การศึกษาแบบเฟิสต์พรินซิเพิลของโครงสร้างที่มีความบกพร่องในเลดเซอร์โคเนตและเลดเซอร์โคเนตที่เจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียม

FIRST-PRINCIPLES STUDY OF INTRINSIC DEFECTS AND Bi/Al DEFECTS IN $PbZrO_3$

มณีรัตน์ โชติสวัสดิ์
MANEERAT CHOTSAWAT

วิทยานิพนธ์นี้สำหรับการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
พ.ศ. 2559
KMITL-2016-NT-D-001-005

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

FIRST-PRINCIPLES STUDY OF INTRINSIC DEFECTS AND Bi/Al DEFECTS IN $PbZrO_3$

MANEERAT CHOTSAWAT

A THESIS SUBMITTED IN FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY IN NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
2016

KMITL-2016-NT-D-001-005

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

COPYRIGHT 2016
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การศึกษาแบบเฟิสต์พรินซิเพิลของโครงสร้างที่มีความบกพร่องในเลดเซอร์โคเนตและเลดเซอร์โคเนตที่เจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียม
นักศึกษา	นางสาวมณีรัตน์ โชติสวัสดิ์
รหัสประจำตัว	52670156
ปริญญา	ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชา	นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
พ.ศ.	2559
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปิติพร ถนอมงาม
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กนกนันทน์ ภาชีรักษ์ รองศาสตราจารย์ ดร.จิรโรจน์ ต.เทียนประเสริฐ

บทคัดย่อ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้ทำการศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง ทางอิเล็กทรอนิกส์ และพลังงานการก่อเกิดในความบกพร่องของสารประกอบเลดเซอร์โคเนต ($PbZrO_3$) ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธรอมบิก โดยใช้การคำนวณแบบเฟิสต์พรินซิเพิลบนพื้นฐานของวิธีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น ในงานนี้ได้ศึกษาการเกิดผลึกของ $PbZrO_3$ ภายใต้เงื่อนไขของการออกซิเดชันและการรีดักชัน ซึ่งพิจารณาจากค่าศักย์เคมีของระบบที่คำนวณได้ ความบกพร่องใน $PbZrO_3$ สามารถแบ่งออกเป็น 2 ระบบ ได้แก่ ความบกพร่องมูลฐานในเลดเซอร์โคเนตและความบกพร่องจากการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียมในเลดเซอร์โคเนต (BAO-PZO) ความบกพร่องมูลฐานในเลดเซอร์โคเนต ประกอบด้วย ความบกพร่องแบบที่ว่าง, แบบการแทรก และแบบการแทนที่ในโครงสร้าง ความบกพร่องแต่ละแบบประกอบด้วยจำนวนอะตอมที่บกพร่อง 1 อะตอมในโครงสร้างสำหรับการคำนวณ โดยอะตอมที่ใช้ในการศึกษาความบกพร่องคือ Pb, Zr และ O ผลการคำนวณภายใต้เงื่อนไขการออกซิเดชันพบว่า ความบกพร่องมูลฐานแบบการแทนที่ซึ่งเกิดจากอะตอม Pb แทนที่บนตำแหน่งของ Zr (Pb_{Zr}) ใน $PbZrO_3$ ที่สถานะประจุเป็นศูนย์ (Pb_{Zr}^{0}) คือความบกพร่องหลักที่มีโอกาสเกิดขึ้นได้มากที่สุดเนื่องจากผลของพลังงานการก่อเกิดมีค่าต่ำ ซึ่งผลการศึกษานี้สอดคล้องเป็นอย่างดีกับผลการศึกษาก่อนหน้า ในส่วนของภายใต้เงื่อนไขการรีดักชันพบว่าพลังงานการก่อเกิดของ Pb_{Zr} และ Zr_{Pb} มีค่าค่อนข้างสูงจึงแสดงให้เห็นว่าความบกพร่องเหล่านี้ไม่ชอบที่จะเกิดขึ้น ความบกพร่องในระบบ BAO-PZO ประกอบด้วยความบกพร่องแบบการแทนที่ และแบบการแทรกในโครงสร้าง อะตอมของสารเจือ Bi และ Al คืออะตอมที่ใช้ศึกษาความบกพร่อง โดยในการคำนวณแต่ละครั้งจะมีจำนวนอะตอมบกพร่องอยู่ 1 อะตอม ผลการคำนวณพบว่าความบกพร่องแบบอะตอมแทนที่ของ Bi_{Pb}, Bi_{Zr} และ Al_{Zr} ที่ค่าสถานะประจุ 1+, 1- และ 1- ตามลำดับ ในระบบ BAO-PZO มีโอกาสเกิดขึ้นได้มากที่สุดเนื่องจากมีค่าพลังงานการก่อเกิดที่ต่ำที่สุดภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกทั้งออกซิเดชันและรีดักชัน แต่อย่างไรก็ตามสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่เสถียรในเลดเซอร์โคเนตสามารถเกิดได้จากความบกพร่องของ Bi_{Pb} และ Bi_{Zr} เพียงเท่านั้น ดังนั้นการเจือสารด้วยอะตอม Bi เพียงชนิดเดียวในเลดเซอร์โคเนตควรจะทำให้สมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกในเลดเซอร์โคเนตมีความเสถียรมากกว่าระบบ BAO-PZO นอกจากนี้ค่าพลังงานการยึดเหนี่ยวสำหรับความบกพร่องแบบซับซ้อนของ Bi_{Pb}-Al_{Zr} และ Bi_{Pb}-Bi_{Zr} มีค่าน้อย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มาก (~ 0.1 ถึง 0.2 eV) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอะตอมส่วนใหญ่ของ Bi และ Al ในระบบ BAO-PZO จะเกิดขึ้นเป็นความบกพร่องเดี่ยวแบบการแทนที่

คำสำคัญ : เลดเซอร์โคเนต, การคำนวณแบบเฟิสต์พรินซิเพิล, ความบกพร่อง, บิสมัทและอลูมิเนียม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Thesis Title	First-principles study of intrinsic defects and Bi/Al defects in $PbZrO_3$
Student	Miss Maneerat Chotsawat
Student ID	52670156
Degree	Doctor of Philosophy
Program	Nanoscience and Nanotechnology
Year	2016
Thesis Advisor	Asst. Prof. Dr. Pitiporn Thanomngam
Thesis Coadvisor	Asst. Prof. Dr. Kanoknan Phacheerak
	Assoc. Prof. Dr. Jiraroj T-Thienprasert

ABSTRACT

This thesis studied on structural and electronic properties, and formation energies of defects in orthorhombic lead zirconate ($PbZrO_3$) using first-principles calculations based on density functional theory (DFT). In this work, the crystal growth methods under oxidizing and reducing conditions were studied by considering from chemical potentials of computational system. Defects in $PbZrO_3$ can be divided 2 systems which are native point defects and defects in Bi and Al doped $PbZrO_3$ (BAO-PZO). The native point defects consist of vacancy, interstitial and antisite defects. For each defect, single defect atom (Pb, Zr and O) was presented in the structure for the calculation. The calculated results under oxidizing condition showed that lead antisite defect (Pb_{Zr}) of native point defects in $PbZrO_3$ in neutral charge state (Pb_{Zr}^{0}) is the most dominant defect due to its lowest formation energy. This result agrees well with previous studies. Regarding under reducing condition, the formation energies of Pb_{Zr} and Zr_{Pb} are quite high suggesting that they are unlikely to form. Defects in BAO-PZO system consist of substitutional and interstitial defects. The doping atoms of Bi and Al are defect atoms in this system. Single defect atom was presented in the structure for each calculation. It was found that substitutional defects of Bi_{Pb}, Bi_{Zr} and Al_{Zr} in 1+, 1- and 1- charge state respectively are the most dominant defects due to their lowest formation energy under both oxidizing and reducing conditions. However, the stabilized antiferroelectric property of PZO can be effected from Bi_{Pb} and Bi_{Zr} defects only. Therefore, doping PZO with only Bi atom should give more stabilized antiferroelectric property than BAO-PZO system. In addition, the binding energy of Bi_{Pb}-Al_{Zr} and Bi_{Pb}-Bi_{Zr} complex defects are very small (~0.1 to 0.2 eV). This indicates that the majority of Bi and Al atoms in BAO-PZO system should be in the form of isolated substitutional defects.

Keywords : Lead zirconate, First-principles calculations, Defect, Bi and Al

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี เนื่องจากได้รับความกรุณาของบุคคลต่าง ๆ ที่ช่วยให้ความรู้ ให้คำปรึกษา และคำแนะนำต่าง ๆ ตลอดจนการเอื้อเฟื้อเครื่องมือสำหรับการศึกษางานวิจัยในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ข้าพเจ้าจึงขอขอบพระคุณไว้ ณ ที่นี้

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปิติพร ถนอมงาม ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษา ที่คอยให้ความรู้ ให้คำปรึกษาต่างๆ ตลอดจนการชี้แนะแนวทางในทุก ๆ เรื่องเป็นอย่างดีมาโดยตลอด

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กนกนันทน์ ภาชีรักษ์ ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่คอยให้คำปรึกษา คำแนะนำเกี่ยวกับข้อมูลการคำนวณต่าง ๆ ตลอดงานวิจัยของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.จิรโรจน์ ต.เทียนประเสริฐ อาจารย์ประจำมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่คอยให้คำปรึกษา คำแนะนำต่าง ๆ ตลอดจนให้แนวทางและการแก้ไขสำหรับการคำนวณในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นอย่างดีเสมอมา

ขอขอบพระคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่าน ได้แก่ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ดารินี พรหมโยธิน ซึ่งเป็นประธานสอบวิทยานิพนธ์ ดร.อดิศักดิ์ บุญชื่น อาจารย์ประจำมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ และ ดร.มยุรี พลเยี่ยม ที่ช่วยให้ความรู้และคำแนะนำต่าง ๆ ที่เป็นประโยชน์สำหรับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ประจำวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ต่าง ๆ ให้แก่ข้าพเจ้า

ขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ (ThEP) ในการสนับสนุนทุนการศึกษาสำหรับงานวิจัยในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ขอขอบคุณสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) (SLRI) ในการอำนวยความสะดวกและให้การสนับสนุนเป็นอย่างดี สำหรับเครื่องมือการคำนวณประสิทธิภาพสูง

ขอขอบคุณ พี่ ๆ เพื่อน ๆ น้อง ๆ ทุกคน ของวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ตลอดจนบุคคลอื่น ๆ ซึ่งไม่ได้กล่าวถึงที่คอยให้ความช่วยเหลือ ให้ความรู้ ให้คำแนะนำ และให้กำลังใจแก่ข้าพเจ้าตลอดการศึกษาจึงทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ บิดา-มารดา ที่ทำให้ข้าพเจ้ามีวันนี้ คอยเป็นกำลังใจ และสนับสนุนในทุก ๆ เรื่อง คุณประโยชน์ของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ขออุทิศแด่ครูบาอาจารย์และผู้มีพระคุณทุกท่านให้ประสบสุขนิรันดร์เทอญ

มณีรัตน์ โชติสวัสดิ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ III
กิตติกรรมประกาศ IV
สารบัญ V
สารบัญตาราง XIII
สารบัญรูป IX

บทที่ 1 บทนำ 1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย 1
1.2 จุดประสงค์ของงานวิจัย 4
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย 4
1.4 แนวทางการศึกษาวิจัย 5
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ 6
1.6 องค์ประกอบของวิทยานิพนธ์ 6
1.7 เอกสารอ้างอิง 7

บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง 10
2.1 ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density Functional Theory) 10
2.1.1 ทฤษฎีพื้นฐาน 10
2.1.2 ปัญหาระบบหลายอนุภาค (Many Body Problem) 11
2.1.3 ทฤษฎีบทของโฮเฮนเบิร์ก-โคห์น (Hohenberg – Kohn Theorem) 15
2.1.4 สมการโคห์น-ชาม (Kohn-Sham Equation) 16
2.1.5 พลังงานการแลกเปลี่ยนและความสัมพันธ์ร่วม
(Exchange - Correlation Energy) 18
2.1.5.1 Local Density Approximation (LDA) 19
2.1.5.2 Generalized Gradient Approximation (GGA) 20
2.1.5.3 Hybrid Functional Approximation 20
2.1.6 เซตฐานของคลื่นระนาบ (Plane Wave Basis Sets) 22
2.1.7 ศักย์เทียม (Pseudo Potential) 23
2.1.7.1 Norm - Conserving Pseudo Potential 24
2.1.7.2 Ultrasoft Pseudo Potential 25
2.1.7.3 Projector Augmented Wave 25
2.1.8 ทฤษฎีบทของเฮลแมน - ไฟน์แมน
(Hellmann - Feynman Theorem) 27
2.1.9 การคำนวณสถานะพื้นของอิเล็กตรอน (Electronic Ground State) 27

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.2 ความบกพร่องของผลึก (Defect of Crystal) 29
2.2.1 สาเหตุการเกิดความบกพร่องของผลึก 29
2.2.2 การจำแนกชนิดความบกพร่องของผลึก 29
2.2.3 ผลที่ได้จากการเกิดความบกพร่องของผลึก 33
2.3 การคำนวณความบกพร่องของผลึก 33
2.3.1 ความเข้มข้นของความบกพร่อง (Defect Concentration) 34
2.3.2 พลังงานการก่อเกิดความบกพร่อง (Defect Formation Energy) 35
2.3.3 ศักย์เคมี 36
2.3.4 วิธีสร้างซุปเปอร์เซลล์ 37
2.3.5 ระดับการเปลี่ยนแปลงทางเทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamic transition levels) 38
2.3.6 พลังงานการก่อเกิดความบกพร่องแบบซับซ้อน (Formation Energy of Complex Defects) 39
2.4 โครงสร้างเพอรอฟสไกต์ (Perovskite Structure) 40
2.4.1 โครงสร้างเพอรอฟสไกต์แบบอุดมคติ (Ideal Perovskite Structure) 40
2.4.2 โครงสร้างเพอรอฟสไกต์แบบเชิงซ้อน (Complex Perovskite Structure) 41
2.5 เอกสารอ้างอิง 43

บทที่ 3 ความบกพร่องมูลฐานในผลึกเลดเซอร์โคเนตที่มีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิก 47
3.1 ความสำคัญของงานวิจัยและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 47
3.2 รายละเอียดในการคำนวณ 47
3.2.1 การคำนวณโครงสร้างหน่วยเซลล์ของเลดเซอร์โคเนต 48
3.2.2 การคำนวณโครงสร้างซุปเปอร์เซลล์ของเลดเซอร์โคเนต 52
3.2.3 โครงสร้างผลึกอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง 53
3.3 ผลการคำนวณและการวิเคราะห์ผล 54
3.3.1 ศักย์เคมี 54
3.3.2 พลังงานการก่อเกิดความบกพร่อง 55
3.4 สรุปผลการคำนวณ 59
3.5 เอกสารอ้างอิง 59

บทที่ 4 ความบกพร่องจากการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียมในผลึกเลดเซอร์โคเนตที่มีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิก 62
4.1 ความสำคัญของงานวิจัยและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 62

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.2 รายละเอียดในการคำนวณ 63
4.2.1 โครงสร้างผลึกอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง 64
4.3 ผลการคำนวณและการวิเคราะห์ผล 65
4.3.1 ศักย์เคมี 65
4.3.2 พลังงานการก่อเกิดความบกพร่อง 66
4.4 สรุปผลการคำนวณ 69
4.5 เอกสารอ้างอิง 70

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ 73
5.1 สรุปผลการวิจัย 73
5.1.1 ความบกพร่องมูลฐานในผลึกเลดเซอร์โคเนตที่มีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิก 73
5.1.2 ความบกพร่องจากการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียมในผลึกเลดเซอร์โคเนตที่มีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิก 73
5.2 ข้อเสนอแนะ 74

ภาคผนวก 75
ภาคผนวก ก รายละเอียดข้อมูลของโครงสร้างอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง 76
ภาคผนวก ข ผลการคำนวณของงานวิจัยเพิ่มเติม 85
ภาคผนวก ค ตัวอย่างไฟล์ตั้งต้นสำหรับการคำนวณในงานวิจัย 93
ภาคผนวก ง ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ระดับนานาชาติ 100

ประวัติผู้เขียน 115

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่ หน้า

3.1 เปรียบเทียบค่าคงที่โครงผลึกของเลดเซอร์โคเนตที่มีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิกจากการคำนวณในงานวิจัยนี้กับการคำนวณในงานวิจัยก่อนหน้าและจากการทดลอง 48

3.2 เปรียบเทียบค่าช่องว่างแถบพลังงานของผลึกเลดเซอร์โคเนตที่มีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิกจากผลการคำนวณในงานวิจัยนี้กับผลการคำนวณในงานวิจัยก่อนหน้าและผลจากการทดลอง 51

3.3 ข้อมูลของเฟสทั้งหมดที่ถูกจำกัดสำหรับการปลูกผลึกเลดเซอร์โคเนต 53

3.4 ค่าศักย์เคมีของ Pb, Zr และ O ภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกที่มีออกซิเจนมาก O-rich และเงื่อนไขที่มีออกซิเจนน้อย O-poor ในระบบ 54

3.5 ระดับการเปลี่ยนประจุของความบกพร่องสำหรับความบกพร่องมูลฐานในผลึกเลดเซอร์โคเนต 56

4.1 ข้อมูลของเฟสเพิ่มเติมสำหรับการปลูกผลึกเลดเซอร์โคเนตที่มีการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียม 64

4.2 ค่าศักย์เคมีของอะตอม Bi ภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกที่มีออกซิเจนมากและเงื่อนไขที่มีออกซิเจนน้อยในระบบ 65

4.3 ค่าศักย์เคมีของอะตอม Al ภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกที่มีออกซิเจนมากและเงื่อนไขที่มีออกซิเจนน้อยในระบบ 65

4.4 ค่าศักย์เคมีของอะตอม Pb, Zr, O, Bi และ Al ภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกที่มีออกซิเจนมากและออกซิเจนน้อยในระบบ 65

4.5 ระดับการเปลี่ยนประจุของความบกพร่องที่เกิดจากการเจือด้วยบิสมัทหรืออลูมิเนียมในผลึกเลดเซอร์โคเนต 67

4.6 ค่ารัศมีไอออนสำหรับ Pb^{2+}, Zr^{4+}, O^{2-}, Bi^{3+} และ Al^{3+} ในหน่วยอังสตรอม (Å) 68

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
1.1	โครงสร้างพื้นฐานเพอรอฟสไกต์ตามรูปแบบ ABO_3	2
2.1	แผนภาพความแตกต่างระหว่างระบบที่มีแรงอันตรกิริยาต่อกันของอิเล็กตรอนกับระบบที่ไม่มีแรงอันตรกิริยาต่อกันของอิเล็กตรอนของแบบจำลองโคห์น-ชามเพื่อแก้ปัญหาระบบหลายอนุภาคของอิเล็กตรอน	16
2.2	แผนภาพพลังงานศักย์และฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนเทียบกับระยะทาง $(\vec{r})$ ของนิวเคลียสไอออน โดยระยะ r_c คือ ขอบเขตของอิเล็กตรอนที่อยู่ในวงโคจรใกล้นิวเคลียสของอะตอม เส้นทึบแสดงถึงฟังก์ชันคลื่นและศักย์ที่แท้จริงของอิเล็กตรอนทั้งหมด ส่วนเส้นประแสดงถึงฟังก์ชันคลื่นและศักย์เทียมในขอบเขตของอิเล็กตรอนที่อยู่ในวงโคจรใกล้นิวเคลียสของอะตอม	23
2.3	แผนภาพการคำนวณในกระบวนการที่เรียกว่า "Self-Consistence Field" ในโปรแกรม VASP	28
2.4	การเกิดความบกพร่องของผลึกแบบที่ว่างและแบบการแทรก	30
2.5	การเกิดความบกพร่องของผลึกแบบเฟรนเคลและแบบชอตต์กี	30
2.6	การเกิดความบกพร่องของผลึกแบบการแทรกของอะตอมเจือปน	31
2.7	การเกิดความบกพร่องของผลึกแบบขอบ	31
2.8	การเกิดความบกพร่องของผลึกแบบสกรู	32
2.9	โครงสร้างเพอรอฟสไกต์แบบอุดมคติ	41
2.10	ภาพตัดขวางของหน่วยเซลล์เพอรอฟสไกต์แบบอุดมคติ (ABO_3) ในระนาบ (100) และ (200)	42
3.1	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่โครงผลึกกับพลังงานรวมของผลึกเลดเซอร์โคเนตที่มีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิก โดยสำหรับค่าคงที่โครงผลึกด้าน *b* และ *c* จะถูกคำนวณในรูปสัดส่วนของค่าค่าคงที่โครงผลึกด้าน *a*	49
3.2	อะตอมที่มีลักษณะแตกต่างกันภายในผลึกเลดเซอร์โคเนตที่มีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิก	50
3.3	โครงสร้างแถบพลังงานของผลึกเลดเซอร์โคเนตที่มีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิกพร้อมทั้งแสดงบริลโลนโซนของผลึก	50
3.4	ความหนาแน่นสถานะรวมและความหนาแน่นสถานะของแต่ละอะตอมในผลึกเลดเซอร์โคเนตที่มีในโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิก	52
3.5	ซุปเปอร์เซลล์ของผลึกเลดเซอร์โคเนตที่มีจำนวนอะตอมทั้งหมด 80 อะตอม	52
3.6	โครงสร้างของธาตุและสารประกอบทั้งหมดที่ใช้ในการจำกัดเฟสสำหรับการปลูกผลึกเลดเซอร์โคเนต	53
3.7	ค่าศักย์เคมีของ Pb และ Zr โดยการโปรเจคค่าศักย์เคมีของ O ลงมาอยู่บนระนาบของศักย์เคมีทั้งสอง	54

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่ หน้า

3.8 ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานการก่อเกิดความบกพร่องมูลฐานซึ่งเป็นฟังก์ชันของระดับพลังงานเฟอร์มิของผลึกเลดเซอร์โคเนตภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกแบบ O-rich และ O-poor 55

3.9 ความหนาแน่นสถานะของโครงสร้างผลึกสมบูรณ์และโครงสร้างที่มีความบกพร่องมูลฐานในเลดเซอร์โคเนตแบบการแทนที่ โดยเซ็ตให้ตำแหน่งสูงสุดของแถบวาเลนซ์อยู่ที่ตำแหน่งศูนย์..... 57

3.10 ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานการก่อเกิดความบกพร่องมูลฐานซึ่งเป็นฟังก์ชันของระดับพลังงานเฟอร์มิของผลึกเลดเซอร์โคเนตภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกแบบ O-rich และ O-poor โดยเลือกพล็อตเฉพาะความบกพร่องที่มีพลังงานต่ำเพื่อพิจารณาเงื่อนไขการสมดุลของประจุ 57

3.11 โครงสร้างโดยรอบความบกพร่องมูลฐานในเลดเซอร์โคเนตแบบการแทนที่เปรียบเทียบกับโครงสร้างผลึกสมบูรณ์ โดย (ก) Pb_{Zr} และ (ข) Zr_{Pb} 58

4.1 โครงสร้างของธาตุและสารประกอบทั้งหมดที่ใช้ในการจำกัดเฟสสำหรับการปลูกผลึกเลดเซอร์โคเนตที่มีการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียม 64

4.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานการก่อเกิดความบกพร่องที่เกิดจากการเจือด้วยบิสมัทหรืออลูมิเนียมในผลึกเลดเซอร์โคเนตกับพลังงานเฟอร์มิภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกแบบ O-rich และ O-poor โดยค่าความชันของเส้นกราฟต่าง ๆ แสดงถึงค่าสถานะประจุของความบกพร่องนั้น ๆ เส้นประแนวดิ่งแสดงถึงตำแหน่งของ VBM_{LDA} ก่อนทำการแก้ไขโดยการคำนวณด้วยฟังก์ชันนัลแบบ HSE 66

4.3 ความหนาแน่นสถานะของโครงสร้างผลึกสมบูรณ์และโครงสร้างที่มีความบกพร่องจากการเจือด้วยบิสมัทหรืออลูมิเนียมในเลดเซอร์โคเนตแบบการแทนที่ โดยเซ็ตให้ตำแหน่งสูงสุดของแถบวาเลนซ์อยู่ที่ตำแหน่งศูนย์ 67

4.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานการก่อเกิดความบกพร่องแบบซับซ้อนที่เกิดจากการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียมในผลึกเลดเซอร์โคเนตกับพลังงานเฟอร์มิภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกแบบ O-rich และ O-poor โดยค่าความชันของเส้นกราฟต่าง ๆ แสดงถึงค่าสถานะประจุของความบกพร่องนั้น ๆ เส้นประแนวดิ่งแสดงถึงตำแหน่งของ VBM_{LDA} ก่อนทำการแก้ไขโดยการคำนวณด้วยฟังก์ชันนัลแบบ HSE โดยเส้นประแสดงถึงผลรวมของพลังงานการก่อเกิดของความบกพร่องที่อยู่อย่างอิสระ นั่นคือ $Bi_{Pb} + Bi_{Zr}$ (สีม่วง) และ $Bi_{Pb} + Al_{Zr}$ (สีน้ำตาล) 69

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

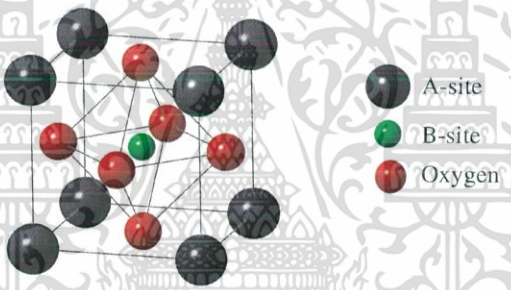
ในปัจจุบันวัสดุเซรามิกได้เข้ามามีบทบาทต่อการดำเนินชีวิตของเราเป็นอย่างมาก ทั้งในด้านชีวิตความเป็นอยู่ ด้านการติดต่อสื่อสาร ด้านการแพทย์ ด้านการศึกษา ด้านคมนาคม ด้านการเกษตร และด้านความมั่นคง โดยอยู่ในรูปแบบของอุปกรณ์และเครื่องมือต่าง ๆ เป็นต้น และด้วยเหตุผลเหล่านี้จึงเป็นอิทธิพลให้เกิดการพัฒนาวัสดุเซรามิกให้มีประสิทธิภาพสูงสุดในการนำไปใช้งานต่าง ๆ อย่างเหมาะสมมากขึ้น โดยการพัฒนาวัสดุเซรามิกในวงการวิทยาศาสตร์นั้นจะมุ่งเน้นในการศึกษาค้นคว้าในสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุ เช่น สมบัติเพียโซอิเล็กทริก และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก เป็นต้น นอกจากนี้เซรามิกที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกในแต่ละประเภทต่างก็มีสมบัติที่โดดเด่นแตกต่างกันออกไปซึ่งเหมาะที่จะนำไปประยุกต์ใช้งานต่างกันด้วย ในปัจจุบันได้มีการเพิ่มประสิทธิภาพของวัสดุเซรามิกให้มีค่าสูงขึ้นจากการคิดค้นและพัฒนาสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกและทางเฟอร์โรอิเล็กทริกด้วยการนำเซรามิกที่มีสมบัติที่โดดเด่นต่างชนิดกันมาผสมกัน เพื่อให้เกิดเซรามิกชนิดใหม่ที่มีสมบัติที่โดดเด่นยิ่งขึ้น แต่อย่างไรก็ตามในการนำวัสดุต่าง ๆ มาใช้ประโยชน์นั้นต้องควรคำนึงถึงผลกระทบที่จะเกิดขึ้นตามมาด้วยทั้งในด้านความปลอดภัยของมนุษย์ และในด้านผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นจึงทำให้เกิดแนวทางในการค้นหาวัสดุอื่น ๆ ซึ่งมีคุณสมบัติตามที่ต้องการมาใช้งานแทน หรืออาจนำวัสดุชนิดนั้นมาใช้ทดแทนบางส่วนตามความเหมาะสม ซึ่งในกระบวนการนี้จำเป็นต้องทราบถึงสมบัติของวัสดุอย่างถูกต้องเพื่อเป็นประโยชน์สำหรับการพิจารณาในการนำไปใช้งานได้อย่างเหมาะสม

ถึงแม้ว่าการศึกษาทางการทดลองจะสามารถตรวจวัดสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุได้อย่างชัดเจน แต่ยังพบว่าในการทดลองบางอย่างนั้นก็ไม่สามารถทำได้หรือทำได้ยากมาก ซึ่งถือเป็นอุปสรรคในการพัฒนาวัสดุเซรามิกในอีกทางหนึ่ง รวมไปถึงสมบัติที่ตรวจวัดได้ในวัสดุบางชนิดก็ยังไม่สามารถอธิบายด้วยเหตุผลที่แท้จริงได้อย่างแน่นอน ด้วยเหตุนี้จึงกลายเป็นปัญหาหลักสำหรับนักพัฒนาเสมอมา และส่งผลให้การใช้เทคโนโลยีทางคอมพิวเตอร์ผนวกกับทฤษฎีทางฟิสิกส์เพื่อสร้างแบบจำลองของระบบอะตอมหรือโมเลกุลได้เข้ามามีบทบาทมากขึ้นเนื่องจากความก้าวหน้าของเทคโนโลยีในปัจจุบัน โดยการศึกษาทางทฤษฎีนั้นสามารถศึกษาลึกลงไปยังระดับอิเล็กตรอน อะตอม และโมเลกุลของวัสดุได้ ซึ่งเป็นการศึกษาจากพฤติกรรมของอิเล็กตรอนในระบบที่เป็นสาเหตุเริ่มต้นไปสู่การแสดงสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุนั้น ทำให้สามารถอธิบายสมบัติทางโครงสร้างและทางอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุได้ชัดเจนมากขึ้น และในความเป็นจริงการพัฒนาสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุให้มีประสิทธิภาพสูงสุดนั้น จำเป็นต้องอาศัยผลการศึกษาทางการทดลองและทางทฤษฎีควบคู่กันไปด้วย นอกจากนี้การศึกษาจากการสร้างแบบจำลองของระบบมีความสะดวกและยังช่วยลดค่าใช้จ่ายในการวิจัยได้อีกด้วย

เลดเซอร์โคเนต ($PbZrO_3$; PZO) คือหนึ่งในวัสดุหลักที่สำคัญในการนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก ซึ่งถูกค้นพบโดย Sawaguchi และคณะ [1] ซึ่งสารประกอบ $PbZrO_3$ มีโครงสร้างพื้นฐานเป็นแบบเพอรอฟสไกต์ (Perovskite) ตามรูปแบบ ABO_3 ซึ่งแสดงดังรูปที่ 1.1 โดยมี Pb^{2+} และ Zr^{4+} อยู่ในตำแหน่ง A-site และ B-site ของโครงสร้างตามลำดับ และเป็นสารชนิดแรกที่แสดงสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ดังนั้นเลดเซอร์โคเนตจึงได้ถูกนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่าง ๆ ได้หลากหลาย เช่น เครื่องกระตุ้น (Actuator) อุปกรณ์ที่ใช้ในการกักเก็บพลังงานระดับสูง วัสดุซึ่งใช้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในการตรวจหรือการวินิจฉัยโรค เครื่องมือวัดความต้านทานของตัวนำไฟฟ้าสำหรับปฏิกิริยาเทอร์โมนิวเคลียร์ [2-8] เลดเซอร์โคเนตเป็นวัสดุที่มีสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกไม่คงที่ภายใต้อุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลง โดยที่อุณหภูมิต่ำกว่า 220°C $PbZrO_3$ มีโครงสร้างเป็นแบบออร์โธรอมบิก (a = 5.88 Å b = 11.77 Å และ c = 8.22 Å [9]) ซึ่งสามารถแสดงสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric; AFE) [10, 11] และที่อุณหภูมิสูงกว่า 230°C (ซึ่งเป็นอุณหภูมิคูรี (T_c) ของ $PbZrO_3$ [12]) $PbZrO_3$ มีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก ซึ่งจะแสดงสมบัติพาราอิเล็กทริก (Paraelectric; PE) [11] นอกจากนี้ยังพบว่าในช่วงแคบ ๆ ของอุณหภูมิ 220 – 230°C ได้ถูกรายงานว่า $PbZrO_3$ มีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบฮีดรัล (Rhombohedral) ซึ่งสามารถแสดงสมบัติเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric; FE) ได้ และการเกิดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกในช่วงแคบของอุณหภูมิ 220 – 230°C นี้ได้ถูกเรียกว่า Ferroelectric intermediate phase [11, 13-15] โดยการเปลี่ยนสมบัติของ AFE ไปเป็น FE นี้สามารถเกิดขึ้นได้เนื่องจากปัจจัยต่าง ๆ เช่น การเปลี่ยนแปลงความเครียดภายในโครงสร้างของวัสดุเมื่อได้รับแรงเชิงกลภายนอก การเพิ่มขึ้นของค่าแอมพลิจูดของสนามไฟฟ้า การเปลี่ยนแปลงความดัน และ/หรือ อุณหภูมิ [16, 17] รวมไปถึงการเปลี่ยนแปลงทางเคมีด้วยการเจือสารที่ตำแหน่ง A-site และ B-site ในโครงสร้าง



รูปที่ 1.1 โครงสร้างพื้นฐานเพอรอฟสไกต์ตามรูปแบบ ABO_3

เลดเซอร์โคเนต (Lead zirconate) เป็นวัสดุที่ประกอบด้วยธาตุตะกั่ว (Pb) ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่าตะกั่วเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นจึงได้มีการคิดค้นหาวัสดุอื่น ๆ ที่ไม่ก่อให้เกิดสารพิษต่อสิ่งแวดล้อมเพื่อนำมาใช้งานแทนวัสดุ $PbZrO_3$ และต้องมีคุณสมบัติในการใช้งานที่เหมาะสมด้วย ซึ่งในปัจจุบันโครงสร้างที่มีบิสมัท (Bi) เป็นองค์ประกอบพื้นฐาน (Bi-based compound) ได้รับความสนใจในการพิจารณาให้เป็นวัสดุเพื่อนำมาแทนที่โครงสร้างที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบพื้นฐาน (Pb-based compound) [18, 19] เนื่องจาก Pb^{2+} และ Bi^{3+} มีโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว ($6s^2$ lone pair) เป็นแบบเดียวกัน ซึ่งเป็นสาเหตุทำให้เกิดความไม่สมมาตรทางโครงสร้างและนำไปสู่การแสดงสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกที่มีค่าสูง [20, 21] สารประกอบของ $BiMO_3$; (M=Fe^{3+}, Mn^{3+} และ Nd^{3+}) ได้ถูกศึกษาและพบว่าการเจือสารในระบบ $BiMO_3$-$PbTiO_3$ สามารถปรับปรุงสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกของ $PbTiO_3$ และสามารถช่วยลดปริมาณของตะกั่วในระบบได้ [22-25] นอกจากนี้ $BiMO_3$; (M=Al, Sc, or Ga) เป็นกลุ่มของสารที่ไม่มีความเป็นแม่เหล็ก พบว่าสารประกอบบิสมัทอลูมิเนต (Bismuth aluminate ; $BiAlO_3$; BAO) คือหนึ่งในวัสดุเซรามิกที่น่าสนใจ เนื่องจากมีค่าอุณหภูมิคูรีที่สูงถึง ~ 530 °C ซึ่งสามารถนำไปใช้งานใน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อุณหภูมิช่วงกว้างได้ และในการศึกษาทางทฤษฎีโดย Baettig และคณะ [26] ได้เสนอว่าวัสดุของ $BiAlO_3$ ถูกคาดหวังในการใช้งานแทนวัสดุทางเฟอร์โรอิเล็กทริก และในงานวิจัยของ Belik และคณะ [27] ได้รายงานว่า $BiAlO_3$ เป็นวัสดุที่แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบฮีดรัล (R3c) (a = b = 5.38 Å and c = 13.40 Å)

ในปี 2011 มีผลการศึกษาทางการทดลองโดย N. Vittayakorn และ B. Boonchom [28] ซึ่งได้รายงานว่าการรวมตัวของ BAO-PZO สามารถคงความเสถียรในสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกของ $PbZrO_3$ ในอุณหภูมิช่วงกว้างได้ ซึ่งในความเสถียรของโครงสร้างนี้ถูกเชื่อว่าเป็นการแทนที่ตำแหน่ง Pb^{2+} ด้วยอะตอม Bi^{3+} และตำแหน่ง Zr^{4+} ด้วยอะตอม Al^{3+} ในตำแหน่ง A-site และ B-site ของโครงสร้างตามลำดับ นอกจากนี้ยังได้สรุปว่าความเสถียรในสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกในช่วง Ferroelectric intermediate phase ของ BAO-PZO เป็นผลจากการแทนที่ของอะตอมในตำแหน่งของ A-site มากกว่า B-site ด้วยการอ้างอิงจากงานวิจัยของ Tan และคณะ [29] ที่ได้รายงานว่าการแทนที่ตำแหน่งในวัสดุ $PbZrO_3$ ด้วยไอออนขนาดใหญ่กว่าที่ A-site หรือขนาดเล็กกว่าที่ B-site จะสามารถเกิดความเสถียรในสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกได้ ในขณะที่การแทนที่ด้วยไอออนขนาดเล็กกว่าที่ A-site หรือขนาดใหญ่กว่าที่ B-site จะสามารถเกิดความเสถียรในสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกได้ ซึ่งในงานวิจัยนี้เป็นการแทนที่ตำแหน่งในวัสดุ $PbZrO_3$ ด้วยไอออนที่มีขนาดเล็กกว่าทั้ง A-site และ B-site จึงไม่สามารถอธิบายตามการศึกษานี้ได้อย่างชัดเจน และยังไม่มีผลการศึกษาอื่น ๆ มาสนับสนุนในผลการทดลองนี้ได้ว่า อะตอมในโครงสร้างของระบบ BAO-PZO มีการจัดเรียงตัวกันอย่างไร สารประกอบ $BiAlO_3$ เข้าไปอยู่ในโครงสร้าง $PbZrO_3$ ในลักษณะแบบใด และส่งผลให้โครงสร้างมีการเปลี่ยนแปลงไปจากเดิมในลักษณะเช่นไร

อย่างไรก็ตามในการศึกษาทางทฤษฎีสามารถศึกษาได้ในระดับอะตอมหรือโมเลกุลของโครงสร้าง และสามารถแสดงผลของสมบัติทางโครงสร้าง และทางอิเล็กทรอนิกส์ได้อย่างชัดเจน โดยผลึกของเลดเซอร์โคเนตนี้ได้มีการศึกษาในเชิงทฤษฎีเป็นจำนวนมากทั้งแบบโครงสร้างออร์โธรอมบิก (Orthorhombic structure) และโครงสร้างคิวบิก (Cubic structure) [30-33] แต่ในส่วนของการศึกษาความบกพร่องมูลฐานของเลดเซอร์โคเนตพบว่าเป็นการศึกษาในโครงสร้างแบบคิวบิกเป็นส่วนใหญ่เนื่องจากเป็นโครงสร้างพื้นฐานที่เข้าใจง่ายและมีขนาดเล็ก [31, 34, 35] ในขณะที่โครงสร้างแบบออร์โธรอมบิกมีความซับซ้อนทางโครงสร้างมากกว่าและมีขนาดใหญ่จึงมีงานวิจัยที่ได้ทำการศึกษาไว้น้อยมาก [36, 37] นอกจากนี้ยังพบว่าในปัจจุบันการศึกษาความบกพร่องของผลึกเลดเซอร์โคเนตที่เกิดจากการเจือด้วยสารประกอบนั้นยังไม่มีการศึกษาในทางทฤษฎีเนื่องจากมีความยุ่งยากและความซับซ้อนของระบบในการคำนวณมาก ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาความบกพร่องของเลดเซอร์โคเนตที่มีการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียมสำหรับระบบของ BAO-PZO

งานวิจัยนี้นำหลักการเบื้องต้นมาทำการคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเพื่อศึกษาระบบของ BAO-PZO โดยการคำนวณโครงสร้างที่บกพร่องในเลดเซอร์โคเนตจากการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียม โดยในการศึกษานี้ได้แบ่งการคำนวณออกเป็น 2 ส่วน คือ 1. การศึกษาความบกพร่องมูลฐานหรือความบกพร่องที่สามารถเกิดขึ้นได้เองโดยธรรมชาติในผลึกเลดเซอร์โคเนต และ 2. การศึกษาการเกิดความบกพร่องจากการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียมหรือความบกพร่องที่สามารถเกิดขึ้นได้จากการมีสารเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียมในผลึกเลดเซอร์โคเนต ซึ่งได้ทำการศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง และทางอิเล็กทรอนิกส์ รวมถึงการคำนวณพลังงานการก่อเกิดสำหรับความบกพร่องในรูปแบบต่าง ๆ ที่สามารถเกิดขึ้นในโครงสร้างของผลึกเลดเซอร์โคเนตภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต่างกัน โดยหวังว่างานวิจัยนี้จะสามารถให้ความเข้าใจพื้นฐานเกี่ยวกับตำแหน่งของ Bi และ Al ในโครงสร้างของระบบ BAO-PZO และจะเป็นประโยชน์แก่นักทดลองให้สามารถปลูกผลึกในระบบ BAO-PZO ได้อย่างเหมาะสมด้วยการปรับเปลี่ยนตามเงื่อนไขการปลูกผลึกที่ได้ศึกษา

1.2 จุดประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาความบกพร่องในผลึกเลดเซอร์โคเนตทั้ง 2 ระบบ ได้แก่
   (1) ความบกพร่องมูลฐานในผลึกเลดเซอร์โคเนต
   (2) ความบกพร่องจากการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียมในผลึกเลดเซอร์โคเนต
2. เพื่อศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง และทางอิเล็กทรอนิกส์ โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น สำหรับความบกพร่องในผลึกเลดเซอร์โคเนต
3. เพื่อศึกษาการคำนวณพลังงานการก่อเกิด โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น สำหรับความบกพร่องในผลึกเลดเซอร์โคเนต
4. เพื่อระบุชนิดของความบกพร่องที่มีโอกาสเกิดขึ้นได้มากที่สุดภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกที่ต่างกัน โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น สำหรับความบกพร่องในผลึกเลดเซอร์โคเนต
5. เพื่อระบุลักษณะการเกิดของอะตอม Bi และ Al สำหรับระบบของผลึกเลดเซอร์โคเนตจากการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียมโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษาความบกพร่องในผลึกเลดเซอร์โคเนตในโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิก โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น
2. ศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง ทางอิเล็กทรอนิกส์ และพลังงานการก่อเกิด โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นสำหรับความบกพร่องในผลึกเลดเซอร์โคเนต
3. ศึกษาความบกพร่องในผลึกเลดเซอร์โคเนตจำนวน 2 ระบบ ได้แก่
   3.1 ความบกพร่องมูลฐานในผลึกเลดเซอร์โคเนตแบ่งเป็น 3 รูปแบบ ได้แก่ แบบที่ว่าง (Vacancy) แบบการแทรก (Interstitial) และแบบการแทนที่ (Antisite)
   3.2 ความบกพร่องจากการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียมในผลึกเลดเซอร์โคเนตแบ่งเป็น 2 รูปแบบ ได้แก่ แบบการแทนที่ (Substitutional) และแบบการแทรก
4. ศึกษาความบกพร่องในผลึกเลดเซอร์โคเนต ในแต่ละรูปแบบเพียง 1 ตำแหน่ง เท่านั้น
5. ศึกษาความบกพร่องเชิงซ้อนสำหรับระบบของผลึกเลดเซอร์โคเนตจากการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียมโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น
6. ศึกษาเงื่อนไขการเกิดผลึกของเลดเซอร์โคเนตภายใต้ 2 เงื่อนไข คือเงื่อนไขที่มีอะตอมออกซิเจนมากในระบบ (O-rich) และเงื่อนไขที่มีอะตอมออกซิเจนน้อยในระบบ (O-poor)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.4 แนวทางการศึกษาวิจัย

ปีการศึกษา / เทอม แผนงานวิจัย	ปี 2552		ปี 2553		ปี 2554		ปี 2555		ปี 2556		ปี 2557	
	-	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	-
1. ศึกษาทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น	←											→
2. คำนวณโครงสร้างผลึกแบบออร์โธรอมบิกของเลดเซอร์โคเนต		←	→									
3. คำนวณโครงสร้างของความบกพร่องมูลฐานในผลึกเลดเซอร์โคเนต				←	→							
4. คำนวณพลังงานการก่อเกิดของความบกพร่องมูลฐานในเลดเซอร์โคเนต						←	→					
5. วิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างและทางอิเล็กทรอนิกส์ของความบกพร่องมูลฐานในเลดเซอร์โคเนต							←	→				
6. รวบรวมข้อมูลและดำเนินการเขียนผลงานวิจัยสำหรับระบบความบกพร่องมูลฐานในผลึกเลดเซอร์โคเนต								←	→			
7. คำนวณโครงสร้างของความบกพร่องจากการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียมในเลดเซอร์โคเนต						←	→					
8. คำนวณพลังงานการก่อเกิดของความบกพร่องจากการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียมในเลดเซอร์โคเนต							←	→				
9. วิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างและทางอิเล็กทรอนิกส์ของความบกพร่องจากการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียมในเลดเซอร์โคเนต								←	→			

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปีการศึกษา / เทอม แผนงานวิจัย	ปี 2552		ปี 2553		ปี 2554		ปี 2555		ปี 2556		ปี 2557	
	-	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	-
10. รวบรวมข้อมูลและดำเนินการเขียนผลงานวิจัยสำหรับระบบความบกพร่องจากการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียมในผลึกเลดเซอร์โคเนต										⟷	⟷	

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถอธิบายสมบัติทางโครงสร้าง และทางอิเล็กทรอนิกส์ โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นสำหรับความบกพร่องในผลึกเลดเซอร์โคเนตทั้ง 2 ระบบ ได้แก่

1.1 ความบกพร่องมูลฐานในผลึกเลดเซอร์โคเนต

1.2 ความบกพร่องจากการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียมในผลึกเลดเซอร์โคเนต

2. สามารถระบุชนิดของความบกพร่องที่มีโอกาสเกิดขึ้นได้มากที่สุดภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกที่ต่างกัน โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น สำหรับความบกพร่องในผลึกเลดเซอร์โคเนตทั้ง 2 ระบบ ได้แก่

2.1 ความบกพร่องมูลฐานในผลึกเลดเซอร์โคเนต

2.2 ความบกพร่องจากการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียมในผลึกเลดเซอร์โคเนต

3. สามารถระบุได้ว่าอะตอม Bi และ Al เข้าไปอยู่ในโครงสร้างที่มีรูปแบบเป็นไปในลักษณะอย่างไร สำหรับระบบของผลึกเลดเซอร์โคเนตจากการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียม โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น

4. การคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นสามารถพิสูจน์ได้ว่า ระบบความบกพร่องจากการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียมในผลึกเลดเซอร์โคเนต สามารถทำให้เกิดการลดปริมาณของ Pb ในระบบได้จริง และเป็นประโยชน์ต่อการนำไปใช้งานในปัจจุบันและในอนาคตได้อีกด้วย

5. นักทดลองสามารถศึกษาผลการคำนวณ เพื่อนำมาใช้เป็นข้อมูลเบื้องต้นสำหรับการเตรียมสารบางชนิดที่เตรียมให้บริสุทธิ์ได้ยาก หรือการหลีกเลี่ยงจากเงื่อนไขต่าง ๆ ที่ไม่เหมาะสมสำหรับการปลูกผลึกที่ต้องการ ซึ่งเป็นประโยชน์อย่างมากในการช่วยลดเวลา และค่าใช้จ่ายต่าง ๆ

6. สามารถนำแนวทางการคำนวณนี้มาใช้ศึกษาผลึกสารชนิดอื่น ๆ ที่สนใจในอนาคตได้ด้วยความเชื่อมั่นในกระบวนการที่มีความถูกต้อง ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับงานวิจัยอื่น ๆ เป็นอย่างดี

7. มีทักษะ ความรู้ และวิสัยทัศน์ของนักวิจัยที่ดี สามารถวางแผนงานวิจัยอย่างเป็นระบบ สามารถวิเคราะห์อย่างมีเหตุผล ตลอดจนสามารถแก้ปัญหาในสิ่งที่เกิดขึ้นด้วยความถูกต้องและเหมาะสม

1.6 องค์ประกอบของวิทยานิพนธ์

ในวิทยานิพนธ์เล่มนี้ สามารถแบ่งเป็นหัวข้อหลัก ๆ ได้ดังต่อไปนี้

บทที่ 1 ประกอบด้วย ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย วัตถุประสงค์ ขอบเขต แนวทางการศึกษา และประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัยนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2 ประกอบด้วย ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย ได้แก่ ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น ความบกพร่องและการคำนวณความบกพร่องของผลึก และโครงสร้างเพอรอฟสไกต์

บทที่ 3 ประกอบด้วย ความสำคัญของงานวิจัย รายละเอียดในการคำนวณ ผลการคำนวณ และการวิเคราะห์ผล รวมถึงสรุปผลการคำนวณความบกพร่องมูลฐานของผลึกเลดเซอร์โคเนตในโครงสร้างออร์โธรอมบิก

บทที่ 4 ประกอบด้วย ความสำคัญของงานวิจัย รายละเอียดในการคำนวณ ผลการคำนวณ และการวิเคราะห์ผล รวมถึงสรุปผลการคำนวณความบกพร่องจากการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียมของผลึกเลดเซอร์โคเนตในโครงสร้างออร์โธรอมบิก

บทที่ 5 ประกอบด้วย สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยนี้

ภาคผนวก ประกอบด้วย รายละเอียดข้อมูลของโครงสร้างอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง ผลการคำนวณของงานวิจัยเพิ่มเติม ตัวอย่างไฟล์ตั้งต้นสำหรับการคำนวณในงานวิจัย และผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ระดับนานาชาติ

1.7 เอกสารอ้างอิง

[1] Sawaguchi, E., *Lead Zirconate--Half a Century Ago.* Ferroelectrics, 2002. **266**(1): p. 341-353.

[2] Sengupta, S.S., et al., *Field-induced phase switching and electrically driven strains in sol-gel derived antiferroelectric (Pb,Nb)(Zr,Sn,Ti)O_3 thin layers.* Journal of Applied Physics, 1995. **78**(2): p. 1171-1177.

[3] Yamakawa, K., et al., *Reactive magnetron co-sputtered antiferroelectric lead zirconate thin films.* Applied Physics Letters, 1995. **67**(14): p. 2014-2016.

[4] Jang, J.H., K.H. Yoon, and H.J. Shin, *Electric fatigue in sol--gel prepared Pb(Zr,Sn,Ti)NbO_3 thin films.* Applied Physics Letters, 1998. **73**(13): p. 1823-1825.

[5] Xu, B., et al., *Charge release of lanthanum-doped lead zirconate titanate stannate antiferroelectric thin films.* Applied Physics Letters, 1998. **72**(5): p. 593-595.

[6] Xu, B., Y. Ye, and L.E. Cross, *Dielectric properties and field-induced phase switching of lead zirconate titanate stannate antiferroelectric thick films on silicon substrates.* Journal of Applied Physics, 2000. **87**(5): p. 2507-2515.

[7] Seveno, R., H.W. Gundel, and S. Seifert, *Preparation of antiferroelectric $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ thin films on $LaSrMnO_3$-coated steel substrates.* Applied Physics Letters, 2001. **79**(25): p. 4204-4206.

[8] Bittner, R., et al., *Oxygen vacancy defects in antiferroelectric $PbZrO_3$ thin film heterostructures after neutron irradiation.* Journal of Applied Physics, 2004. **96**(6): p. 3239-3246.

[9] Jona, F., et al., *X-Ray and Neutron Diffraction Study of Antiferroelectric Lead Zirconate, $PbZrO_3$.* Physical Review, 1957. **105**(3): p. 849-856.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[10] Sawaguchi, E., H. Maniwa, and S. Hoshino, *Antiferroelectric Structure of Lead Zirconate.* Physical Review, 1951. **83**(5): p. 1078-1078.

[11] Viehland, D., *Transmission electron microscopy study of high-Zr-content lead zirconate titanate.* Physical Review B, 1995. **52**(2): p. 778-791.

[12] Wirunchit, S. and N. Vittayakorn, *Structural transformation in antiferroelectric PbZrO3-relaxor ferroelectric $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ solid solution system.* Journal of Applied Physics, 2008. **104**(2): p. 024103-6.

[13] Xu, Z., et al., *Ferroelectric Domains and Incommensuration in the Intermediate Phase Region of Lead Zirconate.* Journal of the American Ceramic Society, 1995. **78**(8): p. 2220-2224.

[14] Tanaka, M., R. Saito, and K. Tsuzuki, *Electron Microscopic Studies on Domain Structure of $PbZrO_3$.* Japanese Journal of Applied Physics, 1982. **21**(Part 1, No. 2): p. 291-298.

[15] Fujishita, H. and S. Hoshino, *A Study of Structural Phase Transitions in Antiferroelectric $PbZrO_3$ by Neutron Diffraction.* Journal of the Physical Society of Japan, 1984. **53**(1): p. 226-234.

[16] Dai, X., Z. Xu, and D. Viehland, *Phase stability and transformations in pure and lanthanum modified lead zirconate ceramics.* Journal of Applied Physics, 1995. **77**(10): p. 5086-5094.

[17] Dai, X., J.-F. Li, and D. Viehland, *Weak ferroelectricity in antiferroelectric lead zirconate.* Physical Review B, 1995. **51**(5): p. 2651-2655.

[18] Saito, Y., et al., *Lead-free piezoceramics.* Nature, 2004. **432**(7013): p. 84-87.

[19] Hajime, N., et al., *Large Piezoelectric Constant and High Curie Temperature of Lead-Free Piezoelectric Ceramic Ternary System Based on Bismuth Sodium Titanate-Bismuth Potassium Titanate-Barium Titanate near the Morphotropic Phase Boundary.* Japanese Journal of Applied Physics, 2003. **42**(12R): p. 7401.

[20] Hill, N.A. and K.M. Rabe, *First-principles investigation of ferromagnetism and ferroelectricity in bismuth manganite.* Physical Review B, 1999. **59**(13): p. 8759-8769.

[21] Seshadri, R. and N.A. Hill, *Visualizing the Role of Bi 6s "Lone Pairs" in the Off-Center Distortion in Ferromagnetic $BiMnO_3$.* Chemistry of Materials, 2001. **13**(9): p. 2892-2899.

[22] Richard , E.E., et al., *New High Temperature Morphotropic Phase Boundary Piezoelectrics Based on $Bi(Me)O_3$–$PbTiO_3$ Ceramics.* Japanese Journal of Applied Physics, 2001. **40**(10R): p. 5999.

[23] Stringer, C.J., et al., *Classification of transition temperature behavior in ferroelectric PbTiO3–Bi(Me'Me")O_3 solid solutions.* Journal of Applied Physics, 2006. **99**(2): p. 024106.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[24] Suchomel, M.R. and P.K. Davies, *Predicting the position of the morphotropic phase boundary in high temperature $PbTiO_3$-$Bi(B'B'')O_3$ based dielectric ceramics.* Journal of Applied Physics, 2004. **96**(8): p. 4405-4410.

[25] Suchomel, M.R. and P.K. Davies, *Enhanced tetragonality in $(x)PbTiO_3$-$(1-x)Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ and related solid solution systems.* Applied Physics Letters, 2005. **86**(26): p. 262905.

[26] Baettig, P., et al., *Theoretical Prediction of New High-Performance Lead-Free Piezoelectrics.* Chemistry of Materials, 2005. **17**(6): p. 1376-1380.

[27] Belik, A.A., et al., *High-Pressure Synthesis, Crystal Structures, and Properties of Perovskite-like $BiAlO_3$ and Pyroxene-like $BiGaO_3$.* Chemistry of Materials, 2005. **18**(1): p. 133-139.

[28] Vittayakorn, N. and B. Boonchom, *Effect of $BiAlO_3$ modification on the stability of antiferroelectric phase in $PbZrO_3$ ceramics prepared by conventional solid state reaction.* Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(5): p. 2304-2310.

[29] Tan, Q., Z. Xu, and D. Viehland, *Effect of substituents with different valences on antiferroelectric stability of antiferroelectric lead zirconate ceramics.* Journal of Materials Research, 1999. **14**(11): p. 4251-4258.

[30]. Johannes, M.D. and D.J. Singh, *Crystal structure and electric field gradients of $PbZrO_3$ from density functional calculations.* Physical Review B, 2005. **71**(21): p. 212101.

[31] Piskunov, S., et al., *Atomic and electronic structure of perfect and defective $PbZrO_3$ perovskite: Hybrid DFT calculations of cubic and orthorhombic phases.* Computational Materials Science, 2007. **41**(2): p. 195-201.

[32] Baedi, J., et al., *Structural, electronic and optical properties of lead zirconate.* physica status solidi (b), 2008. **245**(11): p. 2572-2580.

[33] Ghosez, P., et al., *Lattice dynamics of $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, and $PbZrO_3$: A comparative first-principles study.* Physical Review B, 1999. **60**(2): p. 836-843.

[34] Zhukovskii, Y.F., et al., *A comparative ab initio study of bulk and surface oxygen vacancies in $PbTiO_3$, $PbZrO_3$ and $SrTiO_3$ perovskites.* Solid State Communications, 2009. **149**(33–34): p. 1359-1362.

[35] Kotomin, E.A., et al., *Hybrid DFT calculations of the F centers in cubic ABO_3 perovskites.* Journal of Physics: Conference Series, 2008. **117**(1): p. 012019.

[36] Kagimura, R. and D.J. Singh, *Ab initio study of Pb antisite defects in $PbZrO_3$ and $Pb(Zr,Ti)O_3$.* Physical Review B, 2008. **78**(17): p. 174105.

[37] Chotsawat, M., et al., *First-principles Study of Antisite Defects in Orthorhombic $PbZrO_3$.* Integrated Ferroelectrics, 2014. **156**(1): p. 86-92.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2
ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density Functional Theory)

ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นถูกใช้เป็นพื้นฐานในการคำนวณด้วยสมการโคห์น-ชาม (Kohn – Sham ; KS) [1] เพื่อทำนายสมบัติของสารควบแน่นโดยเฉพาะของแข็งที่มีโครงสร้างผลึกที่แน่นอน การคำนวณจะศึกษาสมบัติที่เกี่ยวข้องกับพลังงานสถานะพื้นของสาร โดยเริ่มจากการหาพลังงานต่ำสุดของระบบ ผลเฉลยของสมการโคห์น-ชามใช้รูปแบบความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเป็นตัวแทนฟังก์ชันคลื่นที่ปรากฏในกลศาสตร์ควอนตัม ซึ่งกระบวนการในการหาคำตอบของสมการโคห์น-ชามถูกเรียกว่า “Self-consistent” โดยคำตอบของสมการจะขึ้นกับจำนวนฟังก์ชันในเซตพื้นฐาน (Basis set) ดังนั้นตัวแปรจึงไม่เพิ่มขึ้นแบบทวีคูณตามจำนวนอิเล็กตรอนในระบบเหมือนกับการแก้ปัญหาด้วยสมการชโรดิงเจอร์ (Schrödinger) ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นสามารถอธิบายพฤติกรรมสหสัมพันธ์ของกลุ่มอิเล็กตรอนได้ในรูปของฟังก์ชันนัลการแลกเปลี่ยนและความสัมพันธ์ร่วม (Exchange - correlation functional) เช่น Local Density Approximation (LDA) และ Generalized Gradient Approximation (GGA) ซึ่งเป็นส่วนที่ทำให้ผลการทำนายถูกต้องมากขึ้น อีกทั้งในการคำนวณสามารถเลือกและพัฒนาฟังก์ชันนัลที่เหมาะสมกับระบบที่เราสนใจได้อีกด้วย นอกจากนี้การนำผลการคำนวณของสมการโคห์น-ชามไปใช้เทียบและต่อยอดจากผลการทดลองพบว่าในการคำนวณที่ผ่านมาทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นสามารถทำนายผลได้แม่นยำ ยกตัวอย่างเช่น การศึกษาการเปลี่ยนเฟสภายใต้ความดัน [2-4] การศึกษาสมบัติเชิงกล [5, 6] การศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ [7] และการศึกษาสมบัติทางแสง [8] เป็นต้น

ดังนั้นการศึกษาและจำลองด้วยทฤษฎีจึงเป็นประโยชน์ต่อการแนะนำแนวทางในการพัฒนาประสิทธิภาพวัสดุอุปกรณ์และเทคโนโลยีต่าง ๆ ซึ่งสามารถช่วยลดระยะเวลาการทำการทดลองให้น้อยลงได้ ปัจจุบันมีโปรแกรมสำเร็จรูปต่าง ๆ ที่ใช้คำนวณโดยการแก้สมการโคห์น-ชามเพื่อหาค่าพลังงานและฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนที่สถานะพื้น เช่น WEIN2k [9], เกาส์เซียน (GAUSSIAN) [10], LMTO [11, 12], VASP [13, 14] เป็นต้น

2.1.1 ทฤษฎีพื้นฐาน

สมบัติของวัสดุต่าง ๆ สามารถแสดงได้จากฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนในระบบ ซึ่งตามทฤษฎีฟังก์ชันคลื่นนี้สามารถหาได้จากผลเฉลยของสมการชโรดิงเจอร์ (Schrödinger) โดยมี $\Psi = \Psi(r_1, r_2, r_3, ... r_N)$ คือ ฟังก์ชันคลื่นของจำนวน N อิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง r ในระบบ ซึ่งสามารถเขียนเป็นสมการไอเกนได้ดังนี้

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{2.1}$$

เมื่อ E คือ ค่าไอเกนของพลังงาน (Eigen energy) เป็นค่าพลังงานรวมของระบบ

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การแก้สมการชโรดิงเจอร์นี้ทำได้เมื่อเราทราบฮามิลโทเนียนของระบบ สิ่งที่ได้จากการแก้สมการคือฟังก์ชันคลื่นและพลังงานรวมของระบบ

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

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

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 แต่อย่างไรก็ตามสมการที่ (2.2) ถือได้ว่าเป็นจุดเริ่มต้นสำหรับการอธิบายปัญหาระบบหลายอนุภาค (Many-body problem) และต่อมาได้มีอีกหลายสมการเพื่อที่จะพยายามอธิบายปัญหานี้ให้สมบูรณ์ดังจะได้กล่าวในหัวข้อต่อไป

2.1.2 ปัญหาระบบหลายอนุภาค (Many Body Problem)

ในการหาผลเฉลยของสมการชโรดิงเจอร์ละไว้ในฐานที่เข้าใจว่าเป็นระบบที่ประกอบด้วยอนุภาคเพียงหนึ่งอนุภาค แต่ระบบในทางฟิสิกส์ที่พบเห็นในธรรมชาติพบว่าอะตอมของธาตุต่าง ๆ ล้วนประกอบด้วยอนุภาคจำนวนมาก ซึ่งเป็นผลให้ฮามิลโทเนียนของระบบมีความยุ่งยากซับซ้อนมากขึ้น การแก้สมการชโรดิงเจอร์เพื่อหาฟังก์ชันคลื่นที่แท้จริงจึงไม่สามารถทำได้ต้องอาศัยการประมาณและการคาดเดารูปแบบของฟังก์ชันคลื่นเข้ามาช่วย

จากหลักการประมาณของบอร์น-โอเปนไฮเมอร์ (Born-Oppenheimer approximation) [15] นั่นคือการประมาณว่านิวเคลียสอยู่นิ่งไม่สามารถเคลื่อนที่ได้หรือนิวเคลียสไม่มีพลังงานจลน์ เนื่องจากนิวเคลียสมีมวลสูงมากเมื่อเทียบกับมวลอิเล็กตรอนจึงสามารถลดทอนพจน์พลังงานจลน์ของนิวเคลียสออกไปได้ จึงทำให้พจน์ที่สองของสมการ (2.2) หายไป สามารถแสดงได้ดังสมการ

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนื่องจากพจน์สุดท้ายที่เป็นพลังงานศักย์ของอันตรกิริยาระหว่างนิวเคลียสนั้นเป็นค่าคงที่ เมื่อนำไปดำเนินการกับฟังก์ชันคลื่นแล้วจะได้ค่าเดิมออกมา ซึ่งสามารถนำมาบวกเข้าภายหลังได้จึงเหลือฮามิลโทเนียนส่วนที่จะต้องนำไปดำเนินการในสมการชโรดิงเจอร์ คือ สามพจน์แรก ซึ่งขึ้นกับตำแหน่งของอิเล็กตรอน ฮามิลโทเนียนที่เหลือนี้จึงมีชื่อเรียกว่าอิเล็กทรอนิกส์ฮามิลโทเนียน (Electronic hamiltonian) เขียนได้ดังสมการ

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

และเพื่อให้สะดวกต่อการคำนวณมากยิ่งขึ้นจึงได้มีการประมาณค่าคงที่ต่าง ๆ จากข้อตกลงในหน่วยอะตอมฮาร์ทรี (Hartree atomic units) คือ $\hbar = m_e = e = \frac{4\pi}{\varepsilon_0} = 1$ ซึ่งเมื่อนำไปแทนค่าในสมการที่ (2.4) ในแต่ละพจน์จะเปลี่ยนไปดังนี้

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

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

เมื่อ $\hat{T}$ คือ พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน

$\hat{V}_{ext}$ คือ พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส

$\hat{V}_{\text{int}}$ คือ พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน

ดังนั้นผลเฉลยของสมการชโรดิงเจอร์สำหรับอิเล็กทรอนิกส์ฮามิลโทเนียนนี้สามารถแสดงไอเกนของพลังงานของระบบได้ดังสมการ

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

จากการใช้การประมาณแบบบอร์น-โอเปนไฮเมอร์จะทำให้ลดความซับซ้อนของการคำนวณลง แต่ถึงแม้จะลดทอนพจน์พลังงานจลน์ของนิวเคลียสออกไปแล้ว อิเล็กทรอนิกส์ฮามิลโทเนียนของระบบก็ยังคงประกอบไปด้วยอิเล็กตรอนจำนวนมาก ดังนั้นยังคงไม่สามารถแก้ไขปัญหาระบบหลายอนุภาคได้ ซึ่งจำเป็นต้องพิจารณาตัวแปรในระบบอื่น ๆ ต่อไป

จากสมการ (2.6) จะพบว่ามีความซับซ้อนทางคณิตศาสตร์แฝงอยู่ ประการแรก คือ ผลเฉลยของสมการ $\Psi(\vec{r}_1,...,\vec{r}_N)$ เป็นฟังก์ชันของ N อิเล็กตรอน โดยที่แต่ละอิเล็กตรอนมีอยู่ทั้งสิ้น 6 องศาเสรี (Degrees of freedom) คือ ประกอบด้วย 3 จำนวนจากตำแหน่ง $\vec{r}$ และ 2 จำนวนจากสปิน $\vec{s}$ ซึ่งถ้าสมมุติให้เรากำลังพิจารณาระบบของโมเลกุลไฮโดรเจน (Hydrogen molecule) ซึ่งมี 2 อิเล็กตรอน ฟังก์ชันคลื่น $\Psi(\vec{r}_1,...,\vec{r}_N)$ ก็ย่อมเป็นฟังก์ชันของ 12 ตัวแปรนั่นเอง ประการที่สองฮามิลโทเนียนที่ปรากฏอยู่ในสมการนั้นมีพจน์พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอนเข้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มาร่วมอยู่ด้วย ทำให้การหาผลเฉลยเป็นไปด้วยความลำบาก ซึ่งถ้าหากปราศจากพจน์ดังกล่าวนี้แล้ว ระบบก็จะลดรูปเสมือนว่าเป็นระบบอิเล็กทรอนิกส์ที่ไม่มีอันตรกิริยาระหว่างกัน (Non-interacting electronic system) จึงสามารถทำการวิเคราะห์และแก้สมการหาฟังก์ชันคลื่นได้อย่างง่ายดาย เมื่อสมการมีความซับซ้อนเกินกว่าจะหาผลเฉลยที่แท้จริงได้ จึงใช้การประมาณเพื่อหาผลเฉลยของสมการโดยอาศัยหลักการแปรผัน (Variational principle) ซึ่งมีวิธีการประมาณผลเฉลยโดยจะทำการสุ่มฟังก์ชันที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับผลเฉลยจริง ๆ ขึ้นมา (นิยมเรียกฟังก์ชันที่สุ่มขึ้นมานั้นว่า "ฟังก์ชันคลื่นทดลอง" (Trial wave function)) แล้วแทนค่าเพื่อหาค่าคาดหวัง (Expectation value) ของพลังงานสถานะพื้น (Ground state) ออกมาดังสมการ

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

ซึ่งผลการคำนวณค่าคาดหวังของพลังงานสถานะพื้นที่ได้จากการใช้ฟังก์ชันคลื่นทดลองนั้นจะมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับผลของค่าคาดหวังที่ได้จากฟังก์ชันคลื่นค่าจริงเสมอ และตามหลักการแปรผันนี้จะได้ว่าฟังก์ชันคลื่นทดลองที่ดีที่สุด คือ ฟังก์ชันที่ทำให้ค่าคาดหวังของพลังงานสถานะพื้นมีค่าน้อยที่สุดนั่นเองตามสมการ (2.7)

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

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

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

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

เพื่อให้สอดคล้องกับเงื่อนไขนี้ วิธีของฮาร์ทรี-ฟอร์ค (Hartree-Fock) เริ่มด้วยการสร้างฟังก์ชันคลื่นทดลองให้อยู่ในรูปของสเลเตอร์ดีเทอร์มิแนนต์ (Slater determinant) ของออบิทัลที่มีสปินดังสมการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

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

$$\psi_i(\bar{\mathrm{x}})=\psi_i(\vec{r},\bar{\mathrm{s}})=\varphi_i(\vec{r})\sigma_i(\bar{\mathrm{s}}) \tag{2.11}$$

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

$$\tilde{E}=\left\langle\tilde{\Psi}\middle|\hat{H}\middle|\tilde{\Psi}\right\rangle=\sum_{i=1}^{N}\left\langle\psi_i\middle|h_i^{core}\middle|\psi_i\right\rangle+\frac{1}{2}\sum_{ij}^{N}(j_{ij}-k_{ij}) \tag{2.12}$$

โดยที่ $\hat{h}_i^{core}$, j_{ij} และ k_{ij} คือ ฮามิลโทเนียน, บริพันธ์คูลอมบ์ (Coulomb integral) และบริพันธ์การแลกเปลี่ยน (Exchange integral) ของอิเล็กตรอนที่อยู่ในวงโคจรใกล้นิวเคลียส (Core electron) ตามลำดับ

สมการฮาร์ทรี-ฟอร์ค [16] คือ สมการอนุพันธ์ที่ให้ผลเฉลยเป็นเซตของไอเกนฟังก์ชัน (Eigen function) $\{\psi_i(\bar{\mathrm{x}})\}$ และค่าไอเกน ซึ่งฟังก์ชัน $\{\varepsilon_i\}$ ดังกล่าวเป็นออบิทัลที่มีสปินสำหรับฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนที่ให้พลังงานต่ำสุด ซึ่งแสดงดังสมการ

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

จากผลเฉลยของการประมาณแบบฮาร์ทรี-ฟอร์คในสมการ (2.13) สามารถอธิบายอันตรกิริยาการแลกเปลี่ยน (Exchange interaction) และสมบัติความอสมมาตรของฟังก์ชันคลื่นได้ดี อย่างไรก็ตามเมื่อเทียบกับผลการทดลองพบว่าพลังงานจากการคำนวณด้วยวิธีของฮาร์ทรี-ฟอร์คยังมีค่าสูงกว่าการทดลอง ซึ่งภายหลังถูกระบุว่าพลังงานส่วนต่างนี้เป็นพลังงานเนื่องจากผลกระทบความสัมพันธ์ร่วม (Correlation effect) ของกลุ่มอิเล็กตรอนนั่นเอง และในการคำนวณสำหรับระบบที่มีอิเล็กตรอนจำนวนมากจะทำให้ผลเฉลยด้วยวิธีของฮาร์ทรี-ฟอร์คก็จะยิ่งมีความยุ่งยากมากขึ้นจึงไม่เป็นที่นิยมในการหาคำตอบของการจำลองโครงสร้างขนาดใหญ่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.3 ทฤษฎีบทของโฮเฮนเบิร์ก-โคห์น (Hohenberg–Kohn Theorem)

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

ในปี ค.ศ. 1964 โฮเฮนเบิร์ก-โคห์นได้เสนอทฤษฎีบทจำนวน 2 ข้อ เพื่อนำมากำหนดใช้สำหรับพื้นฐานการคำนวณของทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น โดยโฮเฮนเบิร์ก-โคห์นได้เสนอแนวคิดว่าในระบบต่าง ๆ มีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจำนวนมากภายใต้ผลของศักย์ภายนอก $V_{ext}(\vec{r})$ จากอันตรกิริยาทางคูลอมบ์กับนิวเคลียส ดังนั้นความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจึงได้ถูกพิจารณาเป็นตัวแปรพื้นฐานในสมการชโรดิงเจอร์แทนที่ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอน โดยทฤษฎีบททั้งสองข้อของโฮเฮนเบิร์ก-โคห์นได้กล่าวไว้ ดังนี้

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

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

$$E_0 \le E_v[n] \tag{2.14}$$

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

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

เมื่อ $T[n]$ คือ พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน

$V_{ee}[n]$ คือ พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน

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

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

นอกจากนี้ยังสามารถจัดรูปแบบใหม่ของสมการ (2.15) โดยการพิจารณาพจน์ของพลังงานศักย์ภายนอก ดังนี้

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

โดยที่

$$F[n] = T[n] + V_{ee}[n] \tag{2.17}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

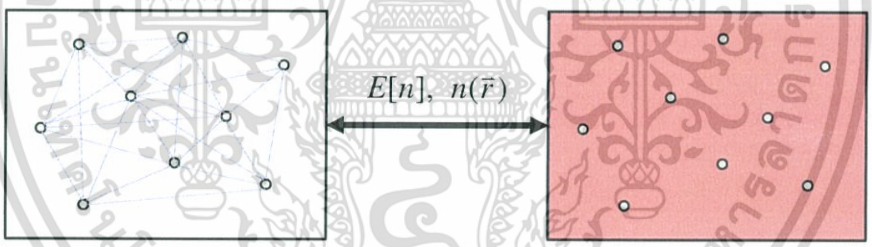
จากสมการที่ (2.17) พจน์ของ $F[n]$ คือ ฟังก์ชันนัลของการรวมพจน์ของพลังงานจลน์และพจน์ของพลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน โดยทั้งหมดเป็นฟังก์ชันที่ขึ้นกับค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอน $n(\vec{r})$

จากทฤษฎีของโฮเฮนเบิร์ก-โคห์นจะเห็นได้ว่าเป็นแนวคิดที่พิจารณาความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในระบบมาแทนในฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนในสมการชโรดิงเจอร์เพื่อใช้เป็นแนวทางในการแก้ปัญหาของระบบหลายอนุภาค แต่ในทางปฏิบัติเราไม่สามารถคำนวณค่าความหนาแน่นสถานะพื้นได้ เพราะว่าฟังก์ชันนัลของ $F[n]$ ประกอบด้วยอันตรกิริยาของอิเล็กตรอนจำนวนมากซึ่งมีความยุ่งยากและซับซ้อนที่จะทราบค่าอย่างแน่ชัดได้

2.1.4 สมการโคห์น-ชาม (Kohn-Sham Equation)

จากหลักการพื้นฐานตามทฤษฎีบทของโฮเฮนเบิร์ก-โคห์น [17] จึงทำให้ในปี 1965 โคห์น-ชามได้เสนอวิธีการคำนวณในรูปแบบใหม่จนประสบความสำเร็จ และได้รับการยอมรับอย่างแพร่หลายและทำให้สมการของโคห์น-ชาม [1] กลายเป็นสมการหลักของการคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเพื่อแก้ปัญหาระบบหลายอนุภาคของอิเล็กตรอน

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



รูปที่ 2.1 แผนภาพความแตกต่างระหว่างระบบที่มีแรงอันตรกิริยาต่อกันของอิเล็กตรอนกับระบบที่ไม่มีแรงอันตรกิริยาต่อกันของอิเล็กตรอนของแบบจำลองโคห์น-ชามเพื่อแก้ปัญหาระบบหลายอนุภาค

การคำนวณตามแบบจำลองกลุ่มอิเล็กตรอนของโคห์น-ชามมีค่าพลังงานจลน์ในระบบเป็น $T_s[n]$ คือ พลังงานจลน์ในระบบที่ไม่มีแรงอันตรกิริยาต่อกันของอิเล็กตรอน ซึ่งแตกต่างจากค่าพลังงานจลน์ในระบบจริง $T[n]$ และจากการประมาณแบบฮาร์ทรี-ฟอร์ค อันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอนสามารถแบ่งได้เป็น 2 ส่วน ได้แก่ ส่วนแรก คือ พจน์ของพลังงานในรูปแบบดั้งเดิมหรือพลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน $V_{ee}[n]$ และส่วนที่สอง คือ พจน์ของพลังงานที่ไม่ใช่รูปแบบดั้งเดิมซึ่งมีความซับซ้อนมาก ในความแตกต่างระหว่าง $T_s[n]$ และ $T[n]$ รวมถึงค่าในพจน์ของพลังงานในรูปแบบที่ซับซ้อนนั้นจะถูกรวมอยู่ในค่าพลังงานการแลกเปลี่ยนและความสัมพันธ์ร่วม (Exchange-correlation energy) $E_{XC}[n]$ ดังนั้นสมการที่ (2.17) สามารถเขียนใหม่ได้ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$F[n] = T_s[n] + V_{ee}[n] + E_{XC}[n] \tag{2.18}$$

พลังงานรวมของอิเล็กตรอนสถานะพื้นจากการจำลองระบบของโคห์น-ชามโดยจัดอยู่ในรูปแบบฟังก์ชันนัลของความหนาแน่นสามารถเขียนได้ดังสมการ

$$E[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})dr + \frac{1}{2}\iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}drdr' + E_{XC}[n(\vec{r})] \tag{2.19}$$

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

ใช้ทฤษฎีของการแปรผัน (Variation theorem) เพื่อคำนวณหาความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสถานะพื้นสามารถเขียนได้ดังสมการ

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

โดยที่

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

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

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

โดยที่

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}dr' + V_{XC}(\vec{r}) \tag{2.23}$$

พลังงานจลน์ของระบบสามารถแสดงในรูปผลรวมพลังงานจลน์ของอนุภาคเดี่ยวดังนี้

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลเฉลยของปัญหาที่สถานะพื้นสามารถแก้ปัญหาได้โดยสมการชโรดิงเจอร์ และสำหรับระบบที่ไม่มีแรงอันตรกิริยาต่อกันของอิเล็กตรอนในรูปแบบของศักย์ยังผล $V_{eff}(\vec{r})$ หรือสมการโคห์น-ชาม สามารถเขียนได้ดังสมการ

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

ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสำหรับระบบการคำนวณนี้สามารถหาได้จากสมการ (2.26) โดย N คือ จำนวนของอิเล็กตรอน

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

กระบวนการในการหาคำตอบของสมการโคห์น-ชาม ในสมการที่ (2.25) ทำได้โดยใช้กระบวนการที่เรียกว่า "Self-Consistent" [1] เริ่มจากการสุ่มความหนาแน่นขึ้นมา 1 ชุด $n(\vec{r})$ เข้าไปในระบบภายใต้ชุดเซตฟังก์ชันที่เราเลือกใช้จากสมการที่ (2.26) ดังนั้นเราจะได้ค่าความหนาแน่นเริ่มต้นของระบบ หลังจากนั้นค่าความต่างศักย์ก็จะถูกสร้างขึ้นตามมาเพราะว่าความต่างศักย์เป็นฟังก์ชันนัลของความหนาแน่นอิเล็กตรอน หลังจากนั้นสมการโคห์น-ชามจะถูกแก้เพื่อหาผลเฉลยออกมา จากผลเฉลยนี้จะได้รับค่าไอเกนพลังงานและความหนาแน่นชุดใหม่ออกมา หลังจากนั้นระบบจะนำคำตอบชุดใหม่เพื่อไปคำนวณหาค่าพลังงานและเปรียบเทียบการลู่เข้ากับข้อมูลรอบก่อนหน้า หากชุดคำตอบดังกล่าวยังไม่ถูกต้อง (คือการเปรียบเทียบจากความแตกต่างของค่าพลังงานในระดับที่สามารถยอมรับได้จากการกำหนดค่านั้นไว้ในระบบ) ระบบจะทำการคำนวณซ้ำต่อไปในลักษณะของความหนาแน่นที่เปลี่ยนไปจนกว่าจะพบคำตอบที่ให้ค่าพลังงานของระบบต่ำสุด

2.1.5 พลังงานการแลกเปลี่ยนและความสัมพันธ์ร่วม (Exchange - Correlation Energy)

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

พลังงานการแลกเปลี่ยนและความสัมพันธ์ร่วมสามารถอธิบายโดยใช้อันตรกิริยาทางคูลอมบ์ระหว่างความหนาแน่นอิเล็กตรอนกับความหนาแน่นประจุที่เคลื่อนออก ซึ่งพลังงานการแลกเปลี่ยนและความสัมพันธ์ร่วมสามารถเขียนได้ดังสมการ

$$E_{XC}[n(\vec{r})] = \frac{1}{2}\iint\frac{n(\vec{r})n_{XC}(\vec{r},\vec{r}')}{\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|}drdr' \tag{2.27}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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] โดยใช้แนวคิดว่าอิเล็กตรอนในระบบสามารถถูกพิจารณาเป็นอิเล็กตรอนแก๊สที่เป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous) ซึ่งมีความหมายว่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง $\vec{r}$ ใด ๆ ในที่ว่างของระบบจะมีค่าเท่ากัน ดังนั้นฟังก์ชันนัลของการแลกเปลี่ยนและความสัมพันธ์ร่วมสำหรับการประมาณแบบ LDA โดยขึ้นกับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน $n(\vec{r})$ สามารถเขียนได้ดังสมการ (2.28)

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

โดย $\varepsilon_{XC}[n(\vec{r})]$ คือ พลังงานการแลกเปลี่ยนและความสัมพันธ์ร่วมต่ออนุภาคของอิเล็กตรอนแก๊สที่เป็นเอกรูป (Uniform) หรือเป็นรูปแบบเดียวกันของค่าความหนาแน่น $n(\vec{r})$ และ $\varepsilon_{XC}[n(\vec{r})]$ สามารถเขียนในรูปแบบผลรวมระหว่างค่าพลังงานการแลกเปลี่ยน และค่าพลังงานความสัมพันธ์ร่วม [18] ได้ดังนี้

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

โดย $\varepsilon_X[n(\vec{r})]$ และ $\varepsilon_C[n(\vec{r})]$ คือ พลังงานการแลกเปลี่ยน และพลังงานความสัมพันธ์ร่วมต่ออนุภาคตามลำดับ ซึ่งค่า $\varepsilon_X[n(\vec{r})]$ ได้จากผลของดิแรก (Dirac) [19]

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

โดยค่า $r_s = [(3/4\pi n)]^{1/3}$ คือ ระยะห่างระหว่างอิเล็กตรอนซึ่งแสดงในหน่วยของอะตอม ในส่วนของค่าพลังงานความสัมพันธ์ร่วม $\varepsilon_C[n(\vec{r})]$ ถูกประมาณค่าครั้งแรกโดย Eugene Paul Wigner [20] ดังสมการ

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภายหลังได้ทำการประมาณค่าที่ถูกต้องมากขึ้นบนพื้นฐานการคำนวณแบบควอนตัมมอนติคาร์โล (Quantum Monte Carlo) โดย Ceperley and Alder [21]

การประมาณแบบ LDA เป็นวิธีที่นิยมมากและมีประสิทธิภาพสำหรับการศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุ โดยเฉพาะระบบที่มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน ผลการคำนวณส่วนใหญ่ที่ใช้ฟังก์ชันนัลแบบ LDA จะมีค่าสอดคล้องกับผลการทดลองและประสบความสำเร็จอย่างมากในการคำนวณหาเสถียรภาพของโครงสร้าง แต่ก็ยังไม่สามารถคำนวณหาพลังงานพันธะที่แม่นยำได้ถูกต้อง อย่างไรก็ตามการคำนวณแบบ LDA นี้จะไม่เหมาะสมในระบบที่มีลักษณะไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Inhomogeneous) โดยเฉพาะสำหรับระบบของโมเลกุล

2.1.5.2 Generalized Gradient Approximation (GGA)

สำหรับ Generalized gradient approximation (GGA) เป็นการพัฒนาการประมาณค่าพลังงานการแลกเปลี่ยนและความสัมพันธ์ร่วมใหม่ จากการพิจารณาระบบที่มีลักษณะไม่เป็นเนื้อเดียวกันจึงได้เพิ่มการพิจารณาการเปลี่ยนแปลงของความหนาแน่นอิเล็กตรอนในที่ว่างของระบบพลังงานการแลกเปลี่ยนและความสัมพันธ์ร่วมด้วยการประมาณแบบ GGA จึงเป็นฟังก์ชันนัลของความหนาแน่นอิเล็กตรอน $n(\vec{r})$ และการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นอิเล็กตรอน $\nabla n(\vec{r})$ ของตำแหน่งนั้น [22] สามารถเขียนได้ดังสมการ

$$E_{XC}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})\varepsilon_{XC}^{\text{hom}}[n(\vec{r})]f[n(\vec{r}),\nabla n(\vec{r})]dr \qquad (2.32)$$

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 [23-25], B88 ถูกเสนอโดย Becke [23], PW91 ถูกเสนอโดย Perdew และ Wang [26] และ PBE ถูกเสนอโดย Perdew, Burke และ Enzerhof [27]

2.1.5.3 Hybrid Functional Approximation

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ถูกต้องมากขึ้นจนทำให้การประมาณแบบ Hybrid functional ถูกสร้างขึ้นในเวลาต่อมา ซึ่งการประมาณแบบ Hybrid functional เป็นการรวมกันระหว่างค่าพลังงานการแลกเปลี่ยนที่ได้จากการคำนวณของฮาร์ทรี-ฟอร์คกับค่าพลังงานการแลกเปลี่ยนอื่น ๆ โดยการคำนวณด้วยฟังก์ชันนัลของฮาร์ทรี-ฟอร์คให้ผลค่าช่องว่างแถบพลังงานที่สูงกว่า ในขณะที่ฟังก์ชันนัลอื่น ๆ ให้ผลค่าช่องว่างแถบพลังงานที่ต่ำกว่า ซึ่งทำให้ผลการประมาณแบบ Hybrid functional ช่วยแก้ไขผลการคำนวณของค่าช่องว่างแถบพลังงานให้มีความถูกต้องมากขึ้น

ในปัจจุบันมีรูปแบบการประมาณแบบ Hybrid functional ต่าง ๆ ได้แก่ B3LYP [28], HSE [29] และ Meta hybrid GGA [30] โดยฟังก์ชันนัลของ HSE ได้ถูกเสนอโดย Heyd, Scuseria และ Ernzerhof ซึ่งเป็นหนึ่งใน Hybrid Functional ที่ทำการรวมกันระหว่างการประมาณแบบฮาร์ทรี-ฟอร์คกับการประมาณแบบ GGA โดย Perdew, Burke และ Enzerhof (GGA-PBE) [27] ซึ่งสามารถแสดงสัดส่วนการรวมกันของพลังงานการแลกเปลี่ยนและความสัมพันธ์ร่วมได้ดังสมการ

$$E_{XC}^{HSE} = \alpha E_X^{HF} + (1-\alpha)E_X^{PBE} + E_C^{PBE} \tag{2.33}$$

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

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

โดยที่ SR และ LR คือ ส่วนประกอบของอันตรกิริยาในระยะสั้นและระยะยาวของฟังก์ชันนัลการแลกเปลี่ยนตามลำดับ และจากการใช้พารามิเตอร์การคัดกรองของฮาร์ทรี-ฟอร์ค $\omega = 0.15$ พจน์ของอันตรกิริยาในระยะยาวของพลังงานการแลกเปลี่ยนของ PBE และพลังงานการแลกเปลี่ยนของ HF จะหักล้างกันพอดี สามารถเขียนฟังก์ชันนัลแบบ HSE [29] ได้ดังสมการ

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

ในปัจจุบัน Hybrid functional ถือเป็นรูปแบบฟังก์ชันนัลที่ให้ความถูกต้องมากที่สุดสำหรับการคำนวณในระบบของแข็ง โดยการคำนวณด้วยฟังก์ชันนัลของ HSE จะได้ผลของค่าช่องว่างแถบพลังงานที่ถูกต้องมากขึ้น อย่างไรก็ตามการคำนวณด้วยฟังก์ชันนัลของ HSE ต้องการทรัพยากรในการคำนวณมากเนื่องจากได้คำนวณในส่วนของ HF เพิ่มเข้าไปด้วยจึงทำให้ใช้เวลาในการคำนวณนานกว่าฟังก์ชันนัลอื่น ๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.6 เซตฐานของคลื่นระนาบ (Plane Wave Basis Sets)

โดยทั่วไปแล้วการคำนวณฟังก์ชันคลื่นในระบบที่มีอิเล็กตรอนจำนวนมากจะทำให้ฟังก์ชันคลื่นนี้มีการกระจายไปอย่างทั่วถึงทั้งโครงผลึก ซึ่งส่งผลให้ขนาดของฟังก์ชันคลื่นนี้มีขนาดใหญ่มากทำให้เกิดความยุ่งยากในการคำนวณ ดังนั้นจึงได้หาวิธีการลดขนาดของฟังก์ชันคลื่นตามทฤษฎีบทของบล็อด (Bloch's theorem) ซึ่งได้อาศัยความเป็นคาบ (Periodic) ของผลึก เนื่องจากที่อุณหภูมิ 0 K ผลึกสมบูรณ์มีการจัดเรียงโครงสร้างเป็นคาบ โดยฟังก์ชันคลื่นในระบบได้ถูกลดการคำนวณลงเหลือแค่เพียงจำนวนในหน่วยเซลล์เท่านั้น สำหรับผลเฉลยของสมการโคห์น-ชามที่ได้กล่าวไปนั้นคลื่นระนาบ (Plane wave) ที่ถูกใช้พิจารณา คือ เซตฐานหลัก (Basis set) จุดเริ่มต้นสำหรับการคำนวณคลื่นระนาบคือการแสดงฟังก์ชันคลื่นของระบบที่เป็นผลึกอนันต์ (Infinite crystal) ของปริภูมิส่วนกลับ (Reciprocal space) ในพจน์ของ $e^{i\bar{k}\cdot\bar{r}}$ และฟังก์ชันคาบ $u_{n,\bar{k}}(\bar{r})$ [31] สามารถเขียนได้ดังนี้

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

ซึ่ง

$$u_{n,\bar{k}}(\bar{r}+\bar{R}) = u_{n,\bar{k}}(\bar{r}) \tag{2.37}$$

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

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

โดยที่ $\bar{G}$ คือ เวกเตอร์ในแลตทิซส่วนกลับ (Reciprocal lattice) และ $C_{\bar{k}}(\bar{G})$ คือ ค่าสัมประสิทธิ์ฟูเรียร์ โดยการใช้การแปลงฟูเรียร์ของฟังก์ชันคาบ (Periodic function) ไปสู่ปริภูมิส่วนกลับทำให้ฟังก์ชันคลื่นในสมการที่ (2.36) สามารถเขียนให้อยู่ในผลรวมของคลื่นระนาบ [31] ตามรูปแบบดังนี้

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

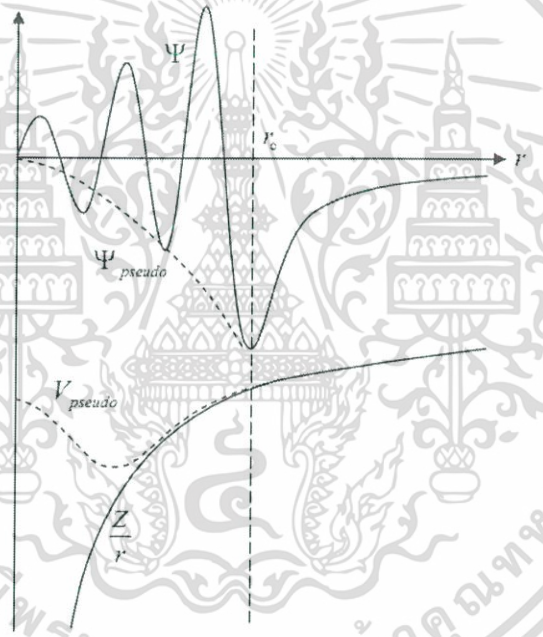
ในการคำนวณจะพบว่าผลรวมของคลื่นระนาบในปริภูมิส่วนกลับจะอยู่ในรูปของอนุกรมฟูเรียร์ที่ประกอบด้วยพจน์จำนวนไม่จำกัด แต่ในทางปฏิบัติจำนวนของเวกเตอร์ $\bar{G}$ จะถูกจำกัดในผลรวมของการคำนวณ โดยพิจารณาจากพลังงานจลน์ของคลื่นระนาบมีค่าต่ำกว่าพลังงานจุดตัด (Cutoff energy) (E_{cutoff}) ซึ่งเป็นพลังงานที่ใช้ในการกำหนดความสมบูรณ์สำหรับฐานของคลื่นระนาบ (Plane wave basis) [32] ดังสมการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\frac{\hbar^2}{2m}|k+G|^2 < E_{cutoff} \tag{2.40}$$

2.1.7 ศักย์เทียม (Pseudo Potential)

ในวัสดุต่าง ๆ อิเล็กตรอนสามารถถูกแยกออกเป็น 2 ชนิด คือ อิเล็กตรอนที่อยู่ในวงโคจรใกล้นิวเคลียส (Core electron) และเวเลนซ์อิเล็กตรอน (Valence electron) คือ อิเล็กตรอนที่อยู่ในวงนอกสุดของอะตอม ซึ่งเวเลนซ์อิเล็กตรอนนี้จะมีส่วนเกี่ยวข้องกับการสร้างพันธะต่าง ๆ ในโครงสร้างผลึก อิเล็กตรอนในบริเวณที่ห่างไกลจากนิวเคลียสพลังงานศักย์ของอะตอมจะมีความราบเรียบเนื่องจากอิเล็กตรอนถูกรบกวนได้ยากด้วยระยะทาง $(\vec{r})$ ที่มากขึ้น อิเล็กตรอนในบริเวณที่ใกล้นิวเคลียสพลังงานศักย์ของอะตอมมีค่ารุนแรงมากและส่งผลให้ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนในบริเวณนั้นมีการสั่นอย่างรวดเร็ว ซึ่งในการคำนวณฟังก์ชันคลื่นที่ซับซ้อนในบริเวณนี้จะต้องการคลื่นระนาบจำนวนมากเพื่อมาอธิบายความถูกต้องของฟังก์ชันคลื่นที่มีการสั่นอย่างรวดเร็ว [33]



รูปที่ 2.2 แผนภาพพลังงานศักย์และฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนเทียบกับระยะทาง $(\vec{r})$ ของนิวเคลียสไอออน โดยระยะ r_c คือ ขอบเขตของอิเล็กตรอนที่อยู่ในวงโคจรใกล้นิวเคลียสของอะตอม เส้นทึบแสดงถึงฟังก์ชันคลื่นและศักย์ที่แท้จริงของอิเล็กตรอนทั้งหมด ส่วนเส้นประแสดงถึงฟังก์ชันคลื่นและศักย์เทียมในขอบเขตของอิเล็กตรอนที่อยู่ในวงโคจรใกล้นิวเคลียสของอะตอม [33]

อย่างไรก็ตามสมบัติทางกายภาพต่าง ๆ ของวัสดุมักจะขึ้นอยู่กับอิเล็กตรอนวงนอกสุดหรือเวเลนซ์อิเล็กตรอนเป็นส่วนใหญ่ ดังนั้นการคำนวณศักย์เทียม (V_{pseudo}) มาแทนที่ศักย์จริงในระบบเพื่อลดจำนวนฟังก์ชันคลื่นที่เกิดขึ้นนั้นได้ถูกพิจารณาในบริเวณอิเล็กตรอนที่อยู่ใกล้นิวเคลียสด้วยระยะ r_c ซึ่งแสดงในรูปที่ 2.2 [34] โดยสอดคล้องกับการคำนวณฟังก์ชันคลื่นเทียม (Ψ_{pseudo}) มา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แทนที่ฟังก์ชันคลื่นที่แท้จริง (Ψ) ที่ระยะ r_c ดังนั้นจากการแก้ปัญหาด้วยการคำนวณศักย์เทียมดังกล่าวในช่วงระยะ r_c จะทำให้ฟังก์ชันคลื่นเทียม (Ψ_{pseudo}) มีความราบเรียบมากขึ้น และส่งผลให้ E_{cutoff} ในการคำนวณของระบบมีค่าน้อยลง

2.1.7.1 Norm - Conserving Pseudo Potential

ศักย์เทียมที่ใช้ในการคำนวณโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ถูกสร้างขึ้นบนพื้นฐานการคำนวณสมการโคห์น-ชามของอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียวแทนจำนวนอิเล็กตรอนทั้งหมด ซึ่งความต้องการที่สำคัญในการคำนวณ คือ ศักย์เทียมนั้นต้องมีเงื่อนไขในการคำนวณที่ถูกต้องเพื่อให้แน่ใจว่าการอินทิเกรตของค่าประจุเทียมกับค่าประจุที่แท้จริงของอิเล็กตรอนทั้งหมดที่อยู่ใกล้นิวเคลียสของอะตอมมีค่าเท่ากัน [35] ดังนั้น Norm-conserving pseudo potential จึงได้ถูกนิยามขึ้นตามเงื่อนไข ดังนี้

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

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

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

2. ค่าผลเฉลยของพลังงานรวมของระบบต้องคงไว้ในค่าที่เท่ากัน

$$\varepsilon_1^{AE} = \varepsilon_1^{PS} \tag{2.42}$$

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

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

4. อนุพันธ์ลอการิทึมและอนุพันธ์พลังงานอันดับหนึ่งของฟังก์ชันคลื่นที่แท้จริงของอิเล็กตรอนทั้งหมดและฟังก์ชันคลื่นเทียมต้องมีความสอดคล้องที่ค่าของ r_c

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ $\psi_1(r;\varepsilon)$ คือ ผลเฉลยของสมการโคห์น-ชามที่มีการกำหนดค่ารัศมีของพลังงานศักย์ (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) [36] ในส่วนของศักย์เทียมไม่เฉพาะตำแหน่งจะมีความคลาดเคลื่อนจากพลังงานศักย์ที่แท้จริงของอิเล็กตรอนทั้งหมดที่ถูกจำจัดอยู่ภายในระยะ r_c

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

โดยทั่วไปแล้วการพิจารณา r_c ที่มีค่าน้อยจะได้ค่าความถูกต้องมากขึ้นในการคำนวณ แต่จะมีค่าพลังงานศักย์ที่รุนแรงมาก และสิ่งนี้จะทำให้ได้ค่าฟังก์ชันคลื่นที่ถูกต้องในระยะที่ใกล้อะตอม อย่างไรก็ตามการคำนวณศักย์เทียมที่มีความรุนแรงน้อยลงจะช่วยส่งผลให้ฟังก์ชันคลื่นมีความราบเรียบมากขึ้น ซึ่งจะทำให้ค่า r_c มีค่าสูงขึ้น [32]

2.1.7.2 Ultrasoft Pseudo Potential

ธาตุที่มีเวเลนซ์อิเล็กตรอนเป็น *2p* และ *3d* ยากต่อการจัดการด้วยวิธีแบบศักย์เทียม [37] เนื่องจากเวเลนซ์อิเล็กตรอนเหล่านี้ถูกจำกัดอยู่ในบริเวณใกล้นิวเคลียสของอะตอม จึงทำให้เกิดความต้องการคลื่นระนาบจำนวนมากเพื่อเป็นตัวแทนในความถูกต้องของฟังก์ชันคลื่นจึงเกิดเป็นปัญหาในการคำนวณ ดังนั้นศักย์เทียมแบบ Ultrasoft pseudo potential (USPP) จึงได้ถูกเสนอขึ้นเพื่อแก้ปัญหาดังกล่าว [38] ซึ่งเป็นการแก้ปัญหาการลู่เข้าของคลื่นระนาบ โดยต้องการค่าที่เสถียรในการคำนวณที่ถูกต้องเพื่อให้ได้ฟังก์ชันคลื่นที่ราบเรียบ จากนั้นจะนำมาใช้เป็นฟังก์ชันคลื่นเพื่ออธิบายฟังก์ชันคลื่นของเวเลนซ์อิเล็กตรอนอย่างสมบูรณ์ ซึ่งจะมีเพียงฟังก์ชันคลื่นบางส่วนที่มีขนาดเล็กที่ได้ถูกคำนวณศักย์เทียมแบบ Ultrasoft pseudo potential โดยพิจารณาจากฟังก์ชันคลื่นที่แท้จริงบนตำแหน่งพลังงานอ้างอิงของอิเล็กตรอนที่สามารถเปลี่ยนแปลงไปสู่ฟังก์ชันคลื่นเทียมได้เมื่อมีความสอดคล้องกันของอนุพันธ์ลอการิทึมที่ระยะ r_c ซึ่งวิธีนี้เป็นการลดค่าพลังงานจุดตัดของคลื่นระนาบในการคำนวณ [37] โดยวิธีนี้จะได้ค่า r_c ที่สูงขึ้น และส่งผลให้ฟังก์ชันคลื่นเทียมมีความราบเรียบมากขึ้น

2.1.7.3 Projector Augmented Wave

วิธีการคำนวณ Projector augmented wave (PAW) ได้ถูกเสนอขึ้นเพื่อปรับปรุงศักย์เทียมให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น [39] โดยวิธีของ PAW เป็นการรวมแนวคิดของรูปแบบ USPP และรูปแบบ Linearized augmented plane wave (LAPW) [40, 41] ซึ่งฟังก์ชันคลื่นที่ราบเรียบ (Smooth wavefunction) จะถูกสร้างในวิธีของ PAW และเกิดการเปลี่ยนแปลงแบบเชิงเส้นซึ่งสัมพันธ์กับฟังก์ชันคลื่นที่แท้จริงของอิเล็กตรอนทั้งหมดไปสู่ฟังก์ชันคลื่นเทียมที่ราบเรียบด้วยตัวดำเนินการความเปลี่ยนแปลง (τ) ดังนี้

$$|\psi_{AE}\rangle = \tau|\psi_{PS}\rangle \tag{2.46}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดย ψ_{AE} คือ ฟังก์ชันคลื่นที่แท้จริงของอิเล็กตรอนทั้งหมด

ψ_{PS} คือ ฟังก์ชันคลื่นเทียม

วิธีของ PAW ยังคงมีสถานะของอิเล็กตรอนทั้งหมดไว้โดยการแยกฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนทั้งหมดในพจน์ของฟังก์ชันคลื่นเทียมที่ราบเรียบภายนอกระยะ r_c และฟังก์ชันคลื่นเทียมที่มีการสั่นอย่างรวดเร็วอยู่ภายในระยะ r_c ดังนั้นความสัมพันธ์สำหรับฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนทั้งหมดและฟังก์ชันคลื่นเทียมแสดงได้ดังสมการ

$$\left|\psi_{AE}^{n}\right\rangle = \left|\psi_{PS}^{n}\right\rangle + \sum_{I=1}^{P}\sum_{l,m}\sum_{i}\left(\left|\phi_{AE}^{iIlm}\right\rangle - \left|\phi_{PS}^{iIlm}\right\rangle\right)\left\langle \tilde{p}_{i}^{Ilm}\middle|\psi_{PS}^{n}\right\rangle \tag{2.47}$$

โดยที่ ϕ_{AE}^{iIlm} คือ ฟังก์ชันคลื่นบางส่วนของอิเล็กตรอนทั้งหมดที่ตำแหน่งศูนย์กลางบนอะตอม I

ϕ_{PS}^{iIlm} คือ ฟังก์ชันคลื่นเทียมบางส่วนที่ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนทั้งหมดสอดคล้องกับภายนอกระยะ r_c

$\tilde{p}_{i}^{Ilm}$ 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}^{iIlm}) และฟังก์ชันคลื่นของความหนาแน่นประจุเทียมเฉพาะตำแหน่ง (ϕ_{PS}^{iIlm}) โดยมีตัวดำเนินการความเปลี่ยนแปลง (τ) สามารถเขียนได้ดังนี้

$$\tau = 1 + \sum_{I=1}^{P}\sum_{l,m}\sum_{i}\left(\left|\phi_{AE}^{iIlm}\right\rangle - \left|\phi_{PS}^{iIlm}\right\rangle\right)\left\langle \tilde{p}_{i}^{Ilm}\right| \tag{2.48}$$

จากสมการ (2.48) ตัวดำเนินการความเปลี่ยนแปลง (τ) สามารถนำไปใช้เพื่อเพิ่มพลังงานศักย์ภายในของฟังก์ชันคลื่นอิเล็กตรอนทั้งหมดไปสู่ฟังก์ชันคลื่นเทียมที่ราบเรียบ ดังนั้นผลของอิเล็กตรอนทั้งหมดจึงได้จากการใช้สมการที่ (2.48) ไปสู่สถานะของอิเล็กตรอนทั้งหมดในการคำนวณ [32]

วิธี PAW ในบริเวณของอิเล็กตรอนที่อยู่ในวงโคจรใกล้นิวเคลียสจะใช้รูปแบบการคงค่าฟังก์ชันคลื่นนั้น ๆ ไว้ตลอดไม่มีการเปลี่ยนแปลงใด ๆ ส่วนการเปลี่ยนแปลงค่าฟังก์ชันคลื่นใด ๆ จะเกิดเพียงบริเวณเวเลนซ์อิเล็กตรอนเท่านั้น ซึ่งในลักษณะเช่นนี้เป็นการพิจารณาเหมือนกับวิธีของศักย์เทียมนั่นเอง และปัจจุบัน PAW คือ หนึ่งในวิธีการคำนวณที่ให้ผลที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด เนื่องจากเป็นการรวมประสิทธิภาพระหว่างรูปแบบของศักย์เทียมและรูปแบบของคลื่นระนาบทำให้การคำนวณมีความถูกต้องมากขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.8 ทฤษฎีบทของเฮลแมน - ไฟน์แมน (Hellmann - Feynman Theorem)

แรงที่กระทำบนนิวเคลียสต่าง ๆ นั้น สามารถคำนวณได้โดยทฤษฎีบทของเฮลแมน-ไฟน์แมนซึ่งถูกทำการพิสูจน์โดยเฮลแมน (Hellmann) [42] และไฟน์แมน (Feynman) [43] ทฤษฎีนี้ได้กล่าวว่าอนุพันธ์ของค่าพลังงานรวมของระบบเทียบกับตัวแปร λ คือ ค่าคาดหวังของอนุพันธ์ของฮามิลโทเนียน $(\hat{H})$ ของระบบเทียบกับตัวแปร λ โดยที่ λ คือ ตัวแปรใน $\hat{H}$ ของระบบ และ $\psi(\lambda)$ คือ ไอเกนฟังก์ชันของ $\hat{H}$ ซึ่งสามารถแสดงอนุพันธ์ของค่าพลังงานรวมของระบบเทียบกับตัวแปร λ ได้ดังสมการ

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

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

$$\mathrm{F}_i = -\frac{\partial E}{\partial \mathrm{R}_i} = -\int dr n(\mathrm{r})\frac{\partial V_{ext}(\mathrm{r})}{\partial \mathrm{R}_i} - \frac{\partial E_{II}}{\partial \mathrm{R}_i} = -\left\langle \psi \middle| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathrm{R}_i} \middle| \psi \right\rangle - \frac{\partial E_{II}}{\partial \mathrm{R}_i} \tag{2.50}$$

ซึ่ง E_{II} คือ อันตรกิริยาทางไฟฟ้าระหว่างนิวเคลียสกับนิวเคลียส (ion-ion)

F_i คือ แรงที่กระทำต่อนิวเคลียส

R_i คือ พิกัด (R) ของนิวเคลียส

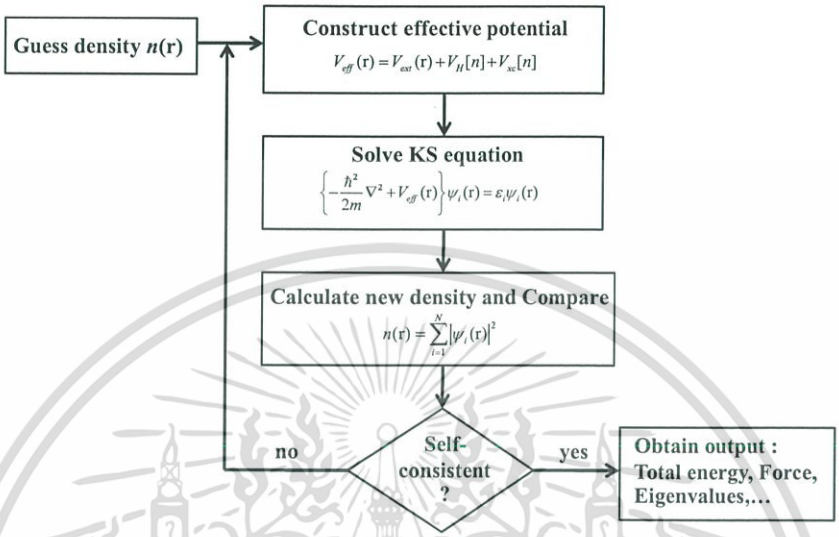
$V_{ext}(r)$ คือ พลังงานศักย์ใน $\hat{H}$ ของระบบ

2.1.9 การคำนวณสถานะพื้นของอิเล็กตรอน (Electronic Ground State)

สำหรับงานคำนวณโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเป็นทฤษฎีที่ถูกพัฒนามาเพื่อแก้ปัญหาในระบบหลายอนุภาคของอิเล็กตรอนโดยใช้สมการโคห์น-ชาม ซึ่งใช้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเป็นพื้นฐานของการคำนวณ โดยในการแก้สมการโคห์น-ชามเพื่อคำนวณหาพลังงานของอิเล็กตรอนที่สถานะพื้นและฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนพบว่ามีโปรแกรมสำเร็จรูปต่าง ๆ ที่สามารถ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทำการคำนวณได้ เช่น WEIN2k [9], GAUSSIAN [10] และ VASP [13, 14] เป็นต้น ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ใช้โปรแกรมสำเร็จรูปชื่อ VASP ในการคำนวณ โดยขั้นตอนในการคำนวณแสดงเป็นแผนภาพในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แผนภาพการคำนวณในกระบวนการที่เรียกว่า "Self-Consistence Field" ในโปรแกรม VASP

โดยในขั้นตอนการคำนวณโปรแกรมจะเริ่มต้นจากการสุ่มค่าความหนาแน่น $n(\vec{r})$ ของอิเล็กตรอนค่าหนึ่งเข้าไปในระบบไปยังพจน์ของ $V_{eff}(\vec{r})$ จากนั้นระบบจะคำนวณจนได้ค่า $V_{eff}(\vec{r})$ ออกมาและนำค่า $V_{eff}(\vec{r})$ นี้มาคำนวณในสมการโคห์น-ชามจนได้ผลเฉลยของสมการออกมาในรูปของฟังก์ชันคลื่น จากนั้นระบบจะทำการเปรียบเทียบค่าพลังงานที่คำนวณได้ในรอบปัจจุบันกับค่าพลังงานที่คำนวณได้ในรอบก่อนหน้าว่ามีความแตกต่างกันน้อยในระดับที่ยอมรับได้หรือไม่ แต่ในการคำนวณครั้งแรกนี้ระบบยังไม่มีค่าพลังงานก่อนหน้ามาเปรียบเทียบค่าได้ ดังนั้นระบบจึงต้องทำการคำนวณใหม่อีกครั้ง โดยการนำค่าความหนาแน่นปัจจุบันที่คำนวณได้จากระบบซึ่งได้จากการนำฟังก์ชันคลื่นที่ได้มายกกำลังสองแล้วใส่เข้าไปในระบบอีกครั้ง เพื่อคำนวณหาค่าความหนาแน่นค่าใหม่ออกมา และเมื่อได้ผลเฉลยของระบบออกมาแล้วก็จะทำการเปรียบเทียบค่าพลังงานที่ได้ว่ามีความแตกต่างกันน้อยมากพอในระดับที่ยอมรับได้หรือไม่จากการตั้งค่ากำหนดไว้ในระบบ ถ้าผลที่คำนวณให้ค่าที่ยังไม่สามารถยอมรับค่าความแตกต่างได้ ระบบจะนำผลการคำนวณนั้นมาคำนวณต่อไปตามกระบวนการเดิมในระบบ จนผลการคำนวณนั้นมีค่าความแตกต่างของพลังงานที่สามารถยอมรับได้ ระบบก็จะหยุดการคำนวณ และให้ข้อมูลที่ส่งออกมาในรูปแบบพลังงานรวม (Total energy), แรง (Force) และค่าไอเกนต่าง ๆ เพื่อนำไปวิเคราะห์ในสมบัติอื่น ๆ ที่ต้องการศึกษาต่อไป ซึ่งเราจะเรียกความสัมพันธ์ในกระบวนการนี้ว่า "Self-Consistence Field" (SCF) ดังแสดงเป็นแผนภาพในรูปที่ 2.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 ความบกพร่องของผลึก (Defects of Crystal)

โครงสร้างของผลึกที่มีอนุภาคหรืออะตอมเรียงตัวกันอยู่อย่างเป็นระเบียบเรียบร้อยถูกต้องตามระบบผลึกที่ได้กล่าวมาแล้วนั้นคือความสมบูรณ์ของผลึกหรือผลึกที่ไม่มีตำหนิเรียกได้ว่าเป็นผลึกที่สมบูรณ์ (Perfect crystals) แต่การจัดเรียงตัวของอะตอมหรือไอออนในผลึกที่เป็นแบบแถวหรือชั้นซ้ำ ๆ กันโดยขาดความเป็นระเบียบและความถูกต้องตามระบบโครงผลึก คือ ความไม่สมบูรณ์ของผลึกหรือเรียกได้ว่าเป็นความบกพร่อง (Defect) ของผลึก โดยในทางปฏิบัติแล้วผลึกที่สมบูรณ์ทุกอย่างนั้นหาได้ยากเพราะมักจะมีความบกพร่องในการจัดเรียงอะตอมในโครงสร้างผลึกอยู่เสมอ ซึ่งเป็นความไม่สมบูรณ์ของผลึกและส่วนมากเป็นแบบไม่สมบูรณ์ในสเปซแลตทิซ (Space lattice) เพราะสเปซแลตทิซมีรูปทรงเรขาคณิตที่เกิดขึ้นจากการเรียงตัวของหน่วยเซลล์ใน 3 มิติ

2.2.1 สาเหตุการเกิดความบกพร่องของผลึก

ผลึกที่มีอนุภาคอยู่ตามตำแหน่งที่ถูกต้องและมีระเบียบที่สมบูรณ์ตามลักษณะของผลึกนั้น ๆ คือ ผลึกที่มีความสมบูรณ์โดยแท้จริง ซึ่งจะเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิ 0 K เท่านั้น เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 0 K ความเป็นระเบียบของผลึกก็จะน้อยลง สาเหตุที่เกิดความบกพร่องของผลึกในลักษณะต่าง ๆ เนื่องจาก

- อนุภาคมีการสั่นส่งผลให้อะตอมอยู่ผิดตำแหน่ง คือ อะตอมหายไปจากตำแหน่งเดิมที่เคยอยู่ในผลึกหรืออะตอมเข้าไปอยู่ตามช่องว่างในผลึกหรือมีอะตอมอื่นแปลกปลอมเข้ามาในผลึก ซึ่งเป็นเหตุผลสำคัญที่ทำให้เกิดความไม่สมบูรณ์ของผลึกในแบบต่าง ๆ
- กระบวนการในขั้นตอนการหลอมเหลวและแข็งตัวของวัสดุ ซึ่งสามารถทำให้เกิดความบิดเบี้ยวหรือผิดรูปของวัสดุ (Plastic deformation) ได้
- บริเวณที่แบ่งแยกระหว่างพื้นที่ที่มีโครงสร้างผลึกหรือการจัดเรียงตัวของผลึกแตกต่างกัน
- กระบวนการขึ้นรูปของวัสดุ

2.2.2 การจำแนกชนิดความบกพร่องของผลึก

ความไม่สมบูรณ์ของผลึกที่เกิดขึ้นสามารถแบ่งได้เป็น 4 ประเภท คือ

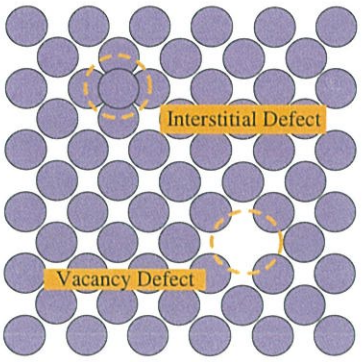
2.2.2.1 ความไม่สมบูรณ์แบบศูนย์มิติ

ความไม่สมบูรณ์แบบศูนย์มิติ หรือความไม่สมบูรณ์แบบจุด (Point defects) เป็นความไม่สมบูรณ์ที่เกี่ยวข้องกับอะตอมจำนวนไม่มากนักภายในผลึก อาจแบ่งออกเป็นลักษณะต่าง ๆ ได้ดังนี้

1) ความบกพร่องแบบที่ว่าง (Vacancy defect) เกิดขึ้นเนื่องจากบางอะตอมของตำแหน่งในโครงสร้างหายไป (ซึ่งอะตอมนั้นควรจะมีในผลึกที่สมบูรณ์) แสดงดังรูปที่ 2.4 ซึ่งอาจเกิดขึ้นระหว่างการเกิดผลึกของโลหะขณะกำลังแข็งตัวจากสภาพหลอมละลายหรือเกิดขึ้นเนื่องจากการสั่นของอะตอมเมื่อโลหะถูกทำให้ร้อนขึ้น (Thermal vibration)

2) ความบกพร่องแบบการแทรก (Interstitial defect) เกิดขึ้นเนื่องจากมีอะตอมที่เกินมามากกว่าปกติและเขาไปอยู่ระหว่างช่องว่างระหว่างอะตอมภายในผลึก ซึ่งเป็นสาเหตุทำให้ตำแหน่งอะตอมที่อยู่ใกล้เคียงบิดเบี้ยวไป โดยทั่วไปแล้วมักจะเกิดขึ้นในโลหะที่มีค่าปัจจัยการอัดแน่นของอะตอม (Atomic packing factor; APF) ต่ำ แสดงดังรูปที่ 2.4

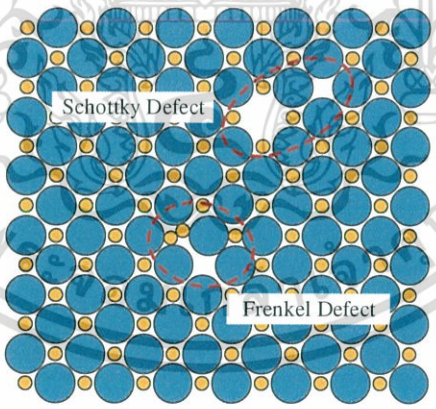
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.4 การเกิดความบกพร่องของผลึกแบบที่ว่างและแบบการแทรก

3) ความบกพร่องแบบเฟรนเคล (Frenkel defect) เกิดขึ้นในลักษณะที่อะตอมตรงตำแหน่งนั้นขาดหายไปแต่ได้เข้าไปแทรกอยู่ในช่องว่างระหว่างอะตอมใกล้เคียง ซึ่งไม่ได้อยู่ในตำแหน่งที่ถูกต้อง เป็นเหตุให้ตำแหน่งของอะตอมในผลึกบางส่วนบิดเบี้ยวไปจากรูปเดิม โดยความบกพร่องของผลึกแบบนี้เกิดขึ้นได้ง่ายมากสำหรับอะตอมของโลหะ หรือเกิดจากผลึกของธาตุบางชนิดที่ไม่นำไฟฟ้าแต่เมื่อมีธาตุอื่นเป็นสารปลอมปนอยู่ด้วยกลับทำให้มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ ซึ่งผลึกที่มีโครงสร้างอัดแน่น (Close packed structure) มักเกิดความไม่สมบูรณ์ในลักษณะนี้ได้น้อย แสดงดังรูปที่ 2.5

4) ความบกพร่องแบบชอตต์กี (Schottky defect) เกิดขึ้นในลักษณะที่อนุภาคที่เป็นไอออนบวกและไอออนลบหายไปเป็นจำนวนเท่า ๆ กันในโครงสร้าง ซึ่งความบกพร่องของผลึกแบบนี้ไม่ได้ทำให้อำนาจไฟฟ้าเกิดการเปลี่ยนแปลงแต่อย่างใด แสดงดังรูปที่ 2.5

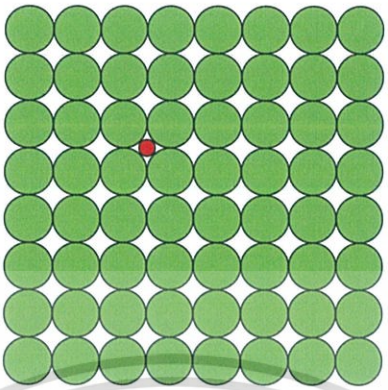


รูปที่ 2.5 การเกิดความบกพร่องของผลึกแบบเฟรนเคลและแบบชอตต์กี

5) ความบกพร่องแบบอะตอมเจือปน (Impurity defect) เกิดขึ้นในลักษณะที่มีอะตอมของโลหะหรือธาตุอื่นเข้ามาอยู่ในโครงสร้าง โดยกรณีที่อะตอมอื่นนั้นเข้ามาอยู่ในโครงสร้างแบบแทรกตัวในช่องว่างระหว่างอะตอมในผลึก เราจะเรียกอะตอมของความบกพร่องแบบนี้ว่าอะตอมเจือปนแบบการแทรก (Interstitial impurity atom) ดังแสดงในรูปที่ 2.6 ส่วนในกรณีที่อะตอมอื่นนั้นเข้ามาอยู่ในโครงสร้างแบบแทนที่ในตำแหน่งของอะตอมหลักของผลึก เราจะเรียกอะตอมของความบกพร่องแบบนี้ว่าอะตอมเจือปนแบบการแทนที่ (Substitutional impurity atom) นอกจากนี้ใน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กรณีที่อะตอมในผลึกนั้นเองได้เข้ามาแทนที่ตำแหน่งของอะตอมหลักในโครงสร้าง เราจะเรียกความบกพร่องแบบนี้ว่าความบกพร่องแบบการแทนที่ (Antisite defect)

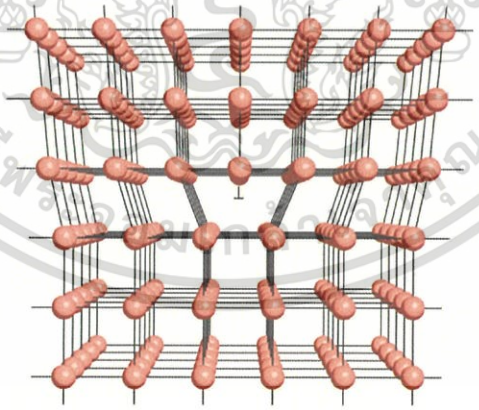


รูปที่ 2.6 การเกิดความบกพร่องของผลึกแบบการแทรกของอะตอมเจือปน

2.2.2.2 **ความไม่สมบูรณ์แบบหนึ่งมิติ**

ความไม่สมบูรณ์แบบหนึ่งมิติหรือความไม่สมบูรณ์แบบเส้น (Line defects or dislocation) เป็นความไม่สมบูรณ์ที่เกิดขึ้นเนื่องจากอนุภาคของโครงผลึก ณ จุดต่าง ๆ อยู่ผิดสภาพหรือผิดที่ของกลุ่มอะตอมตลอดทั้งแถวหรือระนาบภายในผลึก แบ่งออกได้เป็น 2 ลักษณะ คือ

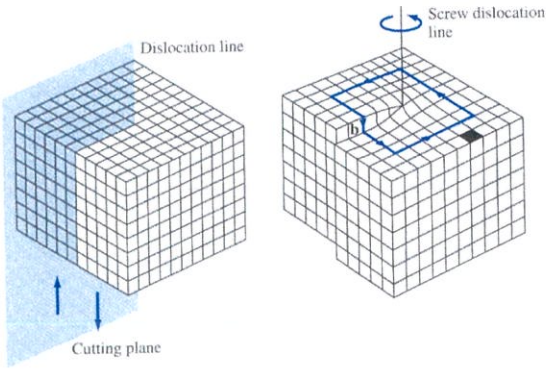
1) ความบกพร่องของผลึกแบบขอบ (Edge dislocation) เกิดจากการที่มีอะตอมในแถวใดแถวหนึ่งของระนาบหายไป หรือได้แทรกเข้ามาอยู่ในผลึกอย่างผิดปกติ และทำให้เกิดแรงและความไม่สมดุลขึ้นและเกิดการบิดเบี้ยวภายในผลึก ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 การเกิดความบกพร่องของผลึกแบบขอบ [44]

2) ความบกพร่องของผลึกแบบสกรู (Screw dislocation) เป็นลักษณะที่แถวหรือระนาบของอะตอมที่อยู่ผิดสภาพ โดยมีรูปร่างคล้ายเกลียวหรือเป็นขั้นวน (Helicoidal plane) แทนที่จะเป็นระนาบซึ่งขนานกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.8

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.8 การเกิดความบกพร่องของผลึกแบบสกรู [45]

2.2.2.3 ความไม่สมบูรณ์แบบสองมิติ

ความไม่สมบูรณ์แบบสองมิติ หรือความไม่สมบูรณ์แบบระนาบ (Planar defects) หรือความไม่สมบูรณ์แบบผิวหน้า (Surface defects) ความไม่สมบูรณ์แบบนี้เกิดจากการเรียงตัวของอะตอมในแต่ละผลึกที่มีทิศทางที่แตกต่างกันในขณะที่ผลึกเติบโตขึ้นเป็นเกรน เมื่อเกรนแต่ละเกรนมาสัมผัสกันจึงทำให้เกิดขอบเขตของเกรนขึ้นซึ่งเป็นบริเวณแคบ ๆ ระหว่างเกรน โดยบริเวณแคบ ๆ นี้จะมีความกว้างประมาณ 2-5 เท่าของรัศมีของอะตอม นอกจากนี้ยังเป็นบริเวณที่มีการสะสมของสิ่งเจือปนเป็นจำนวนมาก ซึ่งความไม่สมบูรณ์แบบผิวหน้ามีหลายชนิดดังนี้

1) ความไม่สมบูรณ์ที่ขอบเกรน (Grain boundaries) เป็นความไม่สมบูรณ์ที่ผิวหน้าซึ่งแบ่งผลึกที่มีการเรียงตัวในทิศทางต่าง ๆ กันออกเป็นหลาย ๆ เกรน อะตอมที่ขอบของทั้งสองเกรนที่มีการเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ จะมีอะตอมล้อมรอบอย่างไม่สมบูรณ์ ดังนั้นขอบเขตที่อะตอมอัดตัวกันไม่สมบูรณ์จะเป็นความไม่สมบูรณ์ในสามมิติ การเปลี่ยนแปลงนี้เกิดข้ามผิวที่แบ่งระหว่างเกรนนับว่าเป็นความไม่สมบูรณ์ตามธรรมชาติของขอบเกรนที่สามารถมองเห็นได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์ ถ้าในวัตถุโปร่งใสจะมองเห็นโดยใช้แสงส่องผ่าน ถ้าในวัตถุทึบแสงต้องนำไปกัดกรดก่อน ความไม่สมบูรณ์แบบผิวหน้ามีการเรียงตัวแตกต่างกันแบ่งออกเป็น 2 ส่วน และมีลักษณะคล้ายกับว่าส่วนหนึ่งเป็นเงาของอีกส่วนหนึ่ง (เมื่อมองดูจากกระจก) เรียกว่า Twin boundaries

2) ความไม่สมบูรณ์จากการเรียงซ้อน (Stacking fault) เป็นความไม่สมบูรณ์แบบผิวที่เป็นผลมาจากการที่ระนาบของอะตอมระนาบหนึ่งไม่เรียงลำดับกับระนาบอื่น ๆ ในขณะที่โครงสร้างผลึกบนด้านใดด้านหนึ่งของระนาบอันนั้นสมบูรณ์ เช่น การเรียงลำดับในผลึก FCC มีลักษณะเป็น ABCABCABC... การเกิดข้อผิดพลาดจากการเรียงซ้อนจะเปลี่ยนเป็น ABCABABCA... การเกิดข้อผิดพลาดจากการเรียงซ้อนของตัวอย่างนี้ขึ้นอยู่กับระนาบ A ที่อยู่ถัดจากระนาบ B และอาจจะอธิบายได้ว่าเป็นบริเวณที่มี HCP ปะปนอยู่ในผลึก FCC ซึ่งอาจจะเกิดในระหว่างการปลูกผลึก

2.2.2.4 ความไม่สมบูรณ์แบบสามมิติ

ความไม่สมบูรณ์แบบสามมิติหรือความไม่สมบูรณ์แบบปริมาตร (Bulk defect) เป็นความบกพร่องที่มักเกิดระหว่างกระบวนการขึ้นรูป ยกตัวอย่างเช่น รูพรุน (Pore) รอยแตก (Crack) การมีสิ่งปลอมปน (Foreign inclusion) หรือการเกิดเฟสอสัณฐาน (Amorphous phase) เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.3 ผลที่ได้จากการเกิดความบกพร่องของผลึก

การปรากฏตัวของความบกพร่องเกี่ยวกับลักษณะผลึกคริสตัลจะมีผลกระทบอย่างมีนัยสำคัญต่อสมบัติต่าง ๆ ของผลึก ซึ่งสามารถทำให้ผลึกนั้น ๆ มีสมบัติที่ดีขึ้นหรือแย่ลงได้ขึ้นกับชนิด ตำแหน่งและปริมาณของความบกพร่องในผลึก และการมีสารเจือปนเข้าไปในผลึกสามารถเป็นได้ทั้งผลดีและผลเสียขึ้นอยู่กับสมบัติที่ได้จากโครงสร้างผลึก โดยมีตัวอย่างที่สำคัญและน่าสนใจ เช่น

- การนำไฟฟ้าเปลี่ยนไป ได้แก่ สารกึ่งตัวนำจะมีการใช้สารเจือ (Dopant) ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่ใช้ในการปรับแต่งสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงของสารกึ่งตัวนำให้มีสมบัติตามต้องการ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่สำคัญต่าง ๆ ไม่ว่าจะเป็นทรานซิสเตอร์ (Transistor) ไดโอดเปล่งแสง (Light-emitting diodes ; LED) ก็มีพื้นฐานมาจากการใช้ประโยชน์จากข้อบกพร่องของโครงสร้างผลึกดังกล่าวนี้ เช่น ผลึก Si บริสุทธ์ สามารถนำไฟฟ้าได้น้อยมาก แต่ถ้ามีสิ่งเจือปน (Impurity) ของ As หรือ P แทรกอยู่ในโครงผลึกจะทำให้สมบัติการนำไฟฟ้าดีขึ้นเป็นสารกึ่งตัวนำซึ่งมีประโยชน์ในการทำทรานซิสเตอร์ (Transistor) ที่เป็นองค์ประกอบของเครื่องมืออิเล็กทรอนิกส์
- ความแข็งของวัสดุ สำหรับโลหะวิศวกรรมจะพบว่าข้อบกพร่องของผลึกประเภทเชิงเส้นหรือความคลาดเคลื่อน (Dislocation) นั้นเป็นปัจจัยหลักประการสำคัญที่ควบคุมสมบัติทางกลโดยเฉพาะอย่างยิ่งความแข็ง (Hardness) ความแข็งแรง (Strength) และความต้านทานต่อการแตกหัก (Fracture toughness) ของโลหะทุกชนิด เช่น ในเหล็กกล้า (Carbon steel) Fe มี C แทรกอยู่ในโครงผลึก 0.12-0.25% จะทำให้มีความแข็งและเหนียวกว่า Fe บริสุทธิ์ แต่ถ้ามี C แทรกอยู่ 2.2-4.5% จะทำให้เหล็กแข็งมากขึ้นจนเปราะได้

จะพบว่าผลของความบกพร่องที่ได้กล่าวมานี้ ในกรณีของการเกิดความบกพร่องของผลึกที่ช่วยเพิ่มสมบัติให้ดีขึ้นนั้น เราสามารถนำข้อมูลดังกล่าวมาประยุกต์ใช้เป็นเครื่องมือ และอุปกรณ์ต่าง ๆ ในชีวิตประจำวันได้อย่างเป็นประโยชน์มากขึ้น ตลอดจนมีแนวทางในการพัฒนาสมบัติต่าง ๆ จากการเรียนรู้ความบกพร่องของผลึก ส่วนในกรณีของการเกิดความบกพร่องของผลึกที่ทำให้สมบัตินั้นแย่ลง เราสามารถนำข้อมูลดังกล่าวมาช่วยในการหลีกเลี่ยงและป้องกันสภาวะหรือขั้นตอนที่เสี่ยงต่อการเกิดความบกพร่องในผลึกในกระบวนการผลิตหรือการสังเคราะห์ผลึกเหล่านั้นเพื่อลดความผิดพลาดในขั้นตอนการผลิตและสามารถรักษาคุณสมบัติที่ต้องการไว้ได้

2.3 การคำนวณความบกพร่องของผลึก

การจัดเรียงอะตอมในโครงสร้างผลึก คือ ลักษณะเฉพาะสำหรับผลึกของแข็ง อะตอมทั้งหมดในผลึกของแข็งถูกจัดเรียงอย่างเป็นระเบียบด้วยรูปแบบระยะที่ซ้ำ ๆ กัน ในรูปแบบเซลล์ที่ง่ายที่สุดสามารถถูกจัดเรียงในรูปแบบซ้ำ ๆ กันในทุกทิศทางเพื่อประกอบเป็นผลึกซึ่งถูกเรียกว่าหน่วยเซลล์ (Unit cell) โดยปกติในหน่วยเซลล์นี้จะไม่มีความบกพร่องเกิดขึ้นจึงถูกเรียกว่าผลึกสมบูรณ์ (Perfect cell) อย่างไรก็ตามโดยทั่วไปในบางครั้งจะพบผลึกที่ไม่สมบูรณ์หรือความบกพร่องของโครงผลึก ซึ่งในการเกิดความบกพร่องของโครงสร้างผลึกสามารถส่งผลอย่างมากต่อสมบัติต่าง ๆ ทางกายภาพของผลึก เช่น สมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ และสมบัติทางแสง โดยสมบัติเหล่านี้สามารถถูกทำให้เพิ่มขึ้นหรือลดลงขึ้นอยู่กับชนิดของความบกพร่องที่เกิดขึ้นในโครงสร้างผลึก จากที่ได้กล่าวมานี้แสดงให้เห็นว่าสมบัติของวัสดุสามารถถูกเปลี่ยนแปลงโดยการเกิดความบกพร่องในโครงสร้างผลึกนั่นเอง ดังนั้นในการศึกษาเพื่อให้เข้าใจในบทบาทของความบกพร่องที่เกิดขึ้นในวัสดุจึงเป็นสิ่งดีที่จะช่วยพัฒนาสมบัติของวัสดุตามความต้องการได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.1 ความเข้มข้นของความบกพร่อง (Defect Concentration)

สำหรับระบบที่มีการรวมตัวของสิ่งเจือปน (n) ในตำแหน่งที่เป็นไปได้ (N) นั้น ความเข้มข้นของสิ่งเจือปนนี้ได้ถูกสันนิษฐานว่ามีค่าน้อยมากพอที่สามารถละเลยได้ในการทำอันตรกิริยาระหว่างความบกพร่องนั้น ๆ ในระบบ โดยพลังงานอิสระ (F) ของระบบถูกกำหนดดังนี้

$$F = E - TS \tag{2.51}$$

เมื่อ T คือ อุณหภูมิ, E คือ เอนทัลปี (Enthalpy) ซึ่งเป็นตัวบ่งชี้ศักยภาพพลังงานของระบบ โดยกรณีที่เอนทัลปีของระบบลดลงแสดงว่าระบบมีการสูญเสียพลังงานออกไป ส่วนในกรณีที่เอนทัลปีของระบบเพิ่มขึ้นแสดงว่าระบบมีการรับพลังงานเข้ามา และ S คือ เอนโทรปี (Entropy) ซึ่งเป็นปริมาณที่บอกถึงความไม่เป็นระเบียบของระบบ โดยระบบที่มีความไม่เป็นระเบียบสูงค่าเอนโทรปีก็จะยิ่งมีค่าสูง แต่ถ้าระบบมีความไม่เป็นระเบียบน้อยค่าเอนโทรปีก็จะยิ่งมีค่าต่ำ แสดงได้ดังสมการ

$$S = k \ln \Omega \tag{2.52}$$

เมื่อ k คือ ค่าคงที่โบลทซ์มันน์ (Boltzmann constant) และ Ω คือจำนวนของความเป็นไปได้ในการแทนที่ของสิ่งเจือปน (n) บนตำแหน่ง (N) ตัวอย่างเช่น $\Omega = N!/n!(N-n)!$ และกรณีที่ N และ n มีจำนวนมาก จะนำวิธีของสเตอร์ลิง (Stirling) มาใช้ ดังเช่น $\ln N! \approx N(\ln N - 1)$ [46] ภายใต้สมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์สถานะของระบบจะมีความเสถียรมากที่สุดเมื่อพลังงานอิสระมีค่าต่ำที่สุด ดังนี้ $\frac{\partial F}{\partial n} \approx \frac{\partial E}{\partial n} - kT \ln(N/n) = 0$ ซึ่งจำนวนของความบกพร่องที่ค่าพลังงานอิสระมีค่าต่ำที่สุดมีค่าเป็น $n = N \exp[-(\partial \mathrm{E}/\partial \mathrm{n})/k\mathrm{T}]$ โดย $(\partial \mathrm{E}/\partial \mathrm{n})$ คือ ค่าพลังงานต่อจำนวนของความบกพร่อง ดังเช่น ค่าพลังงานการก่อเกิดความบกพร่องในโครงสร้าง (E_f)

ภายใต้สมดุลทางความร้อน ค่าความหนาแน่นของแต่ละความบกพร่องขึ้นอยู่กับค่าพลังงานการก่อเกิด, ตำแหน่งที่เกิดความบกพร่อง และอุณหภูมิ ดังนั้นค่าความเข้มข้น (c) ของความบกพร่องแสดงได้ดังนี้

$$c = N_{sites} N_{\mathrm{deg}eneracy} \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right) \tag{2.53}$$

โดย N_{sites} คือ จำนวนของตำแหน่งความบกพร่องในโครงสร้างที่เป็นไปได้

$N_{\mathrm{deg}eneracy}$ คือ จำนวนของความเป็นไปได้ในการจัดเรียงความบกพร่องบนตำแหน่งหนึ่ง ๆ

k คือ ค่าคงที่โบลทซ์มันน์

T คือ อุณหภูมิ (K)

จากสมการที่ (2.53) แสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นของความบกพร่องในผลึกมีค่าแปรผกผันกับค่าพลังงานการก่อเกิดความบกพร่อง ดังนั้นพลังงานการก่อเกิดความบกพร่องที่มีค่าต่ำจะได้ความเข้มข้นของความบกพร่องในผลึกที่มีค่าสูงนั่นเอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในจำนวนของการจัดเรียงความบกพร่องที่แตกต่างกันซึ่งความบกพร่องนั้นสามารถเกิดขึ้นที่ตำแหน่งเฉพาะ และในกระบวนการปลูกผลึกที่แท้จริงจะไม่อยู่ในภาวะสมดุล ดังนั้นค่าความเข้มข้นของความบกพร่องจะมีค่าเบี่ยงเบนจากค่าที่ได้รับจากสมการที่ (2.53)

2.3.2 พลังงานการก่อเกิดความบกพร่อง (Defect Formation Energy)

ความบกพร่องในโครงสร้างผลึกสามารถเกิดได้ในหลายรูปแบบที่แตกต่างกันทั้งตำแหน่ง ชนิดของอะตอม และจำนวนของความบกพร่องนั้น ๆ ในโครงสร้างจึงนำไปสู่การคำนวณพลังงานการก่อเกิด (Formation energy) ซึ่งถูกนิยามโดย Zhang และ Northrup [47] สามารถเขียนได้ดังสมการ

$$E_f(D,q) = E_{tot}(D^q) - E_{tot}(0) - \sum_x n_x \mu_x + q(E_F + E_{VBM}) \qquad (2.54)$$

โดย $E_f(D,q)$ คือ ค่าพลังงานการก่อเกิดความบกพร่องที่ประจุ q ในโครงสร้างผลึก (eV)

$E_{tot}(D^q)$ คือ ค่าพลังงานรวมของโครงสร้างที่เกิดความบกพร่องในโครงสร้างผลึก (eV)

$E_{tot}(0)$ คือ ค่าพลังงานรวมของโครงสร้างที่ไม่มีความบกพร่องในโครงสร้างผลึก (eV)

n_x คือ จำนวนอะตอม x ที่เกิดความบกพร่องในโครงสร้างผลึกทั้งในกรณีที่ถูกเพิ่มเข้ามาในโครงสร้างหรือถูกนำออกไปจากโครงสร้าง

μ_x คือ ค่าศักย์เคมี (Chemical potential) ของอะตอม x ที่เกิดเป็นความบกพร่องในโครงสร้างผลึก (eV)

q คือ ค่าสถานะประจุของอะตอมที่เกิดเป็นความบกพร่องในโครงสร้างผลึก

E_F คือ ค่าพลังงานเฟอร์มิ (eV)

E_{VBM} คือ ค่าพลังงานที่จุดสูงสุดของแถบพลังงานวาเลนซ์ (eV)

เครื่องหมายหน้า μ_x จะแสดงถึงลักษณะการเกิดความบกพร่องในโครงสร้าง ในกรณีของการเกิดความบกพร่องแบบที่ว่างในโครงสร้างต้องทำการชดเชยค่าให้กับระบบด้วยเครื่องหมายลบหน้า μ_x ของอะตอมนั้นเข้าไปในสมการจึงทำให้ μ_x ในกรณีนี้มีเครื่องหมายเป็นบวก ส่วนในกรณีของการเกิดความบกพร่องแบบการแทรกในโครงสร้างต้องทำการชดเชยค่าให้กับระบบด้วยเครื่องหมายบวกหน้า μ_x ของอะตอมนั้นเข้าไปในสมการจึงทำให้ μ_x ในกรณีนี้มีเครื่องหมายเป็นลบ ในส่วนของค่าสถานะประจุของความบกพร่องในโครงสร้างนั้น จำเป็นต้องทำการคำนวณสถานะประจุในทุกค่าที่สามารถเกิดขึ้นได้ โดยค่าสถานะประจุที่ต่างกันของความบกพร่องในโครงสร้างจะแสดงได้จากการเปลี่ยนแปลงความชันของกราฟพลังงานการก่อเกิดในช่วงพลังงานเฟอร์มิ

ในการคำนวณพลังงานการก่อเกิดความบกพร่องในโครงสร้างผลึก $E_f(D,q)$ จำเป็นต้องพิจารณาขนาดของเซลล์ที่เหมาะสมในการคำนวณด้วยเพื่อให้มีความสอดคล้องกับการเกิดความบกพร่องจริงในวัสดุ ดังนั้นในหน่วยเซลล์ที่มีขนาดเล็กต้องทำการขยายเซลล์ให้ใหญ่ขึ้นตามความเหมาะสมในการคำนวณ ซึ่งเซลล์ที่ถูกขยายนี้เรียกว่า “ซุปเปอร์เซลล์ ” (Supercell) โดยการคำนวณพลังงานการก่อเกิดความบกพร่องในแต่ละโครงสร้างจะใช้รูปแบบการขยายขนาดเซลล์ที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับขนาดและรูปแบบของหน่วยเซลล์นั้น ๆ นอกจากนี้ในการคำนวณควรทำการจัดวางอะตอม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของความบกพร่องในโครงสร้างให้อยู่ในบริเวณส่วนกลางโครงสร้างให้มากที่สุด และคำนวณความบกพร่องในรูปแบบที่เป็นไปได้ทั้งหมดในโครงสร้าง รวมถึงต้องพิจารณาค่าสถานะประจุ (Charge state) ที่เป็นไปได้ทั้งหมดของความบกพร่องในโครงสร้าง

ผลการคำนวณพลังงานการก่อเกิดความบกพร่องในโครงสร้างผลึกทำให้ทราบว่าความบกพร่องในรูปแบบใดในโครงสร้างที่มีโอกาสเกิดขึ้นได้มากที่สุด และจะเกิดขึ้นในเงื่อนไขแบบใด โดยการพิจารณาจากค่าพลังงานที่เสถียรที่สุดหรือค่าที่ต่ำสุดนั่นเอง พลังงานการก่อเกิดความบกพร่องที่สามารถเกิดขึ้นได้ในรูปแบบต่าง ๆ ของระบบจำเป็นต้องพิจารณาร่วมกันเพื่อนำไปสู่การวิเคราะห์และการสรุปผลที่ถูกต้อง

2.3.3 ศักย์เคมี

พลังงานการก่อเกิดความบกพร่องในโครงสร้างผลึก $E_f(D,q)$ ในสมการที่ (2.54) มีค่าขึ้นกับศักย์เคมี ซึ่งค่าศักย์เคมีนี้จะต้องทำการคำนวณจากการจำกัดเฟสของธาตุหรือสารประกอบที่อาจจะเกิดขึ้นในระหว่างการปลูกผลึก เนื่องจากในระหว่างการปลูกผลึกถ้าค่าศักย์เคมีของธาตุใด ๆ มีค่าเพิ่มขึ้นจนสูงกว่าค่าเฟสตามธรรมชาติของมัน (เช่น โลหะ Pb หรือ โลหะ Zr) จะส่งผลให้เฟสตามธรรมชาตินี้จะทำการฟอร์มตัวแทนที่ผลึกที่ต้องการ ดังนั้นในการคำนวณพลังงานการก่อเกิดจึงจำเป็นต้องจำกัดขอบเขตของค่าศักย์เคมีในธาตุต่าง ๆ อย่างถูกต้องเพื่อควบคุมไม่ให้เกิดเฟสแปลกปลอมหรือเฟสที่ไม่ต้องการให้เกิดขึ้นในผลึกที่ทำการศึกษา โดยการจำกัดเฟสแปลกปลอมเหล่านี้จะถูกพิจารณาจากธาตุที่เป็นองค์ประกอบของผลึกว่าสามารถมีการฟอร์มตัวเกิดขึ้นเป็นแบบใดได้บ้างซึ่งต้องพิจารณาทั้งในรูปแบบของธาตุและสารประกอบ

ในงานวิจัยนี้เราได้ศึกษาความบกพร่องในสารประกอบเลดเซอร์โคเนต ($PbZrO_3$) ดังนั้นในการปลูกผลึกของ $PbZrO_3$ ในทางคำนวณสามารถเขียนสมการค่าศักย์เคมีจากเงื่อนไขสมดุลทางความร้อนของผลึก $PbZrO_3$ ได้ดังนี้

$$\mu_{Pb} + \mu_{Zr} + 3\mu_{O} = \mu_{PbZrO_3} \tag{2.55}$$

โดย μ_{PbZrO_3}, μ_{Pb}, μ_{Zr} และ μ_{O} คือ ค่าศักย์เคมีของ $PbZrO_3$, Pb, Zr และ O ตามลำดับ ซึ่งค่าศักย์เคมีเหล่านี้อ้างอิงได้จากเฟสตามธรรมชาติที่สามารถคำนวณได้จากผลของค่าพลังงานต่อสูตรโมเลกุลของสารนั้น ๆ ในส่วนของ μ_{O} ได้อ้างอิงการคำนวณจากโมเลกุลของแก๊สออกซิเจน จากสมการที่ (2.55) ในทางการคำนวณถ้าผลรวมทางด้านซ้ายมือมีค่ามากกว่าขวามือจะทำให้ผลึก $PbZrO_3$ สามารถฟอร์มตัวเกิดขึ้นได้ และในทางตรงกันข้ามถ้าผลรวมทางด้านซ้ายมือมีค่าน้อยกว่าขวามือจะทำให้เกิดการแตกแยกของผลึก $PbZrO_3$ ที่ไม่สามารถฟอร์มตัวเกิดขึ้นได้

นอกจากนี้ยังต้องทำการจำกัดเฟสของธาตุและสารประกอบออกไซด์อื่น ๆ ที่ไม่ต้องการให้เกิดเฟสในโครงสร้างของ $PbZrO_3$ ได้แก่ Pb, Zr, O, PbO_2, Pb_3O_4, ZrO และ ZrO_2 โดยผลรวมของค่า μ_{Pb}, μ_{Zr} และ μ_{O} ต้องมีเงื่อนไขที่น้อยกว่าค่าศักย์เคมีในเฟสแปลกปลอมของธาตุและสารประกอบออกไซด์ที่เป็นไปตามสัดส่วนในองค์ประกอบของสารเหล่านั้นเพื่อควบคุมเฟสเหล่านี้ไม่ให้เกิดขึ้นในผลึก โดยเงื่อนไขดังกล่าวนี้สามารถแสดงได้ดังสมการที่ (2.56) ซึ่งจะให้ผลของค่าศักย์เคมีของธาตุ Pb, Zr และ O ซึ่งก็คือตัวแปรของ μ_{Pb}, μ_{Zr} และ μ_{O} ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$
\begin{aligned}
&\mu_{\mathrm{Pb}} < E_{tot}(\mathrm{Pb_{metallic}}) \\
&\mu_{\mathrm{Zr}} < E_{tot}(\mathrm{Zr_{metallic}}) \\
&\mu_{\mathrm{O}} < E_{tot}(\mathrm{O_2})/2 \\
&\mu_{\mathrm{Pb}} + 2\mu_{\mathrm{O}} < E_{tot}(\mathrm{PbO_2}) \\
&3\mu_{\mathrm{Pb}} + 4\mu_{\mathrm{O}} < E_{tot}(\mathrm{Pb_3O_4}) \\
&\mu_{\mathrm{Zr}} + \mu_{\mathrm{O}} < E_{tot}(\mathrm{ZrO}) \\
&\mu_{\mathrm{Zr}} + 2\mu_{\mathrm{O}} < E_{tot}(\mathrm{ZrO_2})
\end{aligned}
\tag{2.56}
$$

ในส่วนเพิ่มเติมสำหรับการศึกษาโครงสร้างที่พบว่ามีการเจือสารอื่นเข้าไปด้วย ตัวอย่างเช่น โครงสร้างจากการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียมในเลดเซอร์โคเนต จะพบว่าในโครงสร้างนี้มีธาตุบิสมัทและอลูมิเนียมเพิ่มเติมเข้ามาด้วยซึ่งส่งผลให้ต้องจำกัดเฟสของสารเจือเหล่านี้เพิ่มเติม ดังนั้นนอกจากเราต้องจำกัดเฟสของ Pb, Zr, O_2, PbO_2, Pb_3O_4, ZrO และ ZrO_2 แล้ว เรายังต้องทำการควบคุมเฟสเพิ่มเติมในโครงสร้างของสารเจือด้วย เนื่องจากองค์ประกอบของธาตุที่เป็นสารเจือสามารถฟอร์มตัวขึ้นในโครงสร้างนี้ได้ทั้งในรูปแบบของธาตุและสารประกอบ ได้แก่ Bi, Al, BiO_2, Bi_2O_3, Bi_4O_7, AlO_2, Al_2O_3, Al_2O_4Pb และ $Al_8O_{21}Pb_9$ ดังนั้นโครงสร้างของธาตุและสารประกอบเหล่านี้จึงได้ถูกจำกัดเฟสเพิ่มเติมตามเงื่อนไขดังสมการที่ (2.57) เพื่อหาค่าศักย์เคมีที่เหมาะสมของอะตอม Bi และ Al ซึ่งก็คือตัวแปร μ_{Bi} และ μ_{Al} ตามลำดับ โดยทำการเลือกค่าศักย์เคมีของ Bi และ Al ที่เหมาะสมเพียงค่าเดียวในแต่ละเงื่อนไขของระบบการคำนวณด้วยการพิจารณาจากโครงสร้างที่ให้ค่าศักย์เคมีของ Bi และ Al ที่มีความเสถียรที่สุดหรือมีค่าต่ำที่สุดนั่นเอง

$$
\begin{aligned}
&\mu_{Bi} = E_{tot}(\mathrm{Bi_{metallic}}), \\
&\mu_{Bi} + 2\mu_{\mathrm{O}} = E_{tot}(\mathrm{BiO_2}), \\
&2\mu_{\mathrm{Bi}} + 3\mu_{\mathrm{O}} = E_{tot}(\mathrm{Bi_2O_3}), \\
&4\mu_{\mathrm{Bi}} + 7\mu_{\mathrm{O}} = E_{tot}(\mathrm{Bi_4O_7}), \\
&\mu_{\mathrm{Al}} = E_{tot}(\mathrm{Al_{metallic}}), \\
&\mu_{\mathrm{Al}} + 2\mu_{\mathrm{O}} = E_{tot}(\mathrm{AlO_2}), \\
&2\mu_{\mathrm{Al}} + 3\mu_{\mathrm{O}} = E_{tot}(\mathrm{Al_2O_3}), \\
&2\mu_{\mathrm{Al}} + 4\mu_{\mathrm{O}} + \mu_{\mathrm{Pb}} = E_{tot}(\mathrm{Al_2O_4Pb}), \\
&8\mu_{\mathrm{Al}} + 21\mu_{\mathrm{O}} + 9\mu_{\mathrm{Pb}} = E_{tot}(\mathrm{Al_8O_{21}Pb_9}).
\end{aligned}
\tag{2.57}
$$

2.3.4 วิธีสร้างซุปเปอร์เซลล์

ในการคำนวณความบกพร่องของโครงสร้างผลึกนั้นจำเป็นที่จะต้องทำการคำนวณในขนาดเซลล์ที่เหมาะสมเพื่อเป็นการจำลองการเกิดความบกพร่องในโครงสร้างผลึกที่แท้จริง ตามรูปแบบการเกิดความบกพร่องในโครงสร้าง เช่น การเพิ่มจำนวนอะตอม, การแทนที่อะตอม และการหายไปของอะตอม โดยทั่วไปแล้วการเกิดความบกพร่องในวัสดุจริงนั้นจะเกิดขึ้นในความเข้มข้นที่ต่ำ ถึงแม้ว่าในทางทฤษฎี ซุปเปอร์เซลล์ที่มีขนาดใหญ่ควรเป็นขนาดที่เหมาะสำหรับการใช้ศึกษาความบกพร่องของโครงสร้าง แต่ในทางปฏิบัติแล้วการสร้างซุปเปอร์เซลล์ที่มีการบรรจุจำนวนอะตอมถึง 10^6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อะตอม เป็นขนาดที่ใหญ่เกินไปสำหรับการคำนวณตามหลักการเบื้องต้น (First principles calculations) และจะทำให้เวลาในการคำนวณเพิ่มขึ้นตาม $N^2 \ln N$ เมื่อ N คือ จำนวนอะตอมในซุปเปอร์เซลล์ ดังนั้นจึงต้องทำการเลือกใช้ขนาดซุปเปอร์เซลล์ที่เล็กที่สุดที่ให้ผลการคำนวณที่ไม่แตกต่างกันมาก โดยพิจารณาจากค่าพลังงานรวมต่อโมเลกุลของซุปเปอร์เซลล์ในกรณีที่มีความบกพร่อง (Defect) ในระบบนั้น ๆ โดยจะเลือกขนาดซุปเปอร์เซลล์ที่เล็กที่สุดที่ให้ค่าพลังงานรวมต่อโมเลกุลที่ไม่มีความแตกต่างกันมากหรือมีความแตกต่างกันน้อยมากในระดับที่ไม่มีผลกับระบบเมื่อเปรียบเทียบกับขนาดซุปเปอร์เซลล์อื่นๆ ที่ใหญ่กว่า นอกจากนี้ในการขยายขนาดเซลล์นั้นควรกำหนดให้ระยะในแนวแกนทั้ง 3 ของโครงสร้างคือ x, y และ z มีขนาดใกล้เคียงกันมากที่สุดเพื่อรักษาความสมดุลของโครงสร้างในการคำนวณ

โดยโครงสร้างออร์โธรอมบิก (Orthorhombic) ของเลดเซอร์โคเนตในงานวิจัยนี้มีค่าคงที่โครงผลึกในแนวแกน x (ค่าคงที่โครงผลึก a) น้อยที่สุด ดังนั้นจึงพิจารณาการขยายเซลล์ในแนวแกน x เป็นลำดับแรก นอกจากนี้หน่วยเซลล์ (Unit cell) ของเลดเซอร์โคเนตเป็นเซลล์ที่มีขนาดใหญ่ที่มีจำนวนอะตอมถึง 40 อะตอม จึงไม่จำเป็นต้องทำการขยายเซลล์ทั้ง 3 แนวแกนของโครงสร้าง เพราะจะทำให้โครงสร้างมีขนาดใหญ่เกินความจำเป็นและทำให้เสียเวลาในการคำนวณเป็นอย่างมาก โดยการขยายเซลล์เพียงบางแนวแกนของโครงสร้างจึงเพียงพอกับการจำลองโครงสร้างที่เหมาะสมสำหรับการคำนวณความบกพร่องในโครงสร้างผลึก

2.3.5 ระดับการเปลี่ยนแปลงทางเทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamic Transition Levels)

ในวัสดุสารกึ่งตัวนำและฉนวน จุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ (Valence band maximum ; VBM) และจุดต่ำสุดของแถบนำกระแส (Conduction band minimum ; CBM) จะถูกแยกออกจากกันด้วยแถบพลังงานต้องห้าม หรือที่เรียกว่า ช่องว่างแถบพลังงาน (Energy band gap, E_g) ซึ่งในแถบช่องว่างนี้จะไม่มีสถานะของอิเล็กตรอนเข้ามาอยู่ได้ อย่างไรก็ตามถ้าอิเล็กตรอนที่ตำแหน่งของแถบวาเลนซ์ (Valence band; VB) ถูกกระตุ้นด้วยค่าพลังงานที่เพียงพอที่มีค่าเท่ากับผลต่างของพลังงานระหว่างจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์และจุดต่ำสุดของแถบนำกระแส อิเล็กตรอนเหล่านั้นจะสามารถเคลื่อนที่ข้ามช่องว่างแถบพลังงานไปสู่แถบนำกระแส (Conduction band; CB) ได้ ค่าระดับพลังงานเฟอร์มิถูกแสดงในสมการที่ (2.54) ซึ่งมีค่าอยู่ภายในช่วงของช่องว่างแถบพลังงาน ที่อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์ ตามทฤษฎีแล้วค่าระดับพลังงานเฟอร์มิจะอยู่ตรงกลางของช่องว่างแถบพลังงานสำหรับสารกึ่งตัวนำหรือฉนวน แต่ในความเป็นจริงแล้วตำแหน่งของระดับพลังงานเฟอร์มิมีค่าไม่แน่นอนโดยขึ้นอยู่ทั้งอุณหภูมิและชนิดของความบกพร่องในวัสดุซึ่งสามารถเพิ่มหรือลดค่าระดับพลังงานเฟอร์มิได้ นอกจากนี้ในความบกพร่องบางอย่างสามารถเกิดสถานะอิเล็กตรอนภายในช่องว่างพลังงานได้ซึ่งถูกเรียกว่า ระดับการเปลี่ยนแปลงทางเทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamic transition level) หรือระดับการเปลี่ยนแปลงทางความบกพร่อง (Defect transition level) ซึ่งระดับการเปลี่ยนแปลงทางความบกพร่อง $\varepsilon(q_1/q_2)$ สามารถแสดงได้ดังสมการ

$$\varepsilon(q_1/q_2) = \frac{E_f(D,q_2) - E_f(D,q_1)}{q_1 - q_2}, \text{where } q_1 > q_2 \qquad (2.58)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดย $E_f(D,q_2)$ และ $E_f(D,q_1)$ คือ ค่าพลังงานการก่อเกิดความบกพร่อง D ในสถานะประจุ q_1 และ q_2 ตามลำดับ เมื่อระดับพลังงานเฟอร์มิถูกตั้งอยู่ที่จุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ $(E_F=0)$ ถ้าระดับเฟอร์มิของระบบอยู่ต่ำกว่าค่า $\varepsilon(q_1/q_2)$ สถานะประจุ q_1 จะมีความเสถียร ในทางตรงกันข้ามถ้าระดับเฟอร์มิของระบบอยู่สูงกว่าค่า $\varepsilon(q_1/q_2)$ สถานะประจุ q_2 จะมีความเสถียร และถ้า $\varepsilon(q_1/q_2)$ ตั้งอยู่ใกล้กับระดับเฟอร์มิจะทำให้ความบกพร่องนั้นมีแนวโน้มอย่างเหมาะสมที่จะเกิดเป็นไอออนทางความร้อนที่อุณหภูมิห้อง ทำให้ความบกพร่องนั้นได้ถูกเรียกว่าเป็นความบกพร่องระดับตื้น (Shallow level) และในอีกด้านหนึ่งถ้าความบกพร่องนั้นไม่มีแนวโน้มที่จะเกิดเป็นไอออนทางความร้อนที่อุณหภูมิห้อง ทำให้ความบกพร่องนั้นได้ถูกเรียกว่าเป็นความบกพร่องระดับลึก (Deep level)

ระดับการเปลี่ยนแปลงทางความบกพร่องสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในวัสดุที่เป็นสารกึ่งตัวนำที่ดีทั้งแบบชนิด *n* (*n*-type) หรือชนิด *p* (*p*-type) ตัวอย่างเช่น ความบกพร่องที่เกิดขึ้นของอะตอมผู้ให้แบบตื้น (Shallow donor) ที่มีค่าพลังงานการก่อเกิดต่ำสามารถทำให้วัสดุนั้นกลับมาเป็นสารกึ่งตัวนำแบบชนิด *n* (*n*-type) ที่ดีได้ และในทางตรงกันข้าม ความบกพร่องที่เกิดขึ้นของอะตอมผู้รับแบบตื้น (Shallow acceptor) ที่มีค่าพลังงานการก่อเกิดต่ำอย่างเพียงพอสามารถทำให้วัสดุนั้นกลับมาเป็นสารกึ่งตัวนำแบบชนิด *p* (*p*-type) ที่ดีได้เช่นกัน สังเกตได้ว่าความบกพร่องที่เกิดขึ้นแบบตื้น (Shallow) นี้หมายถึงความบกพร่องที่มีค่าพลังงานในการเกิดเป็นไอออนที่ต่ำมาก ดังนั้นระดับการเปลี่ยนแปลงทางความบกพร่องมีความสำคัญสำหรับการศึกษาพฤติกรรมทางไฟฟ้าของวัสดุที่จะปูทางไปสู่การดำเนินงานวิจัยในอนาคตเกี่ยวกับการควบคุมหรือการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุต่าง ๆ ได้

2.3.6 พลังงานการก่อเกิดความบกพร่องแบบซับซ้อน (Formation Energy of Complex Defects)

ความบกพร่องแบบจุดในระบบเกิดจากความบกพร่องภายในของระบบเองหรือความบกพร่องที่เกิดจากการมีสารเจือในระบบนั้น ซึ่งความบกพร่องในทั้งสองลักษณะนี้สามารถฟอร์มตัวและเกิดขึ้นพร้อมกันได้ในระบบเรียกว่า ความบกพร่องแบบซับซ้อน (Complex defects) ในความถูกต้องสำหรับความบกพร่องแบบจุดที่เกิดแยกกันไปสู่การฟอร์มตัวเป็นความบกพร่องแบบซับซ้อนนี้ ระบบมีความต้องการสิ่งหนึ่งนั่นก็คือพลังงานทั้งหมดต้องมีค่าลดลงหลังจากเกิดการฟอร์มตัวเป็นความบกพร่องแบบซับซ้อน เช่น พลังงานการก่อเกิดความบกพร่องแบบซับซ้อนต้องมีค่าต่ำกว่าผลรวมของพลังงานการก่อเกิดความบกพร่องทั้งสองนั้น ตัวอย่างเช่น ความบกพร่อง *A* และ ความบกพร่อง *B* สามารถรวมตัวกันเพื่อฟอร์มตัวเป็นความบกพร่องแบบซับซ้อน *AB* และปลดปล่อยพลังงานการยึดเหนี่ยว (E_b) ออกมา ซึ่งสามารถแสดงปฏิกิริยาทางเคมีได้ดังสมการ

$$A+B \Leftrightarrow AB+E_b \tag{2.59}$$

พลังงานที่ปลดปล่อยออกมานั้นสามารถคำนวณได้จากพลังงานการก่อเกิด ดังนี้

$$E_b = E_f(A)+E_f(B)-E_f(AB) \tag{2.60}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากสมการที่ (2.60) ความบกพร่อง A $(E_f(A))$ และความบกพร่อง B $(E_f(B))$ คือ ข้อจำกัดและความชอบที่จะรวมตัวกันเพื่อฟอร์มเป็นความบกพร่องแบบซับซ้อน AB $(E_f(AB))$ เมื่อค่าพลังงานการยึดเหนี่ยว (E_b) มีค่าเป็นบวกเท่านั้น โดยความบกพร่องแบบซับซ้อนใดมีค่าพลังงานการยึดเหนี่ยวสูงจะแสดงถึงความเป็นไปได้ของการเกิดความบกพร่องแบบซับซ้อนนั้นในระบบ อย่างไรก็ตามการที่ค่าพลังงานการยึดเหนี่ยวมีค่าเป็นบวกนั้นไม่สามารถบอกได้แน่นอนว่าความบกพร่องแบบซับซ้อนนั้นจะเกิดการฟอร์มตัวขึ้นได้ โดยการก่อเกิดความบกพร่องแบบซับซ้อนที่แท้จริงจะขึ้นกับปัจจัยมากมาย ซึ่งปัจจัยนี้ก็ได้รวมอยู่ด้วยและยังรวมถึงปัจจัยอื่น ๆ คือ ค่าพลังงานการก่อเกิดความบกพร่องในแต่ละ 1 ตำแหน่งและแบบเชิงซ้อน, อุณหภูมิ, ความสมดุลของประจุ และการกระจายตัวของความบกพร่องที่เกี่ยวข้องกัน

เพื่อที่จะให้ได้ความเข้มข้นในการเกิดความบกพร่องแบบซับซ้อนมากกว่าการประกอบกันของความบกพร่องแต่ละค่า พลังงานการก่อเกิดความบกพร่องแบบซับซ้อนควรจะมีค่าต่ำกว่าทั้ง $E_f(A)$ และ $E_f(B)$ ในค่าผลรวมทางธรรมชาติ ความหนาแน่นของความบกพร่องแบบซับซ้อนจะมีค่าต่ำ ยกเว้นพลังงานการยึดเหนี่ยวของมันเมื่อเปรียบเทียบไปยังพลังงานการก่อเกิดของการประกอบกันของความบกพร่องแต่ละค่า ด้วยเหตุนี้จึงเป็นเหตุผลว่าความบกพร่องแบบซับซ้อนบนตำแหน่งของอะตอมในโครงสร้างมีค่าเอนโทรปีที่ต่ำกว่า สำหรับตัวอย่างความบกพร่องแบบซับซ้อนที่ประกอบด้วย 2 ความบกพร่องที่เกิดขึ้นสามารถถูกฟอร์มตัวบนตำแหน่งของอะตอมในโครงสร้างที่ต่างกันตาม $N_{sites}N_{\deg eneracy}$ อย่างไรก็ตามถ้าความบกพร่องทั้งสองที่เกิดขึ้นนั้นเป็นการฟอร์มตัวโดยไม่ขึ้นกับ $N_{sites}N_{\deg eneracy}$ แสดงว่าความบกพร่องทั้งสองนั้นสามารถเกิดขึ้นบนตำแหน่งของอะตอมในโครงสร้างตาม N_{sites}^2 สังเกตเห็นว่า $N_{\deg eneracy}$ มีค่าน้อยกว่า N_{sites} ดังนั้นในการพิจารณาพลังงานการรวมตัวของความบกพร่องแบบซับซ้อนและค่าเอนโทรปีบนตำแหน่งของอะตอมในโครงสร้างจึงมีความสำคัญเพื่อการตรวจสอบการเกิดความบกพร่องแบบซับซ้อนในระบบ

2.4 โครงสร้างเพอรอฟสไกต์ (Perovskite Structure)

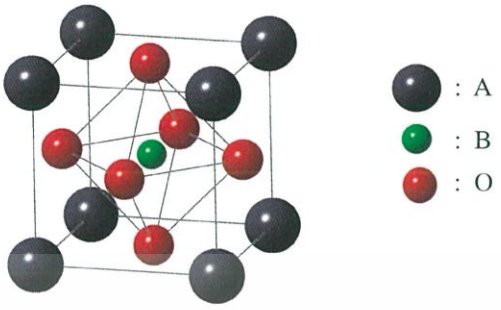
เริ่มแรกคำว่า “เพอรอฟสไกต์” (Perovskite) ใช้เป็นชื่อโครงสร้างของแร่แคลเซียมไททาเนต ($CaTiO_3$) ต่อมาใช้เป็นชื่อเรียกประเภทของโครงสร้างผลึกที่มีโครงสร้างพื้นฐานเป็น ABO_3 เมื่อ A และ B เป็นไอออนบวก (Cation) และมีขนาดไอออนที่แตกต่างกันมาก โดย A เป็นไอออนบวกที่มีขนาดใหญ่กว่า โดยโครงสร้างเพอรอฟสไกต์นั้นแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มใหญ่ ๆ ดังนี้

2.4.1 โครงสร้างเพอรอฟสไกต์แบบอุดมคติ (Ideal Perovskite Structure)

โครงสร้างเพอรอฟสไกต์แบบอุดมคตินั้นเป็นโครงสร้างที่มีสมมาตรสูง และอยู่ในเฟสคิวบิกพาราอิเล็กทริกที่เกิดจากเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิสูงเกินอุณหภูมิคูรี ซึ่งโครงสร้างเพอรอฟสไกต์นี้มีพื้นฐานมาจากหน่วยเซลล์แบบลูกบาศก์กึ่งกลางหน้า (Face-center cubic closed packing ; FCC) โดยไอออนบวก A ซึ่งมีขนาดรัศมีไอออนใหญ่จะจัดเรียงตัวกับไอออนลบของออกซิเจน เกิดเป็นโครงสร้างแบบ FCC และไอออนบวก B ซึ่งมีขนาดรัศมีไอออนเล็กจะเข้าไปอยู่ในช่องว่างทรงแปดหน้า (Octahedral hole) ที่เกิดจากออกซิเจน สำหรับไอออนบวก B นั้นจะมีเพียงไอออนลบของออกซิเจนเท่านั้นที่เป็นอะตอมใกล้เคียงล้อมรอบอยู่ 6 ไอออน ส่วนไอออนบวก A จะมีไอออนลบของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ออกซิเจนล้อมรอบอยู่ 12 ไอออน และในแต่ละไอออนลบของออกซิเจนจะมีไอออนบวก A และ B ล้อมรอบอยู่ 4 และ 2 ไอออน ตามลำดับ ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 โครงสร้างเพอรอฟสไกต์แบบอุดมคติ

2.4.2 โครงสร้างเพอรอฟสไกต์แบบเชิงซ้อน (Complex Perovskite Structure)

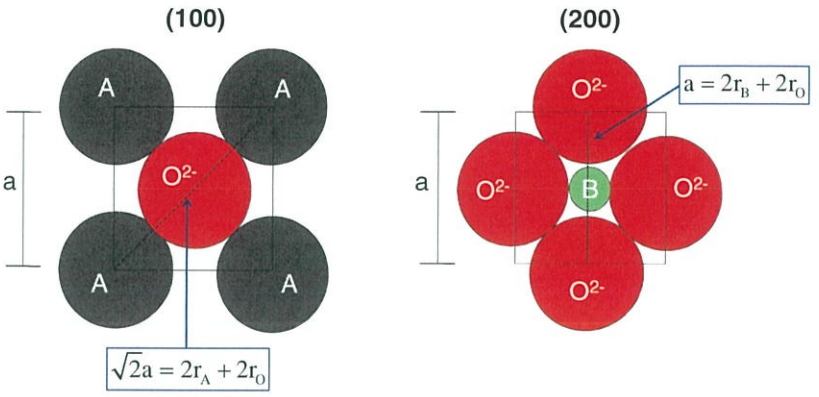
รูปแบบของเพอรอฟสไกต์แบบเชิงซ้อนเป็นผลมาจากการแทนที่ด้วยไอออนหลายตัว โดยมีสูตรโครงสร้างเป็น

$$(A'A'')^{(XII)}(B'B'')^{(VI)}X_3^{(VI)} \tag{2.61}$$

ที่ตำแหน่ง A คือ ไอออนบวกที่มีรัศมีไอออนขนาดใหญ่ เช่น Pb^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Bi^{3+} หรือ La^{3+} ตำแหน่ง X จะเป็นไอออนลบของออกซิเจน และตำแหน่ง B สามารถเป็นไอออนบวกได้หลากหลาย โดย B' จะเป็นไอออนบวกที่ประจุต่ำ เช่น Mg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+} และ Sc^{3+} ส่วน B'' จะเป็นไอออนที่มีประจุสูง เช่น Ti^{4+}, Nb^{5+}, Ta^{5+} และ W^{6+}

ในการศึกษาความเสถียรของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ จะใช้ค่าปัจจัยความคลาดเคลื่อน (Tolerance factor; *t*) ซึ่งเป็นค่าที่บ่งบอกว่าธาตุแต่ละชนิดจะสามารถรวมกันเกิดเป็นโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ได้ยากง่ายเพียงใด โดยทำการคำนวณจากรัศมีอะตอมของธาตุที่เข้ามาบรรจุในโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ โดยเซรามิกส์เฟอร์โรอิเล็กทริกที่สำคัญส่วนใหญ่มีโครงสร้างพื้นฐานแบบคิวบิก เพอรอฟสไกต์ ดังแสดงในรูปที่ 2.9 มีสูตรอย่างง่ายเป็น ABO_3 โครงสร้างนี้ประกอบด้วยอะตอมของไอออนบวกที่มีรัศมีอะตอมขนาดใหญ่ (Large A-site cation) และมีประจุต่ำ (Low valency) เช่น (K^+, Na^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} และ Pb^{2+}) บรรจุอยู่ที่มุมของหน่วยเซลล์ (Unit Cell) ในตำแหน่ง B ของหน่วยเซลล์ประกอบด้วย อะตอมของไอออนบวกที่มีรัศมีอะตอมขนาดเล็กและมีประจุสูง เช่น (Ta^{5+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Sn^{4+} และอื่น ๆ) บรรจุอยู่ตรงกลางของหน่วยเซลล์ ซึ่งถูกล้อมรอบด้วยออกซิเจนที่จัดเรียงกันแบบออกตระฮีดรัล (Octahedral) อยู่ตรงกลางระหว่างหน้าทั้ง 6 ของหน่วยเซลล์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.10 ภาพตัดขวางของหน่วยเซลล์เพอรอฟสไกต์แบบอุดมคติ (ABO_3) ในระนาบ (100) และ (200)

จากการพิจารณาภาพตัดขวางของหน่วยเซลล์ในรูปที่ 2.10 สามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างรัศมีไอออนได้ดังนี้

ระนาบ (100) จะได้ $$\sqrt{2}a = 2r_A + 2r_O \quad (2.62)$$

ระนาบ (200) จะได้ $$a = 2r_B + 2r_O \quad (2.63)$$

จากสมการที่ (2.62) และ (2.63) จะได้ $$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + 2r_O) \quad (2.64)$$

เมื่อ r_A, r_B และ r_O คือ รัศมีไอออนของอะตอม A, B และออกซิเจน ตามลำดับ

a คือ แลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice parameter)

จากสมการที่ (2.64) เรายังสามารถอธิบายถึงความเสถียรของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์อื่น ๆ ได้ด้วยค่าปัจจัยความคลาดเคลื่อนจากสมการ

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.65)$$

ค่าปัจจัยความคลาดเคลื่อนเป็นตัวบ่งชี้การบิดเบี้ยวของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์แบบอุดมคติได้ โดยโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ที่เสถียรจะมีค่าปัจจัยความคลาดเคลื่อนอยู่ในช่วง $0.95 < t < 1.06$ โดยถ้าค่า $t = 1$ แสดงว่ามีโครงสร้างเป็นแบบโครงสร้างเพอรอฟสไกต์แบบอุดมคติ ซึ่งจะเรียกว่า “เพอรอฟสไกต์สมบูรณ์” (Perfect perovskite) ตัวอย่างเช่น สทรอนเทียมไททาเนต ($SrTiO_3$) เมื่อ $t > 1$ แสดงว่าขนาดไอออนบวก B มีขนาดเล็กกว่าช่องว่างทรงแปดหน้าที่เข้าไปอยู่ทำให้โครงสร้างที่ได้เกิดการมีขั้วขึ้น ตัวอย่างเช่น แบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) เป็นต้น และเมื่อ $t < 1$ แสดงว่าไอออนบวก A มีขนาดเล็กกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับช่องว่างระหว่างทรงแปดหน้า ตัวอย่างเช่น แคลเซียมไททาเนต ($CaTiO_3$) เป็นต้น

โดยปกติสำหรับเตตระโกนอล (Tetragonal) จะมีค่าปัจจัยความคลาดเคลื่อนมากกว่า 0.98 และสำหรับรอมโบฮีดรัล (Rhombohedral) จะมีค่าปัจจัยความคลาดเคลื่อนน้อยกว่า 0.98 นอกจากนั้นค่าปัจจัยความคลาดเคลื่อนที่มีค่ามากกว่า 1 โครงสร้างจะแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(Ferroelectric) และค่าปัจจัยความคลาดเคลื่อนที่มีค่าน้อยกว่า โครงสร้างจะแสดงสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric)

2.5 เอกสารอ้างอิง

[1] Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects.* Physical Review, 1965. **140**(4A): p. A1133-A1138.

[2] Tinoco, T., et al., *Structural Studies of $CuInS_2$ and $CuInSe_2$ under High Pressure.* physica status solidi (b), 1996. **198**(1): p. 433-438.

[3]. Liu, H., et al., *Structural and vibrational properties of solid nitromethane under high pressure by density functional theory.* The Journal of Chemical Physics, 2006. **124**(12): p. 124501.

[4] 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, 2014. **115**(14): p. 143509.

[5] 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, 2004. **108**(26): p. 9208-9215.

[6] Rubio-Bollinger, G., et al., *Mechanical Properties and Formation Mechanisms of a Wire of Single Gold Atoms.* Physical Review Letters, 2001. **87**(2): p. 026101.

[7] Brewer, S.H. and S. Franzen, *Calculation of the electronic and optical properties of indium tin oxide by density functional theory.* Chemical Physics, 2004. **300**(1–3): p. 285-293.

[8] Asahi, R., et al., *Electronic and optical properties of anatase TiO_2.* Physical Review B, 2000. **61**(11): p. 7459-7465.

[9] P.Blaha, et al., *an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Wien: Institut fur Materialphysik, Universitat Wien.* 2002.

[10] 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.

[11] Jarlborg, T. and G. Arbman, *The LMTO band method applied to V 3 Ga.* Journal of Physics F: Metal Physics, 1976. **6**(2): p. 189.

[12] Jarlborg, T. and G. Arbman, *The electronic structure of some A15 compounds by semiself-consistent band calculations.* Journal of Physics F: Metal Physics, 1977. **7**(9): p. 1635.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[13] Kresse, G. and J. Hafner, *Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements.* Journal of Physics: Condensed Matter, 1994. **6**(40): p. 8245.

[14] Kresse, G. and J. Furthmüller, *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set.* Physical Review B, 1996. **54**(16): p. 11169-11186.

[15] Born, M. and R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln.* Annalen der Physik, 1927. **389**(20): p. 457-484.

[16] 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, 1928. **24**(01): p. 89-110.

[17] Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas.* Physical Review, 1964. **136**(3B): p. B864-B871.

[18] Parr, G.R. and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. The United States of America: Oxford University Press.* 1989.

[19] Dirac, P.A.M., *Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom.* Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1930. **26**(03): p. 376-385.

[20] Wigner, E., *Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals.* Transactions of the Faraday Society, 1938. **34**(0): p. 678-685.

[21] Ceperley, D.M. and B.J. Alder, *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method.* Physical Review Letters, 1980. **45**(7): p. 566-569.

[22] Perdew, J.P., et al., *Accurate Density Functional with Correct Formal Properties: A Step Beyond the Generalized Gradient Approximation.* Physical Review Letters, 1999. **82**(12): p. 2544-2547.

[23] Becke, A.D., *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior.* Physical Review A, 1988. **38**(6): p. 3098-3100.

[24] 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, 1988. **37**(2): p. 785-789.

[25] Miehlich, B., et al., *Results obtained with the correlation energy density functionals of becke and Lee, Yang and Parr.* Chemical Physics Letters, 1989. **157**(3): p. 200-206.

[26] Perdew, J.P. and Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy.* Physical Review B, 1992. **45**(23): p. 13244-13249.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[27] Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple.* Physical Review Letters, 1996. **77**(18): p. 3865-3868.

[28] 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, 1994. **98**(45): p. 11623-11627.

[29] Heyd, J., G.E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential.* The Journal of Chemical Physics, 2003. **118**(18): p. 8207-8215.

[30] 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, 2006. **110**(49): p. 13126-13130.

[31] Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*. 1996: United States of America: Cambridge UniversityJonh Wiley & Sons, Inc. .

[32] Martin, R.M., *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. 2004: United Kingdom: Cambridge University Press.

[33] Heine, V., Cohen, M. L., and Weaire, D., *Solid State Physics. edited by Ehrenreich, H. E., Seitz, F., and Turnbull, D.* 1970: New York: Academic press.

[34] Pickard, C.J., *Electron energy loss spectroscopy*. 1997, University of Cambridge, England.

[35] Hamann, D.R., M. Schlüter, and C. Chiang, *Norm-Conserving Pseudopotentials.* Physical Review Letters, 1979. **43**(20): p. 1494-1497.

[36] Kleinman, L. and D.M. Bylander, *Efficacious Form for Model Pseudopotentials.* Physical Review Letters, 1982. **48**(20): p. 1425-1428.

[37] Meyer, B., *The pseudo plane wave approach : John von Neumann Institute for Computing.* 2006. **31**: p. 71-83.

[38] Vanderbilt, D., *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism.* Physical Review B, 1990. **41**(11): p. 7892-7895.

[39] Blöchl, P.E., *Projector augmented-wave method.* Physical Review B, 1994. **50**(24): p. 17953-17979.

[40] Andersen, O.K., *Linear methods in band theory.* Physical Review B, 1975. **12**(8): p. 3060-3083.

[41] 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, 1975. **5**(11): p. 2041.

[42] Hellmann, H., *Einf?hrung in die Quantenchemie. Leipzig: Franz Deuticke.* 1937: p. 285.

[43] Feynman, R.P., *Forces in Molecules.* Physical Review, 1939. **56**(4): p. 340-343.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[44] McNally, P.J., *Techniques: 3D imaging of crystal defects.* Nature, 2013. **496**(7443): p. 37-38.

[45] http://images.slideplayer.com/19/5857470/slides/slide_26.jpg.

[46] Abramowitz, M.a.S., I. A., *Handbook of mathematical functions*. 1965: New York: Dover Publications.

[47] Zhang, S.B. and J.E. Northrup, *Chemical potential dependence of defect formation energies in GaAs: Application to Ga self-diffusion.* Physical Review Letters, 1991. **67**(17): p. 2339-2342.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3
ความบกพร่องมูลฐาน ในผลึกเลดเซอร์โคเนตที่มีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิก

3.1 ความสำคัญของงานวิจัยและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

โดยทั่วไปผลึกที่เตรียมได้จากกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีต่าง ๆ นั้น อาจจะมีความไม่สมบูรณ์หรือมีความบกพร่องเกิดขึ้นภายในผลึก ซึ่งความบกพร่องที่เกิดขึ้นนี้สามารถเกิดได้จากหลากหลายปัจจัย โดยความบกพร่องที่เกิดขึ้นภายในผลึกนั้นอาจจะไปช่วยเพิ่มหรือลดสมบัติทางฟิสิกส์บางอย่างของผลึกได้โดยขึ้นอยู่กับชนิดของความบกพร่องที่เกิดขึ้นภายในผลึกนั่นเอง ดังนั้นการศึกษาความบกพร่องภายในผลึกของวัสดุชนิดต่าง ๆ จึงมีความสำคัญอย่างมากต่อการสร้างองค์ความรู้เบื้องต้นเพื่อนำไปใช้ในการพัฒนาหรือปรับปรุงสมบัติทางฟิสิกส์ต่าง ๆ ของวัสดุให้ดีขึ้นหรือให้เป็นไปตามที่เราต้องการ

สำหรับสารประกอบเลดเซอร์โคเนตพบว่างานวิจัยส่วนใหญ่ได้ทำการศึกษาสารประกอบดังกล่าวในโครงสร้างแบบคิวบิกซึ่งเป็นโครงสร้างที่ไม่ซับซ้อนและมีขนาดเล็ก โดยโครงสร้างแบบคิวบิกนี้จะแสดงสมบัติพาราอิเล็กทริก [1, 2] แต่สำหรับโครงสร้างที่แสดงสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิกซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีความซับซ้อนอีกทั้งมีขนาดที่ใหญ่มากขึ้น จึงเป็นผลทำให้มีนักวิจัยศึกษาไม่มากนัก [3, 4] โดยในปี 2008 Kagimura และ Singh [3] ได้ทำการศึกษาผลึกเลดเซอร์โคเนตด้วยวิธีการคำนวณแบบเฟิสต์พรินซิเพลและพบว่าการแทนที่ของอะตอม Pb บนอะตอม Zr (Pb_{Zr}) เป็นความบกพร่องที่มีโอกาสเกิดขึ้นในผลึกได้มากภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกที่มีออกซิเจนในระบบมาก (O-rich) แต่อย่างไรก็ตามในงานวิจัยของพวกเขานั้นไม่ได้มีการคำนวณพลังงานการก่อเกิดความบกพร่องชนิดต่าง ๆ รวมถึงความบกพร่องแบบ Pb_{Zr} ให้ครบถ้วนเพื่อพิจารณาโอกาสในการเกิดความบกพร่องชนิดต่าง ๆ อย่างเป็นระบบ

ดังนั้นวิทยานิพนธ์ในบทนี้จะมุ่งเน้นศึกษาความบกพร่องมูลฐานในผลึกเลดเซอร์โคเนตที่มีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิกด้วยวิธีการคำนวณแบบเฟิสต์พรินซิเพิลซึ่งอยู่บนพื้นฐานของทฤษฎีฟังชันนัลความหนาแน่นซึ่งผู้วิจัยได้ทำการศึกษาผลของความบกพรองชนิดต่าง ๆ ต่อสมบัติทางฟิสิกส์ของผลึก โดยความยากง่ายในการเกิดความบกพร่องแต่ละชนิดนั้นจะสามารถพิจารณาได้จากการคำนวณพลังงานการก่อเกิดความบกพร่องภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกทั้งแบบที่มีออกซิเจนในระบบมาก (O-rich) และแบบที่มีออกซิเจนในระบบน้อย (O-poor)

3.2 รายละเอียดในการคำนวณ

ในบทนี้เป็นการศึกษาความบกพร่องมูลฐานในผลึกเลดเซอร์โคเนตที่มีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิค โดยเริ่มต้นจากการคำนวณหาค่าคงที่โครงผลึกของผลึกเลดเซอร์โคเนตจากหน่วยเซลล์ขนาด 40 อะตอม หลังจากนั้นเราจะทำการขยายเซลล์นี้ให้มีขนาดใหญ่ขึ้นซึ่งเราจะเรียกว่า “ซุปเปอร์เซลล์” (Supercell) เพื่อทำการศึกษาความบกพร่องในผลึกดังกล่าว โดยในที่นี้เราจะทำการสร้างซุปเปอร์เซลล์ขนาด 80 อะตอม หลังจากนั้นจึงทำการสร้างความบกพร่องมูลฐานในรูปแบบต่าง ๆ ภายในซุปเปอร์เซลล์ที่ได้ ได้แก่ ความบกพร่องแบบที่ว่างของ Pb (V_{Pb}), ความบกพร่องแบบที่ว่างของ Zr (V_{Zr}), ความบกพร่องแบบที่ว่างของออกซิเจน (V_O), ความบกพร่องแบบการแทรกของ Pb (Pb_i),

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความบกพร่องแบบการแทรกของ Zr (Zr_i), ความบกพร่องแบบการแทรกของ O (O_i), ความบกพร่องแบบการแทรกของ O แล้วเข้าไปจับกับออกซิเจน ($O_{i(split)}$), ความบกพร่องแบบการแทนที่ของอะตอม Pb บนตำแหน่งอะตอม Zr (Pb_{Zr}) และความบกพร่องแบบการแทนที่ของอะตอม Zr บนตำแหน่งอะตอม Pb (Zr_{Pb}) ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการคำนวณบนพื้นฐานของทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น [5] โดยใช้โปรแกรมคำนวณที่มีชื่อว่า Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [6] ซึ่งใช้เบซิสเซ็ตแบบคลื่นระนาบโดยมีการตั้งค่าพลังงานจุดตัด (E_{cutoff}) ไว้ที่ 500 eV สำหรับฟังก์ชันนัลพลังงานแลกเปลี่ยนสัมพัทธ์ในการคำนวณนี้จะเลือกใช้แบบ LDA [7] โดยอันตรกิริยาที่กระทำระหว่างอิเล็กตรอนกับแกนไอออนอธิบายได้โดยวิธี Projector Augmented Wave (PAW) [8] สำหรับการอินทิเกรตในปริภูมิส่วนกลับเราจะใช้วิธีการสุ่มค่า k-point ตามแบบแผนของ Monkhorst and Pack [9] และอะตอมทั้งหมดในระบบจะสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระจนกระทั่งแรงสุทธิที่กระทำกับอะตอมแต่ละตัวมีค่าน้อยกว่า 0.02 eV/Å ตามหลักของ Hellmann–Feynman [10]

3.2.1 การคำนวณโครงสร้างหน่วยเซลล์ของเลดเซอร์โคเนต

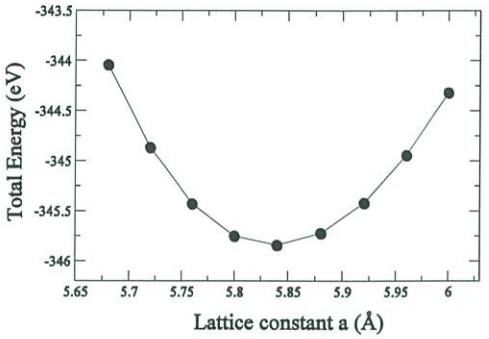
ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาสารประกอบเลดเซอร์โคเนตที่มีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิกซึ่งโครงสร้างนี้อยู่ในกลุ่มปริภูมิ (Space group) แบบ Pbam และมีเลขกลุ่มปริภูมิ (Space group number) เท่ากับ 55 โดยจากการทดลองพบว่ามีค่าคงที่โครงผลึกเท่ากับ a = 5.88 Å, b = 11.77 Å และ c = 8.22 Å และมีค่ามุมต่าง ๆ คือ α = 90°, β = 90° และ γ = 90° [11] โดยภายในหน่วยเซลล์ของโครงสร้างนี้จะประกอบด้วยอะตอมทั้งหมด 40 อะตอม ซึ่งประกอบด้วยอะตอม Pb 8 อะตอม, อะตอม Zr 8 อะตอม และอะตอม O 24 อะตอม จากผลการคำนวณความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่โครงผลึกกับพลังงานรวมของผลึกดังแสดงในรูปที่ 3.1 พบว่าค่าคงที่โครงผลึกของเลดเซอร์โคเนตที่มีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิกมีค่าเท่ากับ a = 5.84 Å, b = 11.72 Å และ c = 8.13 Å ซึ่งประมาณได้เท่ากับจุดต่ำสุดของเส้นกราฟแต่ละเส้นนั่นเอง

จากการเปรียบเทียบผลการคำนวณค่าคงที่โครงผลึกของเลดเซอร์โคเนตในงานวิจัยนี้กับผลการทดลองพบว่ามีค่าที่สอดคล้องใกล้เคียงกันเป็นอย่างดีดังสรุปไว้ในตารางที่ 3.1

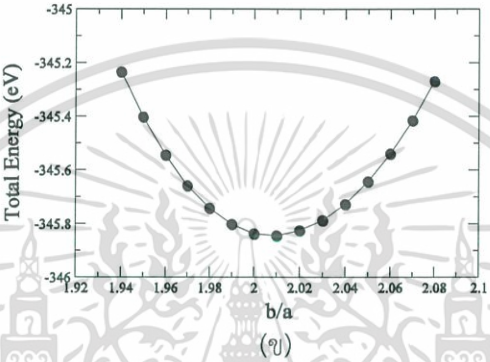
ตารางที่ 3.1 เปรียบเทียบค่าคงที่โครงผลึกของเลดเซอร์โคเนตที่มีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิกจากการคำนวณในงานวิจัยนี้กับการคำนวณในงานวิจัยก่อนหน้าและจากการทดลอง

วิธีวิจัย	ค่าคงที่โครงผลึก (Å)		
	a	b	c
ผลจากการคำนวณ (Calculations)			
PAW_LDA (This work)	5.84	11.72	8.13
FL-LAPW_GGA [12]	5.96	11.77	8.34
DFT-B3PW [1]	5.94	11.80	8.26
ผลจากการทดลอง (Experiments)			
Neutron diffraction 10k [13]	5.88	11.77	8.21
Neutron diffraction 20k [14]	5.88	11.78	8.23
X-Ray Diffraction (XRD)[11]	5.88	11.77	8.22

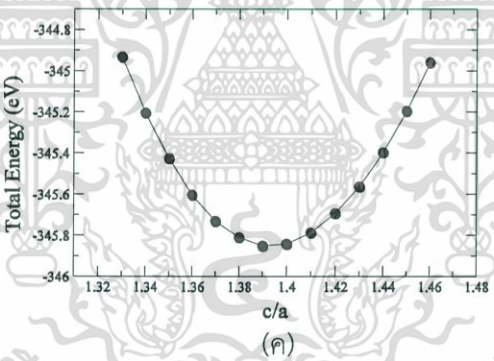
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ก)



(ข)



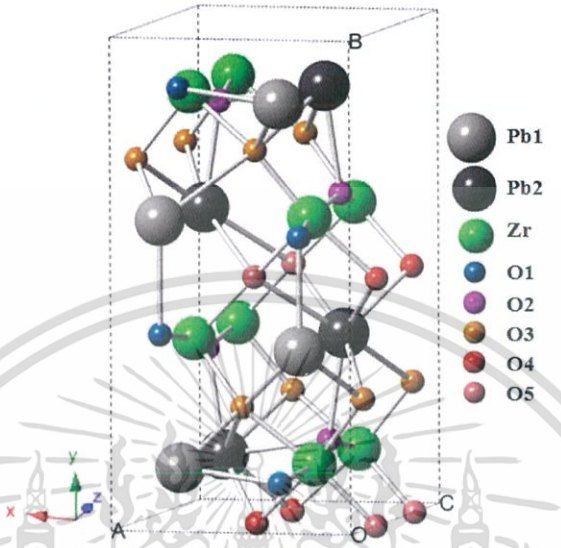
(ค)

รูปที่ 3.1 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่โครงผลึกกับพลังงานรวมของผลึกเลดเซอร์โคเนตที่มีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิก โดยสำหรับค่าคงที่โครงผลึกด้าน *b* และ *c* จะถูกคำนวณในรูปสัดส่วนของค่าค่าคงที่โครงผลึกด้าน *a*

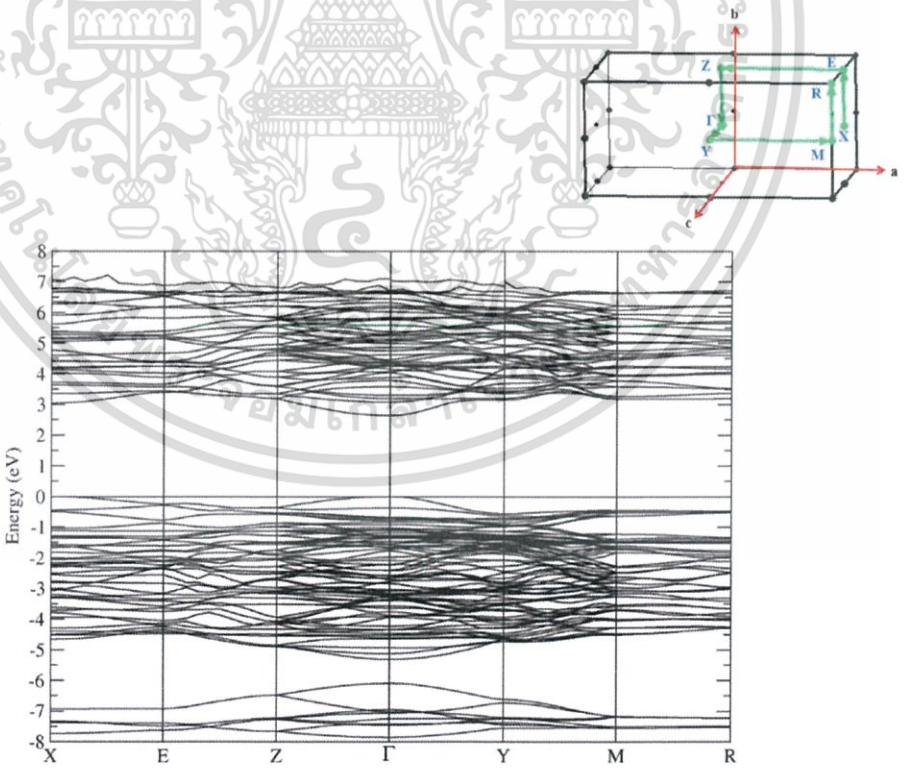
เมื่อพิจารณาตำแหน่งของอะตอมภายในโครงสร้างเลดเซอร์โคเนตดังแสดงในรูปที่ 3.2 ซึ่งมีอะตอมทั้งหมด 40 อะตอม ประกอบด้วยอะตอมของ Pb 8 อะตอม Zr 8 อะตอม และ O 24 อะตอม โดยเราจะพบว่าบางอะตอมที่เป็นอะตอมชนิดเดียวกันแต่อยู่คนละตำแหน่งจะมีลักษณะทางโครงสร้างโดยรอบที่เหมือนกัน แสดงว่าอะตอมนั้นเป็นอะตอมที่มีสมบัติทางฟิสิกส์ที่เหมือนกันเพียงแต่ถูกเลื่อนตำแหน่งไป (Equivalent site) และถ้าอะตอมชนิดเดียวกันที่อยู่คนละตำแหน่งแต่มีลักษณะโครงสร้างโดยรอบที่แตกต่างกัน แสดงว่าอะตอมนั้นเป็นอะตอมที่ให้สมบัติทางฟิสิกส์ที่แตกต่างกัน (Nonequivalent site) เมื่อพิจารณารูปที่ 3.2 พบว่าอะตอม Pb สามารถแบ่งออกได้เป็นสองกลุ่ม นั่นคือ Pb1 และ Pb2 และสำหรับอะตอม O พบว่าจะสามารถแบ่งแยกออกได้ถึงห้ากลุ่ม ได้แก่ O1,

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

O2, O3, O4 และ O5 แต่สำหรับอะตอม Zr นั้นจะมีลักษณะที่เหมือนกันทุกอะตอม ซึ่งผลการวิเคราะห์นี้ได้ให้ผลสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า [12, 15] ดังนั้นหากต้องการพิจารณาความบกพร่องแบบที่ว่างของอะตอม Pb เราจำเป็นที่จะต้องพิจารณาอะตอม Pb ทั้งสองกลุ่ม



รูปที่ 3.2 อะตอมที่มีลักษณะแตกต่างกันภายในผลึกเลดเซอร์โคเนตที่มีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิก



รูปที่ 3.3 โครงสร้างแถบพลังงานของผลึกเลดเซอร์โคเนตที่มีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิกพร้อมทั้งแสดงบริลโลนโซนของผลึก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในส่วนของการคำนวณโครงสร้างแถบพลังงาน (Band Structure) ของผลึกเลดเซอร์โคเนตได้ทำการคำนวณโดยการพิจารณาตำแหน่งของบริลโลนโซนผ่านจุดที่มีสมมาตรทางโครงสร้างสูงจำนวน 7 จุด ได้แก่ X (0.5 0.0 0.0), E (0.5 0.5 0.0), Z (0.0 0.5 0.0), Γ (0.0 0.0 0.0), Y (0.0 0.0 0.5), M (0.5 0.0 0.5) และ R (0.5 0.5 0.5) ดังแสดงในรูปที่ 3.3 ซึ่งจากผลการคำนวณพบว่าตำแหน่งสูงสุดของแถบวาเลนซ์และตำแหน่งต่ำสุดของแถบนำกระแสจะอยู่ที่จุด Γ นั่นคืออยู่ตรงกึ่งกลางของบริลโลนโซน โดยมีค่าช่องว่างแถบพลังงานแบบตรง (Direct energy band gap) เท่ากับ 2.60 eV

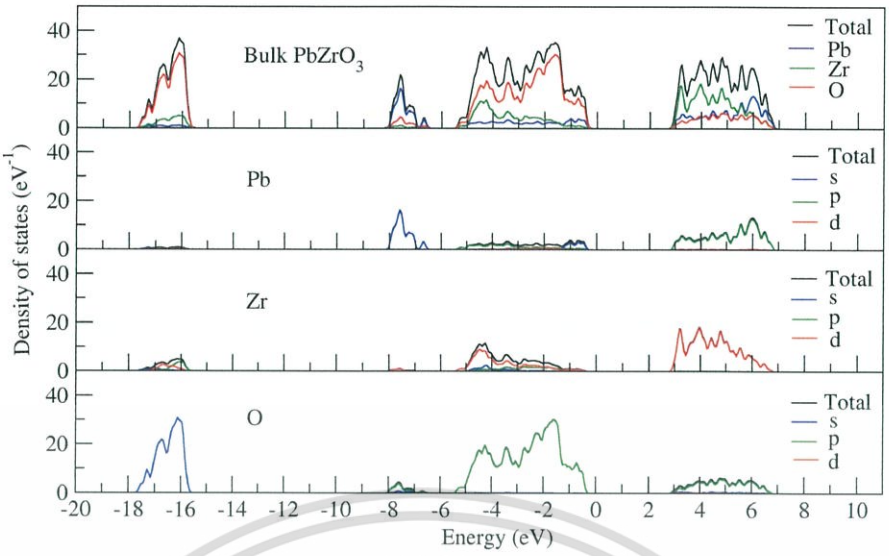
ตารางที่ 3.2 เปรียบเทียบค่าช่องว่างแถบพลังงานของผลึกเลดเซอร์โคเนตที่มีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิกจากผลการคำนวณในงานวิจัยนี้กับผลการคำนวณในงานวิจัยก่อนหน้าและผลจากการทดลอง

วิธีวิจัย	ช่องว่างแถบพลังงาน (eV)
ผลจากการคำนวณ (Calculations)	
PAW_LDA (This work)	2.60
FL-LAPW_GGA [12]	2.90
ผลจากการทดลอง (Experiment)	
Transmittance [16]	3.70

จากการเปรียบเทียบค่าช่องว่างแถบพลังงานของผลึกเลดเซอร์โคเนตในงานวิจัยนี้กับผลจากการทดลองและผลจากการคำนวณในงานวิจัยก่อนหน้านี้ พบว่าเมื่อเทียบกับผลจากการคำนวณในงานวิจัยอื่นจะมีค่าที่แตกต่างกันอยู่ประมาณ 0.30 eV ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากการเลือกใช้ฟังก์ชันนัลที่แตกต่างกัน ในขณะที่เมื่อเทียบกับผลจากการทดลองจะให้ค่าที่แตกต่างกันมาก ซึ่งความแตกต่างกันนี้เป็นผลมาจากฟังก์ชันนัลที่ใช้ในการคำนวณ ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้ฟังก์ชันนัลแบบ LDA ซึ่งจะให้ผลการคำนวณช่องว่างแถบพลังงานน้อยกว่าความเป็นจริง

ในรูปที่ 3.4 ได้แสดงความหนาแน่นสถานะรวมและความหนาแน่นสถานะของอะตอมแต่ละชนิด (Pb, Zr และ O) ในผลึกเลดเซอร์โคเนตโดยกำหนดให้จุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์อยู่ที่ศูนย์ จากผลการคำนวณพบว่าที่ช่วงพลังงานประมาณ -18 eV ถึง -16 eV นั้นส่วนใหญ่เป็นผลมาจากสถานะ 2s ของอะตอม O ในส่วนพลังงานระหว่าง -8 eV ถึง -6 eV จะเป็นผลมากจากสถานะ 6s ของอะตอม Pb สำหรับพลังงานในช่วง -6 eV ถึง 0 eV ส่วนใหญ่เป็นผลมาจากการไฮบริดไดเซชั่นระหว่าง O 2p กับ Zr 4d และในส่วนของแถบนำไฟฟ้าส่วนใหญ่จะเป็นผลมาจากการไฮบริดไดเซชั่นระหว่าง Zr 4d, Pb 6p และ O 2p ซึ่งผลการคำนวณที่ได้นี้สอดคล้องกับผลการคำนวณจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ [1, 12]

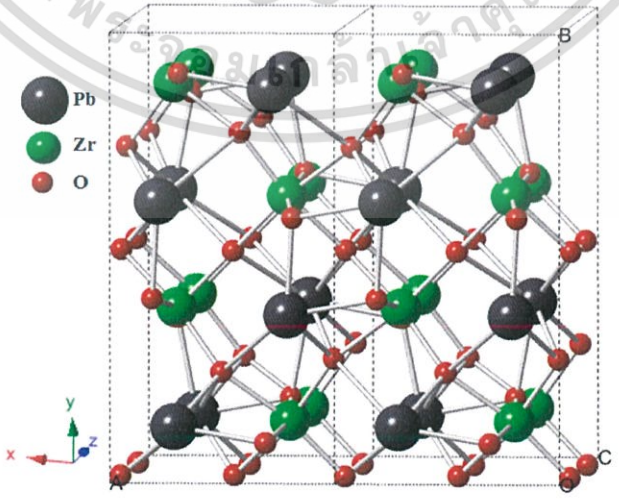
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.4 ความหนาแน่นสถานะรวมและความหนาแน่นสถานะของแต่ละอะตอมในผลึกเลดเซอร์โคเนตที่มีในโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิก

3.2.2 การคำนวณโครงสร้างซุปเปอร์เซลล์ของเลดเซอร์โคเนต

การคำนวณโครงสร้างของความบกพร่องนั้นจำเป็นต้องใช้ขนาดซุปเปอร์เซลล์ที่เหมาะสมในการคำนวณ โดยในงานวิจัยนี้ได้สร้างซุปเปอร์เซลล์ [17-19] ที่ได้จากการขยายหน่วยเซลล์ของเลดเซอร์โคเนตเป็น 2x1x1 ซึ่งทำให้ขนาดซุปเปอร์เซลล์นี้มีจำนวนอะตอมทั้งหมด 80 อะตอมดังแสดงในรูปที่ 3.5 ซึ่งประกอบด้วยอะตอม Pb 16 อะตอม Zr 16 อะตอม และ O 48 อะตอม โดยสำหรับการคำนวณที่เกี่ยวข้องกับซุปเปอร์เซลล์นี้ได้ลดจำนวนของ k-point ลงเหลือเท่ากับ 2x2x2 จึงทำให้การคำนวณซุปเปอร์เซลล์นี้ไม่ผ่านจุด Γ และในระหว่างการคำนวณนั้นอะตอมทุกตัวจะสามารถเคลื่อนที่ไปมาได้เพื่อลดแรงที่กระทำต่อกันจนกระทั่งแรงที่กระทำบนแต่ละอะตอมมีขนาดน้อยกว่า -0.02 eV/Å



รูปที่ 3.5 ซุปเปอร์เซลล์ของผลึกเลดเซอร์โคเนตที่มีจำนวนอะตอมทั้งหมด 80 อะตอม

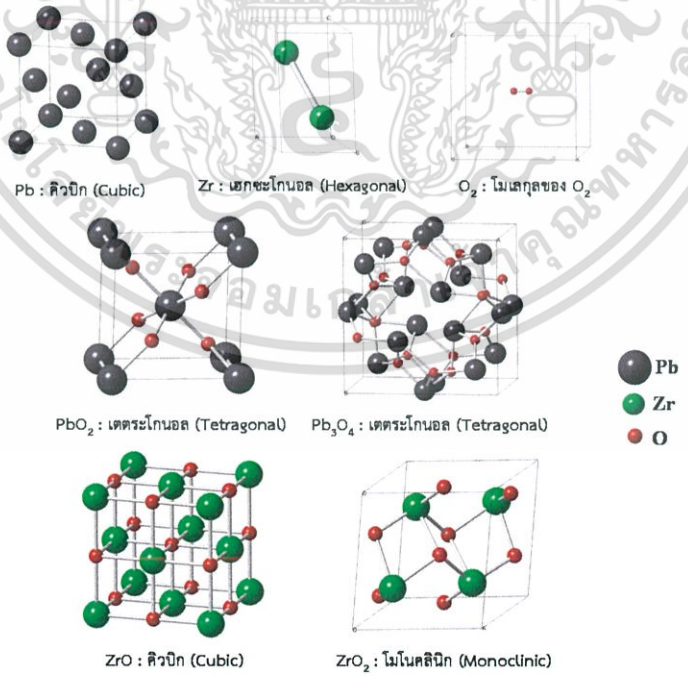
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2.3 โครงสร้างผลึกอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง

พลังงานการก่อเกิดความบกพร่องมูลฐานในผลึกเลดเซอร์โคเนตสามารถคำนวณได้ตามสมการที่ (2.54) ซึ่งได้อธิบายไว้ในบทที่ 2 ซึ่งจะเห็นว่าภายในสมการดังกล่าวมีส่วนของศักย์เคมีที่เกี่ยวข้องกับการเอาอะตอมเข้าหรือออกจากระบบ ซึ่งศักย์เคมีดังกล่าวจะต้องทำการคำนวณมาจากการจำกัดเฟสของธาตุหรือสารประกอบที่อาจจะเกิดขึ้นในระหว่างการปลูกผลึกเลดเซอร์โคเนต ซึ่งในที่นี้พลังงานของเฟสต่าง ๆ ที่ใช้ในการจำกัดได้ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 3.3 และรูปที่ 3.6 (รายละเอียดข้อมูลทางโครงสร้างทั้งหมดได้ถูกแสดงไว้ในภาคผนวก ก)

ตารางที่ 3.3 ข้อมูลของเฟสทั้งหมดที่ถูกจำกัดสำหรับการปลูกผลึกเลดเซอร์โคเนต

ธาตุ/ สารประกอบ	โครงสร้าง	อะตอมพื้นฐาน	พลังงานรวม (eV)	พลังงาน/ สูตรโมเลกุล (eV)
Pb	คิวบิก (Cubic) [20]	1	-4.29	-4.29
Zr	เฮกซะโกนอล (Hexagonal) [20]	2	-18.42	-9.21
O_2	โมเลกุลของ O_2[21]	2	-10.48	-5.24
PbO_2	เตตระโกนอล (Tetragonal)[22]	6	-36.98	-18.49
Pb_3O_4	เตตระโกนอล (Tetragonal)[23]	28	-173.23	-43.31
ZrO	คิวบิก (Cubic) [24]	2	-19.93	-19.93
ZrO_2	โมโนคลินิก (Monoclinic) [25]	12	-124.29	-31.07



รูปที่ 3.6 โครงสร้างของธาตุและสารประกอบทั้งหมดที่ใช้ในการจำกัดเฟสสำหรับการปลูกผลึกเลดเซอร์โคเนต

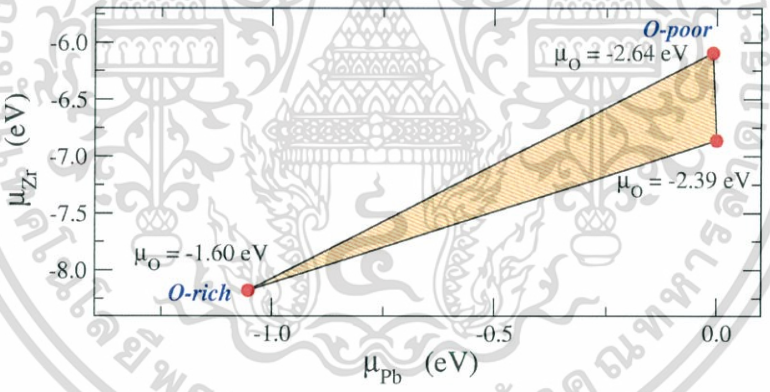
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับการคำนวณศักย์เคมีต่าง ๆ ได้มีการอธิบายไว้อย่างละเอียดในบทที่ 2 ดังแสดงในสมการที่ (2.56) ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาความสามารถในการเกิดความบกพร่องแต่ละชนิดภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกที่มีออกซิเจนมากและออกซิเจนน้อยในระบบ

3.3 ผลการคำนวณและการวิเคราะห์ผล

3.3.1 ศักย์เคมี

จากการนำค่าพลังงานต่อสูตรโมเลกุลของธาตุหรือสารประกอบต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องเข้าสู่การพิจารณาเงื่อนไขการจำกัดเฟสในการปลูกผลึกเลดเซอร์โคเนตดังสมการที่ (2.56) สามารถแสดงได้อย่างง่ายในรูปของการวาดแผนภาพในสองมิติโดยให้แกน x และแกน y แทนค่าศักย์เคมีของ Pb และ Zr ตามลำดับ และทำการโปรเจคค่าศักย์เคมีของ O ลงมาอยู่บนระนาบของศักย์เคมีทั้งสองดังแสดงในรูปที่ 3.7 ซึ่งจากรูปดังกล่าวเราจะเห็นว่าพื้นที่แรเงาทั้งหมดนั้นสอดคล้องตามสมการการปลูกผลึกดังที่กล่าวไว้ในบทที่สอง นั่นหมายความว่าศักย์เคมีของ Pb, Zr และ O สามารถมีค่าใด ๆ ก็ได้ภายในพื้นที่แรเงาดังกล่าว แต่คงจะไม่ง่ายนักหากเราต้องทำการพิจารณาพลังงานการก่อเกิดความบกพร่องในทุก ๆ จุดในพื้นที่แรเงาดังกล่าว ดังนั้นเพื่อความสะดวกเราจะเลือกพิจารณาพลังงานการก่อเกิดความบกพร่องในบริเวณที่ศักย์เคมีของ O มีค่าน้อยและมากที่สุดซึ่งจะสอดคล้องกับเงื่อนไขการปลูกผลึกที่มีออกซิเจนในระบบน้อยกับเงื่อนไขที่มีออกซิเจนในระบบมาก ซึ่งค่าศักย์เคมีของอะตอมต่าง ๆ ที่จุดดังกล่าวได้แสดงไว้ในตารางที่ 3.4



รูปที่ 3.7 ค่าศักย์เคมีของ Pb และ Zr โดยการโปรเจคค่าศักย์เคมีของ O ลงมาอยู่บนระนาบของศักย์เคมีทั้งสอง

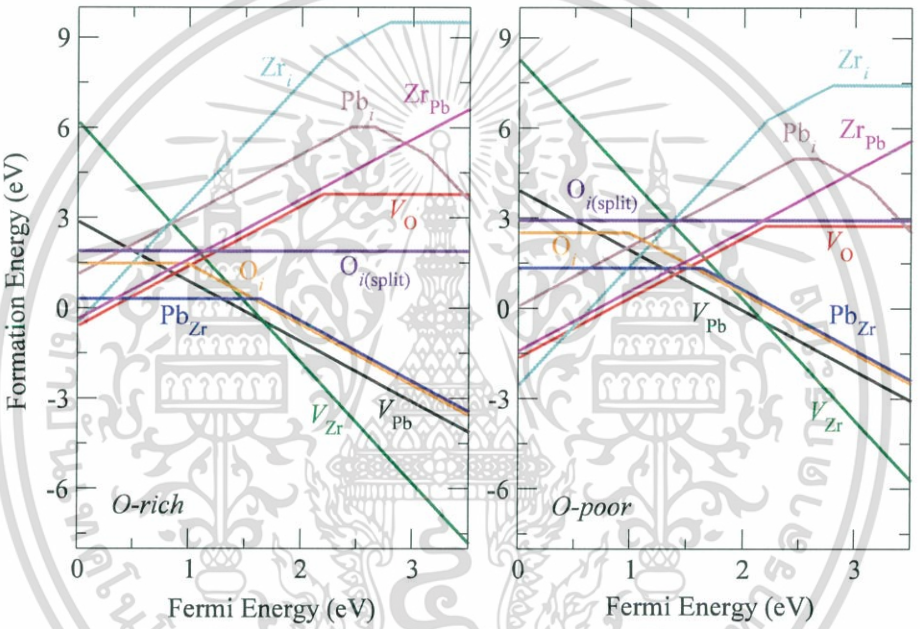
ตารางที่ 3.4 ค่าศักย์เคมีของ Pb, Zr และ O ภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกที่มีออกซิเจนมาก O-rich และเงื่อนไขที่มีออกซิเจนน้อย O-poor ในระบบ

เงื่อนไข	ศักย์เคมี (eV)		
	Pb	Zr	O
O-rich	-5.33	-17.40	-6.83
O-poor	-4.28	-15.31	-7.88

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.2 พลังงานการก่อเกิดความบกพร่อง

การคำนวณความบกพร่องมูลฐานในผลึกเลดเซอร์โคเนตของงานวิจัยนี้สามารถแบ่งออกได้เป็นสามแบบ คือ แบบที่ว่าง ได้แก่ V_{Pb}, V_{Zr} และ V_O แบบการแทรก ได้แก่ Pb_i, Zr_i, O_i และ $O_{i(split)}$ และแบบการแทนที่ ได้แก่ Pb_{Zr} และ Zr_{Pb} ซึ่งเราสามารถพิจารณาความยากง่ายในการเกิดความบกพร่องชนิดต่าง ๆ ได้จากการคำนวณพลังงานการก่อเกิดความบกพร่องมูลฐานแต่ละชนิด โดยสามารถนำมาแสดงเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานการก่อเกิดความบกพร่องกับระดับพลังงานเฟอร์มิภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกทั้ง O-rich และ O-poor ซึ่งระดับพลังงานเฟอร์มิจะมีค่าได้ไม่เกินช่องว่างแถบพลังงานของผลึก แต่เนื่องจากช่องว่างแถบพลังงานที่คำนวณด้วยฟังก์ชันนัลแบบ LDA มีค่าน้อยกว่าการทดลองมาก จึงได้เปลี่ยนไปใช้ช่องว่างแถบพลังงานที่คำนวณได้จากซุปเปอร์เซลล์ ณ ตำแหน่งที่เลื่อนออกจากจุด Γ เพื่อขยายช่องว่างแถบพลังงานให้ใกล้เคียงกับการทดลองดังแสดงในรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.8 ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานการก่อเกิดความบกพร่องมูลฐานซึ่งเป็นฟังก์ชันของระดับพลังงานเฟอร์มิของผลึกเลดเซอร์โคเนตภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกแบบ O-rich และ O-poor

จากรูปที่ 3.8 พบว่าความบกพร่องแบบการแทรกมีค่าพลังงานการก่อเกิดที่ค่อนข้างสูงเมื่อเทียบกับความบกพร่องชนิดอื่น โดยความบกพร่องแบบ Zr_i นี้จะเป็นตัวให้อิเล็กตรอนซึ่งมีระดับการเปลี่ยนประจุ $\varepsilon(4+/2+)$ = 2.21 eV และ $\varepsilon(2+/0)$ = 2.78 eV สำหรับความบกพร่องแบบ Pb_i จะสามารถเป็นได้ทั้งตัวให้และรับอิเล็กตรอนโดยมีระดับการเปลี่ยนประจุ $\varepsilon(2+/0)$ = 2.44 eV, $\varepsilon(0/2-)$ = 2.65 eV และ $\varepsilon(2-/4-)$ = 3.12 eV ในส่วนของความบกพร่องที่เกิดจากการแทรกของออกซิเจนพบว่าสามารถเกิดขึ้นได้สองแบบ คือ การแทรกเข้าไปอยู่ในช่องว่าง O_i และการแทรกแล้วเข้าไปจับกับออกซิเจนที่อยู่ในผลึก $O_{i(split)}$ โดย O_i นี้จะเป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่มีระดับการเปลี่ยนประจุ $\varepsilon(0/2-)$ = 0.98 eV ในขณะที่ $O_{i(split)}$ จะเป็นกลางทางไฟฟ้าโดยที่พลังงานการก่อเกิดความบกพร่องของ O_i มีค่าต่ำกว่า $O_{i(split)}$ ในทุกกรณี แสดงให้เห็นว่าออกซิเจนชอบที่จะเข้าไปอยู่ในช่องว่างของผลึกมากกว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เข้าไปจับกับออกซิเจนที่อยู่ในผลึก ในส่วนของความบกพร่องแบบที่ว่าง เราพบว่าความบกพร่องแบบ V_{Zr} และ V_{Pb} จะเป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่ไม่มีระดับการเปลี่ยนประจุเลย แต่สำหรับความบกพร่องแบบ V_O พบว่าจะเป็นตัวให้อิเล็กตรอนที่มีระดับการเปลี่ยนประจุ $\varepsilon(2+/0)$ = 2.19 eV ในส่วนสุดท้ายคือความบกพร่องแบบการแทนที่ ซึ่งพบว่า Pb_{Zr} เป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่มีระดับการเปลี่ยนประจุ $\varepsilon(0/2-)$ = 1.63 eV ในขณะที่ Zr_{Pb} จะเป็นตัวให้อิเล็กตรอนที่ไม่มีระดับการเปลี่ยนประจุเพื่อความสะดวกเราได้ทำการแสดงค่าระดับการเปลี่ยนประจุของความบกพร่อง (Defect transition level) ชนิดต่าง ๆ ไว้ในตารางที่ 3.5

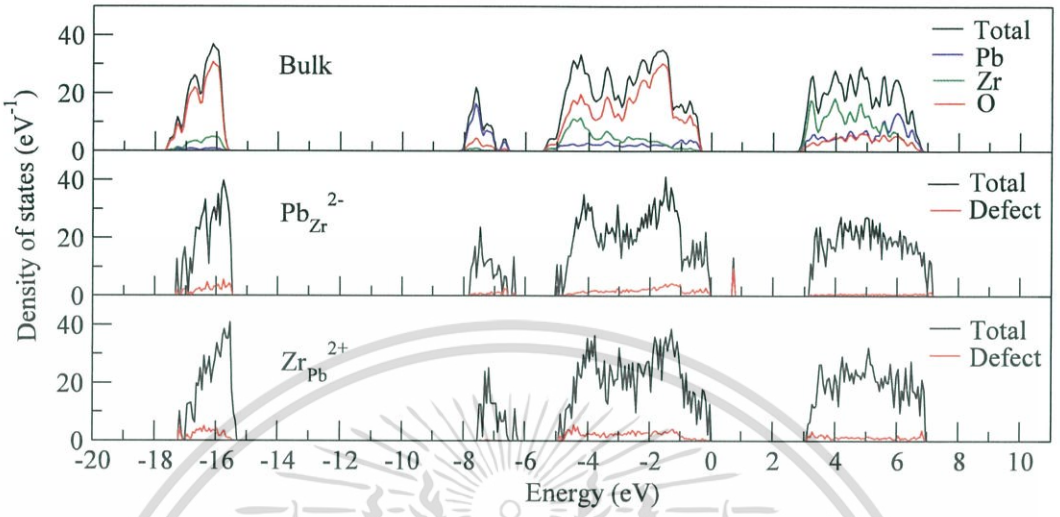
ตารางที่ 3.5 ระดับการเปลี่ยนประจุของความบกพร่องสำหรับความบกพร่องมูลฐานในผลึกเลดเซอร์โคเนต

ความบกพร่อง	สถานะประจุ	ระดับการเปลี่ยนประจุของความบกพร่อง (eV)
แบบที่ว่าง		
V_{Pb}	-	-
V_{Zr}	-	-
V_O	$\varepsilon(2+/0)$	2.19
แบบการแทรก		
Pb_i	$\varepsilon(2+/0)$	2.44
	$\varepsilon(0/2-)$	2.65
	$\varepsilon(2-/4-)$	3.12
Zr_i	$\varepsilon(4+/2+)$	2.21
	$\varepsilon(2+/0)$	2.78
O_i	$\varepsilon(0/2-)$	0.98
$O_{i(split)}$	-	-
แบบการแทนที่		
Pb_{Zr}	$\varepsilon(0/2-)$	1.63
Zr_{Pb}	-	-

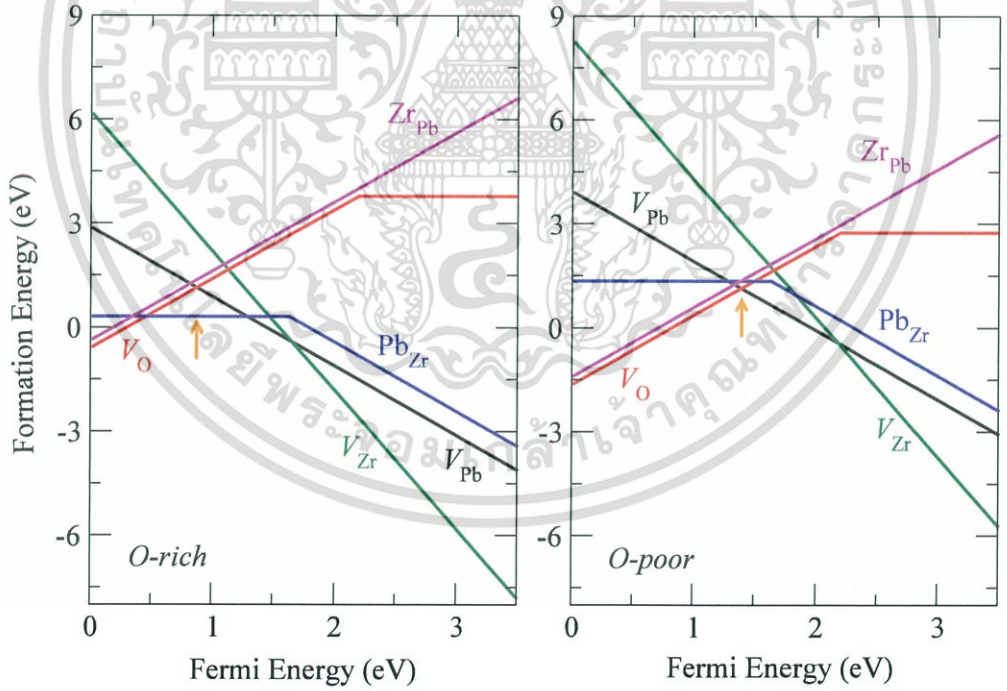
ในกรณีสำหรับความบกพร่องที่ทำให้มีระดับการเปลี่ยนสถานะนั้นเราจะสามารถเห็นระดับพลังงานที่เกิดจากความบกพร่องชนิดนั้น ๆ ได้ชัดเจนยิ่งขึ้นโดยการพล็อตความหนาแน่นสถานะดังแสดงในรูปที่ 3.9 โดยเพื่อให้เห็นภาพที่ชัดเจนยิ่งขึ้นเราจะพล็อตโดยการเปรียบเทียบกับความหนาแน่นสถานะของผลึกสมบูรณ์ (Bulk) และทำการเซ็ตค่าสูงสุดของแถบวาเลนซ์ไว้ที่ตำแหน่งศูนย์ หลังจากนั้นจึงทำการพล็อตค่าความหนาแน่นสถานะที่สอดคล้องกับความบกพร่องแต่ละชนิดพร้อมทั้งทำการเซ็ตค่าสูงสุดของแถบเวลนซ์ไว้ที่ศูนย์ด้วยเช่นกัน จากภาพจะเห็นได้ชัดเจนว่าความบกพร่องใดที่มีระดับการเปลี่ยนประจุจะก่อให้เกิดระดับพลังงานที่เพิ่มเติมเข้ามาอยู่ภายในบริเวณช่องว่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แถบพลังงาน (ผลการคำนวณความหนาแน่นสถานะของความบกพร่องมูลฐานแบบที่ว่างและแบบการแทรกได้ถูกแสดงไว้ในภาคผนวก ข)



รูปที่ 3.9 ความหนาแน่นสถานะของโครงสร้างผลึกสมบูรณ์และโครงสร้างที่มีความบกพร่องมูลฐานในเลดเซอร์โคเนตแบบการแทนที่ โดยเซ็ตให้ตำแหน่งสูงสุดของแถบวาเลนซ์อยู่ที่ตำแหน่งศูนย์

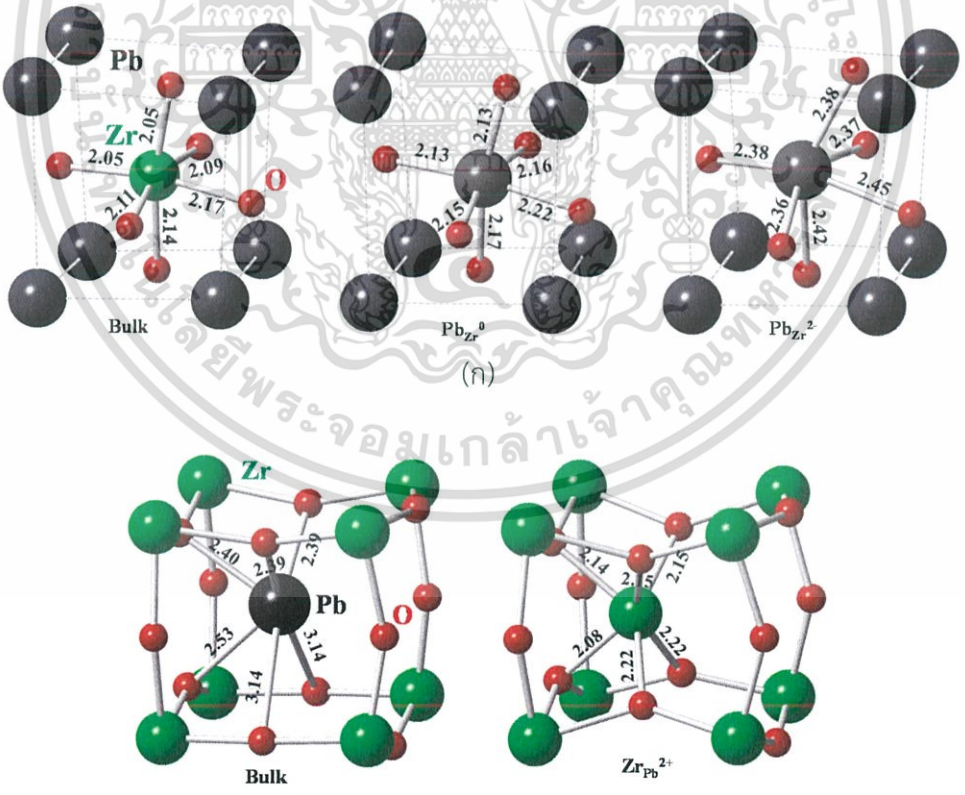


รูปที่ 3.10 ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานการก่อเกิดความบกพร่องมูลฐานซึ่งเป็นฟังก์ชันของระดับพลังงานเฟอร์มิของผลึกเลดเซอร์โคเนตภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกแบบ O-rich และ O-poor โดยเลือกพล็อตเฉพาะความบกพร่องที่มีพลังงานต่ำเพื่อพิจารณาเงื่อนไขการสมดุลของประจุ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการพิจารณาพลังงานการก่อเกิดความบกพร่องมูลฐานแต่ละชนิด เราจะสามารถตัดส่วนที่มีความสำคัญน้อยออกไปเพื่อให้ง่ายต่อการพิจารณา นั่นคือ เราจะเลือกพิจารณาเฉพาะความบกพร่องที่มีพลังงานการก่อเกิดไม่สูงมากนัก หลังจากนั้นเราจะพิจารณาหาตำแหน่งระดับพลังงานเฟอร์มิของระบบ (Pinned Fermi energy) โดยการพิจารณาเงื่อนไขการสมดุลของประจุ (charge neutrality condition) จากการคำนวณพบว่าตำแหน่งระดับพลังงานเฟอร์มิของระบบที่สอดคล้องตามเงื่อนไขดังกล่าวมีค่าเท่ากับ ~0.80 eV และ ~1.40 eV สำหรับเงื่อนไขการปลูกผลึกแบบO-rich และ O-poor ตามลำดับ ดังแสดงด้วยลูกศรสีส้มในรูปที่ 3.10

เมื่อพิจารณา ณ ตำแหน่งระดับพลังงานเฟอร์มิที่สอดคล้องตามเงื่อนไขการสมดุลประจุ พบว่าภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกแบบ O-rich ความบกพร่องแบบ Pb_{Zr} มีพลังงานการก่อเกิดที่ต่ำที่สุด ซึ่งสิ่งนี้แสดงให้เห็นว่าความบกพร่องแบบ Pb_{Zr} สามารถเกิดขึ้นได้ง่ายที่สุด โดยความบกพร่องที่เกิดขึ้นได้ง่ายถัดมาก็คือความบกพร่องแบบ V_O และ V_{Pb} นอกจากนั้นความบกพร่องแบบ Zr_{Pb} ยังมีพลังงานการก่อเกิดที่ไม่สูงมากนักเมื่อเทียบกับ V_O สำหรับเงื่อนไขการปลูกผลึกแบบ O-poor พบว่าความบกพร่องแบบ V_O และ V_{Pb} มีพลังงานการก่อเกิดที่ต่ำที่สุด แต่อย่างไรก็ตามพลังงานการก่อเกิดความบกพร่องแบบ Pb_{Zr} และ Zr_{Pb} นั้นมีค่าใกล้เคียงกับพลังงานการก่อเกิดความบกพร่อง V_O และ V_{Pb} ด้วยเช่นกัน สิ่งนี้แสดงให้เห็นได้ชัดเจนว่าความบกพร่องแบบการแทนที่โดยเฉพาะอย่างยิ่งความบกพร่องแบบ Pb_{Zr} นั้นสามารถเกิดขึ้นได้อย่างง่ายดายทั้งภายใต้การปลูกผลึกแบบ O-rich และ O-poor ซึ่งผลที่ได้นี้สอดคล้องกับงานวิจัยที่มีการรายงานไว้ก่อนหน้านี้ [26]



รูปที่ 3.11 โครงสร้างโดยรอบความบกพร่องมูลฐานในเลดเซอร์โคเนตแบบการแทนที่เปรียบเทียบกับโครงสร้างผลึกสมบูรณ์ โดย (ก) Pb_{Zr} และ (ข) Zr_{Pb}

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เพื่อให้เข้าใจเกี่ยวกับความบกพร่องแบบการแทนที่มากขึ้น เราจะพิจารณาโครงสร้างโดยรอบของความบกพร่องแบบการแทนที่ Pb_{Zr} และ Zr_{Pb} ดังแสดงในรูปที่ 3.11 เพื่อให้เห็นภาพที่ชัดเจนมากยิ่งขึ้นเราจะพิจารณาโดยการเปรียบเทียบกับโครงสร้างของผลึกสมบูรณ์ จากรูปจะเห็นได้ชัดว่าความบกพร่องแบบ Pb_{Zr} ที่สถานะประจุ 0 นั้นมีโครงสร้างโดยรอบที่ใกล้เคียงกับอะตอม Zr ในผลึกสมบูรณ์ โดยที่อะตอมออกซิเจนที่อยู่รอบข้างความบกพร่อง Pb_{Zr} จะมีการยืดขยายออกไม่มาก แต่สำหรับความบกพร่องแบบ Pb_{Zr} ที่สถานะประจุ 2- นั้นจะมีการเปลี่ยนแปลงจากเดิมที่ค่อนข้างมาก (Jahn-teller distortion) ส่งผลให้เราไม่พบสถานะประจุ 1- สำหรับความบกพร่องแบบ Zr_{Pb} ที่สถานะประจุ 2+ นั้นจะมีลักษณะโครงสร้างโดยรอบที่ใกล้เคียงกับอะตอม Pb ในผลึกสมบูรณ์ แต่จะมีการหดเข้าของอะตอมออกซิเจนที่อยู่รอบ ๆ มากพอสมควร ทั้งนี้อันเนื่องมาจากอะตอม Zr นั้นมีขนาดที่เล็กกว่าอะตอม Pb จึงทำให้อะตอมออกซิเจนมีพื้นที่ในการเคลื่อนที่เข้ามากขึ้น (ผลการคำนวณโครงสร้างโดยรอบความบกพร่องมูลฐานแบบที่ว่างและแบบการแทรกได้ถูกแสดงไว้ในภาคผนวก ข)

3.4 สรุปผลการคำนวณ

จากการคำนวณความบกพร่องมูลฐานในผลึกเลดเซอร์โคเนตด้วยวิธีการคำนวณแบบเฟิสต์พรินซิเพิลพบสิ่งที่น่าสนใจเป็นอย่างยิ่ง คือ ความบกพร่องแบบการแทนที่ Pb_{Zr} นั้นเป็นความบกพร่องที่เกิดขึ้นได้ง่ายมากทั้งในเงื่อนไขการปลูกผลึกแบบ O-rich และ O-poor นอกจากนั้นความบกพร่องแบบการแทนที่ Zr_{Pb} จะเกิดขึ้นได้เช่นกันภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกแบบ O-poor นอกจากนั้นเมื่อวิเคราะห์โครงสร้างโดยรอบความบกพร่องแบบการแทนที่ดังกล่าว พบว่าโครงสร้างโดยรอบความบกพร่องแบบการแทนที่นั้นมีลักษณะคล้ายกับโครงสร้างผลึกสมบูรณ์

3.5 เอกสารอ้างอิง

[1] Piskunov, S., et al., *Atomic and electronic structure of perfect and defective $PbZrO_3$ perovskite: Hybrid DFT calculations of cubic and orthorhombic phases.* Computational Materials Science, 2007. **41**(2): p. 195-201.

[2] Kotomin, E.A., et al., *Hybrid DFT calculations of the F centers in cubic ABO_3 perovskites.* Journal of Physics: Conference Series, 2008. **117**(1): p. 012019.

[3] Kagimura, R. and D.J. Singh, *Ab initio study of Pb antisite defects in $PbZrO_3$ and $Pb(Zr,Ti)O_3$.* Physical Review B, 2008. **78**(17): p. 174105.

[4] Chotsawat, M., et al., *First-principles Study of Antisite Defects in Orthorhombic $PbZrO_3$.* Integrated Ferroelectrics, 2014. **156**(1): p. 86-92.

[5] Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects.* Physical Review, 1965. **140**(4A): p. A1133-A1138.

[6] Kresse, G. and J. Hafner, *Ab initio molecular dynamics for liquid metals.* Physical Review B, 1993. **47**(1): p. 558-561.

[7] Hedin, L. and B.I. Lundqvist, *Explicit local exchange-correlation potentials.* Journal of Physics C: Solid State Physics, 1971. **4**(14): p. 2064.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[8] Blöchl, P.E., *Projector augmented-wave method.* Physical Review B, 1994. **50**(24): p. 17953-17979.

[9] Monkhorst, H.J. and J.D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations.* Physical Review B, 1976. **13**(12): p. 5188-5192.

[10] Feynman, R.P., *Forces in Molecules.* Physical Review, 1939. **56**(4): p. 340-343.

[11] Jona, F., et al., *X-Ray and Neutron Diffraction Study of Antiferroelectric Lead Zirconate, $PbZrO_3$.* Physical Review, 1957. **105**(3): p. 849-856.

[12] Baedi, J., et al., *Structural, electronic and optical properties of lead zirconate.* physica status solidi (b), 2008. **245**(11): p. 2572-2580.

[13] Fujishita, H., et al., *Crystal Structure and Order Parameters in the Phase Transition of Antiferroelectric $PbZrO_3$.* Journal of the Physical Society of Japan, 2003. **72**(6): p. 1426-1435.

[14] Teslic, S. and T. Egami, *Atomic Structure of $PbZrO_3$ Determined by Pulsed Neutron Diffraction.* Acta Crystallographica Section B, 1998. **54**(6): p. 750-765.

[15] Johannes, M.D. and D.J. Singh, *Crystal structure and electric field gradients of $PbZrO_3$ from density functional calculations.* Physical Review B, 2005. **71**(21): p. 212101.

[16] Moret, M.P., et al., *Optical properties of $PbTiO_3$,$PbZr_xTi_{1-x}O_3$, and $PbZrO_3$ films deposited by metalorganic chemical vapor on $SrTiO_3$.* Journal of Applied Physics, 2002. **92**(1): p. 468-474.

[17] Van de Walle, C.G. and J. Neugebauer, *First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides.* Journal of Applied Physics, 2004. **95**(8): p. 3851-3879.

[18] Northrup, J.E. and S.B. Zhang, *Energetics of the As vacancy in GaAs: The stability of the 3+ charge state.* Physical Review B, 1994. **50**(7): p. 4962-4964.

[19] Zhang, S.B., S.H. Wei, and A. Zunger, *Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO.* Physical Review B, 2001. **63**(7): p. 075205.

[20] Wyckoff, R.W.G., *Hexagonal closest packed, hcp, structure*. Crystal Structures. Vol. 1. 1963, New York: Interscience Publishers. 7-83.

[21] Herzberg, G., *Spectra of diatomic molecules*. 1950: Van Nostrand.

[22] Baur, W.H. and A.A. Khan, *Rutile-type compounds. IV. SiO2, GeO_2 and a comparison with other rutile-type structures.* Acta Crystallographica Section B, 1971. **27**(11): p. 2133-2139.

[23] Gavarri, J.-R. and D. Weigel, *Oxydes de plomb. I. Structure cristalline du minium Pb_3O_4, à température ambiante (293 K).* Journal of Solid State Chemistry, 1975. **13**(3): p. 252-257.

[24] Wyckoff, R.W.G., *rocksalt structure.* Crystal Structures, 1963. **1**: p. 85-237.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[25] Kudoh, Y., H. Takeda, and H. Arashi, *In situ determination of crystal structure for high pressure phase of ZrO_2 using a diamond anvil and single crystal X-ray diffraction method.* Physics and Chemistry of Minerals, 1986. **13**(4): p. 233-237.

[26] Kagimura, R. and D.J. Singh, *Ab initio study of Pb antisite defects in $PbZrO_3$ and $Pb(Zr,Ti)O_3$.* Physical Review B, 2008. **78**(17): p. 174105.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4
ความบกพร่องจากการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียม ในผลึกเลดเซอร์โคเนตที่มีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิก

4.1 ความสำคัญของงานวิจัยและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เลดเซอร์โคเนตเป็นวัสดุที่มีสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดีซึ่งเหมาะสำหรับการนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างมากมาย ตัวอย่างเช่นเครื่องกระตุ้น อุปกรณ์ที่ใช้ในการกักเก็บพลังงานระดับสูง วัสดุซึ่งใช้ในการตรวจหรือการวินิจฉัยโรค เครื่องมือวัดความต้านทานของตัวนำไฟฟ้าสำหรับปฏิกิริยาเทอร์โมนิวเคลียร์ [1-7] เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตามจะเห็นได้ว่าผลึกดังกล่าวมีส่วนผสมของธาตุตะกั่ว (Pb) ซึ่งเป็นธาตุที่เป็นพิษทั้งต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม ซึ่งนักวิจัยจำนวนมากได้ตระหนักถึงปัญหานี้และมีความพยายามแก้ไขปัญหาดังกล่าวโดยการเติมสารอื่นเข้าไปเพื่อลดปริมาณสารตะกั่วให้น้อยลง รวมไปถึงการคิดค้นหาวัสดุใหม่ ๆ มาใช้ทดแทนสารดังกล่าว [8, 9] แต่อย่างไรก็ตามการค้นหาวัสดุชนิดใหม่เพื่อนำมาใช้งานแทนสารที่มีส่วนผสมของตะกั่วโดยที่สารดังกล่าวยังคงมีสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดีนั้นเป็นเรื่องที่ค่อนข้างยาก จากงานวิจัยของ Tan และคณะ [10] ได้มีการรายงานว่าสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของสารที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์นั้นสามารถทำให้เกิดความเสถียรได้โดยการแทนที่อะตอม ณ ตำแหน่ง A-site ด้วยอะตอมที่มีรัศมีไอออนที่ใหญ่กว่าหรือการแทนที่อะตอม ณ ตำแหน่ง B-site ด้วยอะตอมที่มีรัศมีไอออนที่เล็กกว่า และในทางกลับกันสามารถทำให้สมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกของสารที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์มีความเสถียรได้โดยการแทนที่อะตอม ณ ตำแหน่ง A-site ด้วยอะตอมที่มีรัศมีไอออนที่เล็กกว่าหรือการแทนที่อะตอม ณ ตำแหน่ง B-site ด้วยอะตอมที่มีรัศมีไอออนที่ใหญ่กว่า ดังนั้นจะเห็นได้ว่าหากทำการเจือสารบางอย่างที่เหมาะสมเข้าไปภายในผลึกของเลดเซอร์โคเนตจะทำให้สามารถปรับปรุงหรือเปลี่ยนแปลงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของสารได้ นอกจากนั้นวิธีนี้ยังสามารถช่วยลดปริมาณของธาตุตะกั่วในสารประกอบดังกล่าวได้อีกด้วย

สารประกอบบิสมัทอลูมิเนต ($BiAlO_3$; BAO) เป็นวัสดุที่มีสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกที่น่าสนใจอันเนื่องมาจากค่าอุณหภูมิคูรีที่สูงถึง ~ 530 °C [11, 12] จึงทำให้สามารถนำสารดังกล่าวไปใช้งานในช่วงที่มีอุณหภูมิกว้างได้ ในปี 2011 N. Vittayakorn และ B. Boonchom [13] ซึ่งได้รายงานว่าการผสมกันระหว่างสารเลดเซอร์โคเนตและบิสมัทอลูมิเนต BAO-PZO จะทำให้สมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกของสารผสมดังกล่าวมีความเสถียรมากขึ้น ซึ่งเชื่อว่าเป็นผลมาจากการแทนที่อะตอม Pb^{2+} ด้วยอะตอม Bi^{3+} และการแทนที่อะตอม Zr^{4+} ด้วยอะตอม Al^{3+} แต่อย่างไรก็ตามยังไม่มีผลการศึกษาในทางทฤษฎีมาสนับสนุนผลการทดลองนี้

สำหรับวิทยานิพนธ์ในบทนี้จึงสนใจศึกษาความบกพร่องที่เกิดจากการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียมในผลึกเลดเซอร์โคเนตที่มีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิกด้วยวิธีการคำนวณแบบเฟิสต์พรินซิเพิลเพื่อพิจารณาถึงตำแหน่งของบิสมัทและอลูมิเนียมในผลึกดังกล่าวโดยทำการคำนวณพลังงานการก่อเกิดความบกพร่องในรูปแบบต่างๆภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกทั้งแบบที่มีออกซิเจนในระบบมากและแบบที่มีออกซิเจนในระบบน้อย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 รายละเอียดในการคำนวณ

ในบทนี้เป็นการศึกษาความบกพร่องจากการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียมในผลึกเลดเซอร์โคเนตที่มีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิกด้วยวิธีการเช่นเดียวกับที่กล่าวมาในบทที่ 3 แต่จะเปลี่ยนจากความบกพร่องมูลฐานมาเป็นการศึกษาความบกพร่องจากการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียมในรูปแบบต่าง ๆ ได้แก่ ความบกพร่องแบบการแทนที่ของอะตอม Bi ลงบนอะตอม Pb (Bi_{Pb}) และบนอะตอม Zr (Bi_{Zr}) ความบกพร่องแบบการแทนที่ของอะตอม Al ลงบนอะตอม Pb (Al_{Pb}) และบนอะตอม Zr (Al_{Zr}) ความบกพร่องแบบการแทรกของอะตอม Bi (Bi_i) และความบกพร่องแบบการแทรกของอะตอม Al (Al_i) นอกจากนั้นยังได้ศึกษาความบกพร่องแบบซับซ้อนระหว่างอะตอม Bi และอะตอม Al ในรูปแบบต่าง ๆ สำหรับการคำนวณพลังงานการก่อเกิดในบทนี้เราได้ทำการเพิ่มพจน์ E_{corr} สำหรับแก้ผลอันเนื่องมาจากขนาดของซุปเปอร์ที่ใช้ในการคำนวณ (Finite-size effect) ตามระเบียบวิธีการคำนวณของ Freysoldt และคณะ [14, 15]

แต่อย่างไรก็ตามเป็นที่ทราบกันดีว่าการคำนวณด้วยฟังก์ชันนัลแบบ LDA นั้นจะให้ผลการคำนวณช่องว่างแถบพลังงานที่น้อยกว่าความเป็นจริง อีกทั้งตำแหน่งจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์และจุดต่ำสุดของแถบนำกระแสนั้นจะมีความคลาดเคลื่อนซึ่งจะมีผลโดยตรงต่อพลังงานการก่อเกิดความบกพร่องที่คำนวณได้ดังนั้นเพื่อแก้ไขปัญหาที่เกิดจากคำนวณด้วยฟังก์ชันนัลแบบ LDA เราจึงทำการคำนวณด้วยฟังก์ชันที่มีความถูกต้องมากขึ้น นั่นคือ การคำนวณด้วยฟังก์ชันนัลแบบไฮบริด HSE ทั้งนี้เนื่องจากในปัจจุบันการคำนวณด้วยฟังก์ชันนัลแบบ HSE เป็นที่ยอมรับกันดีว่าให้ผลการคำนวณโครงสร้างแถบพลังงานที่ใกล้เคียงกับค่าจากการทดลองมาก นอกจากนั้นตำแหน่งสูงสุดของแถบวาเลนซ์และจุดต่ำสุดของแถบนำกระแสจะมีความถูกต้องมากขึ้นด้วย แต่อย่างไรก็ตามการคำนวณด้วยฟังก์ชันนัลแบบไฮบริดนี้ใช้เวลาในการคำนวณที่ยาวนานมากในงานวิจัยนี้ได้ทำการคำนวณด้วยฟังก์ชันนัลแบบ HSE โดยใช้สัมประสิทธิ์การผสม (α) เท่ากับ 0.25 จากการคำนวณพบว่าช่องว่างแถบพลังงานของเลดเซอร์โคเนตมีค่าเท่ากับ 3.98 eV ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับค่าจากการทดลองซึ่งมีค่าเท่ากับ 3.70 eV [16] ดังนั้นเราจึงเชื่อว่าตำแหน่ง E_{VBM} และ E_{CBM} จะมีความถูกต้องมากขึ้นเมื่อเทียบกับการคำนวณด้วยฟังก์ชันนัลแบบ LDA

เพื่อประหยัดเวลาในการคำนวณเราจะทำการคำนวณพลังงานการก่อเกิดความบกพร่องในรูปแบบต่าง ๆ ด้วยฟังก์ชันนัลแบบ LDA หลังจากนั้นจึงทำการปรับแก้ค่า E_{VBM} ที่ได้จากการคำนวณด้วยฟังก์ชันนัลแบบ LDA (E_{VBM}^{LDA}) โดยทำการคำนวณเทียบกับ E_{VBM} ที่ใช้ฟังก์ชันนัลแบบ HSE (E_{VBM}^{HSE}) ซึ่งการเปรียบเทียบตำแหน่ง E_{VBM} จากฟังก์ชันนัลที่แตกต่างกันนั้นจะสามารถทำได้โดยการหาจุดอ้างอิงร่วมกันซึ่งในที่นี้เราจะใช้ระดับสุญญากาศ (Vacuum level) ในการคำนวณเราจะต้องทำการสร้างเลเยอร์ของโครงสร้างที่เราสนใจในทิศทางหนึ่งประมาณ 12 ชั้น แล้วเว้นว่างไว้โดยมีระยะห่างพอประมาณ หลังจากนั้นเราจึงเซ็ตให้อะตอมที่สามชั้นนอกสุดสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ โดยอะตอมที่อยู่ชั้นในจะถูกบังคับไม่ให้เคลื่อนที่ได้ หลังจากนั้นจึงทำการคำนวณเพื่อหาว่าตำแหน่ง E_{VBM} ที่ได้จากแต่ละฟังก์ชันนัลนั้นมีระยะห่างจากระดับสุญญากาศเท่าใด ซึ่งสุดท้ายจะทำให้เราทราบว่าตำแหน่ง E_{VBM}^{LDA} กับ E_{VBM}^{HSE} นั้นมีค่าแตกต่างกันเท่าใด ซึ่งจะเรียกว่า $\Delta_{LDA\text{-}HSE}$ จากการคำนวณพบว่า $\Delta_{LDA\text{-}HSE}$ = 0.44 eV โดยที่ E_{VBM}^{LDA} มีค่าต่ำกว่า E_{VBM}^{HSE} ดังนั้นในการคำนวณพลังงานการก่อเกิดความบกพร่องดังแสดงในสมการ (2.54) เราจะทำการเพิ่มเติมในส่วนท้ายของสมการ นั่นคือ เราจะแทนที่พจน์ E_{VBM} ด้วย $E_{VBM} + \Delta_{LDA\text{-}HSE}$ หมายความว่าเราจะทำการเลื่อนตำแหน่งสูงสุดของแถบวาเลนซ์ลงไปประมาณ 0.44 eV

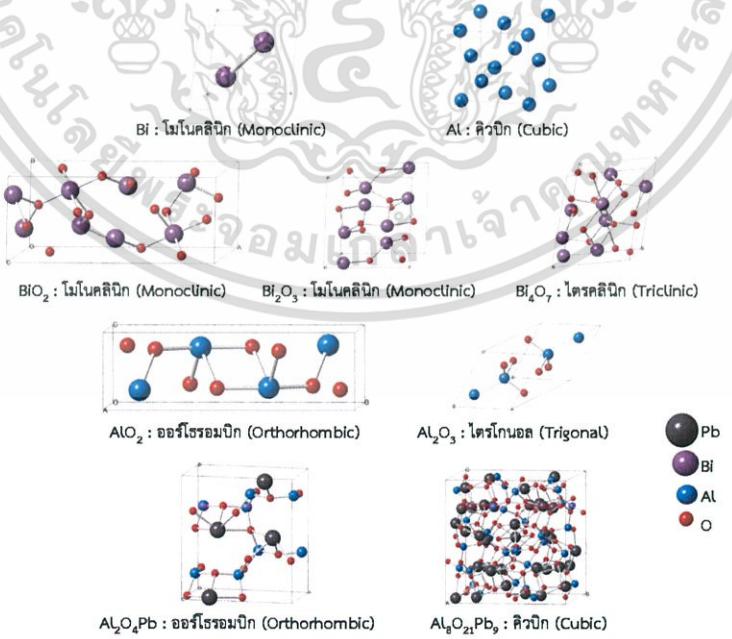
เอกสารนี้ใช้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.1 โครงสร้างผลึกอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง

ศักย์เคมีที่ใช้ในการจำกัดเฟสเพิ่มเติมนอกเหนือจากในบทที่ผ่านมาสำหรับระบบที่มีการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียมในผลึกเลดเซอร์โคเนตได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.1 และโครงสร้างของเฟสต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.1 (สามารถดูรายละเอียดข้อมูลทางโครงสร้างเพิ่มเติมได้ในภาคผนวก ก)

ตารางที่ 4.1 ข้อมูลของเฟสเพิ่มเติมสำหรับการปลูกผลึกเลดเซอร์โคเนตที่มีการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียม

ธาตุ/ สารประกอบ	โครงสร้าง	อะตอมพื้นฐาน	พลังงานรวม (eV)	พลังงาน/ สูตรโมเลกุล (eV)
Bi	โมโนคลินิก (Monoclinic) [17]	2	-9.00	-4.50
Al	คิวบิก (Cubic)[18]	1	-4.24	-4.24
BiO_2	โมโนคลินิก (Monoclinic) [19]	24	-153.22	-19.15
Bi_2O_3	โมโนคลินิก (Monoclinic) [20]	20	-130.30	-32.57
Bi_4O_7	ไตรคลินิก (Triclinic)[21]	22	-142.16	-71.08
AlO_2	ออร์โธรอมบิก (Orthorhombic) [22]	12	-89.18	-22.30
Al_2O_3	ไตรโกนอล (Trigonal)[23]	10	-83.14	-41.57
Al_2O_4Pb	ออร์โธรอมบิก (Orthorhombic) [24]	28	-213.73	-53.43
$Al_8O_{21}Pb_9$	คิวบิก (Cubic)[25]	152	-1102.19	-275.55



รูปที่ 4.1 โครงสร้างของธาตุและสารประกอบทั้งหมดที่ใช้ในการจำกัดเฟสสำหรับการปลูกผลึกเลดเซอร์โคเนตที่มีการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3 ผลการคำนวณและการวิเคราะห์ผล

4.3.1 ศักย์เคมี

จากการนำค่าพลังงานต่อสูตรโมเลกุลทางโครงสร้างของธาตุและสารประกอบต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องเข้าสู่เงื่อนไขการพิจารณาจำกัดเฟสในการปลูกผลึกเลดเซอร์โคเนตโดยการใช้ค่าศักย์เคมีของอะตอม Pb, Zr และ O ตามตารางที่ 3.4 เพื่อนำมาคำนวณหาค่าศักย์เคมีของอะตอม Bi และ Al ดังแสดงในตารางที่ 4.2 และ 4.3 ตามลำดับ

ตารางที่ 4.2 ค่าศักย์เคมีของอะตอม Bi ภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกที่มีออกซิเจนมากและเงื่อนไขที่มีออกซิเจนน้อยในระบบ

เงื่อนไข	ศักย์เคมีของ Bi (eV)			
	μ_{Bi}(metal)	$\mu_{Bi}(BiO_2)$	$\mu_{Bi}(Bi_2O_3)$	$\mu_{Bi}(Bi_4O_7)$
O-rich	-4.50	-5.48	-6.04	-5.81
O-poor	-4.50	-3.40	-4.47	-3.98

ตารางที่ 4.3 ค่าศักย์เคมีของอะตอม Al ภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกที่มีออกซิเจนมากและเงื่อนไขที่มีออกซิเจนน้อยในระบบ

เงื่อนไข	ศักย์เคมีของ Al (eV)				
	μ_{Al}(metal)	$\mu_{Al}(AlO_2)$	$\mu_{Al}(Al_2O_3)$	$\mu_{Al}(Al_2O_4Pb)$	$\mu_{Al}(Al_8O_{21}Pb_9)$
O-rich	-4.24	-8.63	-10.53	-10.38	-10.51
O-poor	-4.24	-6.54	-8.97	-8.82	-8.95

จากการพิจารณาค่าศักย์เคมีของอะตอม Bi และ Al ในตารางที่ 4.2 และ 4.3 พบว่าค่าศักย์เคมีของอะตอม Bi จะถูกจำกัดโดยเฟส Bi_2O_3 และโลหะ Bi สำหรับเงื่อนไขการปลูกผลึกแบบ O-rich และ O-poor ตามลำดับ ในขณะที่ค่าศักย์เคมีของอะตอม Al จะถูกจำกัดโดยเฟส Al_2O_3 ทั้งภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกแบบ O-rich และ O-poor เพื่อความสะดวกจึงได้สรุปค่าศักย์เคมีของอะตอม Pb, Zr, O, Bi และ Al ที่ใช้ในการคำนวณแสดงไว้ในตารางที่ 4.4

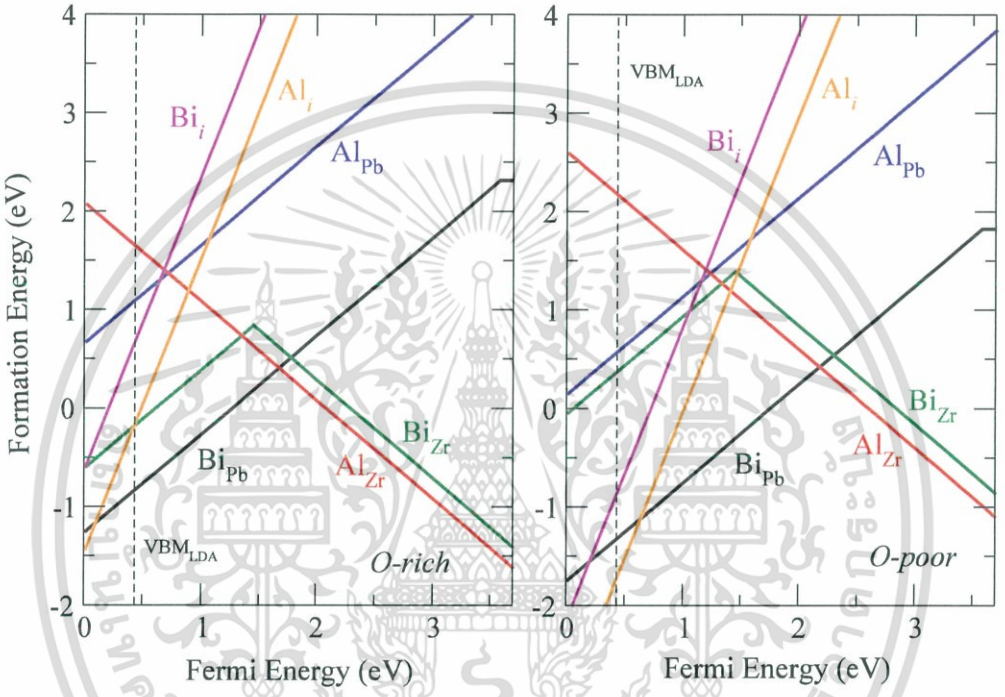
ตารางที่ 4.4 ค่าศักย์เคมีของอะตอม Pb, Zr, O, Bi และ Al ภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกที่มีออกซิเจนมากและออกซิเจนน้อยในระบบ

เงื่อนไข	ศักย์เคมี(eV)				
	Pb	Zr	O	Bi	Al
O-rich	-5.33	-17.40	-6.83	-6.04	-10.53
O-poor	-4.28	-15.31	-7.88	-4.50	-8.97

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.2 พลังงานการก่อเกิดความบกพร่อง

ดังที่ได้กล่าวไว้ในตอนต้นการคำนวณความบกพร่องที่เกิดจากการเจือด้วยบิสมัทหรืออลูมิเนียมในผลึกเลดเซอร์โคเนตของงานวิจัยนี้สามารถแบ่งออกได้เป็นสองแบบ คือ แบบการแทนที่ ได้แก่ Bi_{Pb}, Bi_{Zr}, Al_{Pb} และ Al_{Zr} และแบบการแทรก ได้แก่ Bi_i และ Al_i ซึ่งผลการคำนวณพลังงานการก่อเกิดความบกพร่องที่เกิดจากการเจือด้วยบิสมัทหรืออลูมิเนียมในผลึกเลดเซอร์โคเนตซึ่งเป็นฟังก์ชันของพลังงานเฟอร์มิในช่วงระหว่าง 0 ถึง 3.70 eV ภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกแบบ O-rich และ O-poor ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานการก่อเกิดความบกพร่องที่เกิดจากการเจือด้วยบิสมัทหรืออลูมิเนียมในผลึกเลดเซอร์โคเนตกับพลังงานเฟอร์มิภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกแบบ O-rich และ O-poor โดยค่าความชันของเส้นกราฟต่าง ๆ แสดงถึงค่าสถานะประจุของความบกพร่องนั้น ๆ เส้นประแนวดิ่งแสดงถึงตำแหน่งของ VBM_{LDA} ก่อนทำการแก้ไขโดยการคำนวณด้วยฟังก์ชันนัลแบบ HSE

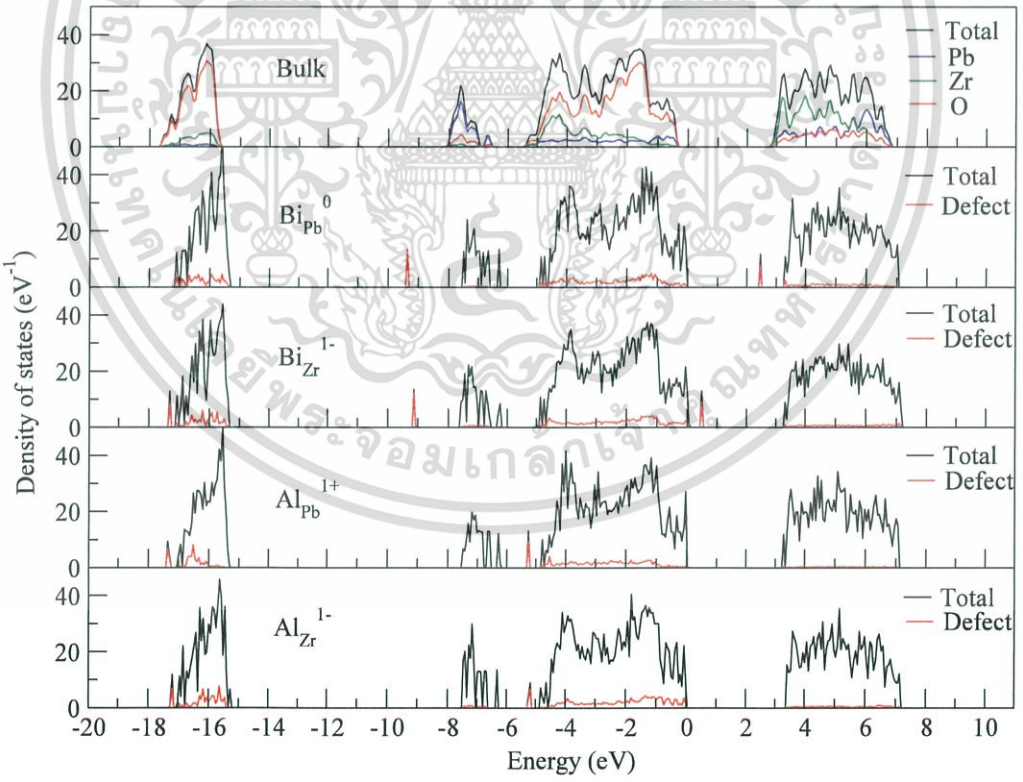
จากผลการคำนวณภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกทั้ง O-rich และ O-poor พบว่าความบกพร่องแบบการแทรกของ Bi_i และ Al_i และแบบการแทนที่ของ Al_{Pb} มีค่าพลังงานการก่อเกิดที่ค่อนข้างสูงเมื่อเทียบกับความบกพร่องชนิดอื่นโดยความบกพร่องแบบ Bi_i นี้จะเป็นตัวให้อิเล็กตรอนซึ่งมีระดับการเปลี่ยนประจุ $\varepsilon(3+/1+)$ = 2.60 eV ในขณะที่ความบกพร่องของ Al_i และ Al_{Pb} จะเป็นตัวให้อิเล็กตรอนที่ไม่มีระดับการเปลี่ยนประจุ ในส่วนของความบกพร่องแบบการแทนที่ของ Bi_{Pb}, Bi_{Zr} และ Al_{Zr} นั้นมีค่าพลังงานการก่อเกิดที่ค่อนข้างต่ำ โดยความบกพร่องแบบ Bi_{Pb} จะเป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่มีระดับการเปลี่ยนประจุ $\varepsilon(1+/0)$ = 3.58 eV แต่สำหรับความบกพร่องแบบ Bi_{Zr} จะเป็นได้ทั้งตัวให้และรับอิเล็กตรอนที่มีระดับการเปลี่ยนประจุ $\varepsilon(1+/1-)$ = 1.45 eV ในขณะที่ความบกพร่องแบบ Al_{Zr}

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จะเป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่ไม่มีระดับการเปลี่ยนประจุเพื่อความสะดวกจึงได้ทำการแสดงค่าระดับการเปลี่ยนประจุของความบกพร่องชนิดต่าง ๆ ไว้ในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ระดับการเปลี่ยนประจุของความบกพร่องที่เกิดจากการเจือด้วยบิสมัทหรืออลูมิเนียมในผลึกเลดเซอร์โคเนต

ความบกพร่อง	สถานะประจุ	ระดับการเปลี่ยนประจุของความบกพร่อง(eV)
แบบการแทนที่		
Bi_{Pb}	$\varepsilon(1+/0)$	3.58
Bi_{Zr}	$\varepsilon(1+/1-)$	1.45
Al_{Pb}	-	-
Al_{Zr}	-	-
แบบการแทรก		
Bi_i	$\varepsilon(3+/1+)$	2.60
Al_i	-	-



รูปที่ 4.3 ความหนาแน่นสถานะของโครงสร้างผลึกสมบูรณ์และโครงสร้างที่มีความบกพร่องจากการเจือด้วยบิสมัทหรืออลูมิเนียมในเลดเซอร์โคเนตแบบการแทนที่โดยเซ็ตให้ตำแหน่งสูงสุดของแถบวาเลนซ์อยู่ที่ตำแหน่งศูนย์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับความบกพร่องที่มีระดับการเปลี่ยนประจุนั้นจะสามารถเห็นระดับพลังงานที่เกิดจากความบกพร่องชนิดนั้น ๆ ได้ชัดเจนยิ่งขึ้นโดยการพล็อตความหนาแน่นสถานะ ดังแสดงในรูปที่ 4.3 นอกจากนั้นเพื่อให้เห็นภาพที่ชัดเจนจึงได้ทำการพล็อตความหนาแน่นสถานะของผลึกสมบูรณ์ไว้สำหรับการเปรียบเทียบและตำแหน่งสูงสุดของแถบวาเลนซ์จะถูกเซ็ตไว้ที่ตำแหน่งศูนย์ในทุก ๆ กราฟความสัมพันธ์ (ผลการคำนวณความหนาแน่นสถานะของความบกพร่องจากการเจือด้วยบิสมัทหรืออลูมิเนียมในเลดเซอร์โคเนตแบบการแทรกได้ถูกแสดงไว้ในภาคผนวก ข)

ในทำนองเดียวกับบทที่ผ่านมา เราจะทำการคำนวณหาตำแหน่งระดับพลังงานเฟอร์มิของระบบด้วยการพิจารณาเงื่อนไขการสมดุลของประจุด้วยการคำนึงถึงความบกพร่องที่มีพลังงานต่ำ ซึ่งรวมถึงความบกพร่องแบบมูลฐานในบทที่ผ่านมาด้วยจากการคำนวณพบว่าตำแหน่งระดับพลังงานเฟอร์มิของระบบที่สอดคล้องตามเงื่อนไขดังกล่าวมีค่าเท่ากับ ~1.60eV และ ~2.20 eV สำหรับเงื่อนไขการปลูกผลึกแบบ O-rich และ O-poor ตามลำดับ เมื่อพิจารณา ณ ตำแหน่งระดับพลังงานเฟอร์มิดังกล่าวจะพบว่าความบกพร่องแบบ Bi_{Pb} และ Al_{Zr} มีพลังงานการก่อเกิดที่ต่ำที่สุดภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกแบบ O-rich และ O-poor นอกจากนั้นยังพบว่าความบกพร่องแบบ Bi_{Zr} มีค่าพลังงานการก่อเกิดที่ใกล้เคียงกับความบกพร่องแบบ Al_{Zr} ด้วยเช่นกัน สิ่งนี้แสดงให้เห็นว่าความบกพร่องแบบ Bi_{Pb}, Al_{Zr} และ Bi_{Zr} สามารถเกิดขึ้นได้ง่ายสำหรับเงื่อนไขการปลูกผลึกทั้งแบบ O-rich และ O-poor

ตารางที่ 4.6 ค่ารัศมีไอออนสำหรับ Pb^{2+}, Zr^{4+}, O^{2-}, Bi^{3+} และ Al^{3+} ในหน่วยอังสตรอม (Å) [26]

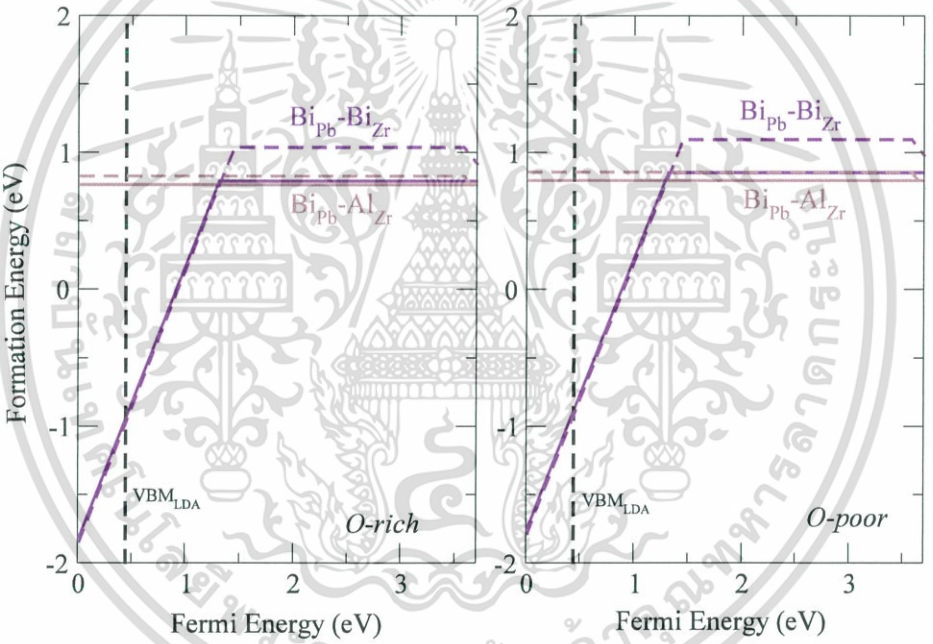
ไอออน	Pb^{2+}	Zr^{4+}	O^{2-}	Bi^{3+}	Al^{3+}
ค่ารัศมีไอออน	1.33	0.86	1.26	1.17	0.675

จากผลการทดลองของ N. Vittayakorn และ B. Boonchom [13] ได้รายงานว่าการเจือสารทั้งอะตอม Bi และ Al ในเลดเซอร์โคเนต (PZO-BAO) จะช่วยทำให้สมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกของ $PbZrO_3$ มีความเสถียรมากขึ้นอันเนื่องมาจากอะตอม Bi จะเข้าไปแทนที่ตำแหน่งอะตอมของ Pb และอะตอม Al จะเข้าไปแทนที่ตำแหน่งอะตอม Zr เมื่อพิจารณาตามงานวิจัยของ Tan และคณะ [10] ซึ่งได้รายงานว่าสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกในเลดเซอร์โคเนตสามารถทำให้มีความเสถียรมากขึ้นได้โดยการแทนที่อะตอม ณ ตำแหน่ง A-site ด้วยอะตอมที่มีรัศมีไอออนเล็กกว่าหรือการแทนที่อะตอม ณ ตำแหน่ง B-site ด้วยอะตอมที่มีรัศมีไอออนใหญ่กว่า เมื่อพิจารณารัศมีไอออนของสารเจือดังแสดงในตารางที่ 4.6 พบว่าความบกพร่องแบบ Bi_{Pb} และ Bi_{Zr} จะมีผลทำให้สมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกมีความเสถียรมากขึ้น แต่เมื่อพิจารณาความบกพร่องแบบ Al_{Zr} จะพบว่าความบกพร่องดังกล่าวจะไปลดความเสถียรของสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกของสาร ผลที่ได้นี้แสดงให้เห็นว่าการเจือสารด้วยอะตอม Bi เพียงชนิดเดียวในเลดเซอร์โคเนตภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกที่เหมาะสมจะสามารถทำให้สมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกมีความเสถียรได้ดีกว่าการเจือด้วยอะตอม Bi และ Al ทั้งนี้เนื่องจากอะตอมของ Bi จะสามารถเข้าไปแทนที่ได้ทั้งตำแหน่งของ Pb และ Zr จนเกิดเป็นความบกพร่องแบบอะตอมตัวให้อิเล็กตรอน คือ Bi_{Pb}^{1+} และความบกพร่องแบบตัวรับอิเล็กตรอน คือ Bi_{Zr}^{1-} ตามลำดับ ซึ่งความบกพร่องทั้งสองแบบนี้จะทำให้เกิดการชดเชยประจุและส่งผลให้เกิดความสมดุลขึ้นในระบบได้โดยปราศจากการเจือสารด้วยอะตอม Al (ผลการคำนวณโครงสร้างโดยรอบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความบกพร่องจากการเจือด้วยบิสมัทหรืออลูมิเนียมในเลดเซอร์โคเนตแบบการแทนที่และแบบการแทรกได้ถูกแสดงไว้ในภาคผนวก ข)

นอกจากนั้นในงานวิจัยนี้ยังได้ทำการตรวจสอบการเกิดความบกพร่องแบบซับซ้อนระหว่าง Bi และ Al ซึ่งจากการคำนวณพบว่าความบกพร่องแบบ Bi_{Pb} และ Al_{Zr} จะสามารถก่อตัวกันเป็นความบกพร่องแบบซับซ้อนได้เป็น Bi_{Pb}-Al_{Zr} อีกทั้งความบกพร่อแบบ Bi_{Pb} และ Bi_{Zr} นั้นจะสามารถก่อตัวกันเป็นความบกพร่องแบบซับซ้อนได้เป็น Bi_{Pb}-Bi_{Zr} เมื่อทำการคำนวณเพื่อหาความเสถียรของความบกพร่องแบบซับซ้อนทั้งสองดังแสดงในรูปที่ 4.4 พบว่าค่าพลังงานการยึดเหนี่ยวของความบกพร่องแบบซับซ้อน Bi_{Pb}-Al_{Zr} มีค่าเท่ากับ ~0.06 eV เมื่อระดับพลังงานเฟอร์มิมีค่าต่ำกว่า 3.58 eV และค่าพลังงานการยึดเหนี่ยวของความบกพร่องแบบซับซ้อน Bi_{Pb}-Bi_{Zr} มีค่าเท่ากับ~0.24 eV เมื่อระดับพลังงานเฟอร์มิอยู่ในช่วงระหว่าง 1.45 eV ถึง 3.58 eV ผลที่ได้นี้แสดงให้เห็นว่าความบกพร่องแบบซับซ้อน Bi_{Pb}-Al_{Zr} และ Bi_{Pb}-Bi_{Zr} สามารถเกิดได้แต่มีจำนวนที่น้อยมาก ดังนั้นโดยส่วนใหญ่อะตอม Bi และ Al ในระบบ BAO-PZO จะไม่อยู่ในรูปของความบกพร่องแบบซับซ้อน



รูปที่ 4.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานการก่อเกิดความบกพร่องแบบซับซ้อนที่เกิดจากการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียมในผลึกเลดเซอร์โคเนตกับพลังงานเฟอร์มิภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกแบบ O-rich และ O-poor โดยค่าความชันของเส้นกราฟต่าง ๆ แสดงถึงค่าสถานะประจุของความบกพร่องนั้น ๆ เส้นประแนวดิ่งแสดงถึงตำแหน่งของ VBM_{LDA} ก่อนทำการแก้ไขโดยการคำนวณด้วยฟังก์ชันนัลแบบ HSE โดยเส้นประแสดงถึงผลรวมของพลังงานการก่อเกิดของความบกพร่องที่อยู่อย่างอิสระ นั่นคือ Bi_{Pb} + Bi_{Zr} (สีม่วง) และ Bi_{Pb} + Al_{Zr} (สีน้ำตาล)

4.4 สรุปผลการคำนวณ

จากการคำนวณความบกพร่องที่เกิดจากการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียมในผลึกเลดเซอร์โคเนตด้วยวิธีการคำนวณแบบเฟิสต์พรินซิเพิล พบว่าความบกพร่องแบบ Bi_{Pb}, Bi_{Zr} และ Al_{Zr}

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มีโอกาสเกิดขึ้นได้มากที่สุดภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกทั้งแบบ O-rich และ O-poor โดยอะตอม Bi ที่เจือเข้าไปนั้นจะเข้าไปแทนที่บนตำแหน่งของ Pb (A-site) และบนตำแหน่งของ Zr (B-site) ซึ่งจะช่วยทำให้สมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเลดเซอร์โคเนตมีความเสถียรมากขึ้น ในขณะที่อะตอม Al ที่เจือเข้าไปนั้นจะเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของ Zr (B-site) ซึ่งจะไปลดความเสถียรของสมบัติแอนติเฟอร์โร อิเล็กทริกของสารได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเชื่อว่าการเจือสารด้วยอะตอม Bi เพียงชนิดเดียวในเลดเซอร์โคเนตเพียงพอที่จะทำให้สมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกของสารดีขึ้น นอกจากนี้ผลการคำนวณพลังงานการยึดเหนี่ยวสำหรับการเกิดความบกพร่องแบบซับซ้อนของ Bi_{Pb}-Al_{Zr} และ Bi_{Pb}-Bi_{Zr} นั้นมีค่าที่น้อยมาก ดังนั้นโดยส่วนใหญ่อะตอม Bi และ Al ในระบบ BAO-PZO จะอยู่ในรูปของความบกพร่องแบบการแทนที่มากกว่าการก่อตัวเป็นความบกพร่องแบบซับซ้อน

4.5 เอกสารอ้างอิง

[1] Sengupta, S.S., et al., *Field-induced phase switching and electrically driven strains in sol-gel derived antiferroelectric (Pb,Nb)(Zr,Sn,Ti)O_3 thin layers.* Journal of Applied Physics, 1995. 78(2): p. 1171-1177.

[2] Yamakawa, K., et al., *Reactive magnetron co-sputtered antiferroelectric lead zirconate thin films.* Applied Physics Letters, 1995. 67(14): p. 2014-2016.

[3] Jang, J.H., K.H. Yoon, and H.J. Shin, *Electric fatigue in sol--gel prepared Pb(Zr,Sn,Ti)NbO_3 thin films.* Applied Physics Letters, 1998. 73(13): p. 1823-1825.

[4] Xu, B., et al., *Charge release of lanthanum-doped lead zirconate titanate stannate antiferroelectric thin films.* Applied Physics Letters, 1998. 72(5): p. 593-595.

[5] Xu, B., Y. Ye, and L.E. Cross, *Dielectric properties and field-induced phase switching of lead zirconate titanate stannate antiferroelectric thick films on silicon substrates.* Journal of Applied Physics, 2000. 87(5): p. 2507-2515.

[6] Seveno, R., H.W. Gundel, and S. Seifert, *Preparation of antiferroelectric $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ thin films on $LaSrMnO_3$-coated steel substrates.* Applied Physics Letters, 2001. 79(25): p. 4204-4206.

[7] Bittner, R., et al., *Oxygen vacancy defects in antiferroelectric $PbZrO_3$ thin film heterostructures after neutron irradiation.* Journal of Applied Physics, 2004. 96(6): p. 3239-3246.

[8] Saito, Y., et al., *Lead-free piezoceramics.* Nature, 2004. 432(7013): p. 84-87.

[9] Hajime, N., et al., *Large Piezoelectric Constant and High Curie Temperature of Lead-Free Piezoelectric Ceramic Ternary System Based on Bismuth Sodium Titanate-Bismuth Potassium Titanate-Barium Titanate near the Morphotropic Phase Boundary.* Japanese Journal of Applied Physics, 2003. 42(12R): p. 7401.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[10] Tan, Q., Z. Xu, and D. Viehland, *Effect of substituents with different valences on antiferroelectric stability of antiferroelectric lead zirconate ceramics.* Journal of Materials Research, 1999. 14(11): p. 4251-4258.

[11] Baettig, P., et al., *Theoretical Prediction of New High-Performance Lead-Free Piezoelectrics.* Chemistry of Materials, 2005. 17(6): p. 1376-1380.

[12] Zylberberg, J., et al., *Bismuth Aluminate: A New High-TC Lead-Free Piezo-/ferroelectric.* Chemistry of Materials, 2007. 19(26): p. 6385-6390.

[13] Vittayakorn, N. and B. Boonchom, *Effect of $BiAlO_3$ modification on the stability of antiferroelectric phase in $PbZrO_3$ ceramics prepared by conventional solid state reaction.* Journal of Alloys and Compounds, 2011. 509(5): p. 2304-2310.

[14] Freysoldt, C., J. Neugebauer, and C.G. Van de Walle, *Electrostatic interactions between charged defects in supercells.* physica status solidi (b), 2011. 248(5): p. 1067-1076.

[15] Freysoldt, C., J. Neugebauer, and C.G. Van de Walle, *Fully Ab Initio Finite-Size Corrections for Charged-Defect Supercell Calculations.* Physical Review Letters, 2009. 102(1): p. 016402.

[16] Moret, M.P., et al., *Optical properties of $PbTiO_3$,$PbZr_xTi_{1-x}O_3$, and $PbZrO_3$ films deposited by metalorganic chemical vapor on $SrTiO_3$.* Journal of Applied Physics, 2002. 92(1): p. 468-474.

[17] Brugger, R.M., R.B. Bennion, and T.G. Worlton, *The crystal structure of bismuth-II at 26 kbar.* Physics Letters A, 1967. 24(13): p. 714-717.

[18] Wyckoff, R.W.G., *Cubic closest packed, ccp, structure.* Crystal Structures, 1963. 1: p. 7-83.

[19] Kumada, N., et al., *Crystal Structure of Bi_2O_4 with β-Sb_2O_4-Type Structure.* Journal of Solid State Chemistry, 1995. 116(2): p. 281-285.

[20] Sillén, L., *Die Kristallstruktur des monoklinen α-Bi_2O_3.* Naturwissenschaften, 1940. 28(13): p. 206-207.

[21] Dinnebier, R.E., et al., *The Crystal Structures of the Binary Mixed Valence Compound $Bi(III)_3Bi(V)O_7$ and Isotypic Bi_3SbO_7 as Determined by High Resolution X-Ray and Neutron Powder Diffraction.* Journal of Solid State Chemistry, 2002. 163(1): p. 332-339.

[22] Ewing, F.J., *The Crystal Structure of Diaspore.* The Journal of Chemical Physics, 1935. 3(4): p. 203-207.

[23] Pauling, L. and S.B. Hendricks, *THE CRYSTAL STRUCTURES OF HEMATITE AND CORUNDUM.* Journal of the American Chemical Society, 1925. 47(3): p. 781-790.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[24] Marsh, R.E. and I. Bernal, *More space-group changes.* Acta Crystallographica Section B, 1995. 51(3): p. 300-307.

[25] Plötz, K.B. and H. Müller-Buschbaum, *Zur Kristallchemie der Oxoplumbate(II). I. Zur Kenntnis von* $Pb_9Al_8O_{21}$. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1981. 480(9): p. 149-152.

[26] Shannon, R. , *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides.* Acta Crystallographica Section A, 1976. 32(5): p. 751-767.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5
สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ใช้วิธีการคำนวณแบบเฟิสต์พรินซิเพิลซึ่งอยู่บนพื้นฐานของทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเพื่อศึกษาความบกพร่องมูลฐานและความบกพร่องจากการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียมในผลึกเลดเซอร์โคเนตที่มีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิก ซึ่งสามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังนี้

5.1.1 ความบกพร่องมูลฐานในผลึกเลดเซอร์โคเนตที่มีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิก

ในระบบนี้ได้ศึกษาความบกพร่องมูลฐานในผลึกเลดเซอร์โคเนตทั้งหมด 3 รูปแบบ คือ แบบที่ว่าง ได้แก่ V_{Pb}, V_{Zr} และ V_O แบบการแทรก ได้แก่ Pb_i, Zr_i, O_i, และ $O_{i(split)}$ และแบบการแทนที่ ได้แก่ Pb_{Zr} และ Zr_{Pb} จากการคำนวณพบว่าความบกพร่องแบบการแทนที่ Pb_{Zr} คือความบกพร่องที่มีโอกาสเกิดขึ้นได้ง่ายมาก ภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกของ O-rich และ O-poor เนื่องจากมีค่าพลังงานการก่อเกิดที่ค่อนข้างต่ำ ส่วนในเงื่อนไขของ O-poor พบว่าความบกพร่องแบบการแทนที่ Zr_{Pb} จะเกิดขึ้นได้เช่นกันภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกแบบ O-poor นอกจากนี้โครงสร้างโดยรอบความบกพร่องแบบการแทนที่ดังกล่าวมีลักษณะคล้ายกับโครงสร้างผลึกสมบูรณ์จึงทำให้โครงสร้างเหล่านั้นมีความเสถียรในการเกิดขึ้นในระบบ

5.1.2 ความบกพร่องจากการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียมในผลึกเลดเซอร์โคเนตที่มีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิก

ในระบบนี้ได้ศึกษาความบกพร่องจากการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียมในผลึกเลดเซอร์โคเนตจำนวน 2 รูปแบบ คือ แบบการแทนที่ ได้แก่ Bi_{Pb}, Bi_{Zr}, Al_{Pb} และ Al_{Zr} และแบบการแทรก ได้แก่ Bi_i และ Al_i จากการคำนวณพบว่าความบกพร่องของ Bi_{Pb}, Bi_{Zr} และ Al_{Zr} มีโอกาสเกิดขึ้นได้มากที่สุดภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกทั้ง O-rich และ O-poor เนื่องจากมีค่าพลังงานการก่อเกิดที่ต่ำที่สุด ณ ตำแหน่งพลังงานเฟอร์มิของระบบ โดยอะตอม Bi สามารถเข้าไปแทนที่ได้ทั้งบนตำแหน่งของ Pb (A-site) และบนตำแหน่งของ Zr (B-site) และเกิดเป็นความบกพร่องของ Bi_{Pb} และ Bi_{Zr} ซึ่งจะช่วยทำให้สมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเลดเซอร์โคเนตมีความเสถียรมากขึ้น ในขณะที่อะตอม Al ชอบเข้าไปแทนที่บนตำแหน่งของ Zr (B-site) เพียงตำแหน่งเดียวและเกิดเป็นความบกพร่อง Al_{Zr} แต่จะไปลดความเสถียรของสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเลดเซอร์โคเนต ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเชื่อว่าการเจือสารด้วยอะตอม Bi เพียงชนิดเดียวในเลดเซอร์โคเนตน่าจะทำให้สมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกในเลดเซอร์โคเนตดีมากขึ้น นอกจากนี้ผลการคำนวณค่าพลังงานการยึดเหนี่ยวในการเกิดความบกพร่องแบบซับซ้อนของ Bi_{Pb}-Al_{Zr} และ Bi_{Pb}-Bi_{Zr} มีค่าที่น้อยมาก ซึ่งแสดงให้เห็นว่าความบกพร่องแบบซับซ้อนสามารถเกิดได้แต่มีจำนวนที่น้อยมาก ดังนั้นอะตอมส่วนใหญ่ของ Bi และ Al ในระบบ BAO-PZO จะไม่เอยู่ในรูปของความบกพร่องแบบซับซ้อน แต่จะอยู่ในรูปของความบกพร่องแบบการแทนที่มากกว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5.2 ข้อเสนอแนะ

ควรมีการศึกษาทางการทดลองเพิ่มเติมสำหรับระบบการเจือสารด้วยอะตอม Bi เพียงชนิดเดียวในเลดเซอร์โคเนต เพื่อตรวจสอบว่าภายใต้เงื่อนไขการปลูกผลึกที่เหมาะสมอะตอม Bi ที่เจือเข้าไปนั้นจะช่วยเพิ่มความเสถียรในสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกได้ดีขึ้นหรือไม่ และในทางกลับกันการเจือสารด้วยอะตอม Al อาจจะส่งผลให้ความเสถียรในสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกลดลง นอกจากนี้ยังสามารถนำความรู้ทั้งทางทฤษฎีและทางการทดลองมาเป็นแนวทางในการอธิบายและพัฒนาสมบัติของวัสดุเซรามิกชนิดอื่น ๆ ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

รายละเอียดข้อมูลของโครงสร้างอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

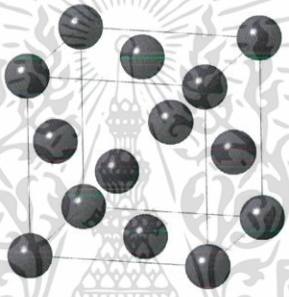
รายละเอียดข้อมูลของโครงสร้างอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้องในงานวิจัยนี้ โดยแบ่งตามการศึกษาความบกพร่องในโครงสร้างของเลดเซอร์โคเนตเป็น 2 ระบบ คือ

1. ความบกพร่องมูลฐานในผลึกเลดเซอร์โคเนตที่มีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิก

ข้อมูลทางโครงสร้างทั้งหมดที่ถูกคำนวณเพื่อจำกัดเฟสสำหรับระบบความบกพร่องมูลฐานในเลดเซอร์โคเนต ได้แก่ Pb, Zr, O_2, PbO_2, Pb_3O_4, ZrO และ ZrO_2 ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

1.1 โครงสร้างของ Pb

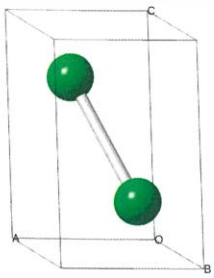
Pb มีโครงสร้างเพียง 1 โครงสร้างคือคิวบิก (Cubic : F m -3 m #225) ซึ่งโครงสร้างนี้อยู่ในกลุ่มปริภูมิ (Space group) คือ F m -3 m และมีเลขกลุ่มปริภูมิ (Space group number) เท่ากับ 225 มีค่าคงที่โครงผลึกเท่ากับ $a = b = c = 4.9505$ Å และค่ามุมทางโครงสร้างคือ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ โดยโครงสร้างนี้มีจำนวนอะตอมพื้นฐาน (Basis Atom) เท่ากับ 4 อะตอม



รูปที่ ก.1 โครงสร้างคิวบิก (Cubic) ของ Pb

1.2 โครงสร้างของ Zr

Zr มีโครงสร้างทั้งหมดจำนวน 2 โครงสร้างคือเฮกซะโกนอล (Hexagonal : P 63/m m c #194) และคิวบิก (Cubic : I m 3 m #229) โดยมีโครงสร้างที่เสถียรที่สุดคือเฮกซะโกนอล ดังนั้นจึงเลือกคำนวณ Zr ในโครงสร้างเฮกซะโกนอล ซึ่งโครงสร้างนี้อยู่ในกลุ่มปริภูมิคือ P 63/m m c และมีเลขกลุ่มปริภูมิเท่ากับ 194 มีค่าคงที่โครงผลึกเท่ากับ $a = b = 3.232$ Å และ $c = 5.147$ Å และค่ามุมทางโครงสร้างคือ $\alpha = \beta = 90°$ และ $\gamma = 120°$ โดยโครงสร้างนี้มีจำนวนอะตอมพื้นฐานเท่ากับ 2 อะตอม

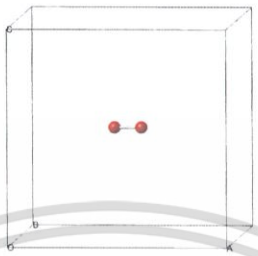


รูปที่ ก.2 โครงสร้างเฮกซะโกนอล (Hexagonal) ของ Zr

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.3 โครงสร้างของ O_2

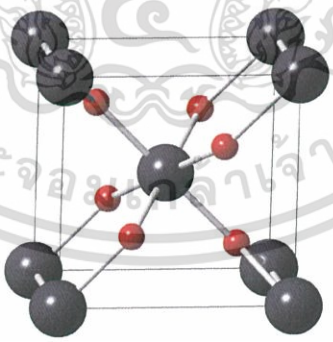
โครงสร้างของอะตอม O นั้น สามารถคำนวณได้จากการจำลองโมเลกุลของ O_2 ภายในโครงสร้างขนาดใหญ่โดยทำการกำหนดค่าคงที่โครงผลึกเท่ากับ 10 Å และค่ามุมทางโครงสร้างคือ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ ซึ่งค่าความยาวพันธะของ O-O เท่ากับ 1.21 Å โดยโครงสร้างนี้มีจำนวนอะตอมพื้นฐานเท่ากับ 2 อะตอม



รูปที่ ก.3 โครงสร้างโมเลกุลของ O_2

1.4 โครงสร้าง PbO_2

PbO_2 มีโครงสร้างทั้งหมดจำนวน 3 โครงสร้างคือออร์โธรอมบิก (Orthorhombic : Pbcn #60), เตตระโกนอล (Tetragonal : P42/mnm #136) และคิวบิก (Cubic : Fm-3m #225) โดยมีโครงสร้างที่เสถียรที่สุดคือเตตระโกนอล ดังนั้นจึงเลือกคำนวณ PbO_2 ในโครงสร้างเตตระโกนอล ซึ่งโครงสร้างนี้อยู่ในกลุ่มปริภูมิคือ P42/mnm และมีเลขกลุ่มปริภูมิเท่ากับ 136 มีค่าคงที่โครงผลึกเท่ากับ $a = b = 4.9568$ Å และ $c = 3.3866$ Å และค่ามุมทางโครงสร้างคือ $\alpha = 90°$, $\beta = 90°$ และ $\gamma = 90°$ โดยโครงสร้างนี้มีจำนวนอะตอมพื้นฐานเท่ากับ 6 อะตอม ประกอบด้วย Pb 2 อะตอม และ O 4 อะตอม (อะตอมของ Pb=สีดำ และอะตอมของ O=สีแดง)



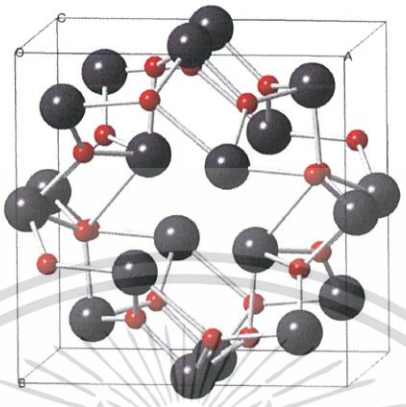
รูปที่ ก.4 โครงสร้างเตตระโกนอล (Tetragonal) ของ PbO_2

1.5 โครงสร้าง Pb_3O_4

Pb_3O_4 มีโครงสร้างทั้งหมดจำนวน 3 โครงสร้างคือออร์โธรอมบิก (Orthorhombic : Pbam #55), เตตระโกนอล (Tetragonal : P-4b2 #117) และเตตระโกนอล (Tetragonal : P 42/mbc #135) โดยมีโครงสร้างที่เสถียรที่สุดคือเตตระโกนอล (P 42/mbc #135) ดังนั้นจึงเลือกคำนวณ Pb_3O_4 ในโครงสร้างเตตระโกนอล (P 42/mbc #135) ซึ่งโครงสร้างนี้อยู่ในกลุ่มปริภูมิคือ P 42/mbc

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

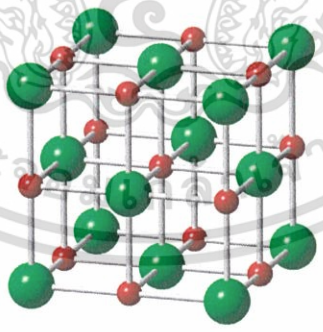
และมีเลขกลุ่มปริภูมิเท่ากับ 135 มีค่าคงที่โครงผลึกเท่ากับ $a = b = 8.811$ Å และ $c = 6.563$ Å และค่ามุมทางโครงสร้างคือ $\alpha = 90°$, $\beta = 90°$ และ $\gamma = 90°$ โดยโครงสร้างนี้มีจำนวนอะตอมพื้นฐานเท่ากับ 28 อะตอม ประกอบด้วย Pb 12 อะตอม และ O 16 อะตอม (อะตอมของ Pb=สีดำ และอะตอมของ O=สีแดง)



รูปที่ ก.5 โครงสร้างเตตระโกนอล (Tetragonal) ของ Pb_3O_4

1.6 โครงสร้าง ZrO

ZrO มีโครงสร้างเพียง 1 โครงสร้างคือคิวบิก (Cubic : F m -3 m #225) ซึ่งโครงสร้างนี้อยู่ในกลุ่มปริภูมิคือ F m -3 m และมีเลขกลุ่มปริภูมิเท่ากับ 225 มีค่าคงที่โครงผลึกเท่ากับ $a = b = c =$ 4.62 Å และค่ามุมทางโครงสร้างคือ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ โดยโครงสร้างนี้มีจำนวนอะตอมพื้นฐานเท่ากับ 2 อะตอม ประกอบด้วย Zr 1 อะตอม และ O 1 อะตอม (อะตอมของ Zr=สีเขียว และอะตอมของ O=สีแดง)



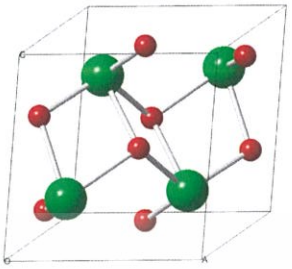
รูปที่ ก.6 โครงสร้างคิวบิก (Cubic) ของ ZrO

1.7 โครงสร้าง ZrO_2

ZrO_2 มีโครงสร้างทั้งหมดจำนวน 3 โครงสร้างคือโมโนคลินิก (Monoclinic : P121/c1 #14), ออร์โธรอมบิก (Orthorhombic : Pbcm #57) และคิวบิก (Cubic : Fm-3m #225) โดยมีโครงสร้างที่เสถียรที่สุดคือโมโนคลินิก ดังนั้นจึงเลือกคำนวณ ZrO_2 ในโครงสร้างโมโนคลินิก ซึ่งโครงสร้างนี้อยู่ในกลุ่มปริภูมิคือ P121/c1 และมีเลขกลุ่มปริภูมิเท่ากับ 14 มีค่าคงที่โครงผลึกเท่ากับ $a = 5.1200$ Å, b

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

= 5.2160 Å และ c = 5.2810 Å และค่ามุมทางโครงสร้างคือ α = 90°, β = 99.01° และ γ = 90° โดยโครงสร้างนี้มีจำนวนอะตอมพื้นฐานเท่ากับ 12 อะตอม ประกอบด้วย Zr 4 อะตอม และ O 8 อะตอม (อะตอมของ Zr=สีเขียว และอะตอมของ O=สีแดง)



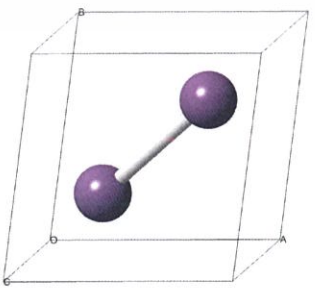
รูปที่ ก.7 โครงสร้างโมโนคลินิก (Monoclinic) ของ ZrO_2

2. ความบกพร่องจากการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียมในผลึกเลดเซอร์โคเนตที่มีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิก

จากระบบความบกพร่องมูลฐานในเลดเซอร์โคเนตได้มีการคำนวณโครงสร้างที่ถูกจำกัดเฟสไปบางส่วนแล้ว ดังนั้นข้อมูลทางโครงสร้างทั้งหมดที่ถูกคำนวณเพื่อจำกัดเฟสเพิ่มเติมสำหรับระบบความบกพร่องจากการเจือด้วยบิสมัทและอะลูมิเนียมในเลดเซอร์โคเนต ได้แก่ Bi, Al, BiO_2, Bi_2O_3, Bi_4O_7, AlO_2, Al_2O_3, Al_2O_4Pb และ $Al_8O_{21}Pb_9$ ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

2.1 โครงสร้างของ Bi

Bi มีโครงสร้างทั้งหมดจำนวน 3 โครงสร้างคือโมโนคลินิก (Monoclinic : C 1 2/m 1 #12), ไตรโกนอล (Trigonal หรือ Rhombohedral : R -3 m :H #166) และเฮกซะโกนอล (Hexagonal : P 63/m m c #194) โดยมีโครงสร้างที่เสถียรที่สุดคือโมโนคลินิก ดังนั้นจึงเลือกคำนวณ Bi ในโครงสร้างโมโนคลินิก ซึ่งโครงสร้างนี้อยู่ในกลุ่มปริภูมิคือ C 1 2/m 1 และมีเลขกลุ่มปริภูมิเท่ากับ 12 มีค่าคงที่โครงผลึกเท่ากับ a = 6.6740 Å, b = 6.1170 Å และ c = 3.3040 Å และค่ามุมทางโครงสร้างคือ α = 90°, β = 110.330° และ γ = 90° โดยโครงสร้างนี้มีจำนวนอะตอมพื้นฐานเท่ากับ 2 อะตอม

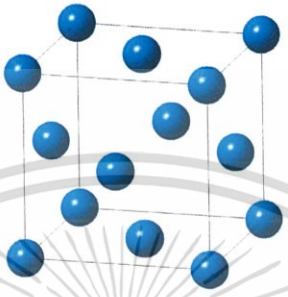


รูปที่ ก.8 โครงสร้างโมโนคลินิก (Monoclinic) ของ Bi

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 โครงสร้างของ Al

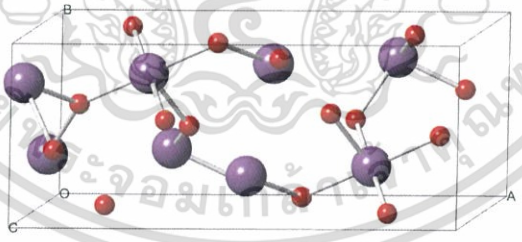
Al มีโครงสร้างเพียง 1 โครงสร้างคือคิวบิก (Cubic : F m -3 m #225) ซึ่งโครงสร้างนี้อยู่ในกลุ่มปริภูมิคือ F m -3 m และมีเลขกลุ่มปริภูมิเท่ากับ 225 มีค่าคงที่โครงผลึกเท่ากับ $a = b = c =$ 4.04958 Å และค่ามุมทางโครงสร้างคือ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ โดยโครงสร้างนี้มีจำนวนอะตอมพื้นฐานเท่ากับ 4 อะตอม



รูปที่ ก.9 โครงสร้างคิวบิก (Cubic) ของ Al

2.3 โครงสร้าง BiO_2

BiO_2 มีโครงสร้างเพียง 1 โครงสร้างคือโมโนคลินิก (Monoclinic : C 1 2/c 1 #15) ซึ่งโครงสร้างนี้อยู่ในกลุ่มปริภูมิคือ C 1 2/c 1 และมีเลขกลุ่มปริภูมิเท่ากับ 15 มีค่าคงที่โครงผลึกเท่ากับ a = 12.3668 Å, b = 5.1180 Å และ c = 5.5670 Å และค่ามุมทางโครงสร้างคือ $\alpha = 90°$, $\beta =$ 107.838° และ $\gamma = 90°$ โดยโครงสร้างนี้มีจำนวนอะตอมพื้นฐานเท่ากับ 24 อะตอม ประกอบด้วย Bi 8 อะตอม และ O 16 อะตอม (อะตอมของ Bi=สีม่วง และอะตอมของ O=สีแดง)



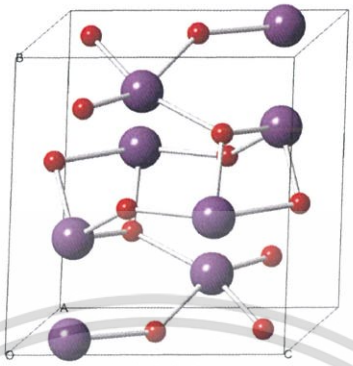
รูปที่ ก.10 โครงสร้างโมโนคลินิก (Monoclinic) ของ BiO_2

2.4 โครงสร้าง Bi_2O_3

Bi_2O_3 มีโครงสร้างทั้งหมดจำนวน 8 โครงสร้างคือโมโนคลินิก (Monoclinic : P 1 21/c 1 #14), ออร์โธรอมบิก (Orthorhombic : P b n b #56), เตตระโกนอล (Tetragonal : P -4 21 c #114), เตตระโกนอล (Tetragonal : C -4 2 b #117), เตตระโกนอล (Tetragonal : P -4 b 2 #117), คิวบิก (Cubic : I 2 3 #197), คิวบิก (Cubic : P n -3 m :1 #224), และคิวบิก (Cubic : F m -3 m #225) โดยมีโครงสร้างที่เสถียรที่สุดคือโมโนคลินิก ดังนั้นจึงเลือกคำนวณ Bi_2O_3 ในโครงสร้างโมโนคลินิก ซึ่งโครงสร้างนี้อยู่ในกลุ่มปริภูมิคือ P 1 21/c 1 และมีเลขกลุ่มปริภูมิเท่ากับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

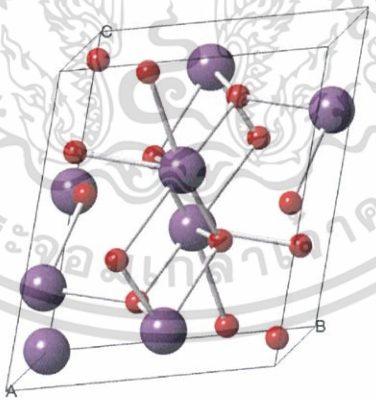
14 มีค่าคงที่โครงผลึกเท่ากับ a = 5.83 Å, b = 8.14 Å และ c = 7.48 Å และค่ามุมทางโครงสร้างคือ α = 90°, β = 67.07° และ γ = 90° โดยโครงสร้างนี้มีจำนวนอะตอมพื้นฐานเท่ากับ 20 อะตอม ประกอบด้วย Bi 8 อะตอม และ O 12 อะตอม (อะตอมของ Bi=สีม่วง และอะตอมของ O=สีแดง)



รูปที่ ก.11 โครงสร้างโมโนคลินิก (Monoclinic) ของ Bi_2O_3

2.5 โครงสร้าง Bi_4O_7

Bi_4O_7 มีโครงสร้างเพียง 1 โครงสร้างคือไตรคลินิก (Triclinic : P -1 #2) ซึ่งโครงสร้างนี้อยู่ในกลุ่มปริภูมิคือ P -1 และมีเลขกลุ่มปริภูมิเท่ากับ 2 มีค่าคงที่โครงผลึกเท่ากับ a = 6.7253 Å, b = 6.9950 Å และ c = 7.7961 Å และค่ามุมทางโครงสร้างคือ α = 72.566°, β = 88.842° และ γ = 76.925° โดยโครงสร้างนี้มีจำนวนอะตอมพื้นฐานเท่ากับ 22 อะตอม ประกอบด้วย Bi 8 อะตอม และ O 14 อะตอม (อะตอมของ Bi=สีม่วง และอะตอมของ O=สีแดง)



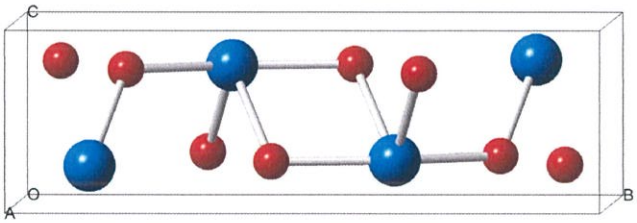
รูปที่ ก.12 โครงสร้างไตรคลินิก (Triclinic) ของ Bi_4O_7

2.6 โครงสร้าง AlO_2

AlO_2 มีโครงสร้างเพียง 1 โครงสร้างคือออร์โธรอมบิก (Orthorhombic : P b n m #62) ซึ่งโครงสร้างนี้อยู่ในกลุ่มปริภูมิคือ P b n m และมีเลขกลุ่มปริภูมิเท่ากับ 62 มีค่าคงที่โครงผลึกเท่ากับ a = 4.40 Å, b = 9.39 Å และ c = 2.84 Å และค่ามุมทางโครงสร้างคือ $\alpha = \beta = \gamma$ = 90° โดย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

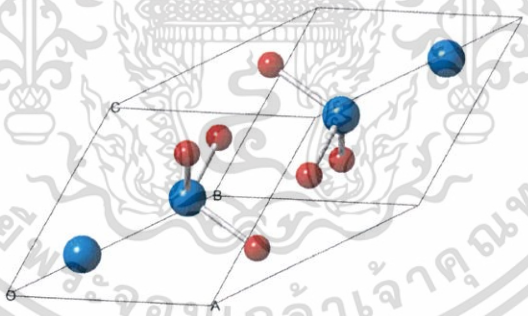
โครงสร้างนี้มีจำนวนอะตอมพื้นฐานเท่ากับ 12 อะตอม ประกอบด้วย Al 4 อะตอม และ O 8 อะตอม (อะตอมของ Al=สีฟ้า และอะตอมของ O=สีแดง)



รูปที่ ก.13 โครงสร้างออร์โธรอมบิก (Orthorhombic) ของ AlO_2

2.7 โครงสร้าง Al_2O_3

Al_2O_3 มีโครงสร้างทั้งหมดจำนวน 4 โครงสร้างคือโมโนคลินิก (Monoclinic : C 1 2/m 1 #12), ออร์โธรอมบิก (Orthorhombic : P n a 21 #33), ไตรโกนอล (Trigonal หรือ Rhombohedral : R -3 c :R #167) และคิวบิก (Cubic : F d -3 m #227) โดยมีโครงสร้างที่เสถียรที่สุดคือไตรโกนอล ดังนั้นจึงเลือกคำนวณ Al_2O_3 ในโครงสร้างไตรโกนอล ซึ่งโครงสร้างนี้อยู่ในกลุ่มปริภูมิคือ R -3 c :R และมีเลขกลุ่มปริภูมิเท่ากับ 167 มีค่าคงที่โครงผลึกเท่ากับ $a = b = c = 5.12$ Å และค่ามุมทางโครงสร้างคือ $\alpha = \beta = \gamma = 55.28°$ โดยโครงสร้างนี้มีจำนวนอะตอมพื้นฐานเท่ากับ 10 อะตอม ประกอบด้วย Al 4 อะตอม และ O 6 อะตอม (อะตอมของ Al=สีฟ้า และอะตอมของ O=สีแดง)

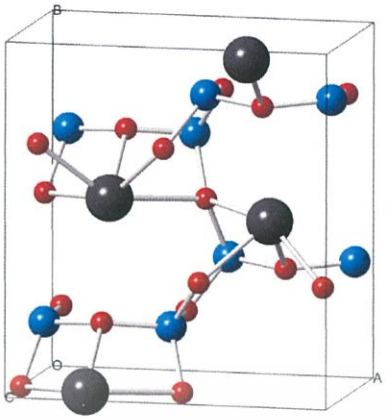


รูปที่ ก.14 โครงสร้างไตรโกนอล (Trigonal) ของ Al_2O_3

2.8 โครงสร้าง Al_2O_4Pb

Al_2O_4Pb มีโครงสร้างทั้งหมดจำนวน 2 โครงสร้างคือไตรคลินิก (Triclinic : P 1 #1) และออร์โธรอมบิก (Orthorhombic : A m a 2 #40) โดยมีโครงสร้างที่เสถียรที่สุดคือออร์โธรอมบิก ดังนั้นจึงเลือกคำนวณ Al_2O_4Pb ในโครงสร้างออร์โธรอมบิก ซึ่งโครงสร้างนี้อยู่ในกลุ่มปริภูมิคือ A m a 2 และมีเลขกลุ่มปริภูมิเท่ากับ 40 มีค่าคงที่โครงผลึกเท่ากับ $a = 8.458$ Å, $b = 9.234$ Å และ $c = 5.070$ Å และค่ามุมทางโครงสร้างคือ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ โดยโครงสร้างนี้มีจำนวนอะตอมพื้นฐานเท่ากับ 28 อะตอม ประกอบด้วย Al 8 อะตอม O 16 อะตอม และ Pb 4 อะตอม (อะตอมของ Al=สีฟ้า, อะตอมของ O=สีแดง และอะตอมของ Pb=สีดำ)

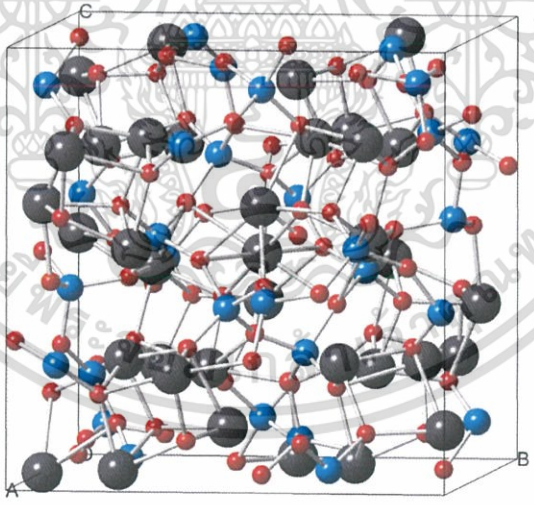
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ก.15 โครงสร้างออร์โธรอมบิก (Orthorhombic) ของ Al_2O_4Pb

2.9 โครงสร้าง $Al_8O_{21}Pb_9$

$Al_8O_{21}Pb_9$ มีโครงสร้างเพียง 1 โครงสร้างคือคิวบิก (Cubic : P a -3 #205) ซึ่งโครงสร้างนี้อยู่ในกลุ่มปริภูมิคือ P a -3 และมีเลขกลุ่มปริภูมิเท่ากับ 205 มีค่าคงที่โครงผลึกเท่ากับ $a = b = c =$ 13.26 Å และค่ามุมทางโครงสร้างคือ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ โดยโครงสร้างนี้มีจำนวนอะตอมพื้นฐานเท่ากับ 152 อะตอม ประกอบด้วย Al 32 อะตอม O 84 อะตอม และ Pb 36 อะตอม (อะตอมของ Al=สีฟ้า, อะตอมของ O=สีแดง และอะตอมของ Pb=สีดำ)



รูปที่ ก.16 โครงสร้างคิวบิก (Cubic) ของ $Al_8O_{21}Pb_9$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

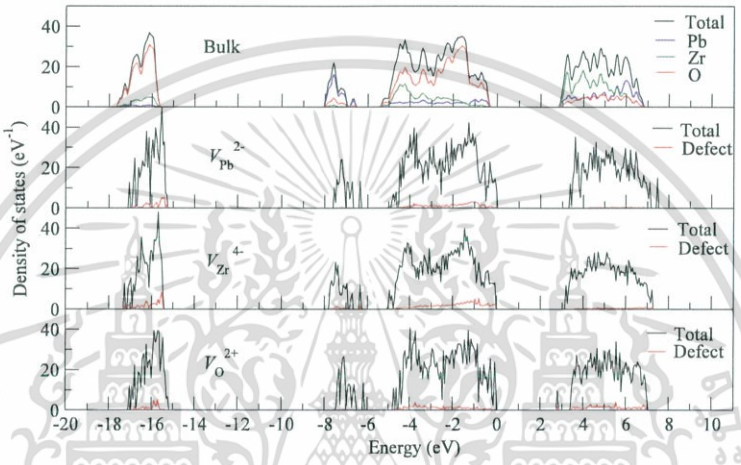
ผลการคำนวณของงานวิจัยเพิ่มเติม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

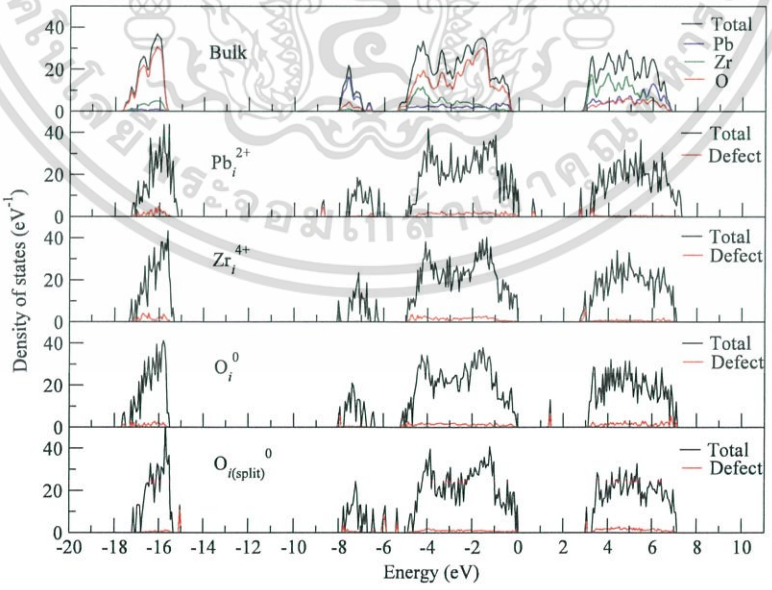
ผลการคำนวณของงานวิจัยเพิ่มเติม โดยแบ่งตามการศึกษาความบกพร่องในโครงสร้างของเลดเซอร์โคเนตเป็น 2 ระบบ คือ

1. ความบกพร่องมูลฐานในผลึกเลดเซอร์โคเนตที่มีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิก

ผลการคำนวณความหนาแน่นสถานะแสดงให้เห็นระดับการเปลี่ยนประจุของความบกพร่องที่ก่อให้เกิดระดับพลังงานเพิ่มเติมเข้ามาอยู่ภายในบริเวณช่องว่างแถบพลังงาน ซึ่งพบว่าความบกพร่องที่มีระดับการเปลี่ยนประจุในโครงสร้างแบบที่ว่าง คือ V_O และความบกพร่องแบบการแทรก คือ Pb_i, Zr_i และ O_i ดังแสดงในรูปที่ ข.1 และ ข.2 ตามลำดับ



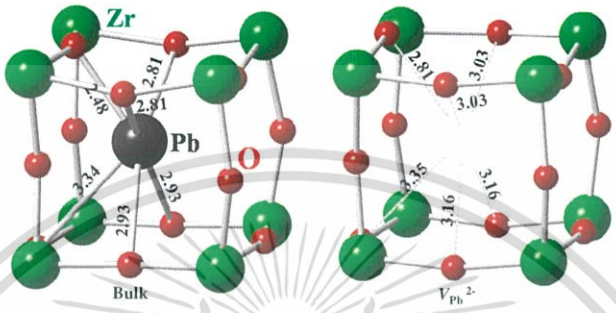
รูปที่ ข.1 ความหนาแน่นสถานะของโครงสร้างผลึกสมบูรณ์และโครงสร้างที่มีความบกพร่องมูลฐานในเลดเซอร์โคเนตแบบที่ว่าง โดยเซ็ตให้ตำแหน่งสูงสุดของแถบวาเลนซ์อยู่ที่ตำแหน่งศูนย์



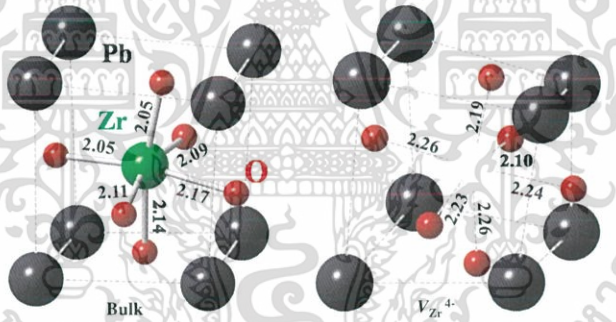
รูปที่ ข.2 ความหนาแน่นสถานะของโครงสร้างผลึกสมบูรณ์และโครงสร้างที่มีความบกพร่องมูลฐานในเลดเซอร์โคเนตแบบการแทรก โดยเซ็ตให้ตำแหน่งสูงสุดของแถบวาเลนซ์อยู่ที่ตำแหน่งศูนย์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

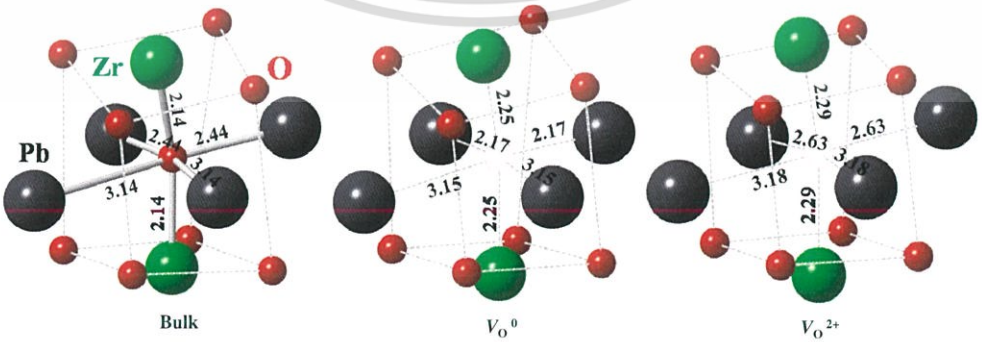
ในการพิจารณาโครงสร้างโดยรอบของความบกพร่องจะช่วยให้เข้าใจเกี่ยวกับลักษณะการเกิดความบกพร่องในรูปแบบต่าง ๆ มากขึ้น เพื่อให้เห็นภาพที่ชัดเจนจึงได้ทำการเปรียบเทียบกับโครงสร้างของผลึกสมบูรณ์ ซึ่งจะเห็นว่าโครงสร้างโดยรอบความบกพร่องมูลฐานในเลดเซอร์โคเนตแบบที่ว่างจะมีการเปลี่ยนแปลงจากเดิมไม่มากนัก ดังแสดงในรูปที่ ข.3 - ข.5 ในขณะที่ความบกพร่องมูลฐานในเลดเซอร์โคเนตแบบการแทรกจะมีการเปลี่ยนแปลงจากเดิมที่ค่อนข้างมาก ดังแสดงในรูปที่ ข.6 - ข.9



รูปที่ ข.3 โครงสร้างโดยรอบความบกพร่องมูลฐานในเลดเซอร์โคเนตแบบ V_{Pb} เปรียบเทียบกับโครงสร้างผลึกสมบูรณ์

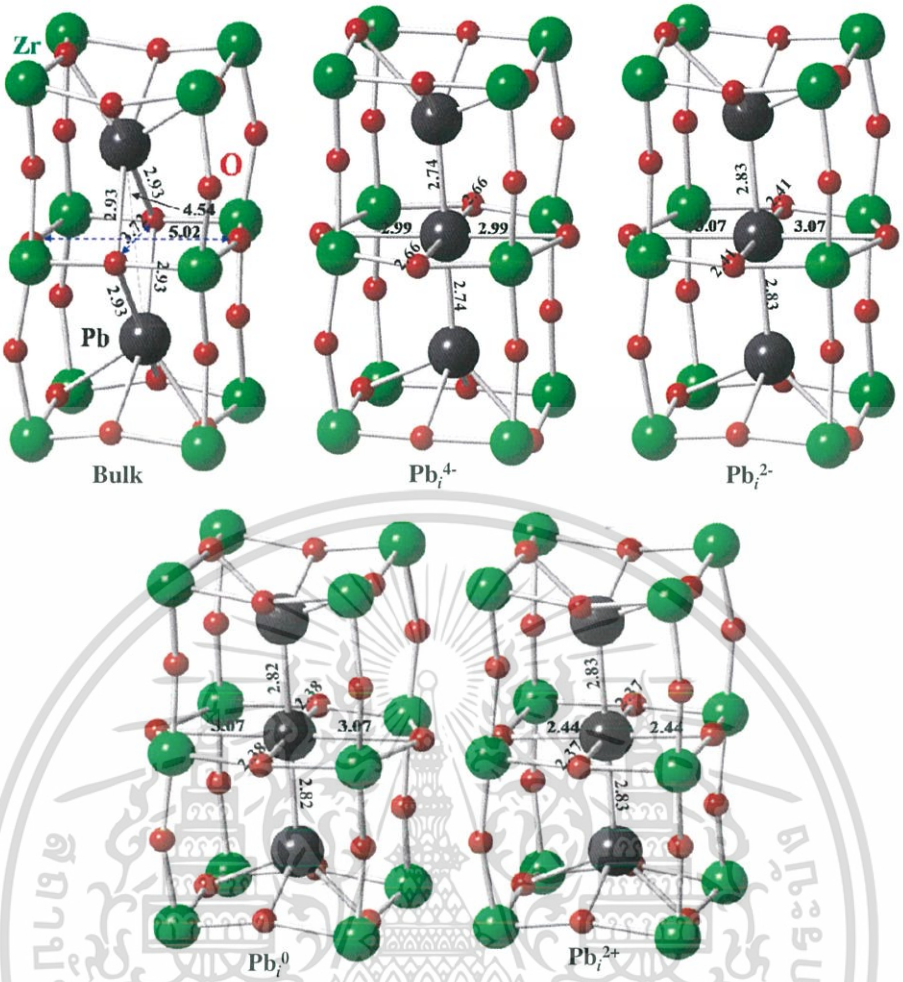


รูปที่ ข.4 โครงสร้างโดยรอบความบกพร่องมูลฐานในเลดเซอร์โคเนตแบบ V_{Zr} เปรียบเทียบกับโครงสร้างผลึกสมบูรณ์

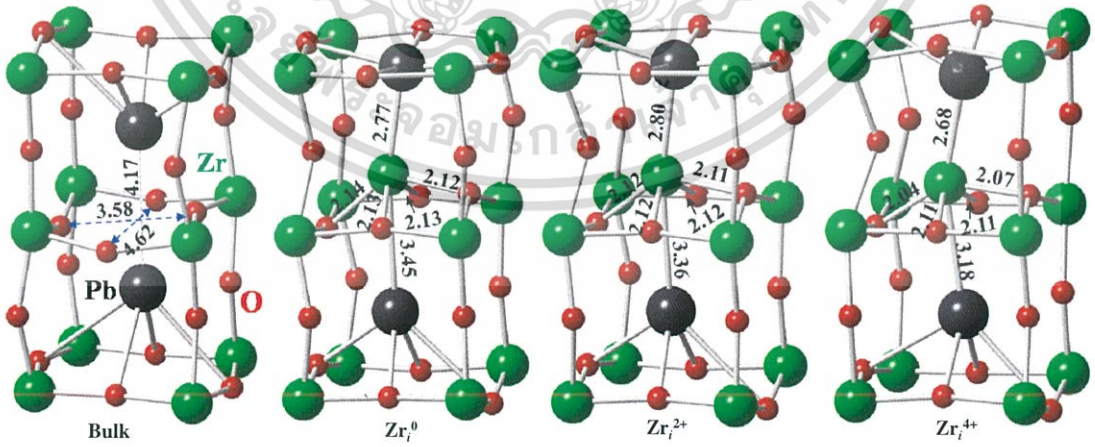


รูปที่ ข.5 โครงสร้างโดยรอบความบกพร่องมูลฐานในเลดเซอร์โคเนตแบบ V_O เปรียบเทียบกับโครงสร้างผลึกสมบูรณ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

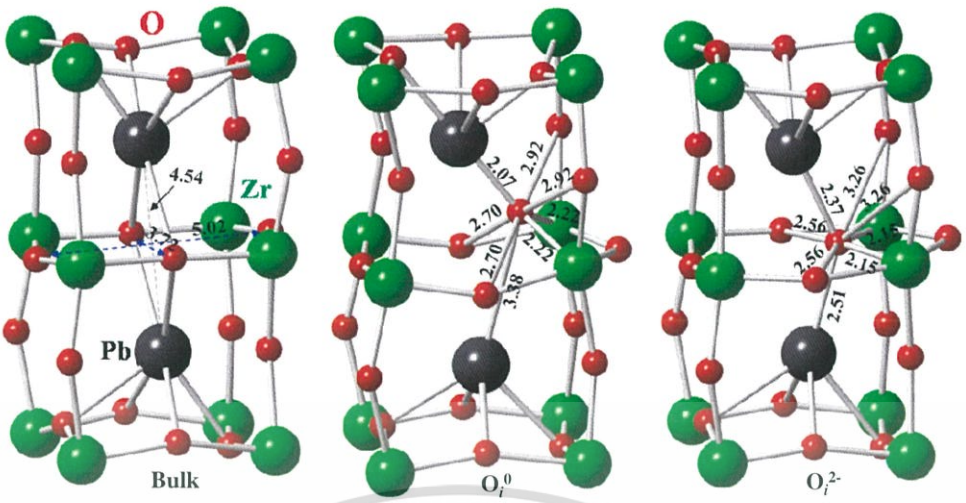


รูปที่ ข.6 โครงสร้างโดยรอบความบกพร่องมูลฐานในเลดเซอร์โคเนตแบบ Pb_i เปรียบเทียบกับโครงสร้างผลึกสมบูรณ์

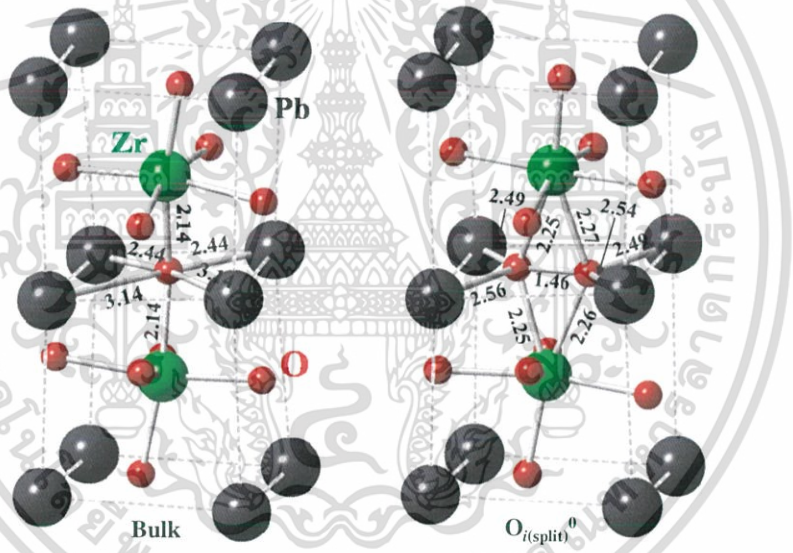


รูปที่ ข.7 โครงสร้างโดยรอบความบกพร่องมูลฐานในเลดเซอร์โคเนตแบบ Zr_i เปรียบเทียบกับโครงสร้างผลึกสมบูรณ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ข.8 โครงสร้างโดยรอบความบกพร่องมูลฐานในเลดเซอร์โคเนตแบบ O_i เปรียบเทียบกับโครงสร้างผลึกสมบูรณ์

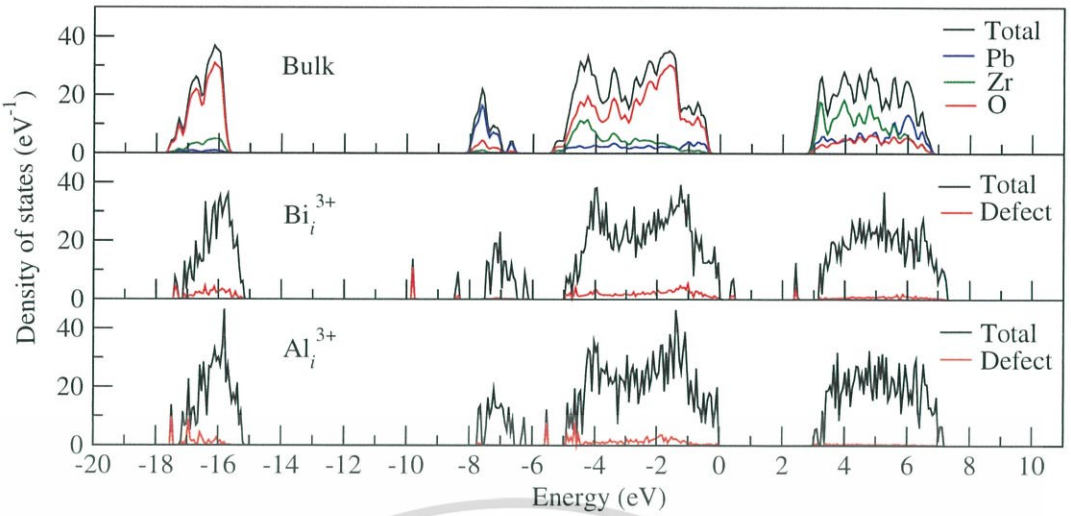


รูปที่ ข.9 โครงสร้างโดยรอบความบกพร่องมูลฐานในเลดเซอร์โคเนตแบบ $O_{i(split)}$ เปรียบเทียบกับโครงสร้างผลึกสมบูรณ์

2. ความบกพร่องจากการเจือด้วยบิสมัทและอลูมิเนียมในผลึกเลดเซอร์โคเนตที่มีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิก

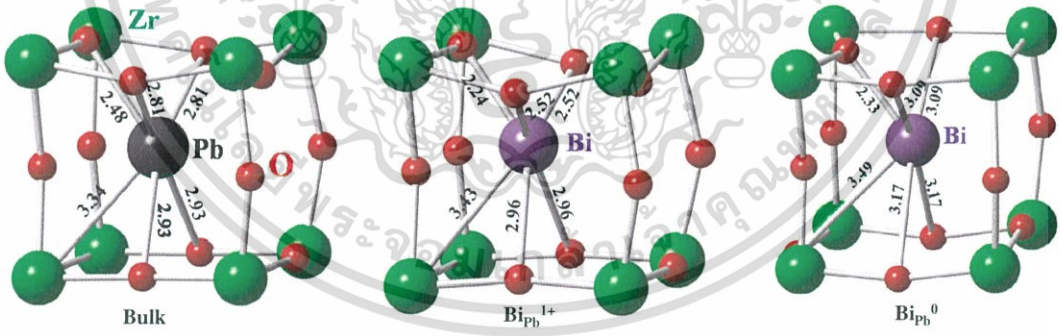
การคำนวณความหนาแน่นสถานะจะแสดงให้เห็นระดับการเปลี่ยนประจุของความบกพร่องที่เกิดขึ้นได้อย่างชัดเจน จากรูปที่ ข.10 พบว่าความบกพร่องแบบ Bi_i มีระดับการเปลี่ยนประจุเนื่องจากเกิดระดับพลังงานที่เพิ่มเติมเข้ามาอยู่ภายในบริเวณช่องว่างแถบพลังงาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



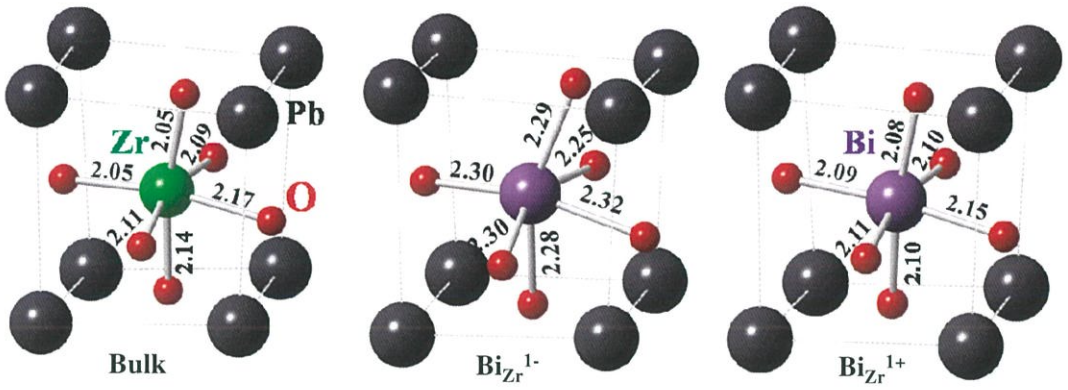
รูปที่ ข.10 ความหนาแน่นสถานะของโครงสร้างผลึกสมบูรณ์และโครงสร้างที่มีความบกพร่องจากการเจือด้วยบิสมัทหรืออลูมิเนียมในเลดเซอร์โคเนตแบบการแทรก โดยเซ็ตให้ตำแหน่งสูงสุดของแถบวาเลนซ์อยู่ที่ตำแหน่งศูนย์

เพื่อให้เข้าใจลักษณะการเกิดความบกพร่องในรูปแบบต่าง ๆ ของโครงสร้างจึงได้แสดงโครงสร้างโดยรอบความบกพร่องเปรียบเทียบกับโครงสร้างผลึกสมบูรณ์ ซึ่งพบว่าความบกพร่องแบบ Bi_{Pb}, Bi_{Zr} และ Al_{Zr} มีโครงสร้างโดยรอบที่ใกล้เคียงกับโครงสร้างของผลึกสมบูรณ์ แสดงในรูปที่ ข.11 - ข.13 ในขณะที่ความบกพร่องแบบ Al_{Pb}, Bi_i และ Al_i มีโครงสร้างโดยรอบที่มีการเปลี่ยนแปลงจากเดิมที่ค่อนข้างมาก ดังแสดงในรูปที่ ข.14 - ข.16

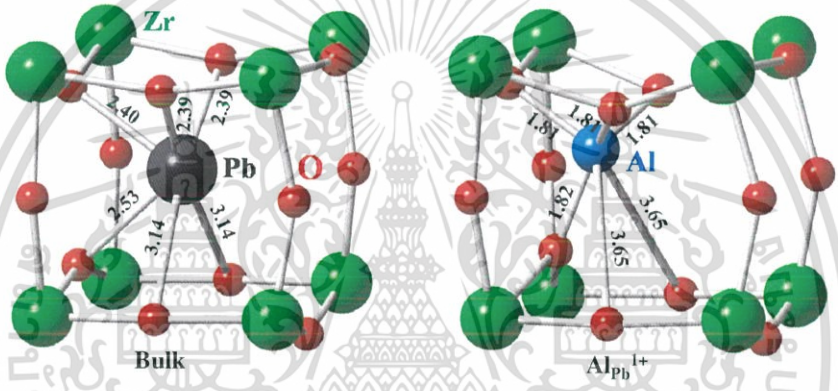


รูปที่ ข.11 โครงสร้างโดยรอบความบกพร่องจากการเจือด้วยบิสมัทหรืออลูมิเนียมในเลดเซอร์โคเนตแบบ Bi_{Pb} เปรียบเทียบกับโครงสร้างผลึกสมบูรณ์

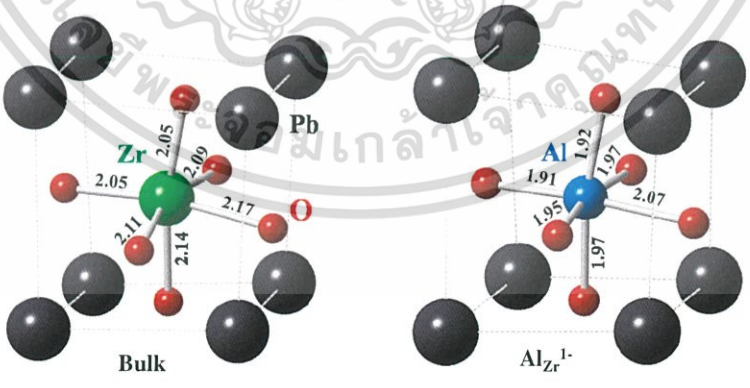
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ข.12 โครงสร้างโดยรอบความบกพร่องจากการเจือด้วยบิสมัทหรืออลูมิเนียมในเลดเซอร์โคเนต แบบ Bi_{Zr} เปรียบเทียบกับโครงสร้างผลึกสมบูรณ์

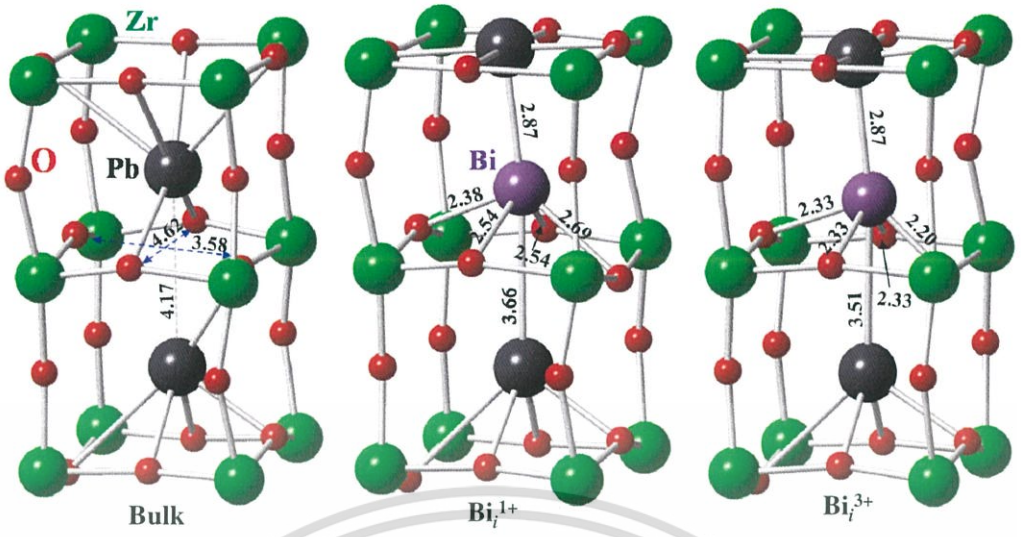


รูปที่ ข.13 โครงสร้างโดยรอบความบกพร่องจากการเจือด้วยบิสมัทหรืออลูมิเนียมในเลดเซอร์โคเนต แบบ Al_{Pb} เปรียบเทียบกับโครงสร้างผลึกสมบูรณ์

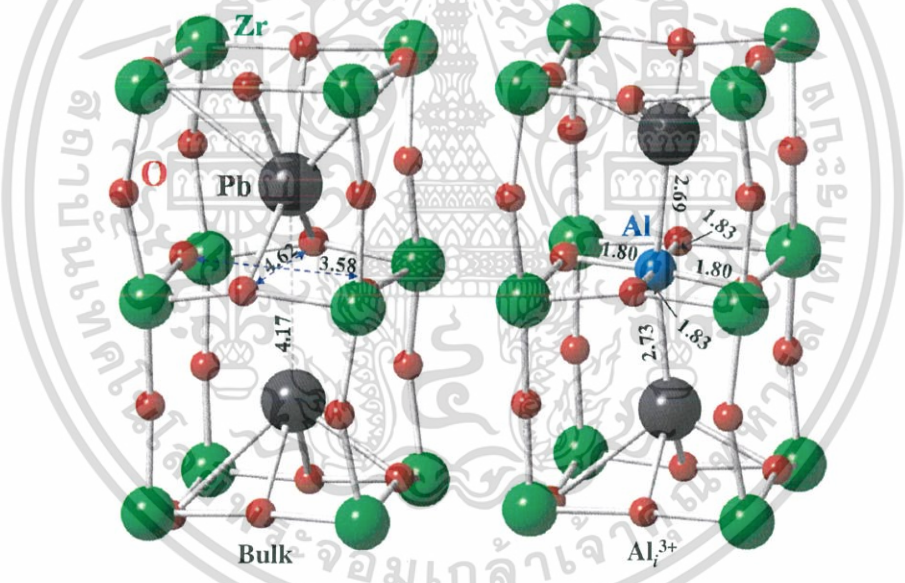


รูปที่ ข.14 โครงสร้างโดยรอบความบกพร่องจากการเจือด้วยบิสมัทหรืออลูมิเนียมในเลดเซอร์โคเนต แบบ Al_{Zr} เปรียบเทียบกับโครงสร้างผลึกสมบูรณ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ข.15 โครงสร้างโดยรอบความบกพร่องจากการเจือด้วยบิสมัทหรืออลูมิเนียมในเลดเซอร์โคเนต แบบ Bi_i เปรียบเทียบกับโครงสร้างผลึกสมบูรณ์



รูปที่ ข.16 โครงสร้างโดยรอบความบกพร่องจากการเจือด้วยบิสมัทหรืออลูมิเนียมในเลดเซอร์โคเนต แบบ Al_i เปรียบเทียบกับโครงสร้างผลึกสมบูรณ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ค

ตัวอย่างไฟล์ตั้งต้นสำหรับการคำนวณในงานวิจัย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การคำนวณของโปรแกรม VASP ที่ใช้ในงานวิจัยนี้จำเป็นต้องสร้างไฟล์ตั้งต้นที่สำคัญจำนวน 4 ไฟล์ เพื่อเป็นข้อมูลในการระบุชนิดของโครงสร้างนั้น ๆ ให้กับระบบการคำนวณในโปรแกรม ดังนี้

1. INCAR คือ ไฟล์หลักของการคำนวณ ซึ่งเป็นไฟล์ที่ใช้ระบุว่าในงานนั้นๆ ต้องการคำนวณอะไร และคำนวณอย่างไร โดยสามารถทำการกำหนดค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ได้ตามต้องการเพื่อให้สอดคล้องกับการคำนวณนั้นๆ (ซึ่งในเบื้องต้นโปรแกรมจะกำหนดค่าพื้นฐานในการคำนวณไว้แล้ว)

2. KPOINTS คือ ไฟล์ที่ใช้ในการระบุจุดใน k-space ของโครงสร้างที่คำนวณ โดยในโปรแกรมสามารถระบุการสร้างกริดอัตโนมัติโดยเทคนิคของ Monkhost-Pack

3. POSCAR คือ ไฟล์ที่ระบุข้อมูลทางโครงสร้าง โดยกำหนดการ translation vector และตำแหน่งของอะตอมในโครงสร้าง ซึ่งในโปรแกรมนี้สามารถทำการระบุตำแหน่งอะตอมได้ทั้งแบบที่เป็นสัดส่วนกับโครงผลึก (Fractional coordinate) และเป็นตำแหน่งอะตอมจริงในโครงสร้าง (Cartesian coordinate)

4. POTCAR คือ ไฟล์ที่ใช้ระบุเกี่ยวกับ Pseudopotentials โดยเป็นการกำหนดทั้งชนิดของ Pseudopotentials ที่เลือกใช้ในการคำนวณ และ Pseudopotentials ของแต่ละอะตอมในโครงสร้าง ซึ่งจะสัมพันธ์กับชนิดอะตอมที่ถูกกำหนดไว้ในไฟล์ POSCAR

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้แสดงตัวอย่างไฟล์ตั้งต้นในการคำนวณเพื่อให้เข้าใจในรายละเอียดต่าง ๆ ได้ชัดเจนยิ่งขึ้นดังนี้

INCAR

```
System=bulk-perovskite PbZrO3

ISPIN=2

DOS related values

ISMEAR=0
SIGMA=0.1

ENCUT = 500  ! ENMAX Oxygen 400

!NELECT=216   ! CHG1- (neutral 215)

NSW=100
IBRION=2
NELMIN=4
EDIFF=1E-4
EDIFFG=-0.01
LREAL=.TRUE.

```

KPOINTS

```
Monkhorst Pack
0
Monkhorst Pack
3  3  3
0  0  0

```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

POTCAR

```
PAW Pb 02Sep2001
4.00000000000000000
parameters from PSCTR are:
  VRHFIN =Pb:
  LEXCH  = CA
  EATOM  =    98.3102 eV,    7.2256 Ry

  TITEL  = PAW Pb 02Sep2001
  LULTRA =        F    use ultrasoft PP ?
  IUNSCR =        1    unscreen: 0-lin 1-nonlin 2-no
  RPACOR =    2.200    partial core radius
  POMASS =  207.200; ZVAL   =    4.000    mass and valenz
  RCORE  =    3.100    outmost cutoff radius
  RWIGS  =    3.260; RWIGS  =    1.725    wigner-seitz radius (au A)
  ENMAX  =   98.039; ENMIN  =   73.529 eV
  ICORE  =        3    local potential
  LCOR   =        T    correct aug charges
  LPAW   =        T    paw PP
```

POSCAR

```
PbZrO3-40atoms
 5.83693000000000
   1.0000000000000000    0.0000000000000000    0.0000000000000000
   0.0000000000000000    2.0084499999999998    0.0000000000000000
   0.0000000000000000    0.0000000000000000    1.3929600000000000
   8     8    24
Direct
  0.7138786305233535  0.1258339765742067  0.0000000000000000
  0.2861213694766465  0.8741660234258004  0.0000000000000000
  0.2138786305233535  0.3741660234258075  0.0000000000000000
  0.7861213694766465  0.6258339765741996  0.0000000000000000
  0.6999073417720736  0.1230331013083930  0.5000000000000000
  0.3000926582279194  0.8769668986915998  0.5000000000000000
  0.1999073417720806  0.3769668986915927  0.5000000000000000
  0.8000926582279264  0.6230331013084002  0.5000000000000000
  0.2438139272902951  0.1249326396739488  0.2502477388527101
  0.7561860727096978  0.8750673603260583  0.2502477388527101
  0.7438139272903022  0.3750673603260512  0.7497522611472828
  0.2561860727096978  0.6249326396739417  0.7497522611472828
  0.7561860727096978  0.8750673603260583  0.7497522611472828
  0.2438139272902951  0.1249326396739488  0.7497522611472828
  0.2561860727096978  0.6249326396739417  0.2502477388527101
  0.7438139272903022  0.3750673603260512  0.2502477388527101
```

รูปที่ ค.1 ตัวอย่างไฟล์ตั้งต้นในการคำนวณโครงสร้างผลึกสมบูรณ์ของเลดเซอร์โคเนต

INCAR

```
System=V_Pb_chg-2

ISPIN=2

DOS related values

ISMEAR=0
SIGMA=0.01

ENCUT = 500  ! ENMAX Oxygen 400

NELECT=542   ! CHG-2 (neutral 540 )

NSW=100
IBRION=2
NELMIN=4
EDIFF=1E-4
EDIFFG=-0.01
LREAL=.TRUE.

```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

KPOINTS

```
Monkhorst Pack
0
Monkhorst Pack
2  2  2
0  0  0
```

POTCAR

```
PAW Pb 02Sep2001
4.00000000000000000
parameters from PSCTR are:
  VRHFIN =Pb:
  LEXCH  = CA
  EATOM  =    98.3102 eV,    7.2256 Ry

  TITEL  = PAW Pb 02Sep2001
  LULTRA =        F    use ultrasoft PP ?
  IUNSCR =        1    unscreen: 0-lin 1-nonlin 2-no
  RPACOR =    2.200    partial core radius
  POMASS =  207.200; ZVAL   =    4.000    mass and valenz
  RCORE  =    3.100    outmost cutoff radius
  RWIGS  =    3.260; RWIGS  =    1.725    wigner-seitz radius (au A)
  ENMAX  =   98.039; ENMIN  =   73.529 eV
  ICORE  =        3    local potential
  LCOR   =        T    correct aug charges
  LPAW   =        T    paw PP
```

POSCAR

```
PbZrO3-80atoms (V_Pb)
   5.83693000000000
     2.0000000000000000    0.0000000000000000    0.0000000000000000
     0.0000000000000000    2.0084499999999998    0.0000000000000000
     0.0000000000000000    0.0000000000000000    1.3929600000000000
     15    16    48
Direct
  0.3569706259182915  0.1258401541652491  0.0000000000000000
  0.1430293740817086  0.8741598458347579  0.0000000000000000
  0.1069706259182914  0.3741598458347651  0.0000000000000000
  0.3930293740817085  0.6258401541652421  0.0000000000000000
  0.3499557726699200  0.1230364044269311  0.5000000000000000
  0.1500442273300801  0.8769635955730618  0.5000000000000000
  0.0999557726699199  0.3769635955730546  0.5000000000000000
  0.4000442273300800  0.6230364044269382  0.5000000000000000
  0.8569706259182914  0.1258401541652491  0.0000000000000000
  0.6430293740817086  0.8741598458347579  0.0000000000000000
  0.6069706259182914  0.3741598458347651  0.0000000000000000
  0.8930293740817086  0.6258401541652421  0.0000000000000000
  0.8499557726699200  0.1230364044269311  0.5000000000000000
  0.6500442273300800  0.8769635955730618  0.5000000000000000
  0.9000442273300800  0.6230364044269382  0.5000000000000000
  0.1219457987033146  0.1249212298861516  0.2502013602917565
  0.3780542012966783  0.8750787701138555  0.2502013602917565
```

รูปที่ ค.2 ตัวอย่างไฟล์ตั้งต้นในการคำนวณความบกพร่องแบบ V_{Pb}^{2-} ในเลดเซอร์โคเนต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

INCAR

```
System= Bi_Pb_chg+1

ISPIN=2

DOS related values

ISMEAR=0
SIGMA=0.01

ENCUT = 500  ! ENMAX Oxygen 400

NELECT=544   ! CHG+1 (neutral 545 )

NSW=0
IBRION=2
NELMIN=4
EDIFF=1E-4
EDIFFG=-0.01
LREAL=.TRUE.
```

KPOINTS

```
Monkhorst Pack
0
Monkhorst Pack
2  2  2
0  0  0
```

POTCAR

```
PAW Pb 02Sep2001
4.00000000000000000
parameters from PSCTR are:
  VRHFIN =Pb:
  LEXCH  = CA
  EATOM  =    98.3102 eV,    7.2256 Ry

  TITEL  = PAW Pb 02Sep2001
  LULTRA =        F    use ultrasoft PP ?
  IUNSCR =        1    unscreen: 0-lin 1-nonlin 2-no
  RPACOR =    2.200    partial core radius
  POMASS =  207.200; ZVAL   =    4.000    mass and valenz
  RCORE  =    3.100    outmost cutoff radius
  RWIGS  =    3.260; RWIGS =    1.725    wigner-seitz radius (au A)
  ENMAX  =   98.039; ENMIN  =   73.529 eV
  ICORE  =        3    local potential
  LCOR   =        T    correct aug charges
  LPAW   =        T    paw PP
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

POSCAR

```
PbZrO3-80atoms (Bi_Pb)
   5.83693000000000
     2.0000000000000000    0.0000000000000000    0.0000000000000000
     0.0000000000000000    2.0084499999999998    0.0000000000000000
     0.0000000000000000    0.0000000000000000    1.3929600000000000
    15    16    48    1
Direct
  0.3569706259182915  0.1258401541652491  0.0000000000000000
  0.1430293740817086  0.8741598458347579  0.0000000000000000
  0.1069706259182914  0.3741598458347651  0.0000000000000000
  0.3930293740817085  0.6258401541652421  0.0000000000000000
  0.3499557726699200  0.1230364044269311  0.5000000000000000
  0.1500442273300801  0.8769635955730618  0.5000000000000000
  0.0999557726699199  0.3769635955730546  0.5000000000000000
  0.4000442273300800  0.6230364044269382  0.5000000000000000
  0.8569706259182914  0.1258401541652491  0.0000000000000000
  0.6430293740817086  0.8741598458347579  0.0000000000000000
  0.6069706259182914  0.3741598458347651  0.0000000000000000
  0.8930293740817086  0.6258401541652421  0.0000000000000000
  0.8499557726699200  0.1230364044269311  0.5000000000000000
  0.6500442273300800  0.8769635955730618  0.5000000000000000
  0.9000442273300800  0.6230364044269382  0.5000000000000000
  0.1219457987033146  0.1249212298861516  0.2502013602917565
  0.3780542012966783  0.8750787701138555  0.2502013602917565
```

รูปที่ ค.3 ตัวอย่างไฟล์ตั้งต้นในการคำนวณความบกพร่องแบบ Bi_{Pb}^{1+} ในเลดเซอร์โคเนต

INCAR

```
System=Bi_Pb-Al_Zr_chg0

ISPIN=2

DOS related values

ISMEAR=0
SIGMA=0.01

ENCUT = 500   ! ENMAX Oxygen 400

!NELECT=545    ! CHG0 (neutral 545 )

NSW=150
IBRION=2
NELMIN=4
EDIFF=1E-4
EDIFFG=-0.01
LREAL=.TRUE.

```

KPOINTS

```
Monkhorst Pack
0
Monkhorst Pack
2  2  2
0  0  0

```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

POTCAR

```
PAW Pb 02Sep2001
4.00000000000000000
parameters from PSCTR are:
  VRHFIN =Pb:
  LEXCH  = CA
  EATOM  =    98.3102 eV,    7.2256 Ry

  TITEL  = PAW Pb 02Sep2001
  LULTRA =        F    use ultrasoft PP ?
  IUNSCR =        1    unscreen: 0-lin 1-nonlin 2-no
  RPACOR =    2.200    partial core radius
  POMASS =  207.200; ZVAL   =    4.000    mass and valenz
  RCORE  =    3.100    outmost cutoff radius
  RWIGS  =    3.260; RWIGS  =    1.725    wigner-seitz radius (au A)
  ENMAX  =   98.039; ENMIN  =   73.529 eV
  ICORE  =        3    local potential
  LCOR   =        T    correct aug charges
  LPAW   =        T    paw PP
```

POSCAR

```
PbZrO3-80atoms (Bi_Pb-Al_Zr)
   5.83693000000000
     2.0000000000000000    0.0000000000000000    0.0000000000000000
     0.0000000000000000    2.0084499999999998    0.0000000000000000
     0.0000000000000000    0.0000000000000000    1.3929600000000000
     15    15    48    1    1
Direct
  0.3569706259182915  0.1258401541652491  0.0000000000000000
  0.1430293740817086  0.8741598458347579  0.0000000000000000
  0.1069706259182914  0.3741598458347651  0.0000000000000000
  0.3930293740817085  0.6258401541652421  0.0000000000000000
  0.3499557726699200  0.1230364044269311  0.5000000000000000
  0.1500442273300801  0.8769635955730618  0.5000000000000000
  0.0999557726699199  0.3769635955730546  0.5000000000000000
  0.4000442273300800  0.6230364044269382  0.5000000000000000
  0.8569706259182914  0.1258401541652491  0.0000000000000000
  0.6430293740817086  0.8741598458347579  0.0000000000000000
  0.6069706259182914  0.3741598458347651  0.0000000000000000
  0.8930293740817086  0.6258401541652421  0.0000000000000000
  0.8499557726699200  0.1230364044269311  0.5000000000000000
  0.6500442273300800  0.8769635955730618  0.5000000000000000
  0.9000442273300800  0.6230364044269382  0.5000000000000000
  0.1219457987033146  0.1249212298861516  0.2502013602917565
  0.3780542012966783  0.8750787701138555  0.2502013602917565
  0.3719457987033217  0.3750787701138484  0.7497986397082363
```

รูปที่ ค.4 ตัวอย่างไฟล์ตั้งต้นในการคำนวณความบกพร่องแบบซับซ้อน $(Bi_{Pb}\text{-}Al_{Zr})^0$ ในเลดเซอร์โคเนต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ง

ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ระดับนานาชาติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์ระดับนานาชาติ

Chotsawat, M., Sarasamak, K., Thanomngam, P. and T-Thienprasert, J. "First-principles Study of Antisite Defects in Orthorhombic $PbZrO_3$". **Integrated Ferroelectrics**, 2014. 156: p.86-92.

Chotsawat, M., Sarasamak, K., Thanomngam, P., Limpijumnong, S. and T-Thienprasert, J. "First-principles study of Bi and Al in orthorhombic $PbZrO_3$". **Computational Materials Science**, 2016. 115: p.99-103.

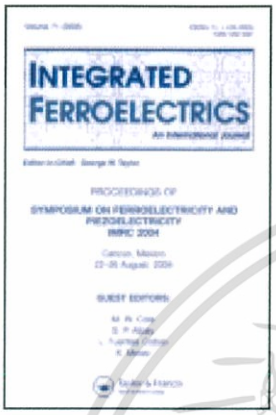
ผลงานวิจัยที่ได้นำเสนอในที่ประชุมทางวิชาการระดับนานาชาติ

Chotsawat, M., Sarasamak, K., Thanomngam, P. and T-Thienprasert, J. "First-principles Study of Antisite Defects in Orthorhombic $PbZrO_3$". In **the 7th Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS-7). Nakhon Ratchasima, Thailand. July 23-28, 2013.**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทความทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์ลงในวารสาร Integrated Ferroelectrics (2014 Impact factor=0.357) ในฐานข้อมูล ISI

This article was downloaded by: [Kasetsart University]
On: 29 June 2014, At: 07:45
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Integrated Ferroelectrics: An International Journal

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
http://www.tandfonline.com/loi/ginf20

First-principles Study of Antisite Defects in Orthorhombic $PbZrO_3$

Maneerat Chotsawat[ab], Kanoknan Sarasamak[abc], Pitiporn Thanomngam[abc] & Jiraroj T-Thienprasert[d]

[a] College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung road, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

[b] Thailand Center of Excellence in Physics (ThEP Center), Commission on Higher Education, Bangkok, 10400, Thailand

[c] Nanotec-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung road, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

[d] Department of Physics, Faculty of Science, Kasetsart, University, Bangkok, Thailand, 10900

Published online: 20 Jun 2014.

To cite this article: Maneerat Chotsawat, Kanoknan Sarasamak, Pitiporn Thanomngam & Jiraroj T-Thienprasert (2014) First-principles Study of Antisite Defects in Orthorhombic $PbZrO_3$, Integrated Ferroelectrics: An International Journal, 156:1, 86-92, DOI: 10.1080/10584587.2014.906291

To link to this article: http://dx.doi.org/10.1080/10584587.2014.906291

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Taylor & Francis makes every effort to ensure the accuracy of all the information (the "Content") contained in the publications on our platform. However, Taylor & Francis, our agents, and our licensors make no representations or warranties whatsoever as to the accuracy, completeness, or suitability for any purpose of the Content. Any opinions and views expressed in this publication are the opinions and views of the authors, and are not the views of or endorsed by Taylor & Francis. The accuracy of the Content should not be relied upon and should be independently verified with primary sources of information. Taylor and Francis shall not be liable for any losses, actions, claims, proceedings, demands, costs, expenses, damages, and other liabilities whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with, in relation to or arising out of the use of the Content.

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms & Conditions of access and use can be found at http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Integrated Ferroelectrics, 156:86–92, 2014
Copyright © Taylor & Francis Group, LLC
ISSN: 1058-4587 print / 1607-8489 online
DOI: 10.1080/10584587.2014.906291

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

First-principles Study of Antisite Defects in Orthorhombic $PbZrO_3$

MANEERAT CHOTSAWAT,[1,2] KANOKNAN SARASAMAK,[1,2,3] PITIPORN THANOMNGAM,[1,2,3] AND JIRAROJ T-THIENPRASERT[4,*]

[1]College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung road, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand
[2]Thailand Center of Excellence in Physics (ThEP Center), Commission on Higher Education, Bangkok, 10400, Thailand
[3]Nanotec-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung road, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand
[4]Department of Physics, Faculty of Science, Kasetsart, University, Bangkok, Thailand 10900

First-principles calculations based on density functional theory (DFT) within local density approximation were employed to investigate the antisite defects, including Pb_{Zr} and Zr_{Pb}, in orthorhombic $PbZrO_3$ by determining their defect formation energies. The formation energies of antisite defects were then compared with those of other dominant defects, i.e., *lead Pb, zirconium Zr, and oxygen O vacancies to examine the likelihood of their existence. Our results revealed that Pb_{Zr} defect in neutral charge state is the most dominant defect under O-rich or oxidizing condition in agreement with the previous work. In addition, there is a little structural relaxation when the Zr atom is replaced by Pb atom to form Pb_{Zr} defect in neutral charge state. In opposite, under O-poor or reducing condition, the formation energies of antisite defects are quite high and higher than those of vacancy defects. This suggests that antisite defects are unlikely to form under reducing condition.*

Keywords Orthorhombic $PbZrO_3$; first-principles calculations; antisite defects

1. Introduction

Lead zirconate $PbZrO_3$ is an interesting inorganic material because of its advantage for applying in many applications, such as actuator, high-energy storage devices, diagnostic materials, and bolometer for thermonuclear reactors [1–7]. $PbZrO_3$ can exhibit an antiferroelectric or paraelectric phase depending on the temperature. At temperature below 220°C, $PbZrO_3$ exhibits an antiferroelectric phase with an orthorhombic perovskite structure [8–10]. By increasing temperature above 230°C (Curie temperature of T_c ~230°C

Received July 23, 2013; in final form January 12, 2014.
*Corresponding author. E-mail: fscicwt@ku.ac.th
Color versions of one or more of the figures in the article can be found online at www.tandfonline.com/ginf.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[11]), $PbZrO_3$ reveals a paraelectric phase with a cubic perovskite structure [9, 10]. At temperatures range of 220–230°C, there is an intermediate phase which can be either a ferroelectric or an antiferroelectric phase [9, 12–14]. In addition, $PbZrO_3$ is one of the major component for preparing the solid solution of lead zirconate titanate ($PbZr_{1-x}Ti_xO_3$: PZT) [15]. In particular, the composition near so-called morphotropic phase boundary (MPB) (at $x = 0.48$) reveals the best efficiency of PZT [16] which can be used in many electronic devices [17–19].

In general, the presence of defects in materials can enhance or degrade their physical properties depending on the type of defect introduced. Consequently, the study of defects in materials is crucial for understanding and improving their physical properties. Most of the works have been paid attention to the study of PZT system, for example, the study of Pb antisite in PZT [20–22]. Muralt *et al.* and G. Suchaneck *et al.* [21, 22] reported that, in PZT, Pb-antisite defect on Zr's site (Pb_{Zr}) is more favorable than that on Ti's site (Pb_{Ti}). For $PbZrO_3$, most of the studies have been carried out based on the cubic perovskite structure or paraelectric phase due to its simple structure [23, 24]. In 2008, Kagimura and Singh [25] reported that Pb antisite (Pb_{Zr}) defect is unavoidable in the orthorhombic $PbZrO_3$ under strong oxidizing condition. However, they did not take into account the charge state of Pb_{Zr} defect in their calculations. Further, the formation energy of Pb_{Zr} defect was examined only under the oxidizing condition. Other dominant native point defects in the orthorhombic $PbZrO_3$ have also not been considered before. Therefore, the investigations of antisite defects and other dominant native point defects under oxidizing and reducing condition are necessary to understand the stability of antisite defects in the orthorhombic $PbZrO_3$.

In this paper, we focus on the investigation of antisite defects, including Pb_{Zr} and Zr_{Pb}, as well as other dominant defects in the orthorhombic $PbZrO_3$ by using first-principles density functional calculations. The stability and likelihood of defect formation are examined by considering the defect formation energy as a function of Fermi-energy under different growth conditions, *i.e.*, O-rich or oxidizing condition and O-poor or reducing condition.

2. Computational Methods

In this work, we used first-principles calculations based on density functional theory (DFT) [26] within the local density approximation (LDA) [27] as implemented in Vienna *ab-initio* Simulation Package (VASP) code [28]. The electron-ion interactions were treated by projector augmented wave (PAW) method [29]. The cutoff energy for expanding the plane wave basis set was set at 500 eV. For unit cell (40-atom), we used k-point sampling mesh of $3 \times 3 \times 3$ according to the Monkhorst-Pack scheme [30]. The calculated lattice parameters of the orthorhombic $PbZrO_3$ are $a = 5.8369$ Å, $b = 11.7232$ Å and $c = 8.1306$ Å in good agreement with the experimental values [31, 32].

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

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

where $E_{tot}(D^q)$ and $E_{tot}(0)$ are the total energy of the supercell with and without defect, n_x is the number of atom species x (x can be Pb, Zr, or O) which are removed (added) from (to)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

the supercell, μ_x is the atomic chemical potential or atomic reservoir which is discussed below, q is the charge state of defect, and E_F is Fermi-energy which is referenced to the valence band maximum (E_{VBM}).

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

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

As shown in Eq. (1), the defect formation energy is a function of two variables, *i.e.*, Fermi-energy and chemical potentials. The former could be varied from the valence band maximum to the conduction band minimum of the orthorhombic $PbZrO_3$. Regarding the chemical potential, these values could be determined by considering their phase precipitation limits introduced in $PbZrO_3$ during the crystal growth process, such as metallic Pb, metallic Zr, Pb-oxide, Zr-oxide, and O_2 gas.

To grow a single crystal orthorhombic $PbZrO_3$ in thermodynamic equilibrium condition, the following condition must be satisfied,

$$\mu_{Pb} + \mu_{Zr} + 3\mu_O = \mu_{PbZrO_3}, \tag{3}$$

where μ_{PbZrO_3} is the total energy per formula of the orthorhombic $PbZrO_3$. μ_{Pb}, μ_{Zr}, and μ_O are the chemical potentials of Pb, Zr and O, respectively. To prevent the undesired phases in $PbZrO_3$, we further needed to take into account the following conditions,

$$\begin{aligned} &\mu_{Pb} < E_{tot}(Pb_{metallic}), \mu_{Zr} < E_{tot}(Zr_{metallic}), \mu_O < E_{tot}(O_2)/2, \\ &\mu_{Pb} + 2\mu_O < E_{tot}(PbO_2), 3\mu_{Pb} + 4\mu_O < E_{tot}(Pb_3O_4), \\ &\mu_{Zr} + \mu_O < E_{tot}(ZrO), \mu_{Zr} + 2\mu_O < E_{tot}(ZrO_2). \end{aligned} \tag{4}$$

By solving Eq. (3) and (4), we obtained the chemical potentials of Pb, Zr, and O as shown in Fig. 1. In Fig. 1, all values shown were referenced to their natural phases, i.e., metallic Pb, metallic Zr, and O_2 gas. It is clearly seen that the chemical potentials can be any values, which lie on the shaded area in Fig. 1. In addition, the O-rich and O-poor conditions were

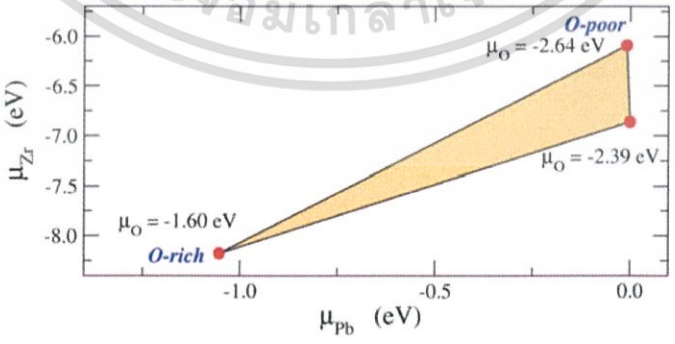


Figure 1. Schematic illustration of the chemical potentials for Pb, Zr, and O according to Eq. (3) and (4). All values are referenced to their natural phases.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

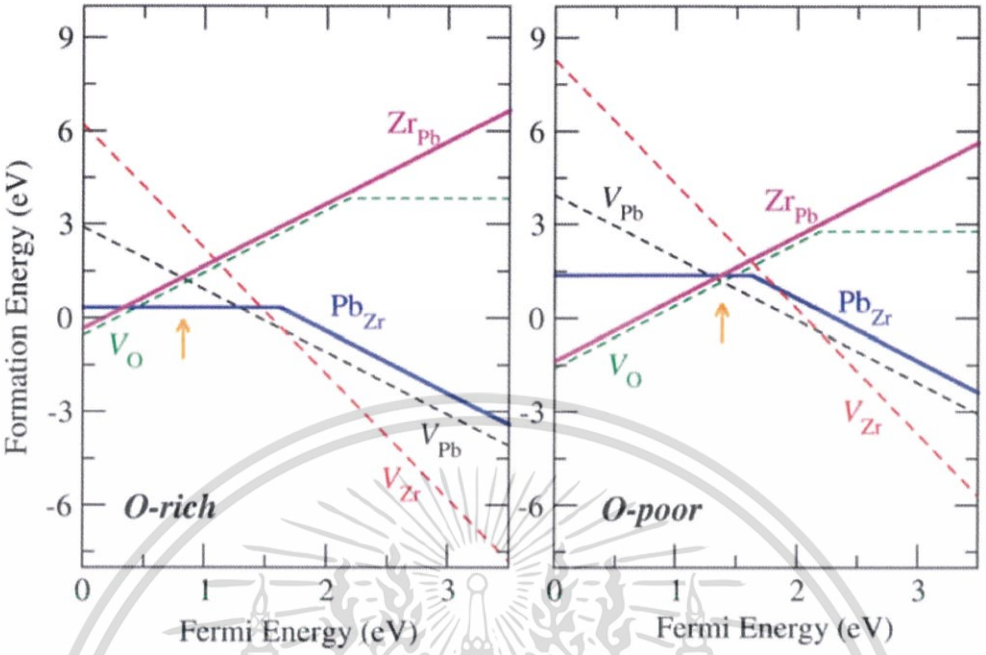


Figure 2. Illustration of the defect formation energy as a function of Fermi-energy under O-rich (left panel) and O-poor (right panel) growth conditions. The slope of each line indicates the charge state of the defect. The arrows indicate the approximate pinned Fermi-energy.

also indicated on the figure and the chemical potentials under these two conditions were further used to determine the defect formation energies.

3. Results and Discussion

The calculated band gap of orthorhombic $PbZrO_3$ at special k-point is 3.44 eV which is still lower than the experimental band gap of 3.86 eV [37]. This is because of the well-known underestimation in band gap due to the functional used in our calculations. To investigate the Pb and Zr antisite defects in the orthorhombic $PbZrO_3$, we determined the formation energies of Pb_{Zr} and Zr_{Pb} defects as a function of Fermi-energy under O-rich and O-poor growth conditions, as depicted in Fig. 2. We found that Pb_{Zr} is a deep double acceptor with defect transition level at $\varepsilon(0/2\text{-}) = 1.63$ eV and Zr_{Pb} is a double shallow donor. However, to investigate the stability and likelihood of forming the antisite defects, other dominant native point defects should be taken into consideration for comparison. Note that we considered only the native point defects in this work. For orthorhombic $PbZrO_3$, we found that the dominant native point defects are vacancies, *i.e.*, Pb, Zr and O vacancy defects (V_{Pb},V_{Zr}, and V_O). The formation energies of these vacancy defects were also illustrated in dashed lines in Fig. 2. It is clearly seen that the defect formation energy explicitly depends on the Fermi-energy as well as growth conditions. By comparing the antisite defects with the other dominant defects, we found that under O-rich growth condition Pb_{Zr} defect has the lowest formation energy when the Fermi-energy is between ~0.5 and ~1.3 eV. For O-poor growth condition, we found that the formation energy of Zr_{Pb} is quite low and lower than that of Pb_{Zr} when the Fermi energy is less than ~1.5 eV. However, under O-poor condition, the vacancy defects are dominant.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

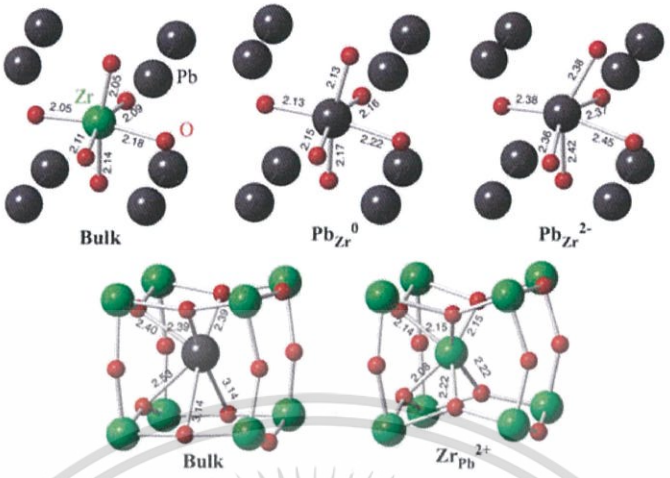


Figure 3. Illustrations of the local structures of bulk $PbZrO_3$ and antisite defects, including Pb_{Zr} in netrual and 2- charge states, and Zr_{Pb} in 2+ charge state. The black, green, and red colors represent the Pb, Zr, and O atoms, respectively. All values shown are in angstrom unit.

By considering the charge neutrality condition from the dominant native point defects, we found that the pinned Fermi-energies are at ~0.8 eV and ~1.4 eV for O-rich and O-poor growth conditions, respectively (see the arrows in Fig. 2). Interestingly, under O-rich condition, Pb_{Zr} defect has the lowest formation energy at the pinned Fermi-energy and the formation energy of Pb_{Zr} is quite low. This suggests that Pb_{Zr} defects in $PbZrO_3$ are abundant when the crystal is grown under O-rich condition or oxidizing condition. This result agrees well with the previous study [25] reporting that the Pb_{Zr} defect is unavoidable under strong oxidizing condition. For O-poor growth condition, we found that the formation energy of Pb_{Zr} is quite high and higher than that in O-rich condition opposite to Zr_{Pb} defect. The formation energy of Zr_{Pb} in O-poor condition is lower than that in O-rich condition. However, at pinned Fermi-energy, the formation energies of antisite defects are quite high. This suggests that antisite defects are unlikely to form under O-poor condition.

The local structures of bulk orthorhombic $PbZrO_3$ and antisite defects, including Pb_{Zr} and Zr_{Pb} were illustrated in Fig. 3. For Pb_{Zr} defect, we found that there is a little structural relaxation when the Zr atom is replaced by Pb in neutral charge state, but for 2- charge state a large lattice relaxation around Pb_{Zr} defect is observed resulting in the negative-U behavior as shown in Fig. 2. Regarding Zr_{Pb} defect in 2+ charge state, the O atoms surrounding Zr_{Pb} defect move inward to form bonding with Zr atom resulting in 6-fold coordination. The bonding between Zr_{Pb} defect and six O atoms are nearly close to that in bulk as seen in Fig. 3.

4. Conclusions

We performed first-principles DFT calculations to investigate the stability of antisite defects in the orthorhombic $PbZrO_3$ by determining their formation energies. By comparing the formation energies of antisites defects with those of other dominant defects, *i.e.*, V_{Pb}, V_{Zr}, and V_O, we found that Pb_{Zr} in neutral charge state is the most dominant defect under O-rich growth condition or oxidizing condition in agreement with previous works. However, under O-poor condition or reducing condition, the formation energies of Pb_{Zr} and Zr_{Pb} are

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

quite high suggesting that they are unlikely to form. In addition, there is a little structural relaxation when the Zr atom is replaced by Pb to form Pb_{Zr} defect in neutral charge state. Regarding Zr_{Pb} defect, the O atoms around Zr moved inward to form bonding with Zr atom resulting in 6-fold coordination similar to the bonding between Pb and O in bulk $PbZrO_3$.

Acknowledgments

We are grateful to the Siam Light Research Institute (SLRI) for computational resources.

Funding

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

References

1. S.S. Sengupta, D. Roberts, J.F. Li, M.C. Kim, and D.A. Payne, *Journal of Applied Physics*, **78**, 1171–1177 (1995).
2. K. Yamakawa, S. Trolier-McKinstry, J.P. Dougherty, and S.B. Krupanidhi, *Applied Physics Letters*, **67**, 2014–2016 (1995).
3. J.H. Jang, K.H. Yoon, and H.J. Shin, *Applied Physics Letters*, **73**, 1823–1825 (1998).
4. B. Xu, P. Moses, N.G. Pai, and L.E. Cross, *Applied Physics Letters*, **72**, 593–595 (1998).
5. B. Xu, Y. Ye, and L.E. Cross, *Journal of Applied Physics*, **87**, 2507–2515 (2000).
6. R. Seveno, H.W. Gundel, and S. Seifert, *Applied Physics Letters*, **79**, 4204–4206 (2001).
7. R. Bittner, K. Humer, H.W. Weber, K. Kundzins, A. Sternberg, D.A. Lesnyh, D.V. Kulikov, and Y.V. Trushin, *Journal of Applied Physics*, **96**, 3239–3246 (2004).
8. E. Sawaguchi, H. Maniwa, and S. Hoshino, *Physical Review*, **83**, 1078–1078 (1951).
9. D. Viehland, *Physical Review B*, **52**, 778–791 (1995).
10. W. Qu, X. Tan, N. Vittayakorn, S. Wirunchit, and M.F. Besser, *Journal of Applied Physics*, **105**, 014106–014105 (2009).
11. S. Wirunchit, and N. Vittayakorn, *Journal of Applied Physics*, **104**, 024103–024106 (2008).
12. Z. Xu, X. Dai, D. Viehland, D.A. Payne, Z. Li, and Y. Jiang, *Journal of the American Ceramic Society*, **78**, 2220–2224 (1995).
13. M. Tanaka, R. Saito, and K. Tsuzuki, *Japanese Journal of Applied Physics*, **21**, 291.
14. H. Fujishita, and S. Hoshino, *Journal of the Physical Society of Japan*, **53**, 226.
15. B. Jaffe, W.R. Cook Jr, and H. Jaffe, *CHAPTER 8 - PEROVSKITE NIOBATES AND TANTALATES AND OTHER FERROELECTRIC AND ANTIFERROELECTRIC PEROVSKITES, in: Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, pp. 185–212 (1971).
16. E.A. Neppiras, *Journal of Sound and Vibration*, **20**, 562–563 (1972).
17. S.B. Lang, *Physics Today*, **58**, 31–36 (2005).
18. L. Eric Cross, Ferroelectric Ceramics: Tailoring Properties for Specific Applications, in: N. Setter, E.L. Colla (Eds.) *Ferroelectric Ceramics*, Birkhäuser Basel, pp. 1–85 (1993).
19. J.F. Scott, *Ferroelectric Memories*, Springer, (2000).
20. W. Zhang, K. Sasaki, and T. Hata, *Japanese Journal of Applied Physics*, **35**, 1868.
21. P. Muralt, S. Hiboux, C. Mueller, T. Maeder, L. Sagalowicz, T. Egami, and N. Setter, *Integrated Ferroelectrics*, **36**, 53–62 (2001).
22. G. Suchaneck, A. Deyneka, L. Jastrabik, M. Savinov, and G. Gerlach, *Ferroelectrics*, **318**, 3–10 (2005).
23. S. Piskunov, A. Gopeyenko, E.A. Kotomin, Y.F. Zhukovskii, and D.E. Ellis, *Computational Materials Science*, **41**, 195–201 (2007).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

24. E.A. Kotomin, Y.F. Zhukovskii, S. Piskunov, and D.E. Ellis, *Journal of Physics: Conference Series*, **117**, 012019 (2008).
25. R. Kagimura, and D.J. Singh, *Physical Review B*, **78**, 174105 (2008).
26. W. Kohn, and L.J. Sham, *Physical Review*, **140**, A1133–A1138 (1965).
27. L. Hedin, and B.I. Lundqvist, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **4**, 2064 (1971).
28. G. Kresse, and J. Hafner, *Physical Review B*, **47**, 558–561 (1993).
29. P.E. Blöchl, *Physical Review B*, **50**, 17953–17979 (1994).
30. H.J. Monkhorst, and J.D. Pack, *Physical Review B*, **13**, 5188–5192 (1976).
31. H. Fujishita, Y. Ishikawa, S. Tanaka, A. Ogawaguchi, and S. Katano, *Journal of the Physical Society of Japan*, **72**, 1426.
32. S. Teslic, and T. Egami, *Acta Crystallographica Section B*, **54**, 750–765 (1998).
33. C.G. Van De Walle, and J. Neugebauer, *Journal of Applied Physics*, **95**, 3851–3879 (2004).
34. J.E. Northrup, and S.B. Zhang, *Physical Review B*, **50**, 4962–4964 (1994).
35. S.B. Zhang, S.H. Wei, and A. Zunger, *Physical Review B*, **63**, 075205 (2001).
36. R.P. Feynman, *Physical Review*, **56**, 340–343 (1939).
37. H. Morkoc, *in: School of Engineering*, Virginia Commonwealth University, pp. 22 (2006).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทความทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์ลงในวารสาร Computational Materials Science (Impact factor ~2.131) ในฐานข้อมูล ISI

Computational Materials Science 115 (2016) 99–103

Contents lists available at ScienceDirect

Computational Materials Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/commatsci

First-principles study of Bi and Al in orthorhombic $PbZrO_3$

Maneerat Chotsawat [a,b], Kanoknan Sarasamak [a,b,c], Pitiporn Thanomngam [a,b,c], Sukit Limpijumnong [d], Jiraroj T-Thienprasert [b,e,*]

[a] College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung Road, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand
[b] Thailand Center of Excellence in Physics (ThEP Center), Commission on Higher Education, Bangkok 10400, Thailand
[c] Nanotec-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung Road, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand
[d] School of Physics, Institute of Science, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand
[e] Department of Physics, Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:
Received 26 June 2015
Received in revised form 31 December 2015
Accepted 6 January 2016
Available online 2 February 2016

Keywords:
First-principles calculations
DFT
Orthorhombic $PbZrO_3$
PZO

ABSTRACT

Lead zirconate $PbZrO_3$ (PZO) is one of the most important ceramic materials due to its antiferroelectric property, which can be used in many technological applications. Due to the toxicity of Pb, there is an attempt to replace Pb with other non-toxic elements. It has been reported that doping orthorhombic-PZO with Bi and Al atoms could stabilize the antiferroelectric property in a wide temperature range and reduce the lead content in the material. In this work, we used first-principles calculations based on density functional theory to investigate the microscopic and electronic structures of Bi and Al defects in orthorhombic-PZO. Our calculated defect formation energies revealed that Bi atom can substitute on either Pb site (A-site) or Zr site (B-site); depending on the Fermi-level as well as the crystal growth condition. On the other hand, Al atom is likely to substitute only on the Zr site. In addition, our calculations revealed that there is only a small binding between Bi_{Pb} and adjacent Al_{Zr} or Bi_{Zr} with the binding energies of ~0.2 eV. This indicates that Bi_{Pb} and Al_{Zr} (or Bi_{Zr}) are unlikely to form complexes.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Lead zirconate $PbZrO_3$ or PZO is a versatile ceramic material discovered more than fifty years ago [1,2]. PZO is used in many technological applications such as actuator, high-energy storage devices, diagnostic materials, and bolometer for thermonuclear reactors [3–9]. PZO can exhibit an antiferroelectric phase or paraelectric phase depending on the temperature. At temperatures below 220 °C, PZO has an orthorhombic perovskite structure with an antiferroelectric character [10,11]. At temperatures above its Curies temperature T_c [12] (230 °C), PZO changes to the cubic perovskite structure with a paraelectric character [11]. In the narrow temperature range of 220–230 °C, PZO is reported to show an intermediate ferroelectric character, which is attributed to the presence of defects [13]. In addition, PZO is one of the major components for preparing the solid solution of lead zirconate titanate ($PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ or PZT). In particular, the composition near the so-called morphotropic phase boundary (at $x \approx 0.47$) has the best efficiency PZT, which is used in many electronic devices [14–16]. Due to the toxicity of Pb, research on reducing the Pb content in these materials as well as developing lead-free ferroelectric materials is widely carried out [17,18]. For lead-based materials, it is found to be challenging to maintain the antiferroelectric properties while reducing the Pb content.

Tan et al. [19] proposed that the ferroelectric phase of perovskite oxides can be stabilized by replacing A-site cations with larger ions or B-site cations with the smaller ones. They also proposed that the antiferroelectric phase can be stabilized by replacing A-site cations with smaller ions or B-site cations with larger ones. This means by doping PZO with suitable cations at A- and/or B-sites, one can enhance the antiferroelectric property of PZO and, in some cases, reduce the Pb content as well. In addition, there are several reports on the study of $BiMO_3$ ($M = Fe^{3+}$, Mn^{3+} and Nd^{3+}) as potential multiferroic materials [20–22]. $BiMO_3$–$PbTiO_3$ has also been shown to improve the ferroelectric property of $PbTiO_3$ [23–26]. However, scarce information on $BiMO_3$ with M being non-magnetic ions (M = Al, Sc, or Ga) is available. Bismuth aluminate ($BiAlO_3$ or BAO) is one of an interesting lead-free ferroelectric material due to its high curie temperature of ~530 °C [27,28]. BAO has been predicted to be a high-performance ferroelectric and piezoelectric material due to its noncentrosymmetric structure caused by the Bi lone pair ($6s^2$) [29,30]. Recently, Vittayakorn and

* Corresponding author at: Department of Physics, Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand.
E-mail addresses: sukit@sut.ac.th (S. Limpijumnong), fscicwt@ku.ac.th (J. T-Thienprasert).

http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.01.002
0927-0256/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Boonchom reported that the incorporation of BAO into PZO could stabilize the antiferroelectric phase of PZO in a wide temperature range [31]. The stability of the antiferroelectric phase was attributed to the substitution of Pb^{2+} by Bi^{3+} and Zr^{4+} by Al^{3+}. To our knowledge, there is no theoretical work to support these experimental results.

In this paper, we use first-principles density functional calculations to systematically study Bi and Al defects in orthorhombic-PZO. The stability and structure of Bi and Al defects in PZO, under different crystal growth conditions (from O-rich to O-poor), can be obtained based on the defect formation energy. This work provides a deeper understanding on the preferential sites for Bi and Al atoms in orthorhombic-PZO, which is a crucial foundation to explain the antiferroelectric state observed in the BAO–PZO systems.

2. Computational methods

We used first-principles calculations based on density functional theory (DFT) within the local density approximations (LDA) as implemented in the Vienna ab-initio Simulation Package (VASP) [32–34]. The electron–ion interactions were described by the projector augmented wave (PAW) method [35] and the cutoff energy for expanding the plane-wave basis set was set to 500 eV. For the calculations with the 40-atom orthorhombic-PZO unit cell, the Monkhorst–Pack scheme [36] with a sampling k-point mesh of $3 \times 3 \times 3$ was used for the k-space integrations. The calculated lattice constants of orthorhombic-PZO are $a = 5.837$ Å, $b = 11.723$ Å and $c = 8.131$ Å. These calculated values are in agreement with the experimental results [37]. To study Bi and Al defects in PZO, the supercell approach was employed [38–40] with the 80-atom orthorhombic-PZO supercell, which is a $2 \times 1 \times 1$ repetition of the 40-atom unit cell. For the supercell calculations the sampling k-point mesh was reduced to $2 \times 2 \times 2$. All atoms in the supercell were allowed to relax until the Hellmann–Feynman forces [41] acting on each atom became less than 0.02 eV/Å. The likelihood of defect formation, such as a Bi substitution for Pb (Bi_{Pb}) or Zr (Bi_{Zr}) atom, could be determined from the defect formation energy defined by [39]

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

where $E_{tot}(D^q)$ is the total energy of a supercell containing the defect D in charge state q and $E_{tot}(0)$ is the total energy of the defect-free supercell, n_x is the number of atom species x (x can be Pb, Zr, O, Bi or Al atom), being added to a supercell to create the defect D in charge state q with the corresponding atomic chemical potential μ_x (discussed next), E_{corr} is the finite-size correction term for charged defects according to the scheme proposed by Freysoldt et al. [42,43], and E_F is the Fermi level referenced to the valence band maximum (VBM). Lower defect formation energy means that the defect is more likely to form.

Under thermodynamic equilibrium, to slowly grow a high quality orthorhombic-PZO crystal, the following conditions must be satisfied,

$$E_{tot}(PbZrO_3) = \mu_{Pb} + \mu_{Zr} + 3\mu_O, \quad (2)$$

where $E_{tot}(PbZrO_3)$ is the total energy per formula unit of orthorhombic-PZO and μ_{Pb}, μ_{Zr}, and μ_O are atomic chemical potentials for Pb, Zr, and O atoms, respectively. If the sum on the right-hand side of Eq. (2) is much larger than the left-hand side, the crystal will be rapidly and ununiformly grown. On the other hand, if the sum on the right-hand side is smaller than the left-hand side, the crystal will disintegrate. These atomic chemical potentials can be any values lying on a plane according to Eq. (2). In order to prevent the phase precipitation, such as metallic and O_2 gas phases, μ_{Pb}, μ_{Zr}, and μ_O are then limited by the total energy per formula unit of metallic Pb, metallic Zr, and O_2 gas, respectively, *i.e.*,

$$\mu_{Pb} < E_{tot}(\text{Pb-metal}), \quad \mu_{Zr} < E_{tot}(\text{Zr-metal}), \quad \text{and } \mu_O < E_{tot}(O_2)/2. \quad (3)$$

Consequently, the plane determined by Eq. (2) is limited to a triangle plane restricted by Eq. (3). In addition, Pb and Zr atoms could form the oxide phases such as PbO and ZrO_2. To prevent such precipitation phases, the following conditions must be taken into consideration,

$$\mu_{Pb} + \mu_O < E_{tot}(PbO), \quad \mu_{Pb} + 2\mu_O < E_{tot}(PbO_2),$$
$$3\mu_{Pb} + 4\mu_O < E_{tot}(Pb_3O_4), \quad \mu_{Zr} + \mu_O < E_{tot}(ZrO),$$
$$\mu_{Zr} + 2\mu_O < E_{tot}(ZrO_2). \quad (4)$$

By solving Eqs. (2)–(4), we could determine the chemical potentials for Pb, Zr, and O as depicted in Fig. 1. In Fig. 1, all chemical potentials were referenced to their natural phases, *i.e.*, metallic Pb, metallic Zr, and O_2 gas. The lines connecting the points A–B, B–C and C–A are limited by ZrO_2, metallic Pb, and Pb_3O_4 phases, respectively. The chemical potentials for Pb, Zr and O can assume any set of values, represented by a point on the plane depicted in Fig. 1. As shown in Eq. (1), the defect formation energy is a function of the chemical potentials. For convenience, we choose to present the defect formation energies under two crystal growth conditions, *i.e.*, O-rich and O-poor growth conditions. When incorporating Bi and Al into PZO, we need to ensure that there is no phase precipitation produced by Bi and Al, such as metallic Bi, metallic Al, BiO_2, and Al_2O_3. We found that for O-poor growth condition μ_{Bi} and μ_{Al} are limited by E_{tot}(Bi-metal) and $[E_{tot}(Al_2O_3) - 3\mu_O]/2$, respectively, while μ_{Bi} and μ_{Al} are restricted by $[E_{tot}(Bi_2O_3) - 3\mu_O]/2$ and $[E_{tot}(Al_2O_3) - 3\mu_O]/2$ for O-rich growth condition.

3. Results and discussion

Fig. 2 illustrates a 80-atom supercell of orthorhombic-PZO in which there are two inequivalent Pb atoms (Pb_1 and Pb_2) alternately arranged on a plane perpendicular to the c-axis. An orthorhombic-PZO is a slight distortion from the perfect cubic perovskite structure by tilting of the oxygen octahedral [44]. To study the microscopic and electronic structures of Bi and Al defects in orthorhombic-PZO, we calculated the formation energies associated with Bi and Al defects, which are explicitly a function of oxygen chemical potential as explained in the previous section. The

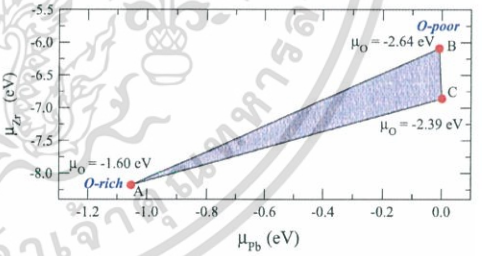


Fig. 1. Illustration of the possible range of Pb, Zr, and O chemical potentials for the thermodynamic equilibrium growth of $PbZrO_3$. The three dimension plot is reduced into two dimension plot by projecting oxygen chemical potential onto Pb–Zr plane. The red points represent the chemical potential for oxygen at the boundaries according to Eqs. (2)–(4). All values of the atomic chemical potentials are referenced to their natural phases, *i.e.*, Pb-metallic, Zr-metallic, and O_2 gas. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

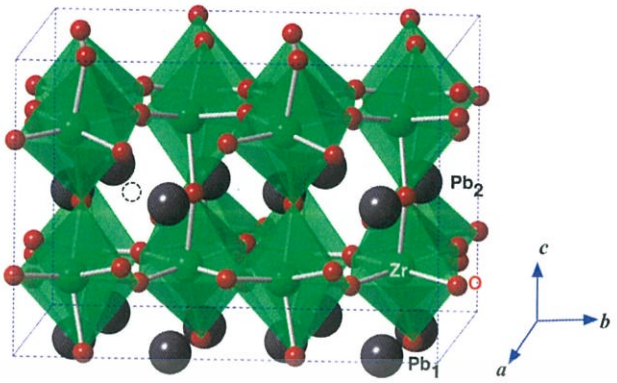


Fig. 2. Illustration of the 80-atom supercell of orthorhombic-$PbZrO_3$. The black, green, and red colours represent Pb, Zr, and O atoms, respectively. The dashed circle indicates an interstitial site for Bi and Al atoms. There are two inequivalent Pb atoms, labeling as Pb_1 and Pb_2, that are alternately arranged on a plane perpendicular to the *c*-axis. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

formation energies are shown for two extreme growth conditions, *i.e.*, O-rich and O-poor growth conditions and the chemical potentials of Bi and Al are set to their highest possible values before the phase precipitations are taken place as described in the previous section. Note that, the formation energy plots for other conditions can be obtained by referring to Eq. (1). Because our calculation is based on the LDA functional, the VBM and CBM positions are known to contain some errors. This directly affects the calculated formation energy as shown in the last term of Eq. (1). To remedy this problem, we performed additional calculations with hybrid functional proposed by Heyd–Scuseria–Ernzerhof (HSE06) with the mixing parameter of 0.25 to determine the more reliable VBM and CBM positions. Our HSE calculations give the band gap of 3.98 eV, which is only slightly larger than the experimental band gap of 3.70 eV [45]. It is also believed that the calculation with HSE functional gives more accurate VBM and CBM positions than LDA. To correct our calculated formation energy obtained from LDA calculations, we need to align the VBM positions obtained from LDA (VBM_{LDA}) and HSE (VBM_{HSE}) functionals with respect to the vacuum level to determine the offset between them ($\Delta_{LDA-HSE}$) [46]. This could be accomplished by performing a slab calculation as described in Ref. [47]. Here, we constructed a (001)-surface of orthorhombic-PZO with a 10-layer slab separated by a vacuum region. All atoms in the outermost three layers were allowed to relax while the remaining atoms were kept fixed to represent the bulk-like region. We found that VBM_{LDA} is 0.44 eV higher than VBM_{HSE}, *i.e.*, $\Delta_{LDA-HSE} = 0.44$ eV. To apply the correction, we rigidly shifted the VBM_{LDA} in Eq. (1) by $\Delta_{LDA-HSE}$, *i.e.*, we replace E_{VBM} by $E_{VBM} + \Delta_{LDA-HSE}$. This results in the left-shift of the VBM position in the formation energy plot by 0.44 eV. To illustrate this shift, the position of VBM_{LDA} without the correction is shown using a vertical dashed line in Fig. 3. (The correction effectively moved down the VBM by 0.44 eV.)

In Fig. 3, the formation energies of A-site substitutions (X_{Pb}), B-site substitutions (X_{Zr}), and interstitial defects (X_i), where *X* can be Bi or Al atom, are shown. The Fermi energy is plot from 0 (referenced to the VBM) up to the experimental band gap (~3.70 eV). Note that the calculated band gap at the Γ-point is only 2.64 eV, which is smaller than the experimental band gap of 3.70 eV [45] due to the well-known DFT underestimation of the band gap. Our calculations (with actual charge occupations) are possible without populating the (calculated) conduction band because the special *k*-point band gap in the supercell calculation is larger than 3.7 eV. For Bi substitutional defects, we found that the formation energy of Bi_{Pb} at the Pb_2's site is slightly lower (by 0.07 eV) than that at the Pb_1's site. Bi_{Pb} is a single donor defect with a defect transition level $\varepsilon(+1/0) = 3.58$ eV. Bi_{Zr} is an amphoteric defect with a defect transition level $\varepsilon(+1/-1) = 1.45$ eV. From the plot, it is clear that the formation energy of Bi_{Pb} is lower than that of Bi_{Zr} when the Fermi level is less than 1.78 eV and 2.30 eV for O-rich and O-poor growth conditions, respectively. At higher Fermi level, the formation energy of Bi_{Zr} turns lower. Therefore, Bi can substitute on both Pb's and Zr's sites depending on the Fermi level and the crystal growth condition. For Bi_i defect, we found that Bi atom prefers to occupy the vacant site lying on the Pb_2 plane as illustrated in the dashed circle in Fig. 2. Bi_i is a donor with a defect transition level $\varepsilon(+3/+1) = 2.60$ eV with a negative-*U* behavior. Its formation energy is higher than the substitutional defects; indicating that Bi atom is likely to exist in the form of substitutional defect in orthorhombic-PZO rather than the interstitial defect. Regarding Al substitutional defects, we found that Al_{Pb} at Pb_1's site is slightly lower in energy (by 0.08 eV) than that at Pb_2's site. Al_{Pb} is a shallow donor, while Al_{Zr} is a shallow acceptor. Both Al_{Pb} and Al_{Zr} defects do not create any defect level inside the band gap. The formation energy of Al_{Zr} becomes lower than that of Al_{Pb} when the Fermi level is above 0.71 eV and 1.23 eV for O-rich and O-poor growth conditions, respectively. For Al_i defect, it is a triple shallow donor without any defect transition level and it locates at the same site as Bi_i defect. Its formation energy is high but turns lower at the Fermi levels near the VBM. Note that the interstitial defects (Bi_i and Al_i) are triple donors (3+ charge state) which means the formation energy after Makov–Payne correction would significantly increased; making them more difficult to form. Although, they have low formation energy when the PZO sample has the Fermi level near the VBM, once they are formed, they will quickly shift the Fermi level of the system higher; suppressing further formation. Therefore, these interstitial defects would not form in a substantial amount.

From Fig. 3, we can see that the leading donor and acceptor are Bi_{Pb} and Al_{Zr}, respectively. They pin the Fermi energy of the system (where the formation energy of the leading donor and acceptor crossed) at ~1.6 and 2.2 eV for O-rich and O-poor growth conditions, respectively. Earlier study of native point defects in orthorhombic-PZO [48] showed that the leading native donor and acceptor are oxygen vacancy (V_O) and lead vacancy (V_{Pb}), respectively. They are double donor and double acceptor, respec-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

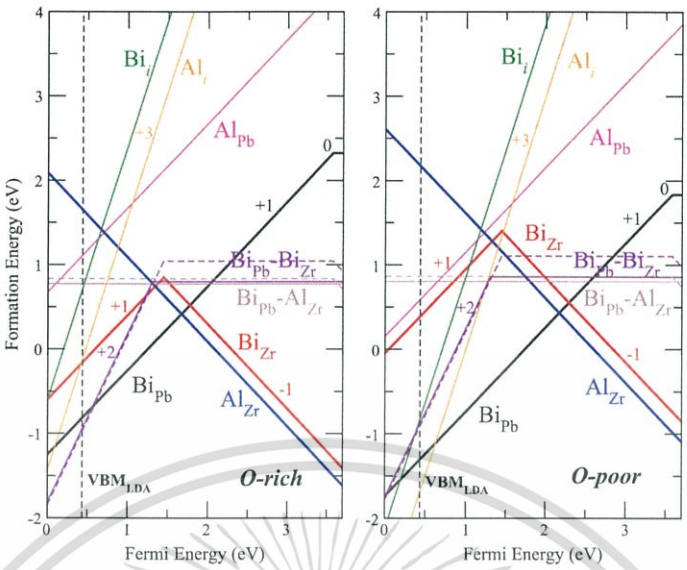


Fig. 3. Defect formation energies (after corrected by referencing to HSE VBM) as a function of Fermi energy under O-rich (left) and O-poor (right) growth conditions. The slope of each line represents the charge state of the defect. The Fermi energy is extended to the experimental band gap of ~3.70 eV. The dashed lines represent the sums of the formation energies of isolated defects, *i.e.*, Bi_{Pb} + Bi_{Zr} (purple) and Bi_{Pb} + Al_{Zr} (brown). The vertical dashed line indicates position of the LDA VBM before corrected by the HSE calculations. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

tively. Their formation energies increase twice as fast compared to the single donor (Bi_{Pb}) and single acceptor (Al_{Zr}) as the Fermi level shifts away from the band edge toward the mid gap. As a result, native defects are not the leading donor or leading acceptor when Bi and Al are present. Interestingly, if PZO is doped only with Bi (i.e., no Al), the leading donor and acceptor are Bi_{Pb} and Bi_{Zr}, respectively. This means Bi is a self-compensating impurity. It can substitute for Pb and behave as a donor and can substitute for Zr and behave as an acceptor under a given growth condition. Therefore, the general belief that, in BAO–PZO systems, Bi and Al could substitute for only their best fitted site, should be revised.

Table 1 showed the crystal ionic radii of Pb^{2+}, Zr^{4+}, O^{2-}, Bi^{3+}, and Al^{3+}. The ionic radius of Bi is smaller than that of Pb, but is larger than that of Zr. The radius of Al is the smallest of all elements listed. This is consistent with our calculated results that Bi atom can substitute for both Pb and Zr sites, whereas Al atom prefers to substitute only for Zr site. According to Tan et al. [19], if one replaces A-site with a smaller ion (compared to Pb) or B-site with a larger ion (compared to Zr), it should stabilize the antiferroelectric properties of PZO. In this case, the substitution of Bi on the A-site (Bi_{Pb}) as well as the substitution of Bi on the B-site (Bi_{Zr}) would help stabilizing antiferroelectric properties. However, for Al atom, which has the smallest ionic radius, when it is placed on the B-site, Al_{Zr} should effectively destabilize the antiferroelectric property of PZO [19]. Because the experimental results showed that co-doping PZO with both Bi and Al helps stabilizing the antiferroelectric property in a wide temperature range [31], the effect of Bi on stabilizing the antiferroelectric property must be more pronounced than the destabilizing effect of Al. Because Bi atom could substitute for both Pb and Zr atoms; acting as single donors and single acceptors, respectively, they can self-compensate without the need of Al. We, therefore, propose that doping PZO with only Bi atom under proper growth conditions, that allow self-compensation, can be more beneficial to the antiferroelectric property than co-doping with both Bi and Al atoms.

Next, we investigated the likelihood of complex formation between the donor (Bi_{Pb}) and acceptors (Bi_{Zr} or Al_{Zr}). We calculated Bi_{Pb}–Al_{Zr} and Bi_{Pb}–Bi_{Zr} complex defects. To determine the stability of such complex defects, we calculated the binding energy of such complex defects defined by

$$E_{bind}(A-B) = E_f(A) + E_f(B) - E_f(A-B), \quad (5)$$

where $E_f(A)$ and $E_f(B)$ are the formation energies of defects A and B, and $E_f(A-B)$ is the formation energy of the A–B complex defect. If the complex has a large binding energy, it is more likely to form. As shown in Fig. 3, the calculated binding energy of Bi_{Pb}–Al_{Zr} and Bi_{Pb}–Bi_{Zr} complexes are small (i.e., 0.06 eV and 0.24 eV, respectively). This is consistent with the fact that Bi_{Pb} is a shallow donor and Al_{Zr} (as well as Bi_{Zr}) is a shallow acceptor. Majority of Bi and Al atoms in orthorhombic-PZO should be in the form of isolated substitutional defect.

Table 1
Ionic radii in picometers (pm) for Pb^{2+}, Zr^{4+}, O^{2-}, Bi^{3+}, and Al^{3+} [49].

Ion	Pb^{2+}	Zr^{4+}	O^{2-}	Bi^{3+}	Al^{3+}
Ionic radii (pm)	133	86	126	117	67.5

4. Conclusions

By using first-principles calculations, we investigated the microscopic and electronic structures of Bi and Al defects in orthorhombic-PZO. The stability of each defect is evaluated by calculating its formation energy. Our calculated results revealed that Bi atom could substitute not only on the Pb site (A-site), but also on the Zr site (B-site); depending on the Fermi-level as well as the

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

crystal growth condition. The substitution of Bi on either site would help stabilizing antiferroelectric property of PZO. On the other hand, Al atom is likely to substitute only on the Zr site (B-site) and destabilizing antiferroelectric property of PZO. Because Bi can serve as a donor (when substitute for Pb) and an acceptor (when substitute for Zr), it can be self-compensated without the need of Al to co-doped. We propose that doping PZO with only Bi, under proper growth conditions, can better stabilizing antiferroelectric property than when co-doping with Al. The study of donor–acceptor complex pairs between Bi_{Pb} and Bi_{Zr} or Al_{Zr} reveals that the complexes are bound with low binding energies (~0.1 to 0.2 eV). The majority of Bi and Al atoms in orthorhombic-PZO should exist in the form of isolated substitutional defects.

Acknowledgements

This research was supported by Thailand Research Fund (TRG5780259), Kasetsart University Research and Development Institute (M-V13.57 and V-T(D)49.58), and Faculty of Science, Kasetsart University (RFG 1-4). We would like to acknowledge the Synchrotron Light Research Institute (SLRI), Thailand for the computational resources.

References

[1] E. Sawaguchi, Ferroelectrics 266 (2002) 341–353.
[2] H. Fujishita, Ferroelectrics 266 (2002) 27–40.
[3] S.S. Sengupta, D. Roberts, J.F. Li, M.C. Kim, D.A. Payne, J. Appl. Phys. 78 (1995) 1171–1177.
[4] K. Yamakawa, S. Trolier-McKinstry, J.P. Dougherty, S.B. Krupanidhi, Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 2014–2016.
[5] J.H. Jang, K.H. Yoon, H.J. Shin, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 1823–1825.
[6] B. Xu, P. Moses, N.G. Pai, L.E. Cross, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 593–595.
[7] B. Xu, Y. Ye, L.E. Cross, J. Appl. Phys. 87 (2000) 2507–2515.
[8] R. Seveno, H.W. Gundel, S. Seifert, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 4204–4206.
[9] R. Bittner, K. Humer, H.W. Weber, K. Kundzins, A. Sternberg, D.A. Lesnyh, D.V. Kulikov, Y.V. Trushin, J. Appl. Phys. 96 (2004) 3239–3246.
[10] E. Sawaguchi, H. Maniwa, S. Hoshino, Phys. Rev. 83 (1951) 1078.
[11] D. Viehland, Phys. Rev. B. 52 (1995) 778–791.
[12] S. Wirunchit, N. Vittayakorn, J. Appl. Phys. 104 (2008) 024103–024106.
[13] L. Pintilie, K. Boldyreva, M. Alexe, D. Hesse, J. Appl. Phys. 103 (2008) 024101.
[14] B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, London/New York, 1971.
[15] Y.L. Du, L.X. Chen, Y.Q. Lei, M.S. Zhang, Rare Metal Mat Eng. 32 (2003) 91–94.
[16] D. Wang, R.B. Yu, S.H. Feng, W.J. Zheng, R.R. Xu, Y. Matsumura, M. Takano, Chem. Lett. 32 (2003) 74–75.
[17] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura, Nature 432 (2004) 84–87.
[18] N. Hajime, Y. Masaki, M. Yoichi, T. Tadashi, Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) 7401.
[19] Q. Tan, Z. Xu, D. Viehland, J. Mat. Res. 14 (1999) 4251–4258.
[20] C.M. Fernandez-Posada, H. Amorin, C. Correas, O. Pena, M. Alguero, A. Castro, J. Mater. Chem. C. 3 (2015) 2255–2265.
[21] J.A. McLeod, Z.V. Pchelkina, L.D. Finkelstein, E.Z. Kurmaev, R.G. Wilks, A. Moewes, I.V. Solovyev, A.A. Belik, E. Takayama-Muromachi, Phys. Rev. B. 81 (2010).
[22] C.C. Chou, C.L. Huang, S. Mukherjee, Q.Y. Chen, H. Sakurai, A.A. Belik, E. Takayama-Muromachi, H.D. Yang, Phys. Rev. B. 80 (2009).
[23] E.E. Richard, A.R. Clive, R.S. Thomas, W.R. Paul, H. Wes, P. Seung-Eek, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) 5999.
[24] C.J. Stringer, T.R. Shrout, C.A. Randall, I.M. Reaney, J. Appl. Phys. 99 (2006).
[25] M.R. Suchomel, P.K. Davies, J. Appl. Phys. 96 (2004) 4405–4410.
[26] M.R. Suchomel, P.K. Davies, Appl. Phys. Lett. 86 (2005).
[27] P. Baettig, C.F. Schelle, R. LeSar, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, Chem. Mater. 17 (2005) 1376–1380.
[28] J. Zylberberg, A.A. Belik, E. Takayama-Muromachi, Z.-G. Ye, Chem. Mater. 19 (2007) 6385–6390.
[29] N.A. Hill, K.M. Rabe, Phys. Rev. B. 59 (1999) 8759–8769.
[30] R. Seshadri, N.A. Hill, Chem. Mater. 13 (2001) 2892–2899.
[31] N. Vittayakorn, B. Boonchom, J. Alloys Compd. 509 (2011) 2304–2310.
[32] L. Hedin, B.I. Lundqvist, J. Phys. C. 4 (1971) 2064.
[33] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133–A1138.
[34] G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B. 47 (1993) 558–561.
[35] P.E. Blöchl, Phys. Rev. B. 50 (1994) 17953–17979.
[36] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B. 13 (1976) 5188–5192.
[37] F. Jona, G. Shirane, F. Mazzi, R. Pepinsky, Phys. Rev. 105 (1957) 849–856.
[38] C.G. Van De Walle, J. Neugebauer, J. Appl. Phys. 95 (2004) 3851–3879.
[39] J.E. Northrup, S.B. Zhang, Phys. Rev. B. 50 (1994) 4962–4964.
[40] S.B. Zhang, S.H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B. 63 (2001) 075205.
[41] R.P. Feynman, Phys. Rev. 56 (1939) 340–343.
[42] C. Freysoldt, J. Neugebauer, C.G. Van de Walle, Phys. Status Solidi B 248 (2011) 1067–1076.
[43] C. Freysoldt, J. Neugebauer, C.G. Van de Walle, Phys. Rev. Lett. 102 (2009).
[44] S.E. Reyes-Lillo, K.M. Rabe, Phys. Rev. B. 88 (2013).
[45] M.P. Moret, M.A.C. Devillers, K. Worhoff, P.K. Larsen, J. Appl. Phys. 92 (2002) 468–474.
[46] A. Alkauskas, A. Pasquarello, Phys. Rev. B. 84 (2011).
[47] P.G. Moses, M.S. Miao, Q.M. Yan, C.G. Van de Walle, J. Chem. Phys. 134 (2011).
[48] M. Chotsawat, K. Sarasamak, P. Thanomngam, J. T-Thienprasert, Integr. Ferroelectr. 156 (2014) 86–92.
[49] R. Shannon, Acta Crystallogr., Sect. A. 32 (1976) 751–767.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-นามสกุล	นางสาวมณีรัตน์ โชติสวัสดิ์
วัน เดือน ปีเกิด	วันอาทิตย์ที่ 6 กรกฎาคม พ.ศ. 2529
ที่อยู่	178 หมู่ 5 ต.สวนส้ม อ.บ้านแพ้ว จ.สมุทรสาคร 74120
ประวัติการศึกษา	พ.ศ. 2541-2547 ระดับมัธยมศึกษาตอนต้น-ตอนปลาย โรงเรียนกระทุ่มแบน "วิเศษสมุทคุณ" จังหวัดสมุทรสาคร พ.ศ. 2548-2552 ระดับอุดมศึกษา วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาฟิสิกส์ประยุกต์ (เครื่องมือวิทยาศาสตร์และ อุตสาหกรรม) เกียรตินิยมอันดับ 2 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง กรุงเทพฯ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้