพราะฉะนั้นถ้าเราฟิตตั้งข้อมูลพลังงานรวมที่คำนวณได้แต่ละจุด ปริมาตรกับสมการนี้ก็จะได้ค่าคงที่ของผลึกที่เราต้องการศึกษาได้ ตัวอย่างการฟิตตั้งชุดข้อมูลพลังงานรวมเป็น ฟังก์ชันของปริมาตรของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe ในโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก กับสมการ 3.1 แสดงดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวมที่เป็นฟังก์ชันของปริมาตรของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe ในโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก

3.3 การคำนวณหาสมบัติเชิงกลของวัสดุ

สมบัติเชิงกลของวัสดุสามารถพิจารณาได้จากค่าคงที่ยืดหยุ่น (C_{ij}) ซึ่งค่าคงที่ยืดหยุ่นจะขึ้นกับโครงสร้างผลึกของวัสดุที่สนใจ ในการคำนวณหาค่าคงที่ยืดหยุ่นจะอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียด (Stress-strain relation [60]) ซึ่งสามารถเขียนความสัมพันธ์ในรูปแบบเมทริกซ์ ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{42} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_{xx} \\ e_{yy} \\ e_{zz} \\ e_{yz} \\ e_{zx} \\ e_{xy} \end{pmatrix}, \quad 3.2$$

โดยที่ $\sigma_{\lambda\alpha}$ ($\lambda, \alpha = x, y, z$) เป็นส่วนประกอบของความเค้น (stress components), $e_{\lambda\alpha}$ ($\lambda, \alpha = x, y, z$) เป็นส่วนประกอบของความเครียด (strain components) และ C_{ij} ($i, j = 1, 2, 3, \dots, 6$) เป็นค่าคงที่ยืดหยุ่น สำหรับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์โธโรมบิก ค่าคงที่ยืดหยุ่น 36 ค่า จะลดลงเหลือเพียง 9 ค่าขึ้นกับสมมาตรผลึก ได้แก่ C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{22} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , และ C_{66} . ดังนั้นสมการที่ 3.2 จะลดรูปเป็น

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_{xx} \\ e_{yy} \\ e_{zz} \\ e_{yz} \\ e_{zx} \\ e_{xy} \end{pmatrix}. \quad 3.3$$

นอกจากนี้ค่าคงที่ยืดหยุ่นยังสามารถนำมาพิจารณาเสถียรภาพเชิงกล [61] สำหรับโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกพิจารณาจากความสัมพันธ์

$$\begin{aligned} C_{ii} &> 0 \quad (i = 1, 4, 5, \text{ and } 6), \\ C_{11}C_{22} &> C_{12}^2 \\ C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 &> 0. \end{aligned}$$

บทที่ 4

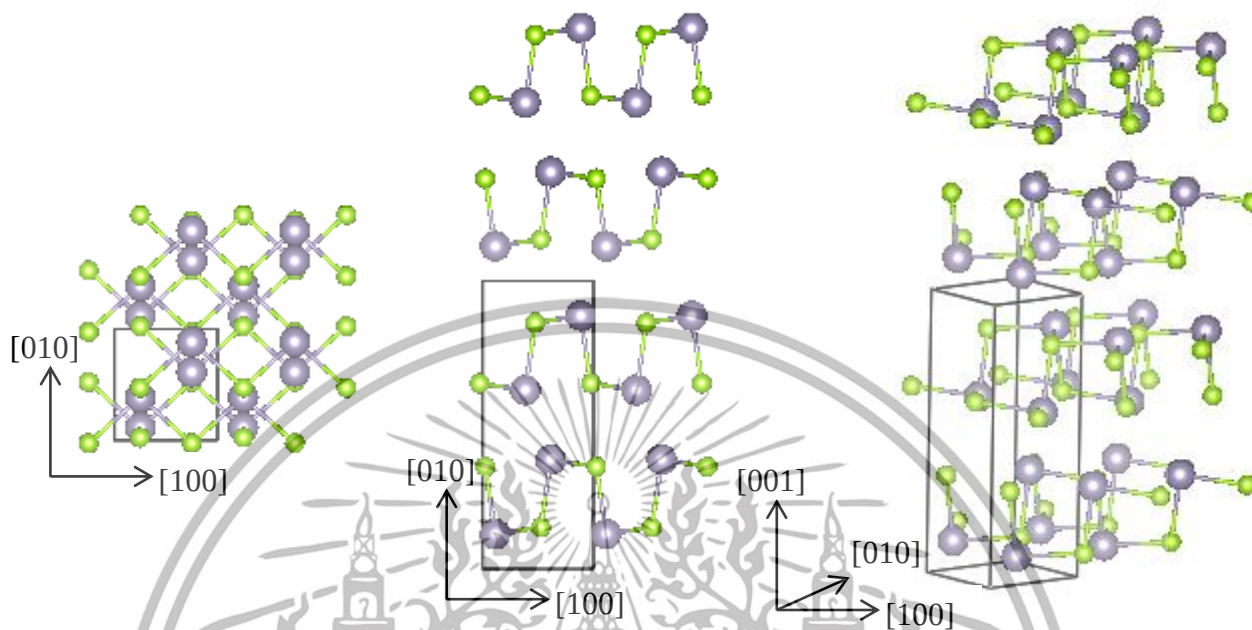
ผลการวิจัย

4.1 ผลการคำนวณสมบัติเชิงโครงสร้างของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe

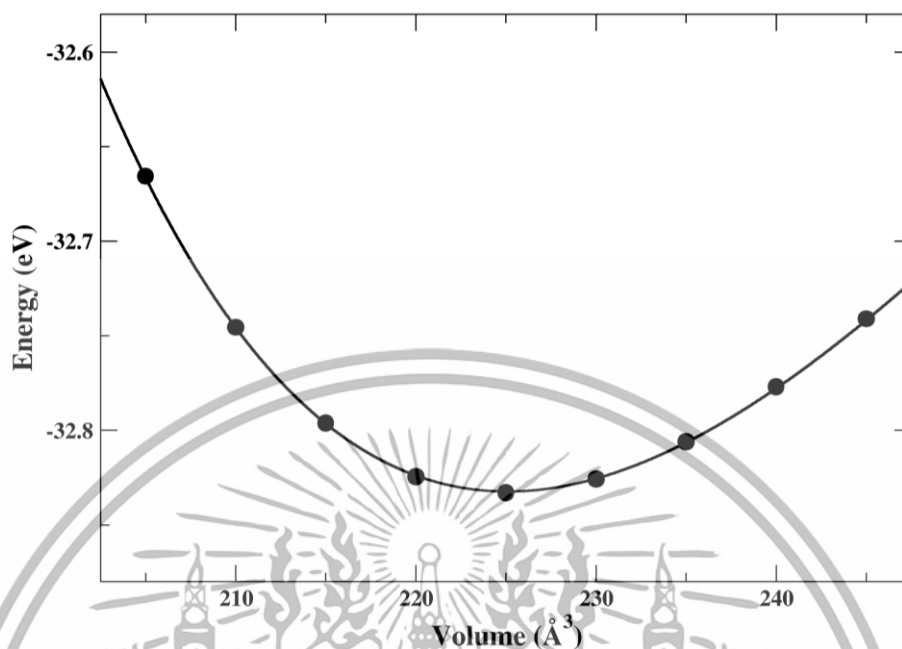
ที่ความดันปกติวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe จะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์โธโรมบิก ดังรูปที่ 4.1 ผลการคำนวณสมบัติเชิงโครงสร้างผลึกที่ความดันปกติ ได้แก่ ค่าคงที่ผลึก (a , b และ c) ค่าปริมาตรของหน่วยเซลล์ (V) และค่าบัลก์มอดูลัส (B) ที่เป็นค่าคงที่ที่สำคัญของการศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างผลึกของวัสดุ โดยค่าปริมาตรของหน่วยเซลล์ (V) และค่าบัลก์มอดูลัส (B) เป็นค่าคงที่ที่ได้จากการวิเคราะห์ข้อมูลจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวมที่ได้จากการคำนวณกับปริมาตรของหน่วยเซลล์โดยอาศัยการฟิตติ้งข้อมูลนี้เข้ากับสมการสถานะของ Birch-Murnaghan [57-59] ซึ่งเป็นวิธีที่ได้รับการยอมรับและแพร่หลายในการศึกษาสมบัติของวัสดุ โดยได้เปรียบเทียบกับค่าต่าง ๆ ที่ได้จากการคำนวณในงานวิจัยนี้กับงานอื่นที่ทำมาก่อนหน้าในตารางที่ 4.1 จะเห็นว่าค่าที่ได้จากการคำนวณในงานวิจัยนี้ใกล้เคียงและเข้ากันได้กับงานวิจัยก่อนหน้า บ่งบอกถึงความน่าเชื่อถือของการคำนวณ ส่วนผลการคำนวณพลังงานรวมที่ปริมาตรหน่วยเซลล์ต่าง ๆ ของสารประกอบ SnSe ในโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกเพื่อใช้ในการฟิตติ้งข้อมูลกับสมการสถานะของ Birch-Murnaghan ได้แสดงในรูปที่ 4.2 จะเห็นว่าจากรูปที่ 4.2 จุดข้อมูลที่ได้จากการคำนวณนั้นเข้ากันได้ดีกับการฟิตติ้งกับสมการสถานะของ Birch-Murnaghan ทำให้ค่าคงที่ที่ได้จากการฟิตติ้ง เช่น ค่าปริมาตรของหน่วยเซลล์ (V) และค่าบัลก์มอดูลัส (B) มีความน่าเชื่อถือเช่นกัน

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าคงที่โครงสร้างผลึก a , b , c ปริมาตรหน่วยเซลล์ (V) และค่าบัลก์มอดูลัส (B) ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe ที่ได้จากการคำนวณจากงานวิจัยนี้เปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากงานที่ศึกษาจากงานวิจัยก่อนหน้า

a (Å)	b (Å)	c (Å)	B (GPa)	V (Å ³)	Ref.
4.214	4.538	11.770	21.92	225.079	งานวิจัยนี้
4.119	4.300	11.309	-	200.302	[62] LDA cal.
4.205	4.547	11.756	--	224.776	[62] GGA cal.
4.111	4.312	11.313	39.57	200.541	[63] LDA cal.
4.153	4.450	11.502	--	212.567	[64] Exp. data



รูปที่ 4.1 แสดงรูปโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกของ SnSe ในทิศทางต่าง ๆ โดยอะตอมสีเทาแทนอะตอมของ Sn และอะตอมสีเขียวแทนอะตอมของ Se กล่องสีดำที่แสดงในรูปคือหน่วยเซลล์ (unit cell) ที่ประกอบไปด้วยอะตอมของ Sn จำนวน 4 อะตอมและอะตอมของ Se จำนวน 4 อะตอม ที่ใช้คำนวณในงานวิจัยนี้



รูปที่ 4.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานรวมที่คำนวณได้กับปริมาตรของหน่วยเซลล์ในโครงสร้างผลึกของ SnSe ในโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกที่ใช้ศึกษาในงานวิจัยนี้ โดยจุดวงกลมสีดำ คือ ค่าที่ได้จากการคำนวณพลังงานรวมที่ปริมาตรของหน่วยเซลล์ต่าง ๆ กัน และ เส้นสีดำ คือ เส้นที่ได้จากการฟิตข้อมูลเข้ากับสมการสถานะของ Birch-Murnaghan เพื่อหาค่าปริมาตรหน่วยเซลล์และค่าบัลก์มอดูลัสของสารประกอบ SnSe ที่สถานะสมดุล

4.2 ผลการคำนวณสมบัติเชิงกลของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe

ได้คำนวณค่าคงที่ยืดหยุ่น (Elastic constants, C_{ij}) ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe ในโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก ซึ่งมีค่าคงที่ยืดหยุ่นทั้งหมด 9 ค่า ได้แก่ C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{22} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{55} และ C_{66} ผลการคำนวณได้สรุปไว้ในตารางที่ 4.2 จากตารางจะเห็นว่าผลการคำนวณค่าคงที่ยืดหยุ่นของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe เข้ากันได้ดีกับผลการคำนวณที่มีมาก่อนหน้า นอกจากนี้เมื่อพิจารณาความมีเสถียรภาพเชิงกลตามสมการที่ 3.4 จะเห็นค่าคงที่ยืดหยุ่นที่คำนวณได้ทำให้สมการทุกเงื่อนไขเป็นจริง แสดงว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe ที่อยู่ในโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก มีความเสถียรเชิงกลที่สภาวะความดันปกติ

ตารางที่ 4.2 ค่าคงที่ยืดหยุ่น (C_{ij}) ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe ที่ได้จากการคำนวณจากงานวิจัยนี้เปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากงานที่ศึกษาจากงานวิจัยก่อนหน้า

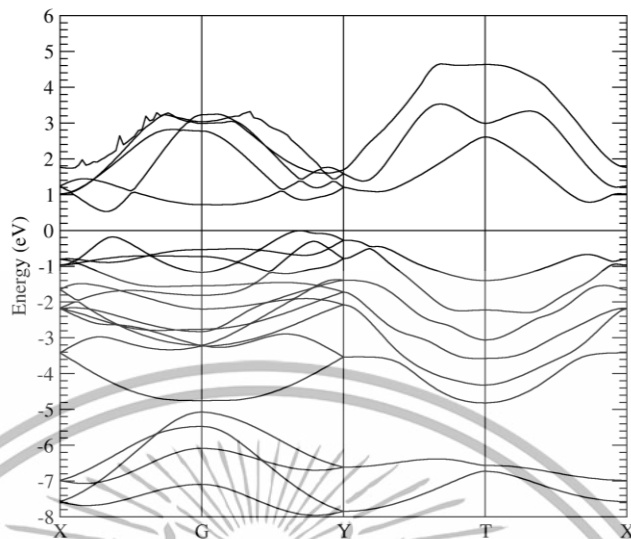
C_{ij} (GPa)	งานวิจัยนี้	งานคำนวณอื่น [65]	งานคำนวณอื่น [66]
C_{11}	42.0	41.1	39.3
C_{12}	7.46	7.33	8.1
C_{13}	12.6	12.1	12.9
C_{22}	65.0	65.7	66.7
C_{23}	26.8	26.9	27.5
C_{33}	29.2	29.6	29.8
C_{44}	11.2	12.0	11.9
C_{55}	29.5	29.6	28.4
C_{66}	14.5	14.7	14.4

4.3 สมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ SnSe

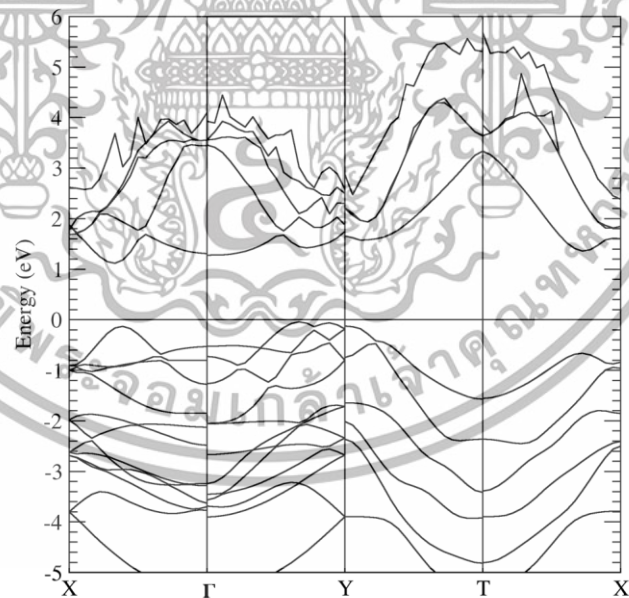
ได้คำนวณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ SnSe ในโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก ที่สภาวะความดันปกติ แสดงเป็นโครงสร้างแถบพลังงาน (Energy band structure) ในรูปที่ 4.3 และ 4.4 โดยเป็นการคำนวณด้วยฟังก์ชันนอลที่แตกต่างกัน รูปที่ 4.3 เป็นโครงสร้างแถบพลังงานที่ได้จากการคำนวณโดยใช้ฟังก์ชันนอลแบบ PBE และรูปที่ 4.4 เป็นโครงสร้างแถบพลังงานที่ได้จากการคำนวณโดยใช้ฟังก์ชันนอลแบบ HSE จากรูปจะเห็นได้ว่าการคำนวณด้วยฟังก์ชันนอลแบบ HSE จะให้ค่าช่องว่างแถบพลังงาน (Energy band gap) ที่กว้างกว่าการคำนวณด้วยฟังก์ชันนอลแบบ PBE และค่าช่องว่างแถบพลังงานที่คำนวณจากฟังก์ชันนอลแบบ HSE ยังมีค่าใกล้เคียงกับการทดลองอีกด้วย ซึ่งวิธีการคำนวณที่ใช้ฟังก์ชันนอลแบบ HSE เป็นการปรับปรุงการคำนวณที่ช่วยให้ผลการคำนวณช่องว่างแถบพลังงานให้มีความมากกว่าฟังก์ชันนอลแบบ PBE (ที่เป็นที่ทราบกันดีว่าการใช้ฟังก์ชันนอลแบบ PBE ในการคำนวณจะให้ค่าช่องว่างแถบพลังงานที่ต่ำกว่าการทดลอง) ส่งผลให้ผลการคำนวณช่องว่างแถบพลังงานเข้าใกล้การทดลองมากยิ่งขึ้น และผลการคำนวณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ในงานวิจัยนี้เปรียบเทียบกับงานอื่นที่ทำมาก่อนหน้าสรุปไว้ในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าช่องว่างแถบพลังงาน (Energy band gap) ที่ได้จากการคำนวณจากงานวิจัยนี้เปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากงานที่ศึกษาจากงานวิจัยก่อนหน้า

ค่าช่องว่างแถบพลังงาน (eV)	วิธี
1.10	This work
0.898	Exp. [67]
0.950	Exp. [68]
0.54	GGA Cal. [69]
1.00	HSE Cal. [69]



รูปที่ 4.3 โครงสร้างแถบพลังงาน (Energy band structure) ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe ที่คำนวณด้วยฟังก์ชันนอลแบบ PBE

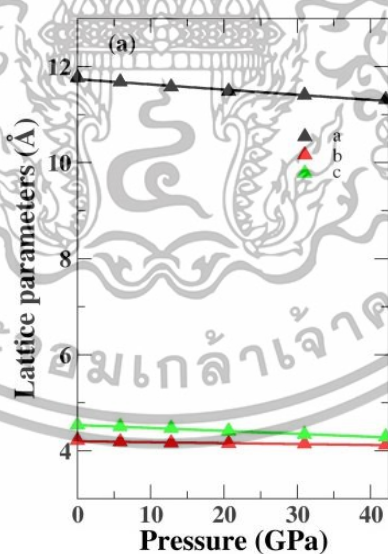


รูปที่ 4.4 โครงสร้างแถบพลังงาน (Energy band structure) ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe ที่คำนวณด้วยฟังก์ชันนอลแบบ HSE

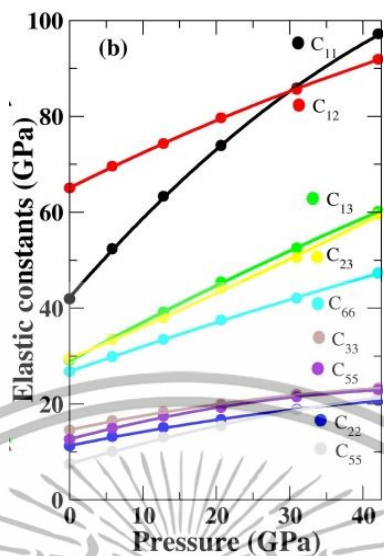
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4 ผลการคำนวณผลกระทบของความดันต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงกลของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe

รูปที่ 4.5 และรูปที่ 4.6 ได้แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ผลึกและค่าคงที่ยืดหยุ่นที่เปลี่ยนแปลงไปภายใต้ความดันที่เพิ่มขึ้น จากรูปที่ 4.5 จะเห็นว่าเมื่อความดันเพิ่มขึ้น ค่าคงที่ผลึก a , b และ c มีค่าลดลง เมื่อเปรียบเทียบแนวโน้มการลดลงของค่าคงที่ผลึกที่เป็นผลกระทบจากความดัน จะเห็นว่าค่าคงที่ผลึก a มีการลดลงอย่างรวดเร็วมากที่สุดเมื่อเทียบกับค่าคงที่ผลึก b และ c บ่งบอกว่าความดันมีผลกระทบกับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกในทิศทาง $[100]$ มากกว่าทิศทาง $[010]$ และ $[001]$ สำหรับผลกระทบของความดันต่อค่าคงที่ยืดหยุ่นในรูปที่ 4.6 จะเห็นว่า ค่าคงที่ยืดหยุ่นมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อความดันมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบแนวโน้มการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ยืดหยุ่นที่เป็นผลกระทบจากความดันจะเห็นว่า ค่าคงที่ยืดหยุ่น C_{11} มีการเปลี่ยนแปลงมากที่สุดภายใต้ความดันเมื่อเทียบกับค่าคงที่ยืดหยุ่นอื่น ๆ รองลงมาเป็น C_{12} , C_{13} และ C_{23} ที่มีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ยืดหยุ่นใกล้เคียงกัน ตามมาด้วยค่าคงที่ยืดหยุ่น C_{66} ส่วนค่าคงที่ยืดหยุ่นที่เหลือ ได้แก่ C_{33} , C_{55} , C_{22} และ C_{44} มีการเปลี่ยนแปลงภายใต้ความดันน้อยเมื่อเทียบกับค่าคงที่ยืดหยุ่นที่ได้กล่าวไปข้างต้น จากแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ยืดหยุ่นที่เป็นผลกระทบจากความดัน บ่งบอกได้ว่าค่าคงที่ยืดหยุ่นที่สัมพันธ์กับความยาวตามแกนโครงสร้างผลึก (C_{11}) มีการเปลี่ยนแปลงภายใต้ความดันมากกว่าค่าคงที่ยืดหยุ่นที่สัมพันธ์กับรูปร่างโครงสร้างผลึก (C_{12} , C_{13} และ C_{23})



รูปที่ 4.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ผลึกที่คำนวณได้ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe ในโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกกับความดันที่เปลี่ยนแปลงไป



รูปที่ 4.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ยืดหยุ่นที่คำนวณได้ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe ในโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกกับความดันที่เปลี่ยนแปลงไป

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมบัติพื้นฐานเชิงโครงสร้างผลึกและสมบัติอื่นที่น่าสนใจ ได้แก่ สมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ สมบัติเชิงกล เป็นต้น รวมถึงได้ศึกษาผลกระทบของความดันต่อสมบัติเชิงโครงสร้างผลึกและสมบัติเชิงกล ในวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์โธโรมบิกจากการคำนวณแบบเพิร์สปรินซิเปิล โดยอยู่บนพื้นฐานของทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นอิเล็กตรอน (Density Functional Theory, DFT) ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยใช้การประมาณค่าของอันตรกิริยากับอิเล็กตรอนในระบบหลายอนุภาคแบบ Perdew-Burke-Ernzerhof Generalized Gradient Approximation (PBE-GGA) และการอธิบายฟังก์ชันคลื่นแบบ Projector-Augmented-Wave (PAW) ได้คำนวณสมบัติเชิงโครงสร้างต่าง ๆ ได้แก่ ค่าคงที่ผลึก ค่าปริมาตรที่สถานะสมดุลของแต่ละโครงสร้างผลึก (V_0) ค่า bulk modulus (B) และค่าอนุพันธ์ของ bulk modulus (B') เปรียบเทียบค่าที่ได้กับงานคำนวณอื่นและงานทางการทดลอง พบว่าผลการคำนวณที่ได้สอดคล้องเป็นอย่างดีกับงานที่มีมาก่อนหน้า สำหรับผลกระทบของความดันต่อสมบัติเชิงโครงสร้างผลึก พบว่าเมื่อความดันเพิ่มขึ้น ค่าคงที่ผลึก a , b และ c มีการลดลง เมื่อเปรียบเทียบแนวโน้มการลดลงของค่าคงที่ผลึกที่เป็นผลกระทบจากความดัน จะเห็นว่าค่าคงที่ผลึก a มีการลดลงอย่างรวดเร็วมากที่สุดเมื่อเทียบกับค่าคงที่ผลึก b และ c บ่งบอกว่าความดันมีผลกระทบกับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกในทิศทาง $[100]$ มากกว่าทิศทาง $[010]$ และ $[001]$ สำหรับผลกระทบของความดันต่อสมบัติเชิงกลพบว่า ค่าคงที่ยืดหยุ่นทั้งหมดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อความดันมีค่าเพิ่มขึ้น โดยค่าคงที่ยืดหยุ่นที่สัมพันธ์กับความยาวตามแกนโครงสร้างผลึก (C_{11}) มีการเปลี่ยนแปลงภายใต้ความดันมากกว่าค่าคงที่ยืดหยุ่นที่สัมพันธ์กับรูปร่างโครงสร้างผลึก (C_{12} , C_{13} และ C_{23}) คาดว่างานวิจัยนี้จะสามารถนำไปต่อยอดเพื่อศึกษาสมบัติต่าง ๆ ที่น่าสนใจในวัสดุอื่น ๆ ได้ ทั้งผลการคำนวณที่ได้ยังสามารถนำไปอ้างอิงสำหรับงานวิจัยในอนาคตได้อีกด้วย

บทที่ 6
สรุปผลผลิตที่ได้จากงานวิจัย

ได้นำส่วนหนึ่งของงานวิจัยไปเข้าร่วมนำเสนอผลงานวิจัยในหัวข้อ “First-principles Investigations on Structural Stability of Orthorhombic SnSe under Pressure” ในงานประชุมวิชาการ Science and Technology of Emerging Materials (STEMa2018) ที่จัดขึ้นระหว่างวันที่ 18 – 20 กรกฎาคม 2561 โดยได้ส่งผลงานตีพิมพ์เป็นเอกสารประกอบงานประชุม (เอกสารในภาคผนวก) ขณะนี้ได้ทำการร่างบทความเพื่อส่งตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติภายในปี พ.ศ. 2562 นี้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] Lindgren, T., Larsson, M., Lindquist, S., Sol. Energy Mater. Sol. Cells 73, 377 (2002).
- [2] Avellaneda, D., Nair, M.T.S., Nair, P.K. Thin Solid Films, 517, p. 2500 (2009).
- [3] Ghosh, B., Das, M., Banerjee, R., Das, S. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, p. 109992 (2008).
- [4] Loa I., Husband, R. J., Downie, R. A., Popuri, S. R., Bos, J-W G., J. Phys.: Condens. Matter 27, 072202 (2015).
- [5] Kohn, W. and L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Physical Review, 140(4A): p. A1133-A1138 (1965).
- [6] Tinoco, T., et al., Structural Studies of CuInS₂ and CuInSe₂ under High Pressure. physica status solidi (b), 198(1): p. 433-438 (1996).
- [7] Liu, H., et al., Structural and vibrational properties of solid nitromethane under high pressure by density functional theory. The Journal of Chemical Physics, 124(12): p. 124501 (2006).
- [8] Gu, B.-M., H. Lin, and S.-G. Zhu, Ab initio studies of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine/1,3-dimethyl-2-imidazolidinone cocrystal under high pressure using dispersion corrected density functional theory. Journal of Applied Physics, 115(14): p. 143509 (2014).
- [9] Astala, R., S.M. Auerbach, and P.A. Monson, Density Functional Theory Study of Silica Zeolite Structures: Stabilities and Mechanical Properties of SOD, LTA, CHA, MOR, and MFI. The Journal of Physical Chemistry B, 108(26): p. 9208-9215 (2004).
- [10] Rubio-Bollinger, G., et al., Mechanical Properties and Formation Mechanisms of a Wire of Single Gold Atoms. Physical Review Letters, 87(2): p. 026101(2001).
- [11] Brewer, S.H. and S. Franzen, Calculation of the electronic and optical properties of indium tin oxide by density functional theory. Chemical Physics, 300(1-3): p. 285-293 (2004).
- [12] Asahi, R., et al., Electronic and optical properties of anatase TiO₂. Physical Review B, 61(11): p. 7459-7465 (2000).
- [13] P.Blaha, et al., an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Wien: Institut fur Materialphysik, Universitat Wien. (2002).
- [14] Frisch, M.J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., , et al., GAUSSIAN 03, Revision C.02. Wallingford CT, United state. (2003)..

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [15] Jarlborg, T. and G. Arbman, The LMTO band method applied to V 3 Ga. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 6(2): p. 189 (1976).
- [16] Jarlborg, T. and G. Arbman, The electronic structure of some A15 compounds by semiself-consistent band calculations. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 7(9): p. 1635 (1977.).
- [17] Kresse, G. and J. Hafner, Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6(40): p. 8245 (1994).
- [18] Kresse, G. and J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 54(16): p. 11169-11186 (1996).
- [19] Born, M. and R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20): p. 457-484 (1927).
- [20] Hartree, D.R., The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(01): p. 89-110 (1928).
- [21] Hohenberg, P. and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B): p. B864-B871 (1964).
- [22] Parr, G.R. and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. The United States of America: Oxford University Press. (1989).
- [23] Dirac, P.A.M., Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26(03): p. 376-385 (1930).
- [24] Wigner, E., Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals. *Transactions of the Faraday Society*, 34(0): p. 678-685 (1938.).
- [25] Ceperley, D.M. and B.J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Physical Review Letters*, 45(7): p. 566-569 (1980.).
- [26] Perdew, J.P., et al., Accurate Density Functional with Correct Formal Properties: A Step Beyond the Generalized Gradient Approximation. *Physical Review Letters*, 82(12): p. 2544-2547 (1999.).
- [27] Becke, A.D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6): p. 3098-3100 (1988.).

- [28] Lee, C., W. Yang, and R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2): p. 785-789 (1988).
- [29] Miehlich, B., et al., Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. *Chemical Physics Letters*, 157(3): p. 200-206 (1989).
- [30] Perdew, J.P. and Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23): p. 13244-13249 (1992).
- [31] Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18): p. 3865-3868 (1996).
- [32] Stephens, P.J., et al., Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(45): p. 11623-11627 (1994).
- [33] Heyd, J., G.E. Scuseria, and M. Ernzerhof, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics*, 118(18): p. 8207-8215 (2003).
- [34] Zhao, Y. and D.G. Truhlar, Density Functional for Spectroscopy: No Long-Range Self-Interaction Error, Good Performance for Rydberg and Charge-Transfer States, and Better Performance on Average than B3LYP for Ground States. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(49): p. 13126-13130 (2006.).
- [35] Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics.*: United States of America: Cambridge University Press (1996).
- [36] Martin, R.M., *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods.*: United Kingdom: Cambridge University Press (2004).
- [37] Heine, V., Cohen, M. L., and Weaire, D., *Solid State Physics.* edited by Ehrenreich, H. E., Seitz, F., and Turnbull, D.: New York: Academic press (1970).
- [38] Pickard, C.J., *Electron energy loss spectroscopy.*, University of Cambridge, England (1997).
- [39] Hamann, D.R., M. Schlüter, and C. Chiang, Norm-Conserving Pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20): p. 1494-1497 (1979.).
- [40] Kleinman, L. and D.M. Bylander, Efficacious Form for Model Pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 48(20): p. 1425-1428 (1982).
- [41] Meyer, B., *The pseudo plane wave approach* : John von Neumann Institute for Computing. 31: p. 71-83 (2006.).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [42] Vanderbilt, D., Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41(11): p. 7892-7895 (1990).
- [43] Blöchl, P.E., Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50(24): p. 17953-17979 (1994).
- [44] Andersen, O.K., Linear methods in band theory. *Physical Review B*, 12(8): p. 3060-3083 (1975).
- [45] Koelling, D.D. and G.O. Arbman, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 5(11): p. 2041 (1975).
- [46] Hellmann, H., Einführung in die Quantenchemie. Leipzig: Franz Deuticke.: p. 285 (1937).
- [47] Feynman, R.P., Forces in Molecules. *Physical Review*, 56(4): p. 340-34 (1939).
- [48] Zhao L. D., Lo S. H., Zhang Y., Sun H., Tan G., Uher C., Wolverton C., David V. P. and Kanatzidis, M. G., *Nature* 508, 373–7 (2014)
- [49] H. Wiedemeier and F.J. Csillag, *Z. Kristallogr.* 149, 17–29 (1979).
- [50] Schnering, H. G. von and Wiedemeier, H., *Z. Kristallogr.* 156 143–50 (1981).
- [51] Chattopadhyay, Werner, T., A., H. G. von Schnering, and J. Pannetier, *Rev. Phys. Appl.* 19 807–13 (1984).
- [52] Peters, M. J. and McNeil, L. E., *Phys. Rev. B* 41 5893–7 (1990).
- [53] Agarwal, A., Chaki, S. H., Patel, S. G., and Lakshminarayana, D., *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 5 287–90 (1994).
- [54] Agarwal, A., Trivedi, P. H., and Lakshminarayana, D., *Cryst. Res. Technol.* 40 789–90 (2005).
- [55] Alptekin, S., *J. Mol. Model.* 17, 2989–94 (2011).
- [56] Makinistian, L. and Albanesi, E. A., *Comput. Mater. Sci.* 50 2872–9 (2011).
- [57] Birch, F., Finite Elastic Strain of Cubic Crystals. *Phys. Rev.* 71(11): p. 809-824 (1947).
- [58] Murnaghan, F.D. Finite Deformations of an Elastic Solid. *Am. J. Math.* 49, 235 (1937).
- [59] Murnaghan, F.D. The Compressibility of Media under Extreme Pressures. *Proc. Nat. Acad. Sci.* 30, 244 (1944).
- [60] Nielsen, O. H. and Martin, R. M. First-Principles Calculation of Stress. *Phys. Rev. Lett.* 50. (9), 697-700 (1983.).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [61] Mouhat, F. and Coudert, F.-X., Phys. Rev. B 90, 224104 (2014.).
- [62] Bansal, D. et. al., Phys. Rev. B 94, 054307 (2016).
- [63] He, X. et. al., Journal of Alloys and Compounds 556, 86 – 93 (2013).
- [64] Adouby, K. et. al., Z. Kristallogr 213, 343 (1998).
- [65] Li, G., et al., Ideal Strength and Deformation Mechanism in High-Efficiency Thermoelectric SnSe (2017).
- [66] Wiedemeier, H., and von Schnering, H. G. 1978. Z. Kristallogr. 148, 295– 303.
- [67] Parenteau, M. and Carlone, C., Phys. Rev. B 41, 5227 (1990).
- [68] Fernandes, P. A., Sousa, M. G., Salome, P. M. P., Leitao, J. P., and Cunha, A. F. da, Crystengcomm 15, 10278 (2013).
- [69] Lídia, C. G. and Carvalho, A., Phys. Rev. B 92, 085406 (2015).



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

เอกสารประกอบงานประชุมวิชาการ Science and Technology of Emerging Materials (STEMa2018) ที่
จัดขึ้นระหว่างวันที่ 18 – 20 กรกฎาคม 2561 ที่พัทยา จ. ชลบุรี



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

First-principles Investigations on Structural Stability of Orthorhombic SnSe under Pressure

Maneerat Chotsawat¹ and Kanoknan Phacheerak^{1,2,*}

¹ College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology
Ladkrabang, Bangkok, 10520 Thailand

² Thailand Center of Excellence in Physics, Commission on Higher Education, Ministry of Education,
Bangkok 10400, Thailand

* E-mail : kanoknan.ph@kmitl.ac.th

Abstract—The structural stability of SnSe in orthorhombic structure under pressure were investigated by first-principles calculations. The calculated lattice parameters and elastic constants show a good agreement with other available values. With increasing pressure, we found that all lattice parameters decrease, while all elastic constants increase. The lattice parameter ‘a’ which is related to the structure geometry along a-direction (or layered geometry) is found to be most sensitive to pressure. Moreover, the effects of the changes in lattice parameters and elastic constants under pressure on structural stability of the orthorhombic SnSe structure are presented and discussed

Keywords— orthorhombic SnSe, structural stability, under pressure

1. TRODUCTION

SnSe has been reported to be good thermoelectric materials due to it exhibits good thermoelectric properties at high temperature and a very low thermal conductivity [1]. SnSe has received a great of interest for thermoelectric applications and has been studied both experimentally and theoretically. Chattopadhyay *et al.* used the neutron diffraction method to investigate the structural phase transition in SnSe and found that the crystal structure changed from the Pnma space group to the Cmc21 space group at 807 K [2]. Loa *et. al.* used the angle-dispersive synchrotron x-ray powder diffraction revealed a hydrostatic pressure-induced phase transition in SnSe at 10.5 GPa [3]. Alptekin *et al.* used the density functional theory (DFT) method to study the hydrostatic pressure-induced phase transition, and further predicted that a much lower uniaxial stress (3 GPa) was required to induce the structural phase transition in SnSe [4]. Xiancong He *et al.* used the density functional theory (DFT) method to study the mechanical properties of SnSe and found that the elastic constants obtained from the calculations meet the mechanical stability conditions [5]. Until now there are few theoretical studies on the structural and the elastic properties under pressure of orthorhombic SnSe. Therefore, in this study, we carry out the first-principles calculations to investigate the structural stability of orthorhombic SnSe under pressure. The structural properties and elastic constants of orthorhombic SnSe were calculated. For the properties under pressure, the behaviors of lattice parameters and elastic constants under pressure are presented and discussed.

2. COMPUTATIONAL DETAILS

First-principles calculations were performed using Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [6]. The generalized gradient approximation (GGA) proposed by Perdew-Burke-Ernzerhof was used to describe an exchange-correlation functional [7][8]. The projector-augmented-wave (PAW) method was treated to perform the electron wave functions [9]. For the plane-wave expansion of the wave functions, a cut off energy of 520 eV was used. The Brillouin zone integrations were performed using Monkhorst-pack grids with $4 \times 12 \times 12$ k -points mesh to obtain well convergence of total energy [10]. The total change in energy less than 10^{-6} eV and the force less than 10^{-2} eV/Å were used as convergence criteria for structural relaxation. The orthorhombic structure of SnSe used in this calculation is shown as the inset in Fig. 1.

The total energies as a function of volume, E (V), of a unit cell of SnSe in orthorhombic structure were calculated and fitted into the Birch-Murnaghan's equation of state [11-13] to obtain the equilibrium volume (V_0) and the bulk modulus (B_0). The relationship between total energy and volume of SnSe in orthorhombic structure is shown in Fig. 1. To study the properties under pressure, the structural parameters and elastic constants were calculated at several reduced volumes, each of which corresponds to the system under pressure.

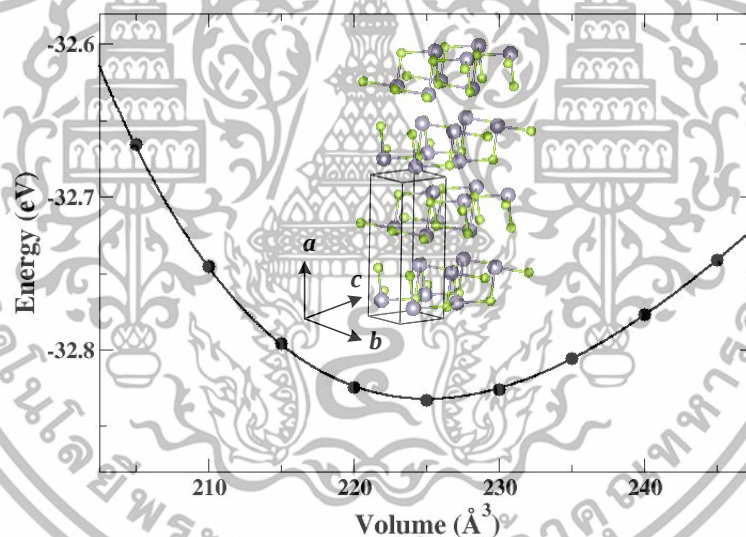


Fig. 1. The relationship between total energy and volume of orthorhombic SnSe and the inset shows the crystal structure of orthorhombic SnSe. The solid line represents Birch-Murnaghan equation of state fits to the calculated data (solid points).

The stress-strain approach [14] is used to calculate the elastic constants (C_{ij}) in this work. The stress-strain relation can be written in the matrix form as

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{42} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_{xx} \\ e_{yy} \\ e_{zz} \\ e_{yz} \\ e_{zx} \\ e_{xy} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

where $\sigma_{\lambda\alpha}$ ($\lambda, \alpha = x, y, z$) are the stress components, $e_{\lambda\alpha}$ ($\lambda, \alpha = x, y, z$) are the strain components, and C_{ij} ($i, j = 1, 2, 3, \dots, 6$) are the elastic constants. For orthorhombic crystal structure, the 36 elastic constants in Eq. (1) can be reduced to 9 independent elastic constants because of the symmetry of the structure [15]. The 9 independent elastic constants are C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{22} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , and C_{66} . Therefore, Eq. (1) is reduced to

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_{xx} \\ e_{yy} \\ e_{zz} \\ e_{yz} \\ e_{zx} \\ e_{xy} \end{pmatrix}. \quad (2)$$

For orthorhombic structure such as SnSe, the necessary conditions for mechanical stability [16] are given by

$$\begin{aligned} &C_{ii} > 0 \quad (i = 1, 2, 3, 4, 5, \text{ and } 6); \\ &C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}) > 0; \\ &C_{11} + C_{22} - 2C_{12} > 0; \\ &C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0; \\ &C_{22} + C_{33} - 2C_{23} > 0. \end{aligned} \quad (3)$$

3. RESULTS AND DISCUSSION

The calculated lattice parameters (a , b , and c) and bulk modulus of orthorhombic SnSe at ambient pressure together with other calculations and experimental data are listed in Table 1. Our calculated results are in good agreement with the previous calculations. The optimized lattice parameters are 2.33%, 1.47%, and 2.14% larger than the experimental values of a , b , and c , respectively. The calculated elastic constants (C_{ij}) of orthorhombic SnSe at ambient pressure along with the previous calculations for comparison are listed in Table 2. The results are in agreement with the previously reported calculations. For considering the mechanical stability of the orthorhombic SnSe, our calculated elastic constants satisfy all stability conditions of Eq. (3). Thus we have concluded that the orthorhombic SnSe is mechanically stable at ambient pressure.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table 1. Calculated lattice parameters a , b , c and bulk modulus (B) along with the previous calculations and available experimental data of orthorhombic SnSe.

a (Å)	b (Å)	c (Å)	B (GPa)	Ref.
11.770	4.214	4.538	21.9	This work
11.774	4.216	4.527	24.1	Cal. [17]
11.778	4.216	4.569	-	Cal. [18]
11.502	4.153	4.443	-	Exp. [3]

Table 2. Calculated elastic constants (C_{ij}) along with the previous calculations of orthorhombic SnSe. The unit of elastic constants is GPa.

C_{ij}	This work	Ref. [17]	Ref. [19]
C_{11}	42.0	41.1	39.3
C_{12}	7.46	7.33	8.1
C_{13}	12.6	12.1	12.9
C_{22}	65.0	65.7	66.7
C_{23}	26.8	26.9	27.5
C_{33}	29.2	29.6	29.8
C_{44}	11.2	12.0	11.9
C_{55}	29.5	29.6	28.4
C_{66}	14.5	14.7	14.4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

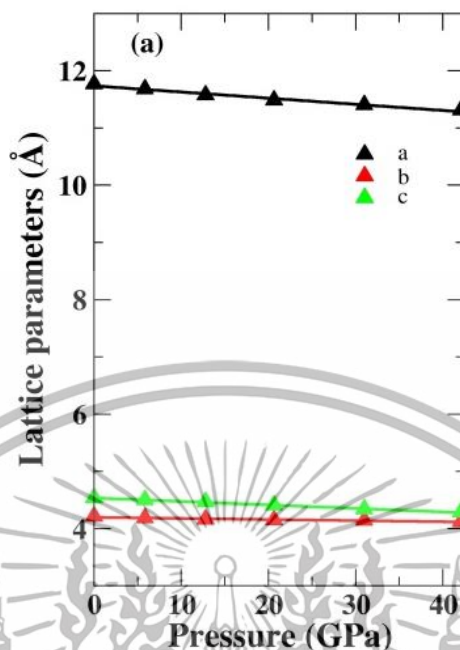


Fig. 2. Lattice parameters of orthorhombic SnSe as a function of pressure. The solid lines represent quadratic fits to the calculated data (solid points).

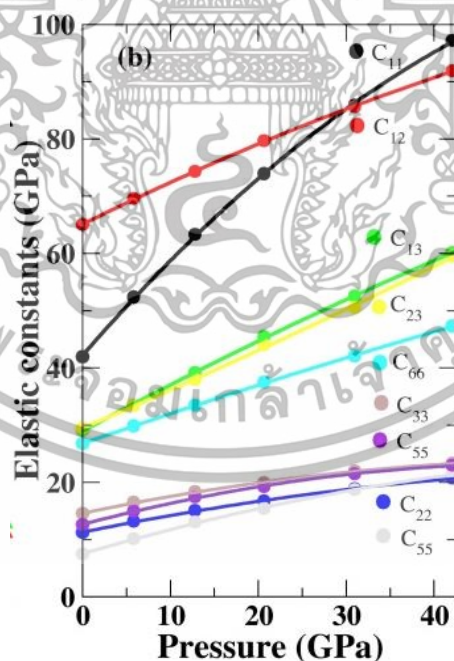


Fig. 3. Elastic constants (C_{ij}) of orthorhombic SnSe as a function of pressure. The solid lines represent quadratic fits to the calculated data (solid points).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

The effects of pressure on lattice parameters and elastic constants for the orthorhombic SnSe are shown in Fig. 2 and Fig. 3, respectively. All lattice parameters decrease with pressure as shown in Fig 2. The lattice parameter ‘ a ’ which is related to the structure geometry along a -direction (or layered geometry) is found to be most sensitive to pressure. As increasing pressure, the lattice parameter b which is related to the structure geometry along b -direction stays almost constant, while the lattice parameter c which is related to the structure geometry along c -direction slightly decreases. The difference of the changes in lattice parameters under pressure indicating that the structure geometry along a -direction is easier to be compressed than other directions are. For the elastic constants under pressure, we can see that all elastic constants increase with pressure as shown in Fig. 3. Moreover, the elastic constants of the orthorhombic SnSe always satisfy the mechanical stability criteria (as shown in Eq.3) when the pressure varied from 0 to 42 GPa, suggesting the mechanical stability of orthorhombic SnSe up to around 42 GPa.

4. CONCLUSION

The first-principles calculations based on density functional theory within PBE-GGA were used to investigate the structural stability of orthorhombic SnSe. The structural properties and elastic constants (C_{ij}) of orthorhombic SnSe were calculated. Under ambient pressure, the calculated lattice parameters, bulk modulus and elastic constants are in good agreement with the available data. For the properties under pressure, the behaviors of lattice parameters and elastic constants under pressure are presented. We found that all lattice parameters decrease, while all elastic constants increase with pressure. The lattice parameter ‘ a ’ which is related to the structure geometry along a -direction (or layered geometry) is found to be most sensitive to pressure indicating that the structure geometry along a -direction is easier to be compressed than other directions are. Moreover, we found that all elastic constants obey the mechanical stability criteria under the pressure range of 0 – 42 GPa. These studies can provide further data about the dependence of the structural properties and elastic constants on pressure of orthorhombic SnSe.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by the National Research Council of Thailand (NRCT grant no. A118-0361-020).

REFERENCE

- [1] Zhao, L.-D., et al., 2014. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature* 508: p. 373.
- [2] Chattopadhyay, T., Pannetier, J. and Von Schnering, H. 1986. Neutron diffraction study of the structural phase transition in SnS and SnSe. *J. Phys. Chem. Solids* 47, 879–885.
- [3] Loa, I., Husband, R., Downie, R., Popuri, S. and Bos, J. 2015. Structural changes in thermoelectric snse at high pressures. *J. Phys. Condens. Matter* 27, 072202.
- [4] Alptekin, S. 2011. Structural phase transition of snse under uniaxial stress and hydrostatic pressure: an ab initio study. *J. Mol. Model* 17, 2989–2994.

- [5] He, X., et al., 2013. The mechanical and thermo-physical properties and electronic structures of SnS and SnSe in orthorhombic structure. *Journal of Alloys and Compounds*, 556: p. 86-93.
- [6] Kresse G. and Furthmuller J. 1996. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B*, 54, 11169-11186
- [7] Perdew, J.P., et al., 1992. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, 46(11): p. 6671-6687.
- [8] Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M. 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18): p. 3865-3868.
- [9] Blöchl, P. E. 1994. Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B*, 50, 17953–17979
- [10] Monkhorst, J. and Pack, J.D. 1976. Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B*, 13, 5188–5192.
- [11] Birch, F., 1947. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals. *Phys. Rev.* 71(11): p. 809-824.
- [12] Murnaghan, F.D. 1937. Finite Deformations of an Elastic Solid. *Am. J. Math.* 49, 235.
- [13] Murnaghan, F.D. 1944. The Compressibility of Media under Extreme Pressures. *Proc. Nat. Acad. Sci.* 30, 244.
- [14] Nielsen, O. H. and Martin, R. M. 1983. First-Principles Calculation of Stress. *Phys. Rev. Lett.* 50. (9), 697-700.
- [15] Kittel, C. 1996. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc.
- [16] Mouhat, F. and Coudert, F.-X. 2014. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. *Phys. Rev. B* 90, 224104.
- [17] Li, G., et al., 2017. Ideal Strength and Deformation Mechanism in High-Efficiency Thermoelectric SnSe. *Chem. Mater.* 29(5): p. 2382-2389.
- [18] Cuong, D.D., et al., 2015. Strain effect on electronic structure and thermoelectric properties of orthorhombic SnSe: A first principles study. *AIP Advances*, 5(11): p. 117147.
- [19] Wiedemeier, H., and von Schnering, H. G. 1978. Refinement of the Structures of GeS, GeSe, SnS and SnSe. *Z. Kristallogr.* 148, 295– 303.

ภาคผนวก ข

สรุปค่าใช้จ่ายการดำเนินโครงการวิจัย



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บันทึกการรับ-จ่ายเงิน โครงการวิจัย สัญญาเลขที่ 547058..... ตั้งแต่วันที่ 1 ตุลาคม 2560 ถึงวันที่ 30 กันยายน 2561.....

แหล่งทุน: ทุนงบประมาณแผ่นดินประจำปี 2561
 ชื่อโครงการ การศึกษาเสถียรภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe ภายใต้ความดันจากการคำนวณแบบเพิร์สบรินอเนล
 ชื่อหัวหน้างานกนกนันท์ ภาศิริรักษ์

ว/ด/ป	รายการ	เลขที่อ้างอิง	รายการรับ - จ่าย				รายจ่าย					รวม รายจ่าย
			รับ	จ่าย	คงเหลือ	ดอกเบี้ยรับ	งบบุคลากร	งบดำเนินงาน			งบลงทุน	
								ค่าจ้างชั่วคราว	ค่าตอบแทน	ค่าใช้สอย		ค่าวัสดุ
	งบประมาณที่ได้รับการอนุมัติ (ตามแผน)		259,200.00									-
	จำนวนเงินที่ได้รับ (งวดที่ 1 = 85%)		220,320.00									-
	จำนวนเงินที่ได้รับ (งวดที่ 2 = 15%)		38,880.00									
	จำนวนเงินที่ได้รับ (งวดที่ 3)											
	หัก ค่าใช้จ่าย (ครั้งที่ 1)			209,993.00			60,000.00		149,993.00	-	-	209,993.00
	ค่าใช้จ่าย (ครั้งที่ 2)			49,207.00		472.42	20,000.00		29,207.00	-	-	46,715.00
	ค่าใช้จ่าย (ครั้งที่ 3)						-		-	-	-	
	งบประมาณคงเหลือ		259,200.00			472.42						
	รายละเอียดค่าใช้จ่าย											
ครั้งที่ 1												
2 ก.พ. 61	วัสดุประกอบคอมพิวเตอร์คำนวณสมรรถนะ	61010037							149,993.00			149,993.00
15 ม.ค. 61	ค่าตอบแทนนักวิจัยงวดแรก						30,000.00					30,000.00
15 เม.ย. 61	ค่าตอบแทนนักวิจัยงวดที่ 2						20,000.00					30,000.00
												-
												-

แหล่งทุน: ทุนงบประมาณแผ่นดินประจำปี 2561

ชื่อโครงการ การศึกษาเสถียรภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe ภายใต้ความดันจากการคำนวณแบบเพิร์สบรินซิเปิล

ชื่อหัวหน้างานกนกนันทน์ ภาศิริรักษ์

ว/ด/ป	รายการ	เลขที่อ้างอิง	รายการรับ - จ่าย			รายรับ	รายจ่าย				รวม
			รับ	จ่าย	คงเหลือ		งบบุคลากร	งบดำเนินงาน		งบลงทุน	
											-
											-
											-
											-
											-
											-
											-
	รวมครั้งที่ 1					60,000.00		149,993.00	-	-	209,993.00
ครั้งที่ 2											
15 มิ.ย. 61	ค่าตอบแทนนักวิจัยครั้งที่ 3	-				20,000.00					20,000.00
14 ส.ค. 61	วัสดุสำนักงาน							8,484.00			8,484.00
7 ส.ค. 61	วัสดุสำนักงาน							209.00			209.00
16 ก.ค. 61	Poster เสนอผลงาน							800.00			800.00
29 ส.ค. 61	วัสดุสำนักงาน							9,555.00			9,555.00
7 ก.ย. 61	วัสดุสำนักงาน							2,202.00			2,202.00
18 ก.ย. 61	วัสดุสำนักงาน							1,555.00			1,555.00

บันทึกการรับ-จ่ายเงิน โครงการวิจัย สัญญาเลขที่ 547058..... ตั้งแต่วันที่ 1 ตุลาคม 2560 ถึงวันที่ 30 กันยายน 2561.....

แหล่งทุน: ทุนงบประมาณแผ่นดินประจำปี 2561

ชื่อโครงการ การศึกษาเสถียรภาพของวัสดุเทอร์โมอีเล็กทริก SnSe ภายใต้ความดันจากการคำนวณแบบเทอร์โมไดนามิกส์

ชื่อหัวหน้างานกนกนันทน์ ภาชีรักษ์

ว/ด/ป	รายการ	เลขที่อ้างอิง	รายการรับ - จ่าย			รายรับ	รายจ่าย			รวม
			รับ	จ่าย	คงเหลือ	คช.รับ	งบบุคลากร	งบดำเนินงาน	งบลงทุน	รายจ่าย
18 ก.ย. 61	วัสดุสำนักงาน							3,910.00		3,910.00
19 ก.ย. 18	วัสดุสำนักงาน							1,000.00		1,000.00
19 ก.ย. 18	วัสดุสำนักงาน							1,000.00		1,000.00
9/19/2018	วัสดุสำนักงาน							492.00		492.00
										-
	รวมครั้งที่ 2					20,000.00		29,207.00	-	49,207.00
ครั้งที่ 3										-
										-
										-
										-
										-
										-
										-
										-
										-
										-

บันทึกการรับ-จ่ายเงิน โครงการวิจัย สัญญาเลขที่ 547058..... ตั้งแต่วันที่ 1 ตุลาคม 2560 ถึงวันที่ 30 กันยายน 2561.....

แหล่งทุน: ทุนงบประมาณแผ่นดินประจำปี 2561

ชื่อโครงการ การศึกษาเสถียรภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnSe ภายใต้ความดันจากการคำนวณแบบเพิร์สปรินซิเปิล

ชื่อหัวหน้างานกนกนันท์ ภาชีรักษ์

ว/ด/ป	รายการ	เลขที่อ้างอิง	รายการรับ - จ่าย			รายการรับ			รายการจ่าย		รวม
			รับ	จ่าย	คงเหลือ	ดอกเบี้ยรับ	เงินปันผล	เงินบริจาค	งบดำเนินงาน	งบลงทุน	
											-
											-
											-
	รวมครั้งที่ 3								-	-	-

ลงชื่อหัวหน้าโครงการ วันที่

ข้อมูลประวัติผู้วิจัย

ประวัติส่วนตัว

หัวหน้าโครงการ

ชื่อ-สกุล นางกนกนันท์ ภาชีรักษ์

ตำแหน่งปัจจุบัน ผู้ช่วยศาสตราจารย์

ประวัติการศึกษา

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

สาขาวิจัยที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา)

การศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงกลทางทฤษฎีในวัสดุ

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์ที่ตีพิมพ์เผยแพร่ (ระดับชาติและนานาชาติ)

1. W. Nuleg, P. Thanomngam and K. Sarasamak, First principles study on structural and electronic properties of Li, Na and K – intercalated zinc phthalocyanine, Materials today: proceedings, 5, 14852, 2018.
2. W. Sailuam, K. Sarasamak, M. A. M. Polenco and S. Limpijumnong, Pressure-induced phase transformations of LiGaO₂: First principles study, 43, S376, 2017.
3. M. Chotsawat, K. Sarasamak, P. Thanomngam, S. Limpijumnong and J. T-Thienprasert, First-principles study of Bi and Al in orthorhombic PbZrO₃, 115, 99, 2016.
4. N. Pandech, K. Sarasamak and S. Limpijumnong, First Principles Calculations of Structural and Elastic Properties of Perovskite Crystals: The Case of SrTiO₃, 63, 521, 2016.
5. W. Nuleg, P. Thanomngam and K. Sarasamak, Structural and Electronic Properties of β – CuPc: First Principles Study, 675, 35, 2016.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้