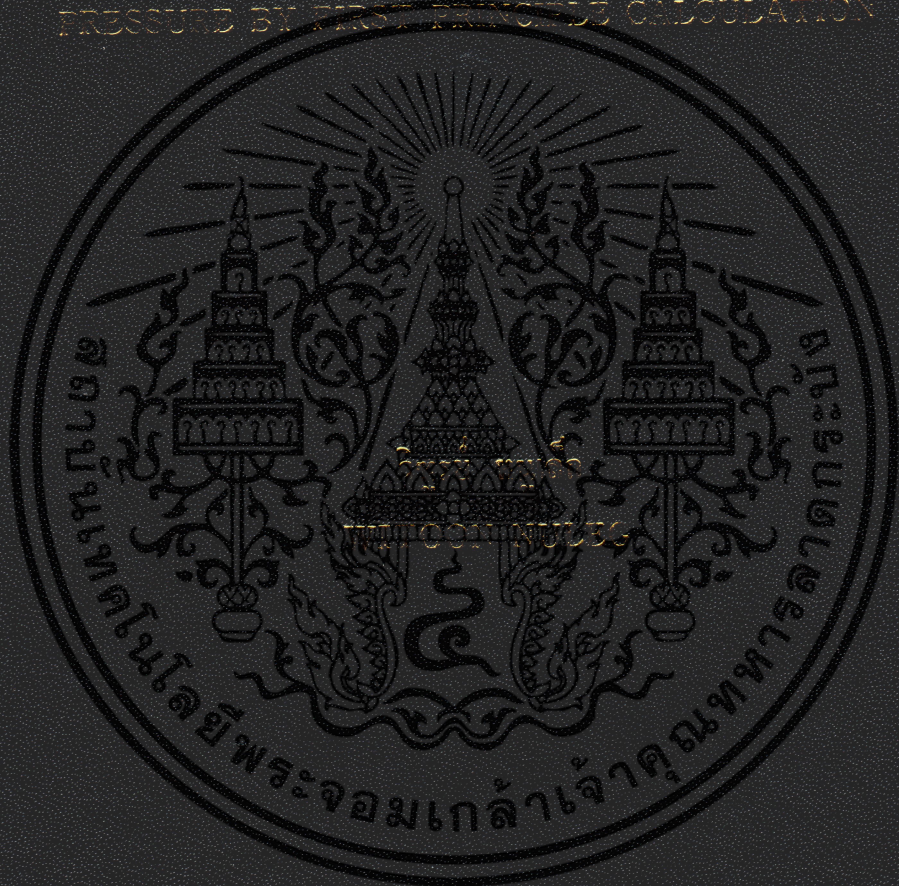


มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
วิทยาเขตคลองเตย กรุงเทพมหานคร
ศูนย์วิจัยและพัฒนาวัสดุศาสตร์ขั้นสูง
ศูนย์วิจัยและพัฒนาวัสดุศาสตร์ขั้นสูง

STUDY OF PHASE TRANSITION PRESSURE, ELECTRONIC PROPERTIES
AND ELASTIC CONSTANTS OF ALUMINUM NITRIDE (AlN) AT HIGH
PRESSURE BY FIRST PRINCIPLES CALCULATION



วิทยานิพนธ์นี้จัดทำขึ้นเพื่อประโยชน์ในการศึกษาวิจัยและพัฒนาเทคโนโลยี

สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์

สาขาวิชาวัสดุศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2553

KMITL-2010-S0-11-030-015

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การศึกษาความดันการเปลี่ยนเฟส สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ และค่าคงที่ความยืดหยุ่นของอลูมิเนียมไนไตรด์ที่ความดันสูงโดยใช้การคำนวณจากหลักการพื้นฐาน

STUDY OF PHASE TRANSITION PRESSURE, ELECTRONIC PROPERTIES AND ELASTIC CONSTANTS OF ALUMINIUM NITRIDE (AIN) AT HIGH PRESSURE BY FIRST PRINCIPLE CALCULATION



T110405

วิฑูรย์ หนูเล็ก

WITTOON NULEG

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน..... 110405
วัน,เดือน,ปี..... -2 พ.ย. 2553

b..... 12202103
i.....

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์

คณะวิทยาศาสตร์

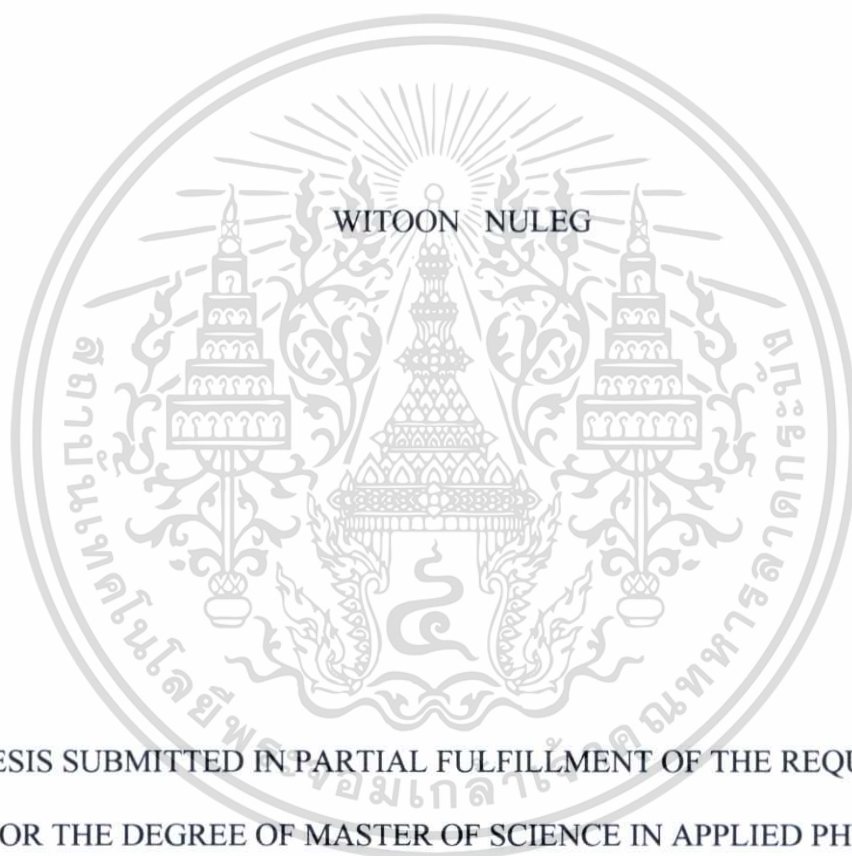
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ.2553

KMITL-2010-SC-M-030-015

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

STUDY OF PHASE TRANSITION PRESSURE, ELECTRONIC PROPERTIES
AND ELASTIC CONSTANTS OF ALUMINIUM NITRIDE (AlN) AT HIGH
PRESSURE BY FIRST PRINCIPLE CALCULATION



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT
FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN APPLIED PHYSICS

SCHOOL OF GRADUATE STUDIES

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2010

KMITL-2010-SC-M-030-015

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2010

SCHOOL OF GRADUATE STUDIES

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG





เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การศึกษาความดันการเปลี่ยนเฟส สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ และค่าคงที่ความยืดหยุ่นของอลูมิเนียมไนไตรด์ที่ความดันสูง โดยใช้การคำนวณจากหลักการพื้นฐาน

STUDY OF PHASE TRANSITION PRESSURE, ELECTRONIC PROPERTIES AND ELASTIC CONSTANTS OF ALUMINIUM NITRIDE (AlN) AT HIGH PRESSURE BY FIRST PRINCIPLE CALCULATION

นักศึกษา นายวิจурย์ หนูเล็ก
รหัสประจำตัว 49067352
ปริญญา วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา ฟิสิกส์ประยุกต์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ดร.ปิติพร ถนอมงาม

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	ลายมือชื่อ
รศ.วิชาญ เตชิตีระ	
ดร.ปิติพร ถนอมงาม	
รศ.ดร.วิษณุ เพชรภา	
ผศ.ดร.รัชภากร จิตต์อารี	

KING MONKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

วัน / เดือน / ปี ที่สอบ 1 เมษายน พ.ศ. 2553 เวลา 13.30 น.
 สถานที่สอบ ณ ห้อง 602 ชั้น 6 อาคารจุฬารามวลัยลักษณ์ 1

คณะวิทยาศาสตร์รับรองแล้ว

 (รองศาสตราจารย์ ดร.คุณณี ฐานะบริพัฒน์)
 คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

วันที่... 26 ...เดือน... พค. พ.ศ. 53

สำนักทะเบียนและประมวลผล สจล.
 วันที่ส่งเล่มวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์
 วันที่ 16 เดือน พ.ค. พ.ศ. 53
 ลงชื่อ.....

เอกสารนี้ใช้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การศึกษาความดันการเปลี่ยนเฟส สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ และค่าคงที่ความยืดหยุ่นของออลูมิเนียมไนไตรด์ที่ความดันสูงโดยใช้การคำนวณจากหลักการพื้นฐาน
ชื่อนักศึกษา	นายวิฑูรย์ หนูเล็ก
รหัสประจำตัว	49067352
ปริญญา	วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต
สาขาวิชา	ฟิสิกส์ประยุกต์
พ.ศ.	2553
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ดร.ปิดิพร ถนอมงาม

บทคัดย่อ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ นำเสนอการคำนวณค่าคงที่โครงสร้างผลึก ความดันของการเปลี่ยนเฟส โครงสร้างแถบพลังงาน และค่าคงที่ความยืดหยุ่นของออลูมิเนียมไนไตรด์ (AlN) ที่มีโครงสร้างแบบ rocksalt zincblende และ wurtzite โดยใช้วิธีการ Ab-initio pseudopotential ซึ่งตั้งอยู่บนพื้นฐานของทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น และใช้วิธี generalized gradient approximation (GGA) สำหรับ exchange-correlation functional การคำนวณที่สถานะพื้นพบว่าค่าคงที่โครงสร้างผลึกของโครงสร้างแบบ wurtzite zincblende และ rocksalt ได้ค่าคงที่โครงสร้างผลึก a เท่ากับ 3.127 4.397 และ 4.069 อังสตรอม ตามลำดับ และได้ค่าคงที่โครงสร้างผลึก c กับค่าพารามิเตอร์ของโครงสร้างผลึก u สำหรับโครงสร้างแบบ wurtzite เท่ากับ 5.011 อังสตรอม และ 0.3816 ตามลำดับ การคำนวณที่ความดันสูงพบว่าที่ความดัน 11.67 GPa โครงสร้างแบบ zincblende จะเปลี่ยนเป็น rocksalt และที่ความดัน 13.235 GPa โครงสร้างแบบ wurtzite จะเปลี่ยนเป็น rocksalt การคำนวณค่าคงที่ความยืดหยุ่นพบว่าโครงสร้างแบบ rocksalt และ wurtzite มีค่าค่อนข้างคงที่เมื่อความดันสูงขึ้นแต่โครงสร้างแบบ zincblende ค่าคงที่ความยืดหยุ่นจะเพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น การคำนวณช่องว่างแถบพลังงานพบว่าโครงสร้างแบบ rocksalt และ zincblende เป็นแบบไม่ตรง แต่โครงสร้างแบบ wurtzite เป็นแบบตรง และเมื่อความดันเพิ่มขึ้นช่องว่างแถบพลังงานของ rocksalt และ wurtzite มีค่าเพิ่มขึ้น แต่จะคงที่สำหรับโครงสร้างแบบ zincblende

Thesis	Study of Phase Transition Pressure, Electronic Properties and Elastic Constants of Aluminium (AlN) at High Pressure by First Principle Calculation
Student	Mr.Witoon Nuleg
Student ID.	49067352
Degree	Master of Science
Program	Applied Physics
Year	2010
Thesis Advisor	Dr.Pitiporn Thanomngam

ABSTRACT

This thesis proposes study of phase transition pressure, Electronic properties and elastic constants of AlN in the wurtzite (WZ), zincblende (ZB) and rocksalt (RS) structures at high pressure. The investigation conducted using ab-initio pseudopotential method based on the density-functional theory (DFT) with the generalized gradient approximation (GGA) for the exchange-correlation functional. At ground state, lattice constant a for wurtzite, zincblende and rocksalt is 3.125, 4.395 and 4.077 angstrom respectively. Lattice constants c and internal parameter u of wurtzite structure is 5.009 angstrom and 0.3816 respectively. At high pressure, we found that phase transition pressure from WZ structure to RS structure and from ZB structure to RS structure is 13.235 and 11.67 GPa respectively. The calculated elastic constants for wurtzite and rocksalt were also examined. Elastic constants of wurtzite and rocksalt structure were found to be slightly increased with the increasing pressure. However for zincblende structure, the elastic constant was found to be substantially increased with the increasing pressure. The energy gaps of rocksalt and zincblende structure at high pressure are indirect band gap but the band gap is direct for wurtzite structure. The values of the energy gap for wurtzite and rocksalt structure increase with the increasing pressure. However energy gap of zincblende structure was found to be constant with the increasing pressure.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จได้ด้วยความช่วยเหลือจากอาจารย์ที่ปรึกษา ดร.ปิติพร ถนอมงาม ที่ให้ความช่วยเหลือ และให้คำชี้แนะช่วยแก้ปัญหาตลอดจนให้ความรู้และประสบการณ์ที่ดีแก่ข้าพเจ้า

ขอขอบคุณพี่ๆเพื่อนๆและน้องๆในห้องปฏิบัติการฟิสิกส์คำนวณที่ให้คำปรึกษาและชี้แนะแนวทางในการทำงานวิจัยครั้งนี้

สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดกับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ข้าพเจ้าขอมอบให้กับบิดามารดา ซึ่งเป็นที่รักและเคารพยิ่ง ตลอดจนครูอาจารย์ที่เคารพทุกท่านที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้และถ่ายทอดประสบการณ์ที่ดีให้แก่ข้าพเจ้า



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

หน้าที่

บทคัดย่อภาษาไทย.....	i
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ii
กิตติกรรมประกาศ.....	iii
สารบัญ.....	iv
สารบัญตาราง.....	viii
สารบัญรูป.....	ix
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 ความมุ่งหมายและวัตถุประสงค์.....	2
1.3 สมมุติฐานของการศึกษา.....	2
1.4 ขอบเขตของการศึกษา.....	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 วรรณกรรมหรืองานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 โครงสร้างของผลึก.....	4
2.1.1 การจัดเรียงตัวของอะตอมหรือกลุ่มอะตอมแบบมีระเบียบและซ้ำกันในทุกทิศทาง.....	4
2.1.2 เวกเตอร์เลื่อนตำแหน่งและโครงตาข่าย.....	5
2.1.3 เซลล์ปฐมฐานและหน่วยเซลล์.....	6
2.1.4 รูปแบบพื้นฐานของโครงตาข่าย.....	7
2.1.5 ชนิดของโครงตาข่ายของผลึก 2 มิติ.....	8
2.1.6 ชนิดของโครงตาข่ายของผลึก 3 มิติ.....	9
2.1.7 การระบุตำแหน่ง ทิศทาง และระนาบ.....	11
2.1.8 The Reciprocal Lattice.....	17

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

	หน้าที่
2.1.9 The Brillouin Zone.....	18
2.1.10 โครงสร้างของผลึกอย่างง่าย.....	19
2.2 ผลึกอโลหะในไตรด์.....	20
2.3 การเปลี่ยน โครงผลึกของสาร.....	23
2.4 ค่าคงที่ของความยืดหยุ่น.....	23
2.4.1 Stress and strain.....	23
2.4.2 Elastic constant.....	26
2.4.3 Crystal symmetry and elastic properties.....	27
2.5 ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น.....	30
2.5.1 หลักการพื้นฐานของอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส.....	30
2.5.2 สมการชเรอดิงเงอร์ สำหรับปัญหาหลายอนุภาค.....	31
2.5.3 Coulomb interaction in condensed matter.....	32
2.5.4 แบบจำลองที่ประมาณให้อิเล็กตรอนอิสระต่อกัน.....	33
2.5.5 Exchange and correlation.....	33
2.5.6 ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (Density functional theory).....	34
2.5.7 Thomas–Fermi–Dirac approximation.....	35
2.5.8 Hohenberg–Kohn theorems.....	36
2.5.9 Local (spin) Density Approximation and General Gradient Approximation function(L(S)DA and GGA function).....	36
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	38

บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 การจำลองโครงสร้าง.....	41
3.1.1 การสร้างพื้นที่สำหรับการคำนวณ.....	41

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

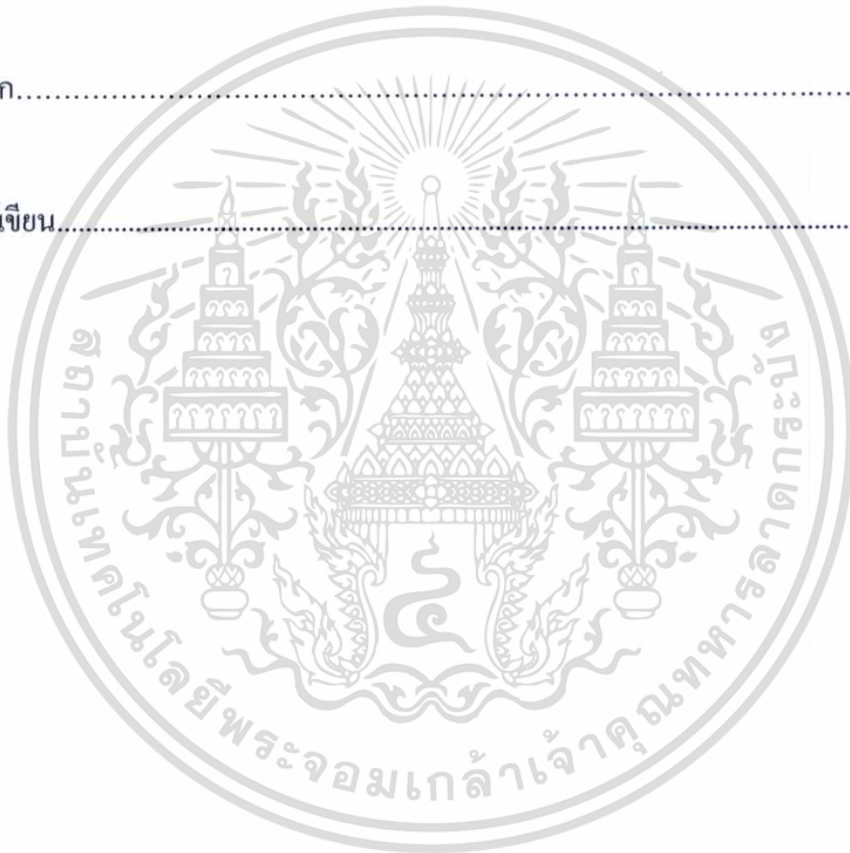
หน้าที่

3.1.2 การใส่อะตอมเพื่อบ่งบอกว่าเป็นโครงสร้างแบบใด.....	43
3.2 การหาค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสม.....	46
3.3 การหาโครงสร้างที่เสถียร.....	49
3.4 การคำนวณความดันการเปลี่ยนเฟส.....	54
3.5 การคำนวณค่าคงที่ความยืดหยุ่น.....	54
3.6 การหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน.....	56
บทที่ 4 ผลการทดลองหรือการวิเคราะห์ข้อมูล	
4.1 ผลการหาค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์.....	58
4.2 ผลการคำนวณค่าคงที่โครงผลึก.....	59
4.3 ผลการคำนวณความดันการเปลี่ยนเฟส.....	60
4.4 ผลการคำนวณค่าคงที่โครงผลึกที่ความดันสูง.....	62
4.5 ผลการคำนวณค่าคงที่ความยืดหยุ่น (elastic constants).....	64
4.6 ผลการคำนวณ โครงสร้างทางไฟฟ้าและช่องว่างแถบพลังงาน.....	66
บทที่ 5 อภิปรายผล	
5.1 การเลือกพารามิเตอร์ที่เหมาะสม.....	68
5.2 ค่าคงที่โครงผลึก.....	68
5.3 ความดันการเปลี่ยนเฟส.....	69
5.4 ค่าคงที่โครงผลึกที่ความดันสูง.....	69
5.5 ค่าคงที่ความยืดหยุ่น.....	70
5.6 โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์และช่องว่างแถบพลังงาน.....	70

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

	หน้าที่
บทที่ 6 บทสรุป	
6.1 สรุปผลการวิจัย.....	71
6.2 ข้อเสนอแนะ.....	71
เอกสารอ้างอิง.....	73
ภาคผนวก.....	75
ประวัติผู้เขียน.....	83



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

หน้าที่

ตารางที่ 2.1 สรุปความสัมพันธ์ระหว่างระนาบต่าง ๆ กับระยะตัดแกนอ้างอิง.....	13
ตารางที่ 2.2 แสดงสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางแสงของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์.....	22
ตารางที่ 4.1 แสดงค่าพารามิเตอร์ที่คำนวณได้ที่ 0 GPa.....	59
ตารางที่ 4.2 แสดงค่าการคำนวณความดันการเปลี่ยนเฟส.....	61
ตารางที่ 4.3 แสดงปริมาตรและค่าคงที่โครงสร้างที่ความดันต่างๆ.....	62
ตารางที่ 4.4 แสดงค่าคงที่ความยืดหยุ่นของ AIN ที่มีโครงสร้างแบบ rocksalt ที่ความดันต่างๆ.....	62
ตารางที่ 4.5 แสดงค่าคงที่ความยืดหยุ่นของ AIN ที่มีโครงสร้างแบบ zinblende ที่ความดัน ต่างๆ.....	62
ตารางที่ 4.6 แสดงค่าคงที่ความยืดหยุ่นของ AIN ที่มีโครงสร้างแบบ wurtzite ที่ความดันต่างๆ.....	63
ตารางที่ 4.7 แสดงค่าช่องว่างแถบพลังงานของ AIN ที่มีโครงสร้างแบบ rocksalt ที่ความดัน ต่างๆ.....	64
ตารางที่ 4.8 แสดงค่าช่องว่างแถบพลังงานของ AIN ที่มีโครงสร้างแบบ zinblende ที่ความดัน ต่างๆ.....	65
ตารางที่ 4.9 แสดงค่าช่องว่างแถบพลังงานของ AIN ที่มีโครงสร้างแบบ wurtzite ที่ความดัน ต่างๆ.....	65

สารบัญรูป

หน้าที่

รูปที่ 2.1 แสดงการจัดเรียงตัวของอะตอมหรือกลุ่มอะตอมแบบซ้ำๆกันในทุกทิศทาง.....	5
รูปที่ 2.2 การเรียงตัวของอะตอมในผลึกอย่างเป็นระเบียบในทุกทิศทาง.....	5
รูปที่ 2.3 แสดงความอิสระในการเลือกหน่วยเซลล์ในแลตทิซ 2 มิติ.....	7
รูปที่ 2.4 แลตทิซที่เป็นไปได้ทั้งหมดทั้ง 5 แบบ.....	9
รูปที่ 2.5 แลตทิซพารามิเตอร์ของแลตทิซ 3 มิติ และความสัมพันธ์ระหว่างทิศทางของแกนอ้างอิง ต่างๆ ตามกฎมือขวา.....	11
รูปที่ 2.6 บราวส์แลตทิซทั้ง 14 แบบใน 3 มิติ.....	11
รูปที่ 2.7 การบอกลักษณะต่างๆ ที่สำคัญในการศึกษาผลึก.....	14
รูปที่ 2.8 ภาพด้านซ้าย (a) แสดงโครงผลึกในระยะจริงในภาพ และภาพด้านขวา (b) แสดงโครงผลึก ในระบบสเปซส่วนกลับในสองมิติ.....	15
รูปที่ 2.9 แสดง โครงผลึกแบบบอดีเซ็นเตอร์ (bcc) พร้อมแสดงเวกเตอร์ โครงผลึกทั้งสามที่เริ่มต้นที่ อะตอมกลางชี้ไปยังอะตอมที่มุมใน ศูนย์กลางของคิวบิก แสดงอะตอมที่แปลที่อยู่แวดล้อม อะตอมกลางห่างเป็นระยะ $\frac{\sqrt{3}}{2}a$ ส่วนภาพขวาแสดง Wigner-Seitz cell (ซึ่งมีรูปร่าง เหมือน Brillouin zone สำหรับ fcc).....	16
รูปที่ 2.10 แสดง โครงผลึกแบบ FCC ซึ่งเป็นการจัดเรียงอะตอมให้ชิดกันมากขึ้น (close packing) ทำ ให้มีอะตอมล้อมรอบอะตอมหนึ่ง ๆ มากถึง 12 อะตอม ในภาพแสดงเวกเตอร์โครงผลึก ทั้งสามเวกเตอร์ ส่วนภาพขวาแสดง Wigner - Seitz cell (ซึ่งมีรูปร่างเหมือน Brillouin zone สำหรับ bcc).....	16
รูปที่ 2.11 BZ ของคิวบิกอย่างง่าย (simple cubic;bc) (b) BZ ของคิวบิกมีอะตอมตรงกลางหน้า (face centered cubic;fcc) (c) BZ ของคิวบิกมีอะตอมอยู่ตรงกลาง (body centered cubic;bcc) (d) BZ ของคิวบิกทรงหกเหลี่ยม (hexagonal;hex).....	18
รูปที่ 2.12 โครงผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์โครงสร้าง wurtzite.....	21
รูปที่ 2.13 โครงผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์โครงสร้าง zinblend.....	21
รูปที่ 2.14 โครงผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์โครงสร้าง rocksalt.....	21
รูปที่ 2.15 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความนำความร้อนกับอุณหภูมิของผลึก AlN.....	22

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป(ต่อ)

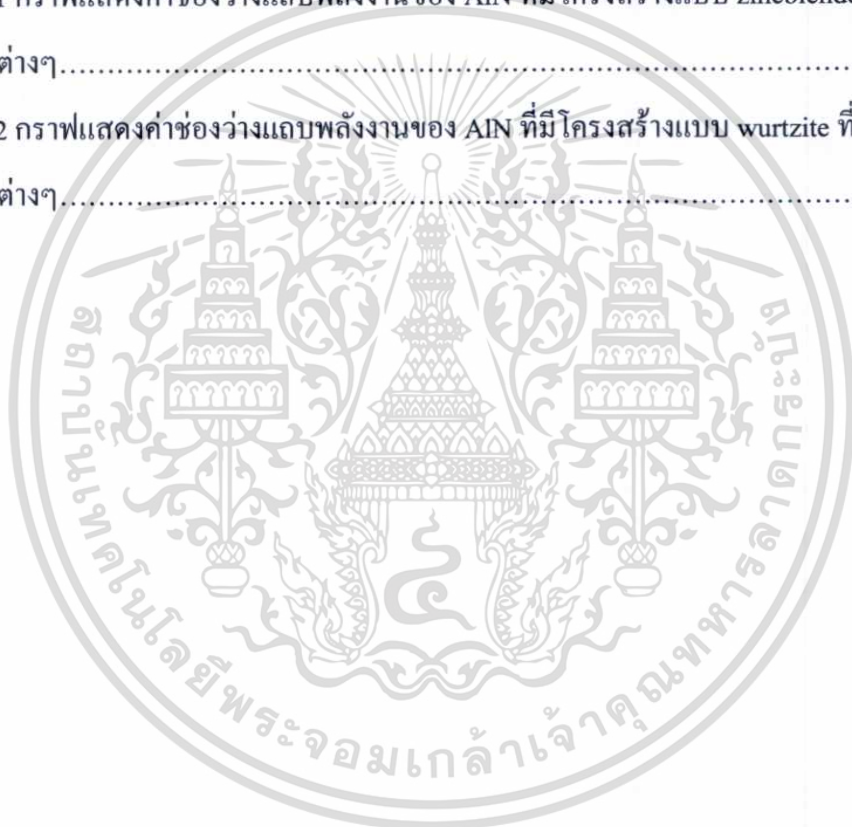
หน้าที่

รูปที่ 2.16 องค์ประกอบของ stress.....	23
รูปที่ 2.17 เป็นแบบแผนที่แสดงแนวคิดของ Hohenberg–Kohn ซึ่งเทียบเคียงสมการ Schrodinger เมื่อ $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ แทนพลังงานศักย์, $\psi_i(\{\mathbf{r}\})$ แทนฟังก์ชันคลื่นที่วิเคราะห์ทุกสถานะของระบบ, $\psi_0(\{\mathbf{r}\})$ แทนฟังก์ชันคลื่นที่สถานะพื้น และ $n_0(\mathbf{r})$ แทนความหนาแน่นที่สถานะพื้น.....	36
รูปที่ 3.1 แสดงกล่อง 3 มิติสำหรับการคำนวณ โครงสร้างแบบ rocksalt และ zincblende.....	42
รูปที่ 3.2 แสดงกล่อง 3 มิติสำหรับการคำนวณ โครงสร้างแบบ wurtzite.....	42
รูปที่ 3.3 แสดงผังการ โปรแกรมการเขียน โครงสร้างผลึก.....	45
รูปที่ 3.4 แผนผังการ โปรแกรมการสร้างกริดคำนวณ	48
รูปที่ 3.5 แผนผังการ โปรแกรมการ optimize โมลด์ โครงสร้าง (geometry optimization).....	50
รูปที่ 3.6 แผนภาพการหาคำตอบของสมการ Kohn และ Sham (Self-consistent loop).....	52
รูปที่ 3.7 แสดงผังการ โปรแกรมการคำนวณพลังงานรวม.....	53
รูปที่ 3.8 แสดงแผนผังการคำนวณฟังก์ชันการตอบสนอง.....	56
รูปที่ 3.9 แสดง Brillouin zone ของ fcc.....	57
รูปที่ 3.10 แสดง Brillouin zone ของ hcp.....	57
รูปที่ 4.1 กราฟแสดงค่าพลังงานรวมต่ออะตอมที่ค่าพลังงาน Cut off ต่างๆ.....	58
รูปที่ 4.2 กราฟแสดงพลังงานรวมที่จำนวน grid point ต่างๆ.....	59
รูปที่ 4.3 แสดงพลังงานรวมต่ออะตอมเมื่อผลึกมีปริมาตรต่ออะตอมต่างๆกัน.....	60
รูปที่ 4.4 แสดงพลังงานอิสระของ Gibbs ที่ความดันต่างๆของ โครงสร้างแบบ rocksalt และ Zincblende.....	61
รูปที่ 4.5 แสดงพลังงานอิสระของ Gibbs ที่ความดันต่างๆของ โครงสร้างแบบ rocksalt และ Wurtzite.....	61
รูปที่ 4.6 แสดงปริมาตรของ AlN ที่ความดันต่างๆ.....	62
รูปที่ 4.7 กราฟแสดงค่าคงที่ความยืดหยุ่นที่ความดันต่างๆของ AlN ที่มีโครงสร้างแบบ Rocksalt.....	64

สารบัญรูป(ต่อ)

หน้าที่

รูปที่ 4.8 กราฟแสดงค่าคงที่ความยืดหยุ่นที่ความดันต่างๆของ AIN ที่มีโครงสร้างแบบ Zincblend.....	64
รูปที่ 4.9 แสดงค่าคงที่ความยืดหยุ่นที่ความดันต่างๆของ AIN ที่มีโครงสร้างแบบ wurtzite.....	65
รูปที่ 4.10 กราฟแสดง โครงสร้างแถบพลังงานของ AIN ที่มีโครงสร้างแบบ rocksalt ที่ความดัน ต่างๆ.....	65
รูปที่ 4.11 กราฟแสดงค่าช่องว่างแถบพลังงานของ AIN ที่มีโครงสร้างแบบ zincblende ที่ความดัน ต่างๆ.....	66
รูปที่ 4.12 กราฟแสดงค่าช่องว่างแถบพลังงานของ AIN ที่มีโครงสร้างแบบ wurtzite ที่ความดัน ต่างๆ.....	67



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ในเวลาไม่กี่ปีที่ผ่านมาได้มีการประยุกต์ใช้สารประกอบหมู่ III-V อย่างกว้างขวาง สารเหล่านี้เป็นสารพื้นฐานในสิ่งประดิษฐ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ ที่ตอบสนองคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงที่ตามองเห็นและช่วงใกล้กับอุตราไวโอเลต อีกทั้งสารเหล่านี้ก็เป็นที่น่าสนใจที่จะใช้ในขั้นตอนการเตรียมทรานซิสเตอร์ที่ดำเนินการภายใต้พลังงานและหรืออุณหภูมิสูง

อะลูมิเนียมไนไตรด์เป็นหนึ่งในสารประกอบหมู่ 3-5 ที่มีลักษณะพิเศษโดยมีความยาวพันธะที่สั้นและแข็งแรงมาก สั้นกว่าสารประกอบไนไตรด์อื่นๆถึง 20 เปอร์เซ็นต์ สารนี้สามารถมีโครงสร้างได้ 3 แบบ คือ rocksalt zincblende และ wurtzite ดังนั้นจึงเป็นตัวเลือกที่ดีสำหรับใช้ทำสิ่งประดิษฐ์ทางออปโตอิเล็กทรอนิกส์ ที่ทำงานอยู่ภายใต้เงื่อนไขสภาวะระดับสูง ความดันเป็นตัวแปรพื้นฐานทางเทอร์โมไดนามิกส์เช่นเดียวกับอุณหภูมิ ซึ่งสามารถส่งผลอย่างมากกับสมบัติทางเคมีและสมบัติทางฟิสิกส์ของสาร และเมื่อไม่นานมานี้ได้มีการปฏิวัติครั้งใหญ่เกี่ยวกับเทคโนโลยีความดันสูง ซึ่งเป็นการเปิดโอกาสใหม่ๆเกี่ยวกับการศึกษาเรื่องนี้ โดยปกติอะลูมิเนียมไนไตรด์จะมีโครงสร้างแบบ wurtzite ในสภาวะความดันและอุณหภูมิห้อง แต่สามารถที่จะพบโครงสร้างแบบ zincblende ได้เมื่อเป็นชั้นบางมากๆ และภายใต้ความดันสูงมากๆ พบว่าอะลูมิเนียมไนไตรด์เกิดการเปลี่ยนเฟสเป็นโครงสร้างแบบ rocksalt จึงมีความพยายามมากมายในการอธิบายสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้าของสารนี้ที่ความดันสูง ทำให้เกิดความก้าวหน้าที่สำคัญและประสบความสำเร็จในไม่กี่ปีที่ผ่านมาการพัฒนาคุณสมบัติของสารกึ่งตัวนำเพื่อให้เหมาะสมกับการนำไปใช้งาน ได้มีวิวัฒนาการไปไกลมาก

ในปัจจุบันนักวิทยาศาสตร์ได้ศึกษาลึกลงไปอยู่ในระดับอะตอมหรือโมเลกุล ซึ่งเป็นการพยายามศึกษาจากเหตุเริ่มต้นของการแสดงคุณสมบัติทางแสงและไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ แต่อุปสรรคในการพัฒนาคือการวัดค่าคุณสมบัติต่างๆจากการทดลองซึ่งทำได้ยาก จึงกลายเป็นปัญหาหลักสำหรับนักพัฒนา ด้วยเหตุนี้การใช้เทคโนโลยีทางคอมพิวเตอร์ผนวกกับทฤษฎีทางฟิสิกส์เพื่อสร้างแบบจำลองของระบบอะตอมหรือโมเลกุลได้เข้ามามีบทบาทมากขึ้น ทั้งนี้เพราะมีความ

สะดวก และทำให้ทราบค่าคุณสมบัติของสารกึ่งตัวนำบางค่าที่ไม่สามารถวัดได้จากการทดลองและนอกจากนี้การศึกษาจากการสร้างแบบจำลองยังช่วยลดค่าใช้จ่ายในการวิจัยได้อีกด้วย

ในงานวิจัยชิ้นนี้ได้ใช้วิธีการ ab-initio pseudopotential ซึ่งตั้งอยู่บนพื้นฐานของทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (density functional theory:DFT) และใช้วิธี generalized gradient approximation (GGA) สำหรับ exchange-correlation functional ทำการคำนวณค่าคงที่โครงสร้างผลึก ความดันการเปลี่ยนเฟส โครงสร้างแถบพลังงาน ค่าคงที่ความยืดหยุ่นของอลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีโครงสร้างแบบ rocksalt zinblende และ wurtzite ที่ความดันสูง

1.2 ความมุ่งหมายและวัตถุประสงค์

- 1.2.1 ศึกษาการสร้างแบบจำลอง โครงสร้างผลึกของอลูมิเนียมไนไตรด์
- 1.2.2 ศึกษาการคำนวณ ความดันการเปลี่ยนเฟส โครงสร้างแถบพลังงานและค่าคงที่ความยืดหยุ่น ของอลูมิเนียมไนไตรด์ จากการคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นที่ความดันสูง

1.3 สมมติฐานของการศึกษา

- 1.3.1 ได้โครงสร้างของอลูมิเนียมไนไตรด์ที่เสถียรจากการคำนวณเชิงทฤษฎี
- 1.3.2 ได้ค่าความดันการเปลี่ยนเฟส โครงสร้างแถบพลังงานและค่าคงที่ความยืดหยุ่น ของอลูมิเนียมไนไตรด์ จากการคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นที่ความดันสูง ซึ่งสอดคล้องกับวิธีอื่น ๆ ที่ได้ทำไว้แล้ว

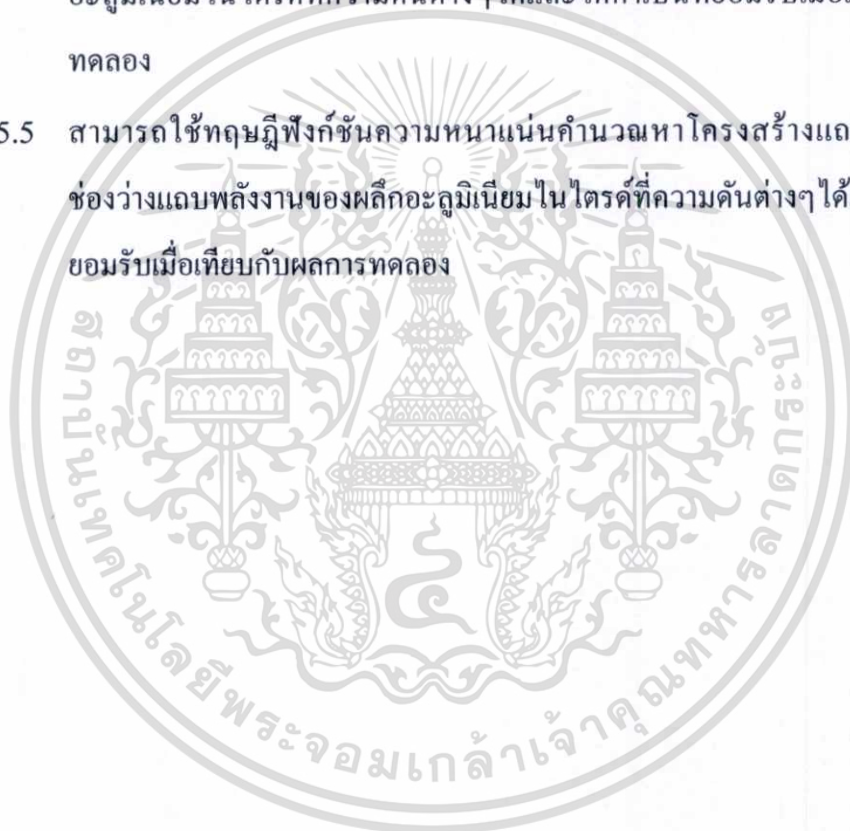
1.4 ขอบเขตของการศึกษา

งานวิจัยชิ้นนี้ได้ใช้ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นด้วยเทคนิค pseudopotential โดยมี basis set เป็น plane wave และใช้หลักการประมาณการค่าพลังงานศักย์แบบ generalized gradient approximation (GGA) เพื่อคำนวณหาค่าคงที่ของโครงสร้างผลึก (lattice constant), ความดันการเปลี่ยนเฟส (phase transition pressure) โครงสร้างแถบพลังงาน (energy band structure) และค่าคงที่ความยืดหยุ่น (elastic constant) ของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ ที่มีโครงสร้างแบบ rocksalt zinblende และ wurtzite ที่ความดันสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.5.1 มีความรู้ความเข้าใจในการจำลองโครงสร้างของผลึก
- 1.5.2 มีความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น
- 1.5.3 สามารถใช้ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (DFT) คำนวณหาค่าคงที่โครงสร้างผลึก ปริมาตรหนึ่งหน่วยเซลล์ พลังงานอิสระของกิบส์และความดันการเปลี่ยนแปลงเฟสของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ (AlN) และได้ค่าเป็นที่ยอมรับเมื่อเทียบกับผลการทดลอง
- 1.5.4 สามารถใช้ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นคำนวณหาค่าคงที่ความยืดหยุ่นของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่ความดันต่างๆได้และได้ค่าเป็นที่ยอมรับเมื่อเทียบกับผลการทดลอง
- 1.5.5 สามารถใช้ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นคำนวณหาโครงสร้างแถบพลังงานและช่องว่างแถบพลังงานของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่ความดันต่างๆได้และได้ค่าเป็นที่ยอมรับเมื่อเทียบกับผลการทดลอง



ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 โครงสร้างของผลึก

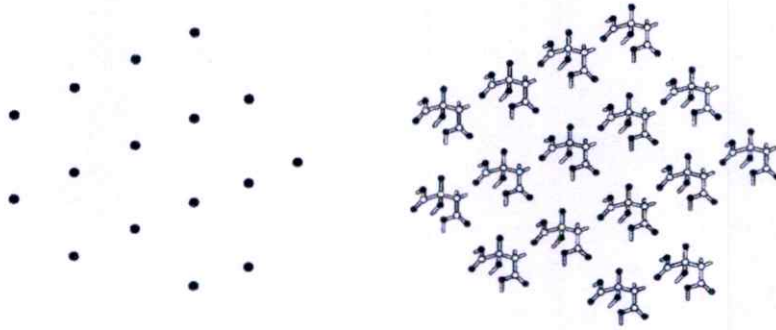
ในการศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์ของผลึกนั้น จำเป็นที่จะต้องมีความเข้าใจเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกและพฤติกรรมของอิเล็กตรอนที่อยู่ใน โครงสร้างผลึกนั้น ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงความรู้และทฤษฎีต่างๆที่ใช้ในการอธิบายโครงสร้างของผลึกและสมบัติต่างๆทางฟิสิกส์

เราแบ่งของแข็งออกเป็นสองชนิดด้วยกันตามลักษณะการจัดเรียงตัวของอะตอม ชนิดแรกคือของแข็งที่มีรูปผลึก เป็นของแข็งที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมหรือกลุ่มอะตอมแบบมีระเบียบและซ้ำกันในทุกทิศทาง ชนิดที่สอง คือของแข็งอสัณฐานหรือของแข็งที่ไม่มีรูปผลึกเป็นของแข็งที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมหรือกลุ่มอะตอมแบบไม่มีระเบียบและไม่ซ้ำกันในทุกทิศทาง ในการศึกษาการแทรกสอดของรังสีเอกซ์ทั้งทางทฤษฎีและทางปฏิบัติในผลึก ทำให้นักวิทยาศาสตร์ให้ความสนใจต่อการศึกษาพฤติกรรมต่างๆภายในผลึกมากยิ่งขึ้น

2.1.1 การจัดเรียงตัวของอะตอมหรือกลุ่มอะตอมแบบมีระเบียบและซ้ำกันในทุกทิศทาง

ผลึกอุดมคติ คือ ผลึกที่มีการจัดเรียงตัวของหน่วยโครงสร้างที่เหมือนกันแบบเป็นระเบียบในทุกทิศทางในอวกาศ ผลึกที่มีการจัดเรียงตัวของหน่วยโครงสร้างที่ง่ายที่สุด คือ ผลึกที่หน่วยโครงสร้างประกอบด้วยอะตอมเดี่ยว บางผลึกมีหน่วยโครงสร้างที่ประกอบด้วยหลายอะตอม

โดยทั่วไปผลึกของวัตถุต่างๆในธรรมชาติมีโครงสร้างที่แน่นอน ถ้ามองลึกเข้าไปถึงระดับของอะตอม ผลึกประกอบด้วยอะตอมหรือกลุ่มอะตอมที่จัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบและซ้ำกันในทุกทิศทาง ในการพรรณนาถึงโครงสร้างของผลึก (crystal structure) เราพรรณนาในรูปของโครงตาข่าย (lattice) ที่ประกอบด้วยกลุ่มอะตอมที่เกาะติดอยู่ที่แต่ละปมตาข่าย (lattice points) และเรียกกลุ่มอะตอมนี้ว่าเบซิส (basis) กลุ่มอะตอมหรือเบซิสจะเรียงตัวซ้ำกันในอวกาศให้รูปโครงสร้างผลึก แสดงดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แสดงการจัดเรียงตัวของอะตอมหรือกลุ่มอะตอมแบบซ้ำๆกันในทุกทิศทาง

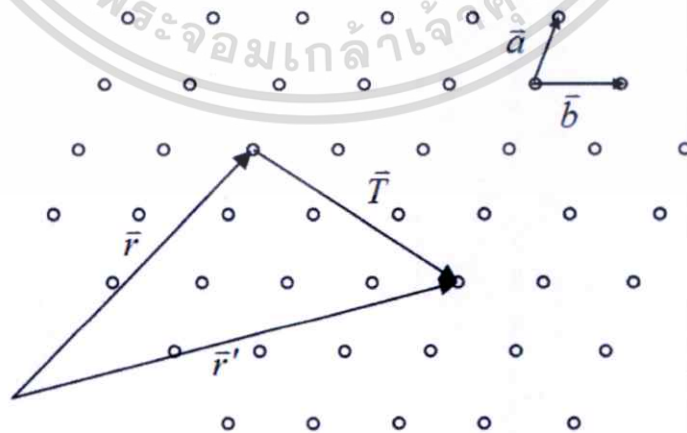
2.1.2 เวกเตอร์เลื่อนตำแหน่งและโครงตาข่าย

ผลึกอุดมคติประกอบด้วยอะตอมที่จัดเรียงตัวในโครงตาข่ายที่ประกอบด้วยเวกเตอร์เลื่อนตำแหน่งมูลฐาน (fundamental translation vectors) \vec{a} , \vec{b} และ \vec{c} และการจัดเรียงตัวของอะตอมจะมีลักษณะเหมือนเดิมในทุกทิศทางที่มองจากตำแหน่ง \vec{r} ใดๆหรือที่มองจากตำแหน่ง \vec{r}' เมื่อ

$$\vec{r}' = \vec{r} + u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

2.1

จากจุดอ้างอิงเดียวกันดังรูป 2.2 เมื่อ u , v และ w เป็นเลขจำนวนเต็มใดๆตำแหน่งที่ชี้โดย \vec{r}' เปลี่ยนไปตามค่าของเลขจำนวนเต็ม u , v และ w และกลุ่มของตำแหน่งทั้งหมดนี้คือโครงตาข่ายที่แทนโครงสร้างของผลึก



รูปที่ 2.2 การเรียงตัวของอะตอมในผลึกอย่างเป็นระเบียบในทุกทิศทาง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ถ้าตำแหน่งที่ชี้โดย \vec{r} และ \vec{r}' มีลักษณะเหมือนกันและเป็นไปตามสมการ 1.1 ด้วยค่า u, v และ w ที่เหมาะสม เรากล่าวได้ว่า โครงตาข่าย และเวกเตอร์เลื่อนตำแหน่ง \vec{a} , \vec{b} และ \vec{c} เป็นปฐมฐาน (primitive) เรานิยมใช้เวกเตอร์ทั้งสามนี้เป็นแกนผลึก (crystal axes) อย่างไรก็ตามในบางครั้งเราอาจจะต้องเลือกแกนของผลึกที่ไม่ใช่เวกเตอร์เลื่อนตำแหน่งปฐมฐานแทน แกนผลึกทั้งสามจะประกอบกันให้รูปเหลี่ยมปริมาตร ดังนั้นจากนิยามข้างต้นของเวกเตอร์เลื่อนตำแหน่งปฐมฐานจึงเป็นการรับประกันได้ว่าจะไม่มีรูปเหลี่ยมปริมาตรใดมีปริมาตรเล็กเกินกว่าค่าจำกัดค่าหนึ่งได้ ถ้ามีจุดหรือปมของโครงตาข่ายเฉพาะที่มุมของรูปเหลี่ยมปริมาตรรูปเหลี่ยมนั้นจะเป็นรูปเหลี่ยมปริมาตรปฐมฐานและมีปริมาตรน้อยที่สุด จะไม่มีแกนผลึกอื่นให้รูปเหลี่ยมปริมาตรหรือเซลล์ใดที่มีปริมาตรน้อยกว่านี้ก็ได้ การดำเนินการเลื่อนตำแหน่งในโครงตาข่าย (lattice translation operation) เป็นการดำเนินการเลื่อนตำแหน่งในผลึกด้วยเวกเตอร์เลื่อนตำแหน่งผลึก

$$\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

2.2

แล้วยังคงทำให้ผลึกมีรูปทรงเหมือนเดิม

2.1.3 เซลล์ปฐมฐานและหน่วยเซลล์

จากรูป 2.2 แกน \vec{c} เป็นแกนที่ชี้มายังอะตอมที่อยู่ในระนาบที่ซ้อนทับทางด้านหน้าของแผ่นกระดาษ ในทางปฏิบัติเราสามารถเลือกแกนปฐมฐานได้หลายชุด แต่ละชุดของแกนผลึก \vec{a} , \vec{b} และ \vec{c} ให้รูปทรงปริมาตรต่างกัน เรียกว่า หน่วยเซลล์ (unit cell) ดังรูปที่ 2.3 หน่วยเซลล์หมายเลข 1 2 3 และ 4 มีรูปทรงแตกต่างกันไปตามลักษณะของแกนผลึกหน่วยเซลล์ใดมีปริมาตรน้อยที่สุดเรียกว่า เซลล์ปฐมฐาน (primitive cell) จากรูป หน่วยเซลล์ที่มีจุดหรือปมของโครงตาข่ายเฉพาะที่มุมยอดของเซลล์จะมีปริมาตรน้อยที่สุด นั่นคือ เซลล์ปฐมฐานจะมีความหนาแน่นของจุดหรือปมของโครงตาข่ายต่อเซลล์เท่ากับหนึ่ง แสดงว่าหน่วยเซลล์หมายเลข 1 2 และ 3 เป็นเซลล์ปฐมฐาน ส่วนหมายเลข 4 ไม่ใช่เซลล์ปฐมฐาน เพราะว่าเป็นเซลล์ที่มีความหนาแน่นของจุดหรือปมของโครงตาข่ายมากกว่าหนึ่งและเราไม่สามารถใช้เวกเตอร์เลื่อนตำแหน่ง \vec{T} ในสมการที่ 2.2 ซึ่งเป็นเวกเตอร์ผลรวมจำนวนเต็มของแกนผลึกนี้ชี้ได้ทุกจุดหรือปมของโครงตาข่ายได้ สำหรับรูปทรงของเซลล์ปฐมฐานในโครงตาข่าย 3 มิติจะมีจุดหรือปมของโครงตาข่ายที่มุมยอดทั้งแปด แต่ละจุดหรือปมที่มุมยอดสามารถประกอบรวมให้ได้ทั้งหมด 8 เซลล์ ปริมาตรของเซลล์ V_c นิยามจากแกน \vec{a} , \vec{b} และ \vec{c} ด้วยวิธีการทางเวกเตอร์เป็น

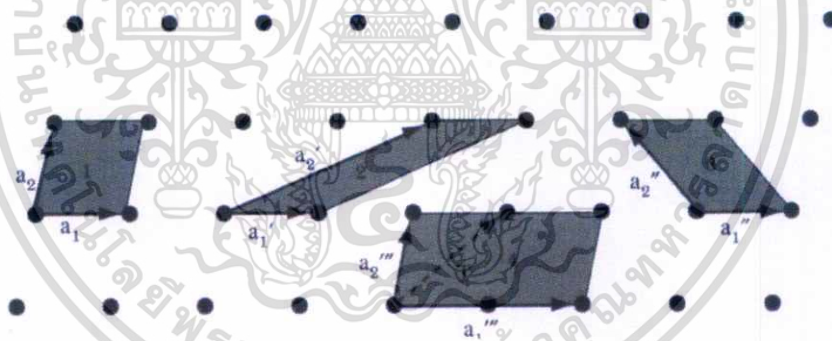
$$V_c = |\vec{a} \times \vec{b} \cdot \vec{c}|$$

2.3

เบซิสที่เกี่ยวข้องกับจุดหรือปมของโครงตาข่ายในเซลล์ปฐมฐานเรียกว่าเบซิสปฐมฐาน (primitive basis) และจะไม่มีเบซิสใดมีจำนวนอะตอมน้อยกว่าจำนวนอะตอมในเบซิสปฐมฐาน

V_c ในสมการ 2.3 เป็นปริมาตรที่น้อยที่สุดสำหรับเซลล์ปฐมฐาน เรายังมีวิธีการอื่นในการสร้างเซลล์ที่มีปริมาตรเท่ากับ V_c เซลล์ที่สร้างนี้เป็นที่รู้จักกันในชื่อว่า เซลล์ปฐมฐานวิกเนอร์-ไซท์ (wigner-seits primitive cell) โดยมีวิธีการสร้างดังนี้

- ก. ลากเส้นตรงเชื่อมระหว่างจุดหรือปมหลักของโครงตาข่ายกับจุดหรือปมอื่นๆ
- ข. ที่จุดกึ่งกลางของแต่ละเส้นตรง ลากเส้นตรงหรือระนาบตัดผ่านในแนวตั้งฉาก จะกันได้พื้นที่หรือปริมาตรเล็กสุดและมีจุดหรือปมของโครงตาข่ายเพียงหนึ่งจุดเท่านั้น ซึ่งเรียกว่าเซลล์ปฐมฐานวิกเนอร์-ไซท์และเมื่อนำเซลล์มาเรียงต่อกันในอวกาศจะได้ผลึกเต็มอวกาศโดยที่ไม่มีที่ว่างเหลืออยู่เลย



รูปที่ 2.3 แสดงความอิสระในการเลือกหน่วยเซลล์ในแลตทิซ 2 มิติ

2.1.4 รูปแบบพื้นฐานของโครงตาข่าย

โครงตาข่ายของผลึกจะย้อนกลับมาเหมือนเดิมได้โดยการเลื่อนเวกเตอร์เลื่อนตำแหน่งโครงตาข่าย T และโดยการดำเนินการสมมาตรแบบอื่นๆ การดำเนินการสมมาตรแบบหนึ่งได้แก่ การหมุนรอบแกนที่ผ่านจุดหรือปมของโครงตาข่าย ในลักษณะนี้พบว่าเมื่อหมุนรอบแกนครบหนึ่งรอบ ผลึกจะสามารถกลับมาเหมือนเดิม 1 2 3 4 หรือ 6 ครั้ง แสดงว่าจะต้องหมุนผลึกไปรอบแกนเป็นมุม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

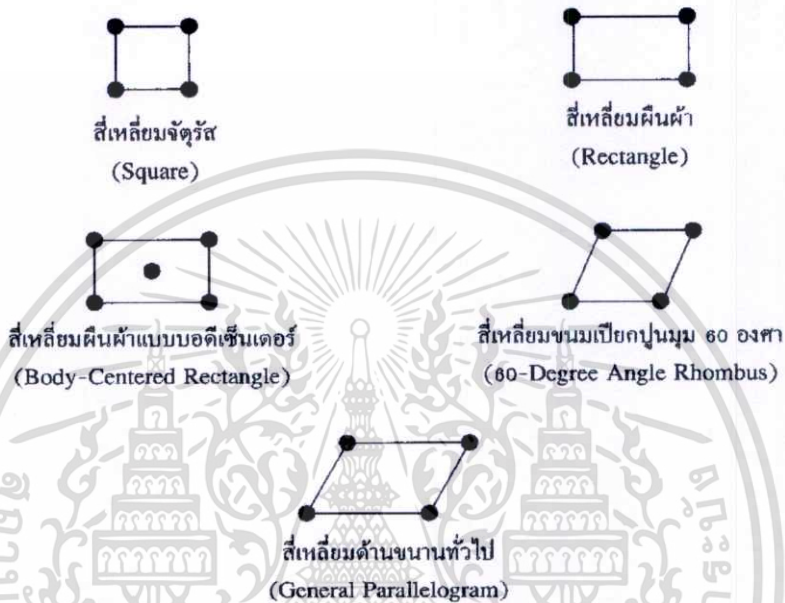
2π , $2\pi/2$, $2\pi/3$, $2\pi/4$ หรือ $2\pi/6$ เรเดียน ตามลำดับผลึกจึงจะกลับมาเหมือนเดิมอีกครั้งหนึ่ง แต่เราจะไม่พบการดำเนินการสมมาตรที่ให้ผลึกกลับมาเหมือนเดิมอีกครั้ง โดยการหมุนรอบแกนใด เป็นมุม $2\pi/5$ และ $2\pi/7$ เรเดียน แสดงว่าโครงตาข่ายที่มีลักษณะเหมือนกันแบบมีการสมมาตรของการหมุนผลึกรอบแกนใด 5 ครั้ง ในหนึ่งรอบจะไม่สามารถจุได้เต็มในที่ว่าง นั่นคือรูปห้าเหลี่ยมด้านเท่าจะเรียงต่อกันไม่แนบสนิทในที่ว่าง ในทำนองเดียวกันรูปเจ็ดเหลี่ยมด้านเท่าจะเรียงต่อกันไม่แนบสนิทในที่ว่างเช่นกัน

กลุ่มจุดหรือปมของโครงตาข่าย (lattice point group) คือการดำเนินการสมมาตรต่อผลึกอีกแบบหนึ่ง ประกอบด้วยการดำเนินการ 2 ชนิด คือ การสะท้อนแบบกระจกเงา (mirror reflection) และการดำเนินการผกผัน (inversion operation) การสะท้อนแบบกระจกเงาเป็นการดำเนินการสมมาตรในลักษณะที่เหมือนกับการนำเอากระจกเงาระนาบมาวางในระนาบของจุดหรือปมแล้วให้ภาพของโครงตาข่ายที่มองในกระจกเรียงต่อกับโครงตาข่ายด้านหน้ากระจกได้เหมือนกัน โครงตาข่ายเดิมของผลึก ส่วนการดำเนินการผกผันเป็นการดำเนินการในลักษณะที่แทนเวกเตอร์ \vec{r} ด้วยเวกเตอร์ $-\vec{r}$ หรือกลับทิศของเวกเตอร์ \vec{r} นั่นคือ ถ้าเราเลือกจุดหรือปมใดเป็นหลักเขียนเวกเตอร์ \vec{r} ไปยังจุดหรือปมอื่นๆแล้วหมุนเวกเตอร์ \vec{r} เป็นมุม π เรเดียนหรือแทนเวกเตอร์ \vec{r} ด้วยเวกเตอร์ $-\vec{r}$ เวกเตอร์ใหม่นี้จะชี้ไปที่อีกจุดหรือปมหนึ่งตรงข้ามได้พอดีในลักษณะนี้การกลับทิศหรือการดำเนินการผกผันก็จะไม่ทำให้เกิดความแตกต่างในโครงตาข่ายของโครงผลึกแต่อย่างใด

2.1.5 ชนิดของโครงตาข่ายของผลึก 2 มิติ

ผลึกประกอบด้วยอะตอมหรือกลุ่มอะตอม ที่จัดเรียงตัวอย่างมีระเบียบและซ้ำกันในทุกทิศทาง ถ้าเราพิจารณาเฉพาะผิวของผลึก ซึ่งประกอบด้วยการจัดเรียงตัวของอะตอมแบบ 2 มิติ จะพบว่าโครงตาข่ายของการจัดเรียงตัวมีหลายแบบตามขนาดความยาวของ $|\vec{a}|$ และ $|\vec{b}|$ ของเวกเตอร์เลื่อนตำแหน่งโครงตาข่ายกับมุมระหว่างเวกเตอร์ทั้งสองดังรูป 2.3 เป็นโครงตาข่ายของการจัดเรียงตัวต่างๆไปและจะกลับมาเหมือนเดิมทุกครั้งที่หมุนโครงตาข่ายนี้รอบจุดหรือปมใดเป็นมุม π และ 2π เรเดียน โครงตาข่ายแบบนี้เรียกว่าโครงตาข่ายรูปสี่เหลี่ยมเอียง (oblique lattice) ซึ่งเป็นรูปแบบหนึ่งที่ถือว่าเป็นรูปแบบต่างๆไปของการจัดเรียงตัวของอะตอมหรือกลุ่มอะตอมบนผิวผลึก ยังมีรูปแบบโครงตาข่ายแบบ 2 มิติที่จัดตัวแบบพิเศษอีก 4 แบบตามขนาดของเวกเตอร์ $|\vec{a}|$ กับ $|\vec{b}|$ และมุม ϕ รูปแบบของโครงตาข่ายแบบพิเศษทั้ง 4 นี้จะย้อนกลับมาเหมือนเดิมทุกครั้งภายใต้การหมุนรอบ

แกนใดแกนหนึ่งเป็นมุม $2\pi/3$, $2\pi/4$ หรือ $2\pi/6$ เรเดียนหรือภายใต้การดำเนินการแบบการสะท้อนแบบกระจกเงา รูปแบบทั้ง 5 ของโครงตาข่าย เรียกว่า โครงตาข่ายแบบ เบรเวียส (bravais lattice) ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่ามี 5 รูปแบบของโครงตาข่ายเบรเวียส 2 มิติ รูป 2.4 แสดงให้เห็น 4 รูปแบบพิเศษของโครงตาข่ายเบรเวียสของผลึก 2 มิติ พร้อมทั้งเซลล์สัญญนิยม (conventional cell) ของแต่ละชนิดโครงตาข่าย



รูปที่ 2.4 แสดงทุกที่เป็นไปได้ทั้งหมดทั้ง 5 แบบ

2.1.6 ชนิดของโครงตาข่ายของผลึก 3 มิติ

โครงตาข่ายของผลึก 3 มิติ จะมีความสมมาตรของจุดหรือปมของโครงตาข่าย 14 แบบ คือแบบต่างๆ 1 แบบและแบบพิเศษ 13 แบบ ดังแสดงในรูป 2.6 รูปแบบทั่วไปของโครงตาข่ายได้แก่ ไตรคลินิก (triclinic) รูปแบบทั้ง 14 แบบนี้จัดเป็นระบบได้ 7 ระบบตามลักษณะของหน่วยเซลล์สัญญนิยม (conventional unit cell) ประกอบด้วย ไตรคลินิก โมโนคลินิก (monoclinic) ออร์โธโรมบิก (orthorhombic) เตตระโกนอล (tetragonal) คิวบิกหรือลูกบาศก์ (cubic) ไตรโกนอล (trigonal) และเฮกซะโกนอล (hexagonal) แต่ละระบบจะมีความสัมพันธ์ของขนาดของเวกเตอร์เลื่อนตำแหน่งปฐมฐาน \vec{a} , \vec{b} และ \vec{c} กับมุมระหว่างเวกเตอร์ทั้ง 3 คือ α , β และ γ แตกต่างกันเวกเตอร์ทั้งสามและมุมระหว่างเวกเตอร์กำหนดตามรูป 2.5 โดยที่ขนาดของ \vec{a} , \vec{b} และ \vec{c} เรียกว่าพารามิเตอร์โครง

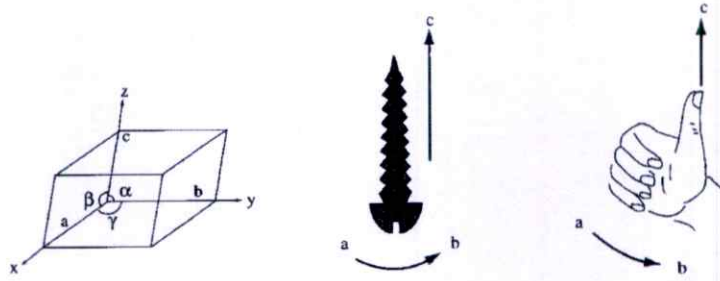
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาข่าย (lattice parameters) รูปแบบของเซลล์ในรูป 2.6 เป็นหน่วยเซลล์สัญนิยมซึ่งบางเซลล์ไม่ใช่เซลล์ปฐมฐาน ขนาดของเวกเตอร์ \vec{a} , \vec{b} และ \vec{c} และมุมระหว่างเวกเตอร์ α , β และ γ ของแต่ละระบบแสดงไว้ในตาราง 1.2

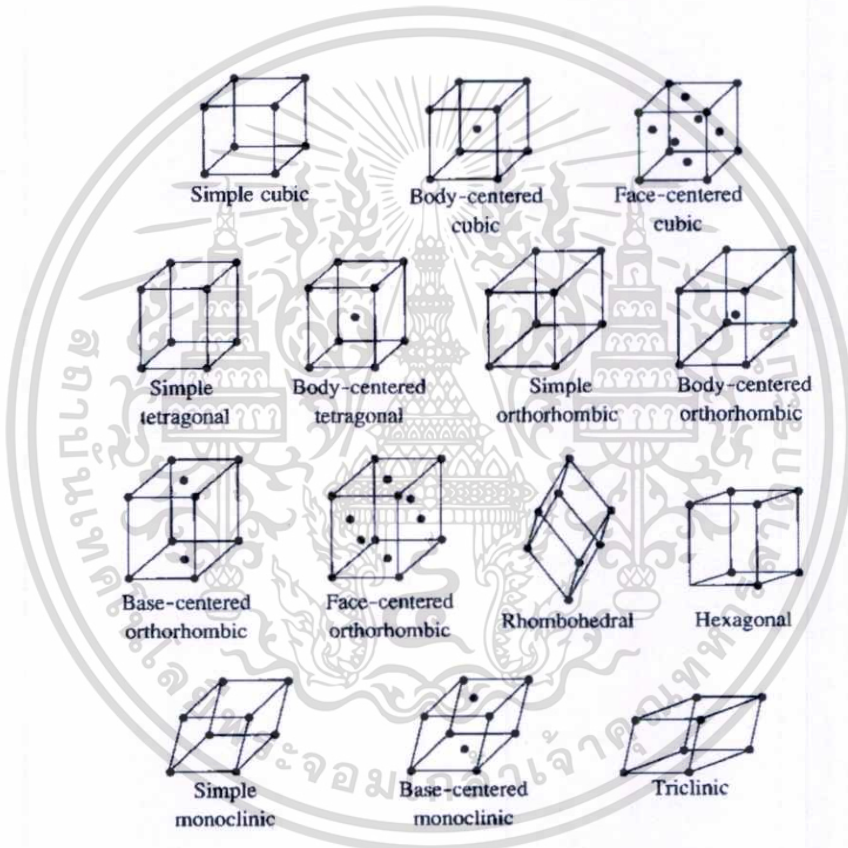
ระบบทั้ง 7 ของโครงตาข่ายดังที่กล่าวมาข้างต้นมีลักษณะดังต่อไปนี้

- ก. ระบบไตรคลินิก มีรูปแบบของโครงตาข่ายเพียงแบบเดียว เป็นเซลล์ปฐมฐานขนาดของความยาวของแกนและมุมทั้งสามไม่เท่ากัน
- ข. ระบบโมโนคลินิกมีรูปแบบของโครงตาข่าย 2 แบบ แบบที่หนึ่งให้รูปเซลล์เป็นเซลล์ปฐมฐานแบบที่สองให้รูปเซลล์เป็นแบบเซลล์ปฐมฐานที่มีจุดหรือปมของโครงตาข่ายเพิ่มที่กึ่งกลางด้าน ab ด้านละหนึ่งจุด
- ค. ระบบออร์โธโรมบิก มีรูปแบบของโครงตาข่าย 4 แบบคือ แบบที่ 1 เป็นเซลล์ปฐมฐานแบบที่ 2 มีจุดหรือปมเพิ่มขึ้นที่กึ่งกลางด้านฐานและด้านตรงข้ามด้านของเซลล์ แบบที่ 3 มีจุดหรือปมเพิ่มขึ้นที่กึ่งกลางของเซลล์ แบบที่ 4 มีจุดหรือปมเพิ่มขึ้นที่กึ่งกลางของทุกด้านของเซลล์
- ง. ระบบเตตระโกนอล มีรูปแบบของโครงตาข่าย 2 แบบ คือ แบบเซลล์ปฐมฐาน และแบบที่มีจุดหรือปมเพิ่มขึ้นที่กึ่งกลางของเซลล์ปฐมฐาน
- จ. ระบบคิวบิกหรือลูกบาศก์ มีรูปแบบของโครงตาข่าย 3 แบบ คือแบบลูกบาศก์อย่างง่าย (simple cubic) หรือเรียกว่าแบบ sc ซึ่งเป็นแบบปฐมฐานแบบรูปลูกบาศก์ที่มีจุดหรือปมของโครงตาข่ายที่กึ่งลูกบาศก์ (body-centered cubic) หรือเรียกว่าแบบ bcc และแบบรูปลูกบาศก์ที่มีจุดหรือปมของโครงตาข่ายที่กึ่งกลางของทุกด้าน (face-centered cubic) หรือเรียกว่าแบบ fcc เซลล์ปฐมฐานของ bcc แสดงในรูป 2.4 และเวกเตอร์เลื่อนตำแหน่งปฐมฐานแสดงในรูป 2.5 รูป 2.6 แสดงทั้งเซลล์ปฐมฐานและเวกเตอร์เลื่อนตำแหน่งปฐมฐานของ fcc
- ฉ. ระบบไตรโกนอล (trigonal) มีรูปแบบโครงตาข่ายเพียงแบบเดียวเรียกว่า รอมบอฮีดรอน (rhombohedral) และเป็นเซลล์ปฐมฐานด้วย
- ช. ระบบเฮกซะโกนอล (hexagonal) มีรูปแบบของโครงตาข่ายเพียงแบบเดียวดังรูป 1.14 และเป็นแบบปฐมฐานด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.5 แลตทิซพารามิเตอร์ของแลตทิซ 3 มิติ และความสัมพันธ์ระหว่างทิศทางของแกนอ้างอิงต่างๆ ตามกฎมือขวา



รูปที่ 2.6 บราวเวส์แลตทิซทั้ง 14 แบบใน 3 มิติ

2.1.7 การระบุตำแหน่ง ทิศทาง และระนาบ

เนื่องจากผลึกมีสมบัติที่ขึ้นอยู่กับทิศทาง (anisotropy) ดังนั้นจึงต้องระบุแน่นอนว่าเรากำลังศึกษาลักษณะส่วนใดของผลึกอยู่ ซึ่งการระบุลักษณะที่วันนี้จะกล่าวถึง ตำแหน่ง ทิศทาง และระนาบของผลึกที่กำลังศึกษาอยู่นั้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หลักเกณฑ์ในการระบุลักษณะพื้นฐานของผลึกมีดังนี้

1. การระบุตำแหน่ง ในกรณีทั่วไปจะเขียนเป็น x, y, z (ให้สังเกตว่าใช้เครื่องหมาย “;” คั่นแต่ละค่า) ตัวอย่างเช่น จุด 1, 2, 3 หมายความว่า เป็นตำแหน่งอยู่ที่พิกัด $x=1, y=2$ และ $z=3$ การบอกตำแหน่งแสดงในรูป 2.7 ก

2. การระบุทิศทาง ในกรณีทั่วไปจะเขียนเป็น $[u \ v \ w]$ (ให้สังเกตว่าใช้วงเล็บก้ามปู และไม่มีเครื่องหมาย “;” คั่นระหว่างแต่ละค่า)

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

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

ถ้าพิจารณาในระบบลูกบาศก์จะเห็นว่า มีบางทิศทางที่มีลักษณะเหมือนกันหรือสมมูลกัน (equivalent) จึงนิยมเรียกกลุ่มของทิศทาง (family of directions) เหล่านี้โดยใช้สัญลักษณ์เป็น $\langle u \ v \ w \rangle$ เช่น สำหรับระบบลูกบาศก์ กลุ่มของทิศทาง $\langle 1 \ 1 \ 1 \rangle$ ประกอบด้วยทิศทาง 7 ทิศทาง ได้แก่ $[111], [\bar{1}\bar{1}1], [\bar{1}1\bar{1}], [1\bar{1}\bar{1}], [11\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ และ $[\bar{1}11]$ เป็นต้น

3. การระบุระนาบ จะใช้อักษร $(h \ k \ l)$ (ให้สังเกตการใช้วงเล็บ และไม่มีเครื่องหมาย “;” คั่นค่า hkl เรียกว่า ดัชนีมิลเลอร์ (miller indices) ระนาบของผลึกเป็นสิ่งที่สำคัญที่สุดอีกประการหนึ่งในการศึกษาผลึก เพราะในแต่ละระนาบจะประกอบด้วยอะตอม ไอออน หรือ โมเลกุล เรียงตัวกันอยู่บนระนาบนั้น อาจกล่าวได้ว่าระนาบแต่ละระนาบจะมีความแตกต่างกันเช่นเดียวกับทิศทาง จุดที่ระนาบหนึ่ง ๆ ตัวแกนผลึกจะได้มาจากค่าส่วนกลับของดัชนีมิลเลอร์ เช่น ระนาบ (101) จะตัดแกน $x \ y \ z$ ที่จุด $\frac{1}{0}, \frac{1}{1}, \frac{1}{0}$ หรือ จุด $\infty, 1, \infty$ นั่นเอง (ระยะอนันต์หมายถึงไม่ตัดกับแกนนั้น)

ตารางที่ 2.1 สรุปความสัมพันธ์ระหว่างระนาบต่าง ๆ กับระยะตัดแกนอ้างอิง

ระนาบ	ดัชนีมิลเลอร์	ระยะตัดแกนผลึก	ส่วนกลับของดัชนีมิลเลอร์
	hkl	x, y, z	เลอร์ $\frac{1}{h} \frac{1}{k} \frac{1}{l}$
(010)	010	$\infty, 1, \infty$	$\frac{1}{0} \frac{1}{1} \frac{1}{\infty}$
($\bar{1}11$)	-111	-1, 1, 1	$-\frac{1}{1} \frac{1}{1} \frac{1}{1}$
($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	-1-1-1	-1, -1, -1	$\frac{1}{-1} \frac{1}{-1} \frac{1}{-1}$
(224)	2 2 4	0.5, 0.5, 0.25	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{4}$

ถ้าหากเป็นกลุ่มจุดตัดในทิศทางลบก็จะใส่เครื่องหมาย “-” หรือ บาร์ (bar) ไว้บนตัวเลขนั้นๆ ในทำนองเดียวกับทิศทาง

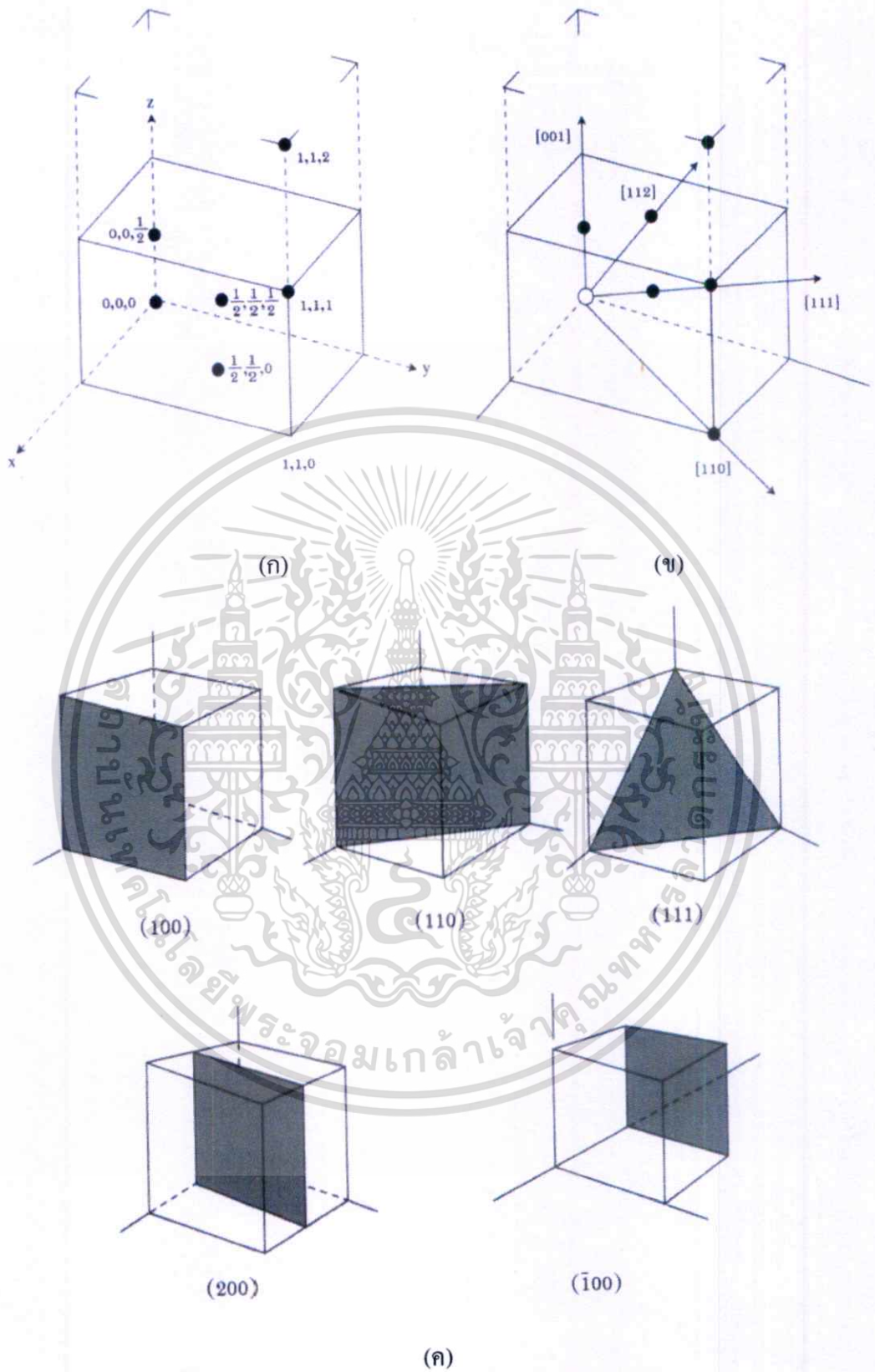
สำหรับกลุ่มของระนาบที่สมมูลกัน (family of planes) จะใช้สัญลักษณ์ $\{hkl\}$ เช่น สำหรับระบบลูกบาศก์ กลุ่มระนาบ $\{100\}$ ประกอบด้วย (100), (010), (001), ($\bar{1}00$), ($0\bar{1}0$) และ ($00\bar{1}$) เป็นต้นตัวอย่างระนาบที่สำหรับได้แสดงในรูปที่ 2.7 ค มีข้อสังเกตที่ควรรู้เกี่ยวกับดัชนีของระนาบเพิ่มเติมดังนี้

สำหรับระบบเฮกซะโกนอลจะระบุดัชนีระนาบที่ต่างไปเป็น (hkil) โดยที่มีกฎเกณฑ์ว่า ดัชนีตัวที่ 3 (หรือ i) ซึ่งเพิ่มเข้ามานั้นจะมีความสัมพันธ์กับดัชนี 2 ตัวแรก (h และ k) ดังนี้

$$i = -(h + k) \quad 2.4$$

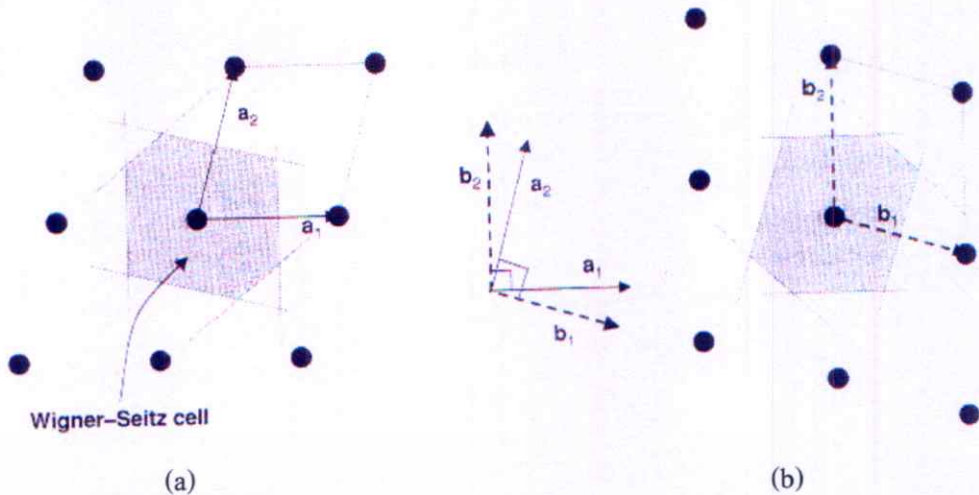
เช่น ระนาบ (110) จะเรียกว่า ($11\bar{2}0$) ในระบบเฮกซะโกนอล

เฉพาะระบบลูกบาศก์เท่านั้นที่จะพบว่าทิศทาง $[hkl]$ จะตั้งฉากกับระนาบที่มีดัชนีเหมือน ๆ กัน นั่นคือ ระนาบ (hkl) ตัวอย่างเช่น ทิศทาง $[102]$ จะตั้งฉากกับระนาบ (102) พึงระวังว่ากฎเกณฑ์ที่ไม่สามารถใช้ได้กับระบบอื่น ๆ ที่ไม่ใช่ลูกบาศก์ เช่น ในระบบเตตระโกนอล (และระบบอื่น ๆ ที่ไม่ใช่ลูกบาศก์) จะพบว่าทิศทาง $[102]$ ไม่ตั้งฉากกับระนาบ (102) เป็นต้น



รูปที่ 2.7 การบอกลักษณะต่างๆ ที่สำคัญในการศึกษาผลึก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.8 ภาพด้านซ้าย (a) แสดงโครงผลึกในระนาบจริงในภาพ และภาพด้านขวา (b) แสดงโครงผลึก

ในระบบสเปซส่วนกลับในสองมิติ

ในการพิจารณาสมมาตรของการเลื่อนตำแหน่งธรรมดาแล้วยังมีสมมาตรแบบอื่นๆอีก ได้แก่ การหมุน (rotation) การสะท้อน (reflection) และการกลับด้าน (inversion) ซึ่งสรุปความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$\text{space group} = \text{translation group} + \text{point group}$$

การสร้างโครงผลึกจากการใช้สมบัติของสมมาตรของเลื่อนตำแหน่งสามารถให้นิยามแก่เวกเตอร์การเลื่อนตำแหน่งได้ดังนี้

$$T(n) \equiv T(n_1, n_2, \dots) = n_1 a_1 + n_2 a_2 + \dots \tag{2.5}$$

เมื่อ $a_i, i = 1, 2, 3, \dots, d$ โดย d หมายถึงจำนวนมิติของโครงผลึก และ $n = n_1, n_2, \dots, n_d$ ซึ่งมีค่าเป็นจำนวนเต็มของแต่ละมิติ ยกตัวอย่างของ $T(n)$ ในสองมิติที่มีการแบ่งออกเป็น 2 เวกเตอร์ทำมุม 60° หรือ 90° ยาวเป็น a หน่วย

Square	rectangular	triangular
$a_1 = (1, 0)$	$(1, 0)$	$(1, 0)$
$a_2 = (0, 1)$	$(0, \frac{b}{a})$	$(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2})$

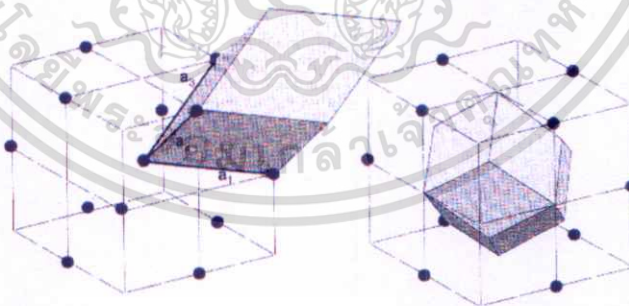
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงสร้าง 3 มิติมีเวกเตอร์ primitive ที่มีระยะยาวในหน่วย a

simple cubic	simple hex.	fcc	bcc
$a_1 = (1, 0, 0)$	$(1, 0, 0)$	$(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
$a_2 = (0, 1, 0)$	$(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$	$(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
$a_3 = (0, 0, 1)$	$(0, 0, \frac{c}{a})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$



รูปที่ 2.9 แสดงโครงสร้างแบบบอดีเซ็นเตอร์ (bcc) พร้อมแสดงเวกเตอร์โครงสร้างทั้งสามที่เริ่มต้นที่อะตอมกลางซึ่งไปยังอะตอมที่มุมใน ศูนย์กลางของคิวบิก แสดงอะตอมทั้งแปดอยู่แนวล้อมอะตอมกลางห่างเป็นระยะ $\frac{\sqrt{3}}{2}a$ ส่วนภาพขวาแสดง Wigner-Seitz cell (ซึ่งมีรูปร่างเหมือน Brillouin zone สำหรับ fcc)



รูปที่ 2.10 แสดงโครงสร้างแบบ fcc ซึ่งเป็นการจัดเรียงอะตอมให้ชิดกันมากที่สุด (close packing) ทำให้มีอะตอมล้อมรอบอะตอมหนึ่ง ๆ มากถึง 12 อะตอม ในภาพแสดงเวกเตอร์โครงสร้างทั้งสามเวกเตอร์ ส่วนภาพขวาแสดง Wigner - Seitz cell (ซึ่งมีรูปร่างเหมือน Brillouin zone สำหรับ bcc)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

ปริมาตรของเซลล์มูลฐาน (primitive cell) ใด ๆ นั้นสามารถหาได้โดยการหาดีเทอร์มิแนนต์ของ เมตริก a เมื่อกำหนดให้ปริมาตรของเซลล์แทนด้วยสัญลักษณ์ Ω_{cell}

$$\Omega_{cell} = \det(a) = |a| \quad 2.6$$

2.1.8 The Reciprocal Lattice

การพิจารณาฟังก์ชัน $f(r)$

$$f(r + T(n_1, n_2, \dots)) = f(r) \quad 2.7$$

เมื่อ T หมายถึงเวกเตอร์การเลื่อนตำแหน่ง (translation vector) เมื่อฟังก์ชัน $f(r)$ มีสำหรับอธิบายลักษณะของอนุภาคที่อยู่ในโครงสร้างแบบคาบโดยใช้การแปลงฟูเรียร์ในเทอมที่เป็นองค์ประกอบฟูเรียร์ในสเปซส่วนกลับจะเป็นเวกเตอร์ q สูตรการแปลงทำได้โดยเขียนให้เป็นในลักษณะแบบไม่ต่อเนื่อง แล้วแยกองค์ประกอบฟูเรียร์ออกเป็นส่วน ๆ ที่เป็นลักษณะคาบ ในปริมาตร $\Omega_{crystal}$ ขนาดใหญ่ของผลึก ประกอบด้วย N_{cell} ซึ่งพัฒนาโดย บอร์น-ฟอนเคอร์เมน (Bon-Von Karmen)

$$\exp(iq \cdot N_1 a_1) = \exp(iq \cdot N_2 a_2) \dots = 1 \quad 2.8$$

ดังนั้นเมื่อ q ถูกกำหนดให้เป็นเซตของเวกเตอร์ซึ่งจะถูกยอมรับค่าได้เมื่อ $q \cdot a_i = 2\pi \frac{\text{integer}}{N_i}$ ของแต่ละเวกเตอร์ a_i ในปริมาตรที่จำกัดที่ $\Omega_{crystal}$ ซึ่งสามารถเขียนฟังก์ชันการแปลงฟูเรียร์ได้เป็น

$$f(q) = \frac{1}{\Omega_{crystal}} \int_{\Omega_{crystal}} dr f(r) \exp(iq \cdot r) \quad 2.9$$

สำหรับในกรณีลักษณะที่เป็นคาบสามารถเขียนได้เป็น

$$\begin{aligned} f(q) &= \frac{1}{\Omega_{crystal}} \sum_{n_1, n_2, \dots} \int_{\Omega_{crystal}} dr f(r) e^{iq \cdot (r + T(n_1, n_2, \dots))} \\ &= \frac{1}{N_{cell}} \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{iq \cdot T(n_1, n_2, \dots)} \frac{1}{\Omega_{cell}} \times \int_{\Omega_{cell}} dr f(r) e^{iq \cdot r} \end{aligned} \quad 2.10$$

จากเงื่อนไขการเลือกค่า q และแทนใน สเปซส่วนกลับเป็นเวกเตอร์ b แล้วเขียนแบบทั่วไปได้เป็น

$$b_i a_j = 2\pi \delta_{ij} \quad 2.11$$

โอกาสที่จะทำให้สมการที่ 2.11 เป็น ศูนย์ได้ โดยให้ $q = G$ เขียนใหม่เป็น

$$G(m_1, m_2, \dots) = m_1 b_1 + m_2 b_2 + \dots \quad 2.12$$

เมื่อ m_i ต้องมีค่า เป็นจำนวนเต็ม แล้วเขียนในที่อยู่ในรูปฟังก์ชันที่ขึ้นกับ G

$$f(G) = \frac{1}{\Omega_{cell}} \int_{\Omega_{cell}} dr f(r) \exp(iG \cdot r) \quad 2.13$$

ในที่สุดค่า b สัมพันธ์กับ a ดังนี้

$$b_1 = 2\pi \frac{a_2 a_3}{|a_1 \cdot (a_2 \times a_3)|} \quad 2.14$$

สรุปปริมาณเวกเตอร์ใน สเปซส่วนกลับ lattice ในสามมิติของโครงสร้างแบบต่าง ๆ

simple cubic	simple Hex.	fcc	bcc
$b_1 = (1, 0, 0)$	$(1, -\frac{1}{\sqrt{3}}, 0)$	$(1, 1, -1)$	$(0, 1, 1)$
$b_2 = (0, 1, 0)$	$(0, \frac{2}{\sqrt{3}}, 0)$	$(1, -1, 1)$	$(1, 0, 1)$
$b_3 = (0, 0, 1)$	$(0, 0, \frac{c}{a})$	$(1, 1, -1)$	$(1, 1, 0)$

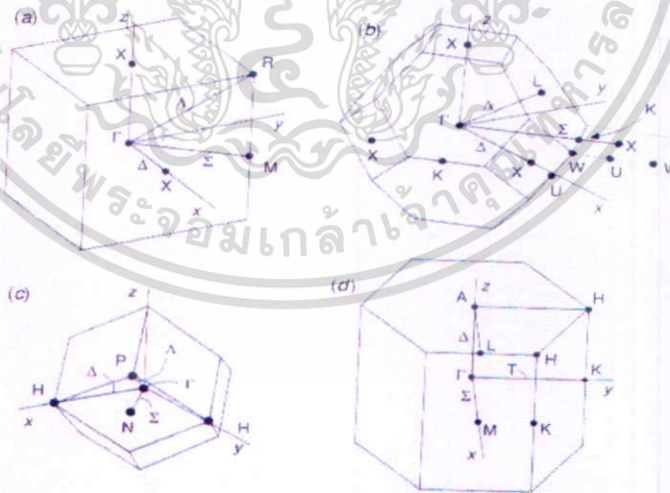
เมื่อปริมาตรของ cell ใด ๆ หาได้โดยการหา determinant ของ b ซึ่งคือ

$$\Omega_{BZ} = \det(b) = |b| = \frac{(2\pi)^d}{\Omega_{cell}} \quad 2.15$$

เมื่อ d เป็นจำนวนมิติของโซน

2.1.9 The Brillouin Zone

brillouin zone มีความหมายเดียวกันกับ wigner-seitz cell ในระบบจริง แต่ brillouin zone จะอธิบายในระบบแลตทิซสเปซส่วนกลับ ซึ่งมีลักษณะขึ้นกับโครงสร้างของเซลล์สรุปได้ดังนี้



รูปที่ 2.11 BZ ของคิวบิกอย่างง่าย (simple cubic;bc) (b) BZ ของคิวบิกมีอะตอมตรงกลางหน้า

(face centered cubic;fcc) (c) BZ ของคิวบิกมีอะตอมอยู่ตรงกลาง (body centered

cubic;bcc) (d) BZ ของคิวบิกทรงหกเหลี่ยม (hexagonal;hex)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.10 โครงสร้างของผลึกอย่างง่าย

จะกล่าวถึงโครงสร้างของผลึกอย่างง่ายบางโครงสร้างที่น่าสนใจ และพบโดยทั่วไปในการจัดเรียงตัวของผลึก

โครงสร้างแบบโซเดียมคลอไรด์หรือ NaCl

โครงสร้างแบบโซเดียมคลอไรด์ (sodium chloride structure) หรือ NaCl แสดงให้เห็นในรูป 1.18 โครงตาข่ายเบเรียวสเป็นแบบ fcc เบซีสประกอบด้วย Na 1 อะตอม Cl 1 อะตอม ที่อยู่ห่างกันเท่ากับระยะครึ่งหนึ่งของระยะความยาวตามแนวด้านของลูกบาศก์ แต่ละหน่วยเซลล์ลูกบาศก์ประกอบด้วย NaCl 4 โมเลกุล โดยมีพิกัดของ Na และ Cl ดังนี้

$$\text{Cl} : 000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$$

$$\text{Na} : \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}, 00 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 00$$

แต่ละอะตอมมีจำนวนอะตอมที่ใกล้ที่สุดเท่ากับ 6 และเป็นอะตอมต่างชนิดกัน

โครงสร้างแบบประกบชิดหกด้านหรือ hcp

ถ้านำลูกบอลทรงกลมขนาดเท่ากันมาเรียงต่อกันทุกทิศทางให้มีปริมาตรของช่องว่างระหว่างลูกบอลเหลือน้อยที่สุด จะมีวิธีการเรียงได้ 2 วิธี วิธีแรกให้โครงสร้างแบบ fcc ส่วนอีกวิธีหนึ่งจะให้สมมาตรในหกด้านและเรียกว่าโครงสร้างแบบประกบชิดหกด้าน (hexagonal close-packed structure) หรือ hcp การเรียงทั้งสองวิธีนี้จะได้ปริมาตรที่บรรจุโดยลูกบอลเท่ากับ 0.74 และเป็นที่ว่างเพียง 0.26

วิธีการเรียงลูกบอลทรงกลมแบบประกบชิดหกด้านใน 2 มิติ กระทำได้ดังนี้ นำลูกบอลทรงกลม 6 ลูก มาวางให้แตะกับลูกบอลทรงกลมหลักลูกหนึ่งในลักษณะที่ลูกบอลทั้งหกจะแตะกันเองด้วยการจัดเรียงแบบนี้จะพบในระนาบฐานของโครงสร้างแบบ hcp และระนาบ (111) ของโครงสร้างแบบ fcc การเรียงต่อชั้นลูกบอลที่เรียงตัวแบบประกบชิดหกด้านให้ได้โครงสร้างทั้งสองแบบข้างต้น กระทำดังนี้ นำชั้นลูกบอลแบบเดียวกันมาวางซ้อนชั้นแรกในลักษณะที่ให้แต่ละลูกบอลของชั้นที่สองแตะกับลูกบอลในชั้นแรก 3 ลูกดังรูป สำหรับการวางชั้นที่สามกระทำได้ 2 วิธี วิธีที่ 1 ให้โครงสร้างแบบ fcc โดยให้ลูกบอลของชั้นที่ 3 ตรงกับช่องว่างในสองชั้นแรก วิธีที่ 2 ให้โครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล โดยให้ลูกบอลของชั้นที่ 3 ตรงกับลูกบอลในชั้นแรก เรากล่าวได้ว่าการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประกอบชั้นลูกบอลเป็นโครงสร้างแบบ fcc คือประกอบแบบ ABCABC... สำหรับโครงสร้างแบบ hcp คือประกอบแบบ ABABAB... หน่วยเซลล์ของโครงสร้าง hcp คือเซลล์ปฐมฐานแบบเฮกซะโกนอลเบซีสมีสองอะตอมดังรูปเบซีสมี 2 อะตอมดังรูป หน่วยเซลล์ของโครงสร้างแบบ fcc เป็นเซลล์ปฐมฐานที่มีเพียงอะตอมเดียวดังรูป

อัตราส่วนของ c/a สำหรับการจัดตัวของลูกบอลทรงกลมแบบ hcp มีค่าเท่ากับ 1.633 ผลึกต่างๆ ที่มีการจัดตัวแบบ hcp อาจมีค่า c/a แตกต่างไปจากค่า 1.633 ตัวอย่างเช่น ผลึกสังกะสีมีค่า c/a เท่ากับ 1.85 ผลึกแมกนีเซียม มีค่า c/a 1.62 ซึ่งมีค่าที่ใกล้เคียงกับผลึกอุดมคติ โลหะหลายชนิดที่จัดรูปโครงสร้างแบบ hcp และ fcc สามารถเปลี่ยนรูปโครงสร้างจาก fcc เป็น hcp หรือจาก hcp เป็น fcc ได้โดยง่ายภายใต้สภาวะอุณหภูมิที่เหมาะสม เพราะจำนวนอะตอมที่ใกล้ที่สุดในทั้งสองแบบเท่ากัน ดังนั้นพลังงานของการยึดเหนี่ยวในโครงสร้างทั้งสองจึงควรมีค่าใกล้เคียงกัน ถ้าพลังงานของการยึดเหนี่ยวขึ้นอยู่กับจำนวนอะตอมใกล้เคียง

โครงสร้างแบบคิวบิกซิงค์ซัลไฟด์หรือ ซิงค์เบลนด์

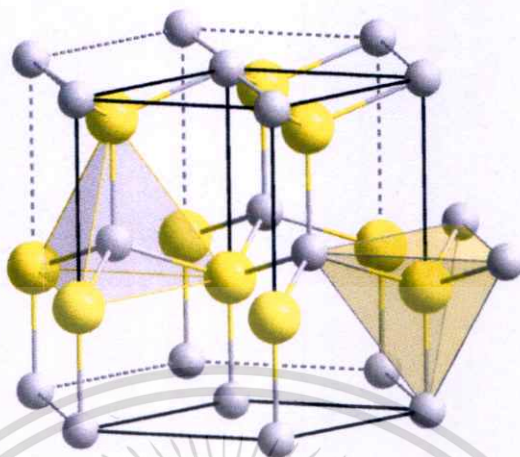
โครงสร้างแบบนี้ประกอบด้วยโครงสร้างแบบ fcc 2 แบบซ้อนกันอยู่ในลักษณะที่เหลื่อมต่อกันเป็นระยะ $\frac{1}{4}$ ของเส้นทแยงมุม โดยมีอะตอมสังกะสีอยู่ที่โครงตาข่ายแบบ fcc หนึ่งและอะตอมของกำมะถันอยู่ที่โครงตาข่ายแบบ fcc อีกอันหนึ่งดังรูป และมีหน่วยเซลล์สัณนิยมนีเป็นรูปลูกบาศก์ พิกัดของอะตอมสังกะสีคือ $0\ 0\ 0, 0\ 0.5\ 0.5, 0.5\ 0\ 0.5, 0.5\ 0.5\ 0$ และพิกัดของอะตอมกำมะถันคือ $0.25\ 0.25\ 0.25, 0.25\ 0.75\ 0.75, 0.75\ 0.25\ 0.75, 0.75\ 0.75\ 0.25$ โครงตาข่ายของการจัดเรียงตัวของอะตอมทั้งหมดเป็นแบบ fcc แต่ละหน่วยเซลล์สัณนิยมนีมี ZnS 4 โมเลกุล แต่ละอะตอมมี 4 อะตอมใกล้เคียงแต่เป็นคนละชนิดกัน

2.2 ผลึกอุมิเนียมไนไตรด์

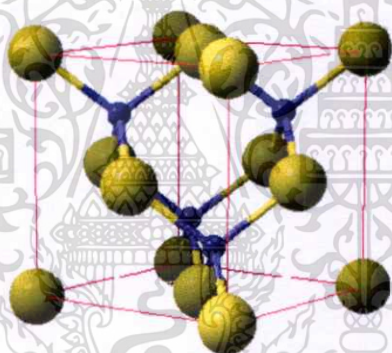
อะลูมิเนียมไนไตรด์เป็นสารกึ่งตัวนำตระกูลไนไตรด์ที่มีค่าช่องว่างแถบพลังงานที่กว้าง จึงเป็นสารที่ถูกเลือกไปพัฒนาเป็นอุปกรณ์ทางด้านแสงที่ใช้ย่านความยาวคลื่นสั้น อะลูมิเนียมไนไตรด์เป็นสารที่มีโครงสร้าง 3 โครงสร้างได้แก่ hexagonal wurtzite, cubic zinblende และ cubic rocksalt

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

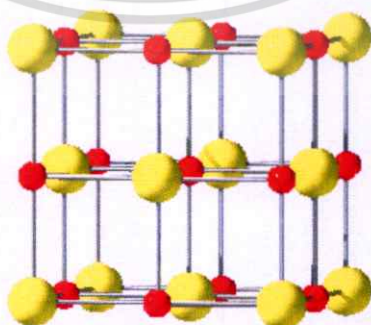
ดังแสดงในรูป 2.12, 2.13 และ 2.14 ตามลำดับ ซึ่งจะเกิดเป็นโครงสร้างใดขึ้นกับเทคนิคการปลูกผลึก



รูปที่ 2.12 โครงผลึกอะตอมเนียมไนไตรด์โครงสร้าง wurtzite



รูปที่ 2.13 โครงผลึกอะตอมเนียมไนไตรด์โครงสร้าง zinblend



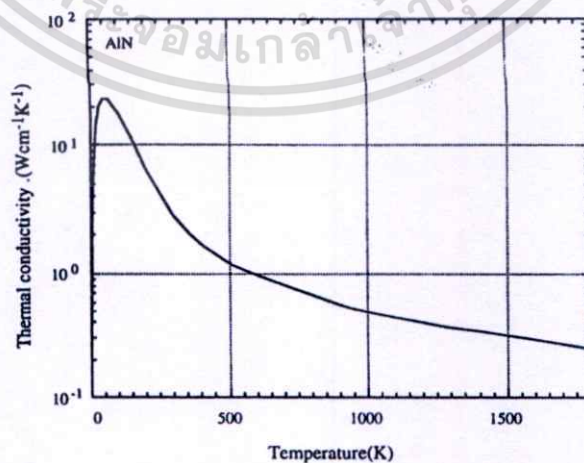
รูปที่ 2.14 โครงผลึกอะตอมเนียมไนไตรด์โครงสร้าง rocksalt

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.2 แสดงสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางแสงของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์

		rocksalt	zinblende	wurtzite
ค่าคงที่โครงสร้างผลึก (อังสตรอม)	a	3.97-4.10	4.30-4.45	3.06-3.13
	c			4.89-5.06
	u			0.381-0.382
ช่องว่างแถบพลังงาน (อิเล็กตรอน โวลต์)		4.53	4.24	6.2
จุดหลอมเหลว(องศาเซลเซียส)				2,200
จุดเดือด(องศาเซลเซียส)				2,517

เนื่องจากคุณสมบัติของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีค่าช่องว่างแถบพลังงานมาก จึงเป็นสารที่มีความน่าสนใจมากเช่นเดียวกับ GaAs, Si, Ge, GaN, SiC และสารประกอบกึ่งตัวนำชนิดอื่น ๆ แต่ AlN เป็นสารที่ได้เปรียบสารตัวอื่น ๆ เพราะมีค่าจุดหลอมเหลวสูงถึง 2000 องศาเซลเซียสซึ่งสูงกว่าสารชนิดอื่น ๆ และมีขนาดของเม็ดผลึกใกล้เคียงกับผลึก SiC จึงนิยมปลูก AlN บนฐานรอง SiC และให้ AlN เป็นชั้นไดอิเล็กตริกเพื่อแทน SiO₂ เพื่อพัฒนาเป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในงานที่เป็นเทคโนโลยีของ SiC ซึ่งเป็นงานประเภททนกำลังไฟสูง การทนความร้อน และสำหรับสมบัติการนำความร้อนของ AlN สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความนำความร้อนกับอุณหภูมิของผลึก AlN

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

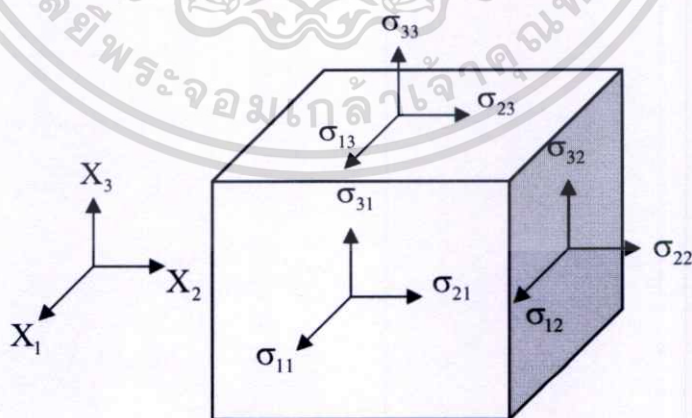
2.3 การเปลี่ยนโครงผลึกของสาร

การเปลี่ยนเฟสก็คือ การเปลี่ยนสถานะของสารบริสุทธิ์จากของแข็งเป็นของเหลวที่จุดหลอมเหลวหรือเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นไอที่จุดเดือด หรือเปลี่ยนจากของแข็งเป็นไอ ที่เรียกว่า การระเหิด หรืออาจเปลี่ยนสถานะบางชนิด เช่น การเปลี่ยนผลึกของสารบริสุทธิ์บางชนิด จากรูปหนึ่งไปเป็นอีกรูปหนึ่งได้

2.4 ค่าคงที่ของความยืดหยุ่น

2.4.1 Stress and strain

ค่าคงที่ความยืดหยุ่นเป็นค่าที่กำหนดในเทอมของผลที่เกิดกับ โครงผลึกเมื่อถูกกระทำด้วย stress สำหรับกรณีทั่วไปของ anisotropic crystal เราต้องพิจารณาทุกองค์ประกอบของ strain ที่เกิดขึ้นจากผลของการกระทำของ stress ในหัวข้อนี้จะกล่าวโดยสรุปว่า stresses and strains เป็นสมบัติของ tensor ลำดับที่สอง เพราะฉะนั้นค่าคงที่ความยืดหยุ่นจึงต้องมี 9 จำนวนจึงจะครบถ้วนสมบูรณ์ สำหรับกรณีของ stress เริ่มต้นโดยพิจารณาแรงทั่วไปที่กระทำบนผิวหน้าของกล่องหนึ่งหน่วยภายในวัตถุที่ได้รับการ stress ปริมาณเหล่านี้ อาจจะเป็น stresses ที่ขนานหรือตั้งฉากกับแกนอ้างอิงก็ได้ดังรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.16 องค์ประกอบของ stress

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นั่นคือ โดยทั่วไปองค์ประกอบของ stress ทั้ง 9 องค์ประกอบสามารถเขียนได้ว่า σ_{ij} โดยข้อตกลงเบื้องต้นของสัญลักษณ์คือ ให้ i แทนแกนที่ขนานกับองค์ประกอบของ stress และ j แทนผิวของกล่องที่ตั้งฉากกับทิศที่ stress กระทำ ดังนั้น σ_{11} หมายถึง stress ที่ขนานกับแกน X_1 ($i=1$) และกระทำบนผิวที่ตั้งฉากกับทิศทางของแกน X_1 ($j=1$), σ_{12} เป็นองค์ประกอบของ stress ที่ขนานกับแกน X_1 กระทำบนผิวของกล่องที่ตั้งฉากกับแกน X_2 เป็นต้น องค์ประกอบของ stress ที่ $i=j$ เป็น normal component ของ stress และสำหรับที่ $i \neq j$ เป็น shear component ของ stress สำหรับเครื่องหมายบวกของ $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$ เรียกว่า tensile stress ส่วนค่าลบเรียกว่า compressive stress เมื่อทิศทางของ stress ที่กระทำขนานกับแกนอ้างอิง shear stress ก็จะกลายเป็นศูนย์ นั่นคือ σ_1, σ_2 และ σ_3 ขนาดกับ σ_{11}, σ_{22} และ σ_{33} ตามลำดับ

การเปลี่ยนรูปของโครงสร้างผลึกเมื่ออยู่ภายใต้ stress เรียกว่า strain และค่าเหล่านี้ไม่ใช่การกระจัดธรรมดาของจุดใน โครงผลึกแต่ในทางตรงกันข้ามการเคลื่อนที่ของจุดใดจุดหนึ่งสัมพันธ์กับจุดอื่นๆ ในโครงผลึกด้วยนี่คือสิ่งสำคัญ ก่อนหน้านี้สามารถอธิบายการเคลื่อนที่ของวัตถุเทียบกับแกนอ้างอิงที่ไม่เกิด strain ได้ว่า เมื่อทุกจุดใน โครงผลึกเคลื่อนที่เป็นระยะ δ ในทิศทาง $+X_1$ การเคลื่อนที่นี้เรียกว่า การเลื่อนตำแหน่งและไม่เกิดความเครียด ในทางตรงกันข้ามถ้าจุด P ในโครงผลึกเลื่อนตำแหน่งเป็นระยะทาง δ ในทิศทาง $+X_1$ และจุดใกล้เคียงภายใน โครงผลึก P' เคลื่อนที่เป็นระยะ δ' ในทิศทาง $+X_1$ (เมื่อ $\delta \neq \delta'$) ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่า โครงผลึกเกิด strain ขึ้น แม้ว่าอย่างไรก็ตาม โครงผลึกอาจไม่ได้เคลื่อนที่ งาน (พลังงานของ strain) กำหนดให้โดย $\alpha A \cdot \delta$ ความเกี่ยวข้องนี้เป็นการเคลื่อนที่ของจุดภายใน โครงผลึกมากกว่าการเคลื่อนที่ของ โครงผลึกทั้งหมด

ในการพิจารณาด้านบนนี้เป็นจำนวนของ strain ซึ่งทำให้จุดที่เคลื่อนที่ในตัวโครงผลึกเป็นฟังก์ชันของพิกัดตำแหน่งของจุดภายใน โครงผลึก (สังเกตว่า $\delta \neq \delta'$) นี่คือพื้นฐานของการนิยาม strain นั่นคือ

$$\epsilon_{ij} = \frac{\partial U_i}{\partial X_j} \quad i, j = 1, 2, 3 \quad 2.16$$

เมื่อ U_i คือ การกระจัดของจุดภายใน โครงผลึก

X_j คือ พิกัดของเฟรมอ้างอิง

สำหรับกรณี 3 มิติ มีจำนวน strain ที่สามารถเจาะจงตัวแปรของ i, j ได้มีทั้งหมด 9 จำนวน ในจำนวน strain 9 จำนวนนี้ มี 3 จำนวนคือ tension strain ($i = j$) และอีก 6 จำนวนคือ shear strain ($i \neq j$) การวัด shear strain ในเทอมของการเปลี่ยนรูปของหน่วยเล็กๆ ในโครงผลึก ถ้าเราพิจารณาเฉพาะในแนว X_1 และ X_2 ดังนั้น shear strain เป็นตัวกำหนด strain ในระนาบ X_1 และ X_2 การบิดหรือการเปลี่ยนรูปประกอบด้วย strain และการหมุน องค์ประกอบของ $(e_{12} + e_{21})$ เท่านั้นที่ใช้แทน strain และองค์ประกอบ $(e_{21} + e_{12})$ ที่แทนการหมุนและเป็นสิ่งที่ไม่น่าสนใจ เราจะใช้สัญลักษณ์ $\varepsilon_{ij} = (\frac{1}{2}e_{ij} + e_{ji})$ แทนองค์ประกอบ strain

กล่าวโดยสรุป stress tensors และ strain tensors อาจจะแสดงในรูปของการจัดเรียงของจำนวน 9 จำนวนซึ่งแทนด้วย 3 องค์ประกอบของ stress และ strain ตามทิศทางของแกนพิกัด โดยที่ stress tensors แทนแรงซึ่งสามารถกระทำตามทิศทางใดๆก็ได้ของผลึกและเรียกว่า field tensor เช่นเดียวกับ strain tensor เป็น tensor ซึ่งวัดสมบัติของผลึกเป็น matter tensor หรือ property tensor นั่นคือ elastic constants

stress tensors และ strain tensors เป็น tensor อันดับที่สอง และอาจจะแทนด้วยการเรียงลำดับดังนี้

Stress tensor คือ

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix}$$

ถ้าภายในผลึกไม่เกิด ทอร์ก ดังนั้น $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ ดังนั้นการจัดเรียงด้านบนสามารถทำให้ง่ายขึ้นได้โดยการลดองค์ประกอบของ stress ที่ไม่ขึ้นต่อกันลงเหลือ 6 จำนวน และยิ่งไปกว่านั้นถ้า strain หลักเกิดในทิศเดียวกับแกนอ้างอิง องค์ประกอบของ strain ก็ยิ่งน้อยลงเพราะทุกๆค่าของ σ_{ij} จะกลายเป็นศูนย์สำหรับ $i \neq j$

strain tensors

$$\begin{bmatrix} e_{11} & \frac{1}{2}(e_{12} + e_{21}) & \frac{1}{2}(e_{13} + e_{31}) \\ \frac{1}{2}(e_{12} + e_{21}) & e_{22} & \frac{1}{2}(e_{23} + e_{32}) \\ \frac{1}{2}(e_{13} + e_{31}) & \frac{1}{2}(e_{23} + e_{32}) & e_{33} \end{bmatrix}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4.2 Elastic constant

ความเกี่ยวข้องกันของ stress กับ strain ที่เกิดขึ้นในโครงผลึกเป็นสิ่งจำเป็นที่จะต้องรู้และเข้าใจว่าสิ่งเหล่านี้เชื่อมโยงกันอย่างไร สมมุติว่า strain เป็นสัดส่วนง่ายๆของ stress การสมมุตินี้เป็นวิธีของ Hook' law ซึ่งถูกจำกัดที่ stress น้อยๆและที่สำคัญก็คือ stress ต้องสัมพันธ์กับ body ก่อนการ stress ความต้องการนั้น มีอิทธิพลอย่างมากต่อความสัมพันธ์ระหว่าง stress ดังนั้นเรามี stress ที่เป็นสัดส่วนกับ strain

$$\sigma_{ij} \propto \varepsilon_{kl} \quad 2.17$$

ค่าคงที่ของความสัมพันธ์ดังกล่าวเป็นสมบัติของสารและโดยทั่วไปก็ขึ้นอยู่กับทิศทางของ stress และ strain ภายในสารด้วย และยิ่งไปกว่านั้นก็เป็นจำนวนที่เชื่อมโยงกับ second-rank tensors โดยที่ตัวของความสัมพันธ์ระหว่าง stress และ strain เองก็เป็น fourth rank tensor โดยที่ tensor นี้เป็น elastic stiffness c_{ijkl} แต่ถ้าในความสัมพันธ์ที่ตรงกันข้ามก็จะเรียกว่า elastic compliance s_{ijkl} สามารถเขียนความสัมพันธ์ทั้งสองอย่างได้ดังนี้คือ

$$\sigma_{ij} = \sum c_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad 2.18$$

$$\varepsilon_{ij} = \sum s_{ijkl} \sigma_{kl} \quad 2.19$$

elastic stiffness หรือ elastic compliance เป็นสมบัติที่ได้มาจากกฎพฤติกรรมความยืดหยุ่นของของแข็ง สามารถเขียน stiffness tensor หรือ compliance tensor ให้ง่ายขึ้น โดยการปรับสัญลักษณ์ให้ย่อลงมาเพื่อใช้กับ fourth-rank tensor เพราะว่าตัวห้อยสองตัวค่อนข้างจะพิจารณาดีกว่าสี่ตัว การทำให้สัญลักษณ์ง่ายขึ้นนี้เป็นวิธีการของการแสดงความยืดหยุ่นหรือค่าสัมประสิทธิ์ในรูปแบบ matrix การดำเนินการสำหรับการปรับเปลี่ยนรูปแบบ tensor ของสัญลักษณ์ของ matrix คือ

tensor	11	22	33	23,32	31,13	12,21
matrix	1	2	3	4	5	6

การเปลี่ยนแปลงในแถวของจาก 9 เป็น 6 เป็นผลจากความสมมาตรของ stress tensor และ strain tensor ($ij = ji$) แสดงในสัญลักษณ์ที่ย่อลงของ stress tensor และ strain tensor คือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^6 c_{ij} \varepsilon_j \quad 2.20$$

และ $\varepsilon_i = \sum_{j=1}^6 s_{ij} \sigma_j$ และ i ก็วิ่งจาก 1 ถึง 6 ดังนั้นในการขยายองค์ประกอบจากนั้นคือ 6 สมการ นั่นคือ

$$\left. \begin{aligned} \sigma_1 &= c_{11}\varepsilon_1 + c_{12}\varepsilon_2 + c_{13}\varepsilon_3 + c_{14}\varepsilon_4 + c_{15}\varepsilon_5 + c_{16}\varepsilon_6 \\ \sigma_2 &= c_{21}\varepsilon_1 + c_{22}\varepsilon_2 + c_{23}\varepsilon_3 + c_{24}\varepsilon_4 + c_{25}\varepsilon_5 + c_{26}\varepsilon_6 \\ \sigma_3 &= c_{31}\varepsilon_1 + c_{32}\varepsilon_2 + c_{33}\varepsilon_3 + c_{34}\varepsilon_4 + c_{35}\varepsilon_5 + c_{36}\varepsilon_6 \\ \sigma_4 &= c_{41}\varepsilon_1 + c_{42}\varepsilon_2 + c_{43}\varepsilon_3 + c_{44}\varepsilon_4 + c_{45}\varepsilon_5 + c_{46}\varepsilon_6 \\ \sigma_5 &= c_{51}\varepsilon_1 + c_{52}\varepsilon_2 + c_{53}\varepsilon_3 + c_{54}\varepsilon_4 + c_{55}\varepsilon_5 + c_{56}\varepsilon_6 \\ \sigma_6 &= c_{61}\varepsilon_1 + c_{62}\varepsilon_2 + c_{63}\varepsilon_3 + c_{64}\varepsilon_4 + c_{65}\varepsilon_5 + c_{66}\varepsilon_6 \end{aligned} \right\} 2.21$$

และชุดของ compliances s_{ij} สามารถเขียนได้ 6 สมการเหมือนกันโดยที่ c_{ij} และ s_{ij} ประกอบด้วย matrix 6×6 ของ elastic constant ดังแสดงง่าย ๆ c_{ij} และ s_{ij} เป็นส่วนกลับของกันและกัน แต่ควรจะเป็นเลือกพิจารณาเพียงอันใดอันหนึ่ง แต่ทั้งสองรูปแบบเป็นการจัดเรียงแบบ 6×6 การดำเนินส่วนกลับไม่ใช่เรื่องง่ายที่จะเปลี่ยนจาก c_{ij} matrix ไปเป็น s_{ij} matrix หรือในทางตรงข้าม ความต้องการการกลับกันของ matrix การคำนวณเชิงตัวเลขนี้ไม่ใช่การดำเนินการที่ง่ายสำหรับ matrix 6×6 และมันกระทำสะดวกมากสำหรับ computer

2.4.3 Crystal symmetry and elastic properties

Operator notation

สมบัติความสมมาตรของผลึกมีผลก่อให้เกิดการเปลี่ยนจำนวนของ elastic constant ที่ไม่ขึ้นต่อกัน ความสมมาตรของผลึกที่สูงขึ้นเทอมที่ไม่ขึ้นต่อกันยิ่งน้อยลงเป็นคุณสมบัติที่มีอยู่ใน matrix ตัวอย่างเช่นระบบ ไตรคลินิก กับการดำเนินการสมมาตร 1 หรือ $\bar{1}$ มิไม่สมมาตรครบเท่าที่สมบัติความยืดหยุ่นเป็นที่เป็นห่วง matrix ประกอบด้วยค่าคงมีความยืดหยุ่นที่ไม่ขึ้นต่อกัน 21 ค่า และไม่ใช่ 36 การเปลี่ยนแปลงนี้เนื่องจากความจริงที่ว่าเทอม ij และ ji เท่ากันเพราะว่าสมมาตรของ matrix ดังจะเห็นได้จากการอภิปรายทางกายภาพเกี่ยวกับ stress tensor และ strain tensor ที่ได้ อภิปรายมาแล้วข้างต้น stress tensor สมมาตรเพราะ body อยู่ในสมดุลทางพลังงาน ส่วน strain tensor เป็นส่วนที่สมมาตรของ tensor ของการกระจัด ส่วนความไม่สมมาตรแทนในส่วนของการเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หมุนจริงและไม่ strain เริ่มต้นพิจารณาแกนสมมาตรสองครั้งเดียว (ระบบ monoclinic, class 2) เปลี่ยนจำนวนของค่าคงที่ความยืดหยุ่นที่ไม่ขึ้นต่อกันเป็น 13 ค่า หรือเกือบครึ่ง และที่น่าสนใจระบบที่มีความสมมาตรน้อยที่สุดคือ ระบบ cubic (class 23) ซึ่งเปลี่ยนจำนวนของค่าคงที่ความยืดหยุ่นที่ไม่ขึ้นต่อกันเป็น 3 จำนวนและจำนวนนี้ก็จะเปลี่ยนเป็น 2 สำหรับ isotropic medium

Matrix reduction for the crystal classes

เราสามารถพิจารณากรอบอ้างอิงที่ตั้งฉากกัน X_1, X_2, X_3 ซึ่งกำหนดว่าเป็นระบบโคออดิเนตที่เป็นไปตามกฎมือขวาและกำหนดเหมือนกับแกนของโครงผลึก

ในการใช้การดำเนินการสมมาตรของแต่ละ class เราสามารถเลือกใช้แกนของโครงผลึก (a, b, c) หรือแกนอ้างอิง (X_1, X_2, X_3) อย่างใดอย่างหนึ่ง สาเหตุที่สามารถใช้แกนใดก็ได้เพราะสมบัติของโครงผลึกจะคงที่และไม่ขึ้นต่อกันในการกำหนดทิศเริ่มต้นของแกนอ้างอิง ดังนั้นการหมุนกรอบอ้างอิงสัมพันธ์กับแกนของโครงผลึกโดยใช้การดำเนินการสมมาตรที่เหมาะสมก็จะมีผลเหมือนกับการหมุนแกนของโครงผลึกสัมพันธ์กับแกนอ้างอิง

การเปลี่ยนแกนจากแกนเดิมไปเป็นแกนอื่นๆสามารถกำหนดได้โดย direction cosines ของแกนใหม่ (X'_i) ในเทอมของแกนเก่า (X_j) ดังนั้นเราอาจจะเขียนในรูปขององค์ประกอบดั่งสมการ

$$\left. \begin{aligned} X'_1 &= a_{11}X_1 + a_{12}X_2 + a_{13}X_3 \\ X'_2 &= a_{21}X_1 + a_{22}X_2 + a_{23}X_3 \\ X'_3 &= a_{31}X_1 + a_{32}X_2 + a_{33}X_3 \end{aligned} \right\} \quad 2.22$$

a_{ij} เป็น direction cosines สามารถพิจารณาให้ง่ายขึ้นถ้าแกนเดิมเปลี่ยนไปเป็นใหม่โดยการหมุน 60 องศา แต่ direction cosines ก็จะเป็นหนึ่ง สำหรับการหมุนทวนเข็มนาฬิกา 90 องศา รอบแกน X_3 จะได้ว่า $X_1 \rightarrow X'_2$ และ $X_2 \rightarrow -X'_1$ ดังนั้นสมบัติที่สัมพันธ์กับแกน X_1 ก็จะกลายเป็นสมบัติที่สัมพันธ์กับแกน X'_2 แทนหลังจากการหมุน องค์ประกอบของ X_1 บน X'_1 และ X_1 บน X'_3 ก็จะเป็นศูนย์ ดังนั้น $a_{11} = a_{13} = 0$ ดังนั้น matrix ของการเปลี่ยนแปลงก็จะกลายเป็น

$$a_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad 2.23$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิธีที่ง่ายที่สุดที่จะให้บรรลุป้าหมายในการแปลงของแกนเป็นการใช้ tensor notation เป็นการกำหนดโดยการแปลงดังนี้

$$T_{ijkl} = a_{im} a_{jn} a_{ko} a_{lp} T_{mnop} \quad 2.24$$

เมื่อ T_{ijkl} เป็น tensor ที่แทนแกนใหม่และ T_{mnop} เป็น tensor ที่ใช้แทนแกนเดิมและเทอม a เป็นชุดของสัมประสิทธิ์การแปลง (direction cosines) แต่ fourth rank tensor ต้องการตัวห้อย 4 ตัว และการแปลงต้องการ 4 ชุดของ direction cosines

ต่อจากนี้เราจะนำ tensor ค่าคงที่ความยืดหยุ่นและการแปลงของแต่ละ $C_{mnop} \rightarrow C'_{ijkl}$ โดยเทียบเทอมต่อเทอมจากที่กำหนดในสมการที่ 2.24 ในระบบ cubic มี classes ทั้งหมดคือ (23, $2/m\bar{3}$, $43m$, 432 , $4/m\bar{3}2/m$) ลำดับแรกเราจะสังเกตได้ว่าเราสามารถจัด classes เหล่านี้เป็น 2 กลุ่ม โดยใช้เกณฑ์คือ แกนที่สมมาตรสองครั้งมี 6 แกน และแกนที่สมมาตรสี่ครั้งมี 3 แกน กลุ่มแรกเราจะเริ่มพิจารณาจาก matrix ระบบ orthorhombic กลุ่มที่สองเริ่มพิจารณาจาก matrix ระบบ tetragonal เราเพิ่มการดำเนินการสมมาตรของแกนที่หมุนแล้วสมมาตรสามครั้งซึ่งแปลงเป็นดังนี้

$$X_1 \rightarrow X'_3, X_2 \rightarrow X'_1, X_3 \rightarrow X'_2$$

หรือ $11 \rightarrow 33, 22 \rightarrow 11, 33 \rightarrow 22, 23 \rightarrow 12, 31 \rightarrow 23, 21 \rightarrow 13$

และ $1 \rightarrow 3, 2 \rightarrow 1, 3 \rightarrow 2, 4 \rightarrow 6, 5 \rightarrow 4, 6 \rightarrow 5$

โดยการวิเคราะห์เราจะเห็นได้ว่าการลดลงของค่าคงที่ความยืดหยุ่นของโครงสร้างผลึกในระบบ orthorhombic matrix โดยมี $c_{11} = c_{22} = c_{33}$; $c_{12} = c_{13} = c_{23}$; และ $c_{44} = c_{55} = c_{66}$ ด้วยวิธีการที่เหมือนกันการลดลงของค่าคงที่ความยืดหยุ่นของโครงสร้างผลึกในระบบ tetragonal matrix จึงเหมือนกันกับการลดลงของค่าคงที่ความยืดหยุ่นของโครงสร้างผลึกในระบบ orthorhombic matrix ผลสุดท้ายจึงกลายเป็น

$$\begin{array}{cccccc} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ & & & c_{44} & 0 & 0 \\ & & & & c_{44} & 0 \\ & & & & & c_{44} \end{array}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และมีค่าคงที่ความยืดหยุ่น 3 ค่าเท่านั้นที่ใช้ในการบรรยายสมบัติความยืดหยุ่นของสารที่มีโครงสร้างแบบ cubic ในระบบ hexagonal มี classes ทั้งหมดคือ $\bar{6}$, 6 , $6/m$, $\bar{6}m2$, $6mm$, 622 , $6/m 2/m 2/m$ ด้วยการดำเนินการดั่งที่กล่าวมาค่าคงที่ความยืดหยุ่นจึงกลายเป็น

$$\begin{array}{cccccc} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & c_{44} & 0 & 0 \\ & & & & c_{44} & 0 \\ & & & & & \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \end{array}$$

2.5 ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น

2.5.1 หลักการพื้นฐานของอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส

โครงสร้างทางไฟฟ้าของสารตามทฤษฎีแล้วสามารถอธิบายจากฮาร์มีโตเนียนของระบบที่มีอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส อิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน และระหว่างอนุภาคในนิวเคลียสด้วยกัน

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|r_i - R_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{l \neq j} \frac{Z_l Z_j e^2}{|R_l - R_j|} \quad 2.25$$

เมื่อ m_e เป็นมวลอิเล็กตรอนของอะตอม

Z_l แทนประจุบวกในนิวเคลียส

มีมวล M_l ตัวห้อย ; เพื่อระบุจำนวนโปรตอน ในสมการที่ 2.25 เป็นการบรรยายถึงพลังงานรวมของ

ระบบ ที่ประกอบด้วย พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน ($\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2$),

พลังงานจลน์ของโปรตอน ($\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2$),

พลังงานศักย์ของอิเล็กตรอนที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน ($\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$)

พลังงานศักย์ที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส ($\sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|r_i - R_l|}$)

และพลังงานศักย์ที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างโปรตอนกับโปรตอน ($\frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}$)

ซึ่งพลังงานศักย์ทั้งหมดล้วนแล้วมีผลเนื่องมาจากอันตรกิริยาตามกฎของคูลอมบ์ สมการที่ 2.25 เป็นจุดเริ่มต้นในการอธิบายปัญหาหลายอนุภาค (many-body problem) และต่อมาก็ได้มีหลายสมการที่ได้พยายามอธิบายปัญหานี้ให้สมบูรณ์

ตามหลักการประมาณของ บอร์น-โอเพนเฮเมอร์ (Born-Oppenheimer) ซึ่งได้ประมาณให้นิวเคลียสหยุดนิ่งทำให้สมการที่ 2.25 เปลี่ยนรูปไปเป็น

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{int} + E_{II} \quad 2.26$$

ข้อตกลงในหน่วย Hartree atomic คือ $\hbar = m_e = e = \frac{4\pi}{\epsilon_0} = 1$ สามารถนำไปแทนค่าในสมการที่

2.25 ในแต่ละพจน์เปลี่ยนไปดังนี้

$$\text{พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน } \hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2$$

$$\text{พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส } \hat{V}_{ext} = \sum_{i,I} V_I(r_i - R_I)$$

$$\text{พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน } V_{int} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

ในเทอมสุดท้ายของสมการที่ 2.26 (E_{II}) เป็นเทอมที่อธิบายถึงพลังงานที่เป็นอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคในนิวเคลียสด้วยกันเองแต่ไม่มีผลกับการอธิบายพฤติกรรมของอิเล็กตรอน

2.5.2 สมการชโรดิงเจอร์สำหรับปัญหาหลายอนุภาค (Schrödinger equation for the many-body electron system)

ในการอธิบายปัญหาหลายอนุภาคนั้น เริ่มต้นจากโมเดลที่ไม่พิจารณาทฤษฎีสัมพันธภาพ เพราะอยู่ในกรณีที่อนุภาคไม่มีความเร็วสูงเข้าใกล้ความเร็วแสง

$$i\hbar \frac{d\psi(\{r_i\}, t)}{dt} = \hat{H}\psi(\{r_i\}, t) \quad 2.27$$

เมื่อ $\psi(\{r_i\}; t) \equiv \psi(r_1, r_2, \dots, r_N; t)$ ซึ่งอิเล็กตรอนต้องมีสมบัติเป็น antisymmetric ในทุกๆ ตำแหน่งของ r_i และจากการหาผลเฉลยของปัญหาในระบบที่มีเงื่อนไขขอบเขตแบบมีพลังงานศักย์คงที่ จะได้

$$\text{คำตอบของฟังก์ชันคลื่นเป็น } \psi(\{r_i\}; t) = \psi(\{r_i\}) e^{-i\left(\frac{E}{\hbar}\right)t}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสามารถอธิบายโดยกำหนดให้ $\hat{n}(r) = \sum_{i=1,N} \delta(r - r_i)$

$$\text{และ} \quad n(r) = \frac{\langle \psi | \hat{n}(r) | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \equiv N \frac{\int d^3r_2 \dots d^3r_N \sum \sigma_1 |\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)|^2}{\int d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N |\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)|^2} \quad 2.28$$

และให้พลังงานจลน์เป็นค่า expectation ของฮาร์มีโตเนียน

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V}_{\text{int}} \rangle + \int d^3r V_{\text{ext}}(r) n(r) + E_{11} \quad 2.29$$

การหาค่าพลังงานต่ำสุดนั้นสามารถแก้สมการของ expectation ของฮาร์มีโตเนียน และ อาศัยการ ออร์โทกอนอลของ ($\langle \psi | \psi \rangle = 1$) ผสมกับ Lagrange multipliers

$$\delta \left[\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle - E (\langle \psi | \psi \rangle - 1) \right] = 0 \quad 2.30$$

ซึ่งอาจเขียนเทียบเคียงกับหลักของ Rayleigh - Ritz

$$\Omega_{RR} = \langle \psi | \hat{H} - E | \psi \rangle \quad 2.31$$

เพื่อโน้มเข้าสู่หลัก variation โดยแทน โอเปอเรเตอร์บาร์ $\langle \psi |$ ด้วย $\langle \delta \psi$ ทำให้

$$\langle \delta \psi | \hat{H} - E | \psi \rangle = 0 \quad 2.32$$

สำหรับค่าเป็นไปได้ทั้งหมดของ $\langle \delta \psi$ จะถูกพิจารณา แล้วทำให้เหลือ โอเปอเรเตอร์เคท $| \psi \rangle$ เขียนใหม่เป็น

$$\hat{H} | \psi_m \rangle = E | \psi \rangle \quad 2.33$$

คำตอบของฟังก์ชันคลื่นที่อยู่ในสถานะพื้น ψ_0 ในระดับพลังงานต่ำสุด จะสามารถวิเคราะห์ได้ต้องใช้นูร์กซ์อนุภาค (อนุภาคไม่สูญหายไปไหน)

2.5.3 Coulomb interaction in condensed matter

ฟังก์ชันของพลังงานที่เกิดจากหลักของคูลอมบ์ตามแบบของฟิสิกส์ดั้งเดิม (classical coulomb - energy; E^{cc}) สามารถระบุได้ดังนี้

$$E^{cc} = E_{\text{Hartree}} + \int d^3r V_{\text{ext}}(r) n(r) + E_{11} \quad 2.34$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ $E_{Hartree}$ เป็นอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอนใน $n(r)$ ค่าหนึ่ง ๆ ซึ่งสามารถเขียนพลังงานให้อยู่ในรูปฟังก์ชันของความหนาแน่นได้ดังนี้

$$E_{Hartree} = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad 2.35$$

และจากสมการที่ 2.34 ค่า E_{11} หมายถึงอันตรกิริยาระหว่างประจุบวกภายในนิวเคลียส ทำให้สุดท้ายแล้วค่าพลังงานรวมจึงสามารถเขียนได้เป็น

$$E = \langle \hat{T} \rangle + \left(\langle \hat{V}_{int} \rangle - E_{Hartree} \right) + E^{cc} \quad 2.36$$

ซึ่งพลังงานรวมถูกพิจารณาจากหลักของคูโลมบ์ที่มีฟังก์ชันขึ้นกับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน $n(r)$ ที่มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอและต่อเนื่อง ซึ่งจากหลักการในหัวข้อนี้จะมีผลอธิบายเฉพาะอิทธิพลของคูโลมบ์ที่อิเล็กตรอนอยู่ห่างจากนิวเคลียสมากๆ (long-ranged) ส่วนถ้ามีอันตรกิริยากันใกล้กับนิวเคลียส (short-ranged) จะต้องมีพจน์ที่มาจากการแลกเปลี่ยนพลังงานกันเองระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอนหรือเรียกว่า exchange-correlation energy มาเกี่ยวข้อง

2.5.4 แบบจำลองที่ประมาณให้อิเล็กตรอนอิสระต่อกัน (Independent-electron approximations)

อนุภาคอิสระ (independent-particle) ถูกแบ่งเป็น 2 ประเภท คือ แบบไม่มีอันตรกิริยา (non-interacting) และ แบบหลักของฮาร์ตรี-ฟอว์ก (Hartree-Fock) ซึ่งแบบ non-interacting ได้ประมาณการให้อิเล็กตรอนต่างก็ไม่มีอิทธิพลทางไฟฟ้าต่อกันและกัน ส่วนแบบ Hartree-Fock ได้พิจารณาการอันตรกิริยาทางคูโลมบ์แต่ไม่พิจารณาค่า correlation

2.5.5 Exchange and correlation

จุดสำคัญของปัญหาการวิเคราะห์โครงสร้างทางไฟฟ้าคือการมีอันตรกิริยากันเองของอิเล็กตรอนหลาย ๆ ตัวทำให้ปัญหามีความซับซ้อนยากต่อการวิเคราะห์ ซึ่งโดยทั่วไปแล้วฟังก์ชันคลื่นจะสามารถเขียนได้เป็น $\psi(\{r_i\}) \equiv \psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ โดยมีความเกี่ยวเนื่องกันระหว่างคู่ของอิเล็กตรอนที่พยายามรักษาสมดุลกัน จึงต้องมีเลขควอนตัมระบุทิศทางที่ตรงข้ามกัน จากสมการที่ 2.29 เป็นการอธิบายพลังงานรวมที่รวมพจน์ที่มีการ correlation ระหว่างอิเล็กตรอนด้วยกันเองและสามารถหาค่า expectation ได้ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\begin{aligned}
 n(r, \sigma; r', \sigma') &= \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(r - r'_i) \delta(r' - r'_j) \delta(\sigma' - \sigma_j) \right\rangle \\
 &= N(N-1) \sum_{\sigma_i} dr_3 \dots dr_N |\psi(r, \sigma; r', \sigma'; r_3, \sigma_3; \dots, r_N, \sigma_N)|^2
 \end{aligned}
 \tag{2.37}$$

เมื่อ ให้สปิน σ ที่ตำแหน่ง r และสปิน σ' ตำแหน่ง r' โดยต้อง normalized ψ แล้วอนุภาคที่ปราศจากการ correlation จะถูกพิจารณาจากผลต่างของความน่าจะเป็นที่จะพบในช่วง

$$\Delta n(r, \sigma; r', \sigma') = n(r, \sigma; r', \sigma') - n(r, \sigma)n(r', \sigma')
 \tag{2.38}$$

เพื่อการนำไปใช้ประโยชน์ได้จริง จึงจำเป็นต้อง normalized การกระจายของคู่อิเล็กตรอนได้ดังนี้

$$g(r, \sigma; r', \sigma') = \frac{n(r, \sigma; r', \sigma')}{n(r, \sigma)n(r', \sigma')} = 1 + \frac{\Delta n(r, \sigma; r', \sigma')}{n(r, \sigma)n(r', \sigma')}
 \tag{2.39}$$

ซึ่งจะเห็นว่า $g(r, \sigma; r', \sigma') - 1$ เป็นค่าอันตรกิริยาระยะใกล้ (short-range) ซึ่งจะละไปได้เมื่อ $|r - r'|$ มีค่ามากๆ

สามารถกล่าวอย่างสรุปสำหรับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่เกิดจากผลต่างระหว่างตำแหน่ง $|r - r'|$ ได้ดังนี้

$$\Delta n(r, \sigma; r', \sigma') \equiv n_{xc}(r, \sigma; r', \sigma') = n_x(r, \sigma; r', \sigma') - n_c(r, \sigma; r', \sigma')
 \tag{2.40}$$

โดยอธิบายรวมกันเป็น exchange-correlation; n_{xc}

2.5.6 ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (Density functional theory)

ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นเป็นทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับระบบหลายอนุภาค (many-body system) ที่พิจารณาอนุภาคให้เป็นอนุภาคอิสระ (independent-particle) และทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นได้กลายเป็นเครื่องมือชิ้นแรกที่มีไว้สำหรับคำนวณโครงสร้างทางไฟฟ้าของอิเล็กตรอนในสารเพื่อศึกษาสมบัติของโมเลกุล ซึ่งเบื้องต้นจะทำการประมาณค่าต่างๆ โดยใช้หลัก local density approximation (LDA) และ generalized-gradient approximation (GGA) ซึ่งพัฒนาขึ้นครั้งแรกโดย Kohn และ Sham

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การพัฒนาทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นที่มีชื่อเสียงมากคือ การพัฒนาของ P.Hohenberg และ W. Kohn ในช่วงปี 1964 ซึ่งเป็นการแสดงสมบัติของกลุ่มอิเล็กตรอนที่อยู่ในสถานะพื้นให้มีพลังงานเป็นฟังก์ชันของความหนาแน่น ส่วนการแก้ปัญหาให้ได้ค่าที่ถูกต้องนั้นต้องอาศัยความรู้ทางคณิตศาสตร์เข้ามาช่วยเพื่อ ให้การแก้ปัญหาระบบหลายอนุภาคให้มีความสมบูรณ์มากขึ้น ซึ่ง W. Kohn และ Sham ได้คำนวณสำเร็จในเวลาต่อมา

2.5.7 Thomas–Fermi–Dirac approximation

กำเนิดฟังก์ชันความหนาแน่นถูกเสนอครั้งแรกโดย Thomas และ Dirac ในปี 1927 แต่ในหลักการตอนนั้นไม่เพียงพอที่จะใช้คำนวณหาโครงสร้างทางไฟฟ้าออกมาได้ โดยเริ่มต้นนั้น Thomas ได้เสนอให้พลังงานจลน์ของระบบเป็นฟังก์ชันของความหนาแน่นด้วย ทั้ง Thomas และ Dirac ได้ละเว้นส่วนที่เป็น exchange และ correlation ระหว่างอิเล็กตรอนออกไปแต่อธิบายครอบคลุมเฉพาะการกระจายพลังงานให้แก่กลุ่มความหนาแน่นแบบ local approximation exchange แทนส่วนของ exchange-correlation ซึ่งได้ตีพิมพ์ผลงานดังกล่าวในปี 1930 นำไปสู่การได้สมการพลังงานรวมได้ดังนี้

$$E_{TF}[n] = C_1 \int d^3r n(r)^{5/3} + \int d^3r V_{ext}(r)n(r) + C_2 \int d^3r n(r)^4 + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad 2.41$$

เมื่อพจน์แรกในสมการที่ 2.41 เป็นพจน์พลังงานจลน์ที่มีค่า $c_1 = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} = 2.871$ และพจน์ที่

สามมีค่า $c_2 = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$ ส่วนพจน์สุดท้ายเป็นค่าของ classical electrostatic Hartree energy

ในสถานะพื้นค่าความหนาแน่นและพลังงานของอิเล็กตรอนสามารถหาได้จากค่าพลังงานต่ำสุดของ $E[n]$ ในแต่ค่า $n(r)$ ที่เป็นไปได้ซึ่งบรรจุจำนวนอนุภาคทั้งหมดที่พิจารณาเป็น N

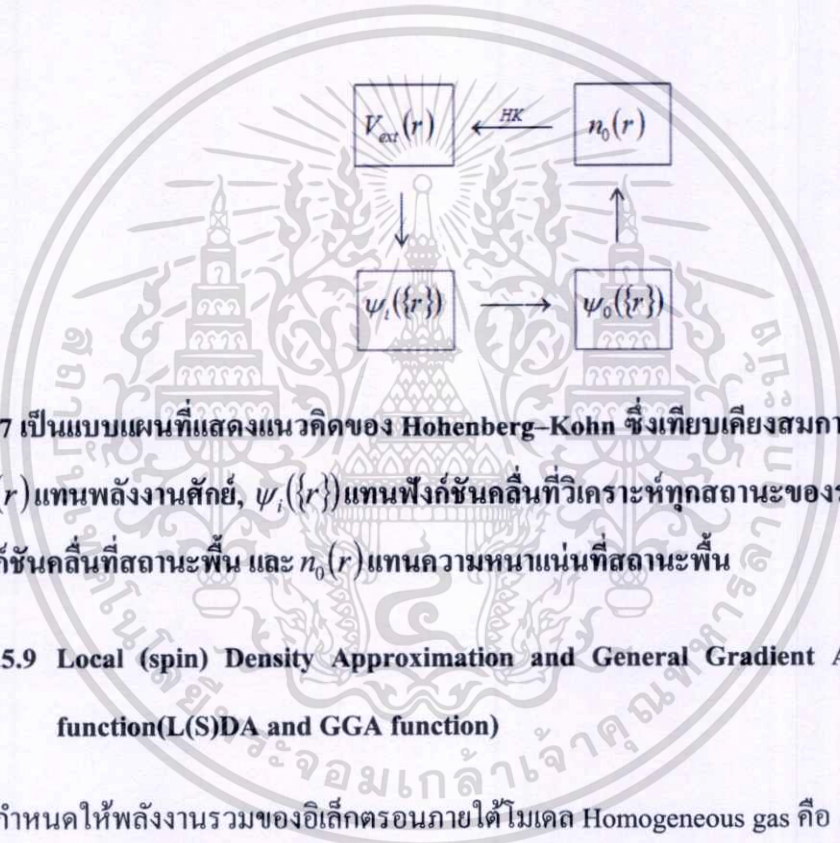
$$\int d^3r n(r) = N \quad 2.42$$

2.5.8 Hohenberg–Kohn theorems

การพยายามหาพลังงานของระบบหลายอนุภาคให้มีค่าใกล้เคียงความจริง โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นได้ปรับปรุงขึ้นโดยให้ $V_{ext}(r)$ เป็นพลังงานศักย์จากภายนอก และให้นิวเคลียสหยุดอยู่กับที่ สามารถเขียนฮาร์มิโตนีอันได้ดังนี้

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad 2.43$$

ซึ่งสามารถสร้างความสัมพันธ์ได้ดังรูป 2.17



รูปที่ 2.17 เป็นแบบแผนที่แสดงแนวคิดของ Hohenberg–Kohn ซึ่งเทียบเคียงสมการ Schrodinger เมื่อ $V_{ext}(r)$ แทนพลังงานศักย์, $\psi_i(\{r\})$ แทนฟังก์ชันคลื่นที่วิเคราะห์ทุกสถานะของระบบ, $\psi_0(\{r\})$ แทนฟังก์ชันคลื่นที่สถานะพื้น และ $n_0(r)$ แทนความหนาแน่นที่สถานะพื้น

2.5.9 Local (spin) Density Approximation and General Gradient Approximation function(L(S)DA and GGA function)

จากการกำหนดให้พลังงานรวมของอิเล็กตรอนภายใต้โมเดล Homogeneous gas คือ

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V}_{int} \rangle - \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n^3}{|r - r'|} \quad 2.44$$

ซึ่งสามารถแยกออกเป็นพจน์ของพลังงานรวมของ Hartree-Fock ที่เป็นการบวกกันระหว่างพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่ไม่มีอันตรกิริยากับพลังงาน exchange และที่เหลือเป็นพจน์ของพลังงาน correlation นำไปสู่การประมาณการหาค่าเฉลี่ยของค่าพลังงาน exchange ต่ออิเล็กตรอนหนึ่งตัวมีค่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\varepsilon_x^\sigma = \frac{E_x^\sigma}{N^\sigma} = -\frac{3}{4\pi} k_F^\sigma = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} n^\sigma \right)^{\frac{1}{3}} \quad 2.45$$

ส่วนค่าพลังงานของ correlation ได้มีนักพัฒนาหลายโมเดลที่พยายามวิเคราะห์หาค่าที่ใกล้เคียงกับการทดลอง ซึ่งล้วนแล้วจะเป็นฟังก์ชันที่ขึ้นกับ r_s ซึ่งเป็นระยะห่างเฉลี่ยระหว่างอิเล็กตรอนในวงอิเล็กตรอนชั้นนอกสุด ตัวอย่างเช่น โมเดลของ Wigner ให้ correlation มีค่า

$$\varepsilon_c(r_s) \longrightarrow \frac{a_1}{r_s} + \frac{a_2}{r_s^{\frac{3}{2}}} + \frac{a_3}{r_s^2} + \dots \text{ หรือ เลื่อยให้เท่ากับ } -\frac{0.44}{r_s + 7.8}$$

และนอกจากนี้ยังมี Hedin-Lundqvist ซึ่งพัฒนาจากทฤษฎี perturbation, Ceperley และ Alder พัฒนาจากทฤษฎีควอนตัมมัลติคาร์โล แต่ทั้งหมดล้วนแล้วให้ค่าศักย์เหมือนกันคือ

$$V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr_s} \quad 2.46$$

ตัวอย่างสมการหาค่าพลังงาน Correlation โมเดลต่าง ๆ เช่น

โมเดล Hedin-Lundqvist (HL)

$$\varepsilon_c^{HL}(r_s) = -\frac{Ce^2}{2} \left[(1+x^3) \log\left(1 + \frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad 2.47$$

เมื่อถ้าให้ $A = 21$, $C = 0.045$, และ $x = \frac{r_s}{A}$ ทำให้ศักย์มีค่า

$$V_c^{HL}(r_s) = -\frac{Ce^2}{2} \log\left(1 + \frac{1}{x}\right) \quad 2.48$$

โมเดล Perdew-Zunger (PZ)

$$\varepsilon_c^{PZ}(r_s) = -0.048 + 0.031 \ln(r_s) - m0.0116r_s + 0.002r_s n(r_s) \quad 2.49$$

โมเดล Vosko-Wilkes-Nusiar (VWN)

$$\varepsilon_c^{VWN}(r_s) = \frac{Ae^2}{2} \log$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_c^{VWN}(r_s) = & \frac{Ae^2}{2} \log \left[\frac{y^2}{Y(y)} \right] + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \left(\frac{Q}{2y+b} \right) \\ & - \frac{by_0}{Y(y_0)} \left\{ \log \left[\frac{(y-y_0)^2}{Y(y)} \right] + \frac{2(b+2y_0)}{Q} \tan^{-1} \left(\frac{Q}{2y+b} \right) \right\} \end{aligned} \quad 2.50$$

เมื่อ $y = rr_s^{\frac{1}{2}}$, $Y(y) = y^2 + by + c$, $Q = (4c - b^2)^{\frac{1}{2}}$, $y_0 = -0.10498$,
 $b = 3.72744$, $c = 12.93532$ และ $A = 0.0621814$

ส่วน GGA ได้มีนักพัฒนามากมายเช่นกัน อาทิเช่น Perdew, Burke และ Enzerhof โดยใช้ฟังก์ชัน PBE สำหรับแทนค่าพลังงาน exchange จากการพัฒนาตัว F_x โดยให้ $F_x(0) = 1$ และให้ F_x เป็นค่าคงที่ เมื่อค่า s มีค่ามาก ๆ เมื่อ

$$F_x = 1 + \frac{10}{81} s_1^2 + \frac{146}{2025} s_2^2 + \dots \quad 2.51$$

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Saib และ Bouarissa [1] ได้ศึกษาการคำนวณด้วยการใช้วิธี ab initio pseudopotential ทั้งแบบ local density approximation (LDA) และ generalized gradient approximation (GGA) ผลการคำนวณประกอบด้วยพารามิเตอร์โครงสร้างของ wurtzite zinblende และ rocksalt ความดันการเปลี่ยนเฟสทั้งจาก wurtzite เป็น rocksalt และ zinblende เป็น rocksalt ของอลูมิเนียมไนไตรด์ (AlN) จากผลการคำนวณพบว่าโครงสร้างแบบ wurtzite เป็นโครงสร้างที่เสถียรที่สุดเพราะมีพลังงานรวมน้อยที่สุดแต่โครงสร้างแบบ zinblende ก็มีพลังงานรวมมากกว่าโครงสร้างแบบ wurtzite เพียงเล็กน้อย ยิ่งไปกว่านั้น โครงสร้างแบบ zinblende ก็เป็นที่น่าสนใจสำหรับการพัฒนาทางด้านเทคโนโลยีเพราะเป็นสารที่สามารถ doped ได้ง่ายมาก ผลการคำนวณความดันการเปลี่ยนเฟสด้วยวิธี (LDA) และ (GGA) จากโครงสร้างแบบ wurtzite เป็น rocksalt ได้ค่า 20.91 และ 26.91 GPa ตามลำดับ และจากโครงสร้างแบบ zinblende เป็น rocksalt ได้ค่า 19.69 และ 25.75 GPa

Verma และคณะ [4] ได้ทำการคำนวณสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ สมบัติการเปลี่ยนเฟส และสมบัติความยืดหยุ่นของอลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีโครงสร้างแบบ zinblende และ rocksalt โดยใช้วิธี full potential linearized augmented plan-wave บวกกับ local orbitals ภายใต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น ผลการคำนวณค่าคงที่ความยืดหยุ่น c_{11} c_{12} และ c_{44} ที่ความดันศูนย์ ยืนยันได้ว่าอลูมิเนียมไนไตรด์มีเสถียรภาพเชิงกลและความแข็งแรง และจากการศึกษาพบว่าความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟส zincblende เป็น rocksalt พบว่าเกิดที่ 12.75 GPa

Feng Peng และคณะ [5] ได้ทำการคำนวณ โครงสร้างผลึกของอลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีโครงสร้างแบบ wurtzite และ rocksalt โดยใช้วิธี plane-wave pseudopotential density functional theory ค่าคงที่โครงสร้างผลึกที่ได้จากการคำนวณสอดคล้องกับค่าทางการทดลองและข้อมูลจากการคำนวณด้วยวิธีอื่นๆ อย่างไรก็ตามสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่คำนวณด้วยวิธี quasi-harmonic debye model ร่วมกับ first principles theory ของเฟสต่างๆภายใต้อุณหภูมิและความดันสูง ได้ค่าความดันการเปลี่ยนเฟสจาก wurtzite เป็น rocksalt ที่ 15.0 GPa ซึ่งสอดคล้องอย่างดีกับค่าที่ได้จากการทดลอง

Zhang และคณะ [6] ได้ทำการคำนวณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์และสมบัติทางแสงของอลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีโครงสร้างแบบ rocksalt ภายใต้ความดันสูงโดยใช้วิธีการ plane-wave pseudopotential density functional theory (DFT) และใช้โปรแกรม cambridge serial total energy package (CASTEP) ผลการคำนวณพบว่าช่องว่างแถบพลังงานเป็นแบบ ไม่ตรงและมีค่าเท่ากับ 4.53 อิเล็กตรอน โวลต์และพบว่าเมื่อความดันเพิ่มขึ้นช่องว่างแถบพลังงานจะขยับจาก ultra-violet เข้าใกล้ visible light และบริเวณพลังงานสูง

Berrah และคณะ [8] ได้คำนวณหาโครงสร้างแถบพลังงานของอลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีโครงสร้างแบบ zincblende ภายใต้ความดันสูงโดยใช้การคำนวณด้วยวิธี all-electron full-potential linearised-augmented plane waves (FP-LAPW) ผลการคำนวณพบว่าช่องว่างแถบพลังงานเป็นแบบตรงและเพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น

Kanoun และคณะ [9] ได้ทำการคำนวณพารามิเตอร์โครงสร้างและค่าคงที่ความยืดหยุ่นของอลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีโครงสร้างแบบ zincblende โดยใช้วิธี first-principle potential augmented-plane wave บวกกับ local orbitals (FP-APW+lo) ผลการคำนวณพบว่า bulk modulus และ ค่าคงที่ความยืดหยุ่นเพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น

Wang และคณะ [12] ได้ทำการคำนวณค่าคงที่ความยืดหยุ่นที่ความดันสูงของอลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีโครงสร้างแบบ wurtzite โดยใช้วิธี plane-wave pseudopotential density functional theory (DFT) เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และใช้โปรแกรม cambride serial total energy package (CASTEP) ผลการคำนวณที่ความดันศูนย์ GPa และอุณหภูมิศูนย์เคลวิน ได้ค่าคงที่โครงสร้างของโครงสร้างที่เสถียร a เท่ากับ 3.125 อังสตรอม c เท่ากับ 5.009 อังสตรอม และได้ค่าพารามิเตอร์โครงสร้าง u เท่ากับ 0.3817 และอัตราส่วน c/a เท่ากับ 1.603 และได้ค่าคงที่ความยืดหยุ่นที่ความดันศูนย์และอุณหภูมิศูนย์สอดคล้องกับผลการคำนวณทางทฤษฎีด้วยวิธีการอื่นๆและสอดคล้องกับข้อมูลจากการทดลองอื่นๆด้วย และที่ความดันสูงค่าคงที่ความยืดหยุ่นจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อความดันเพิ่มขึ้น



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

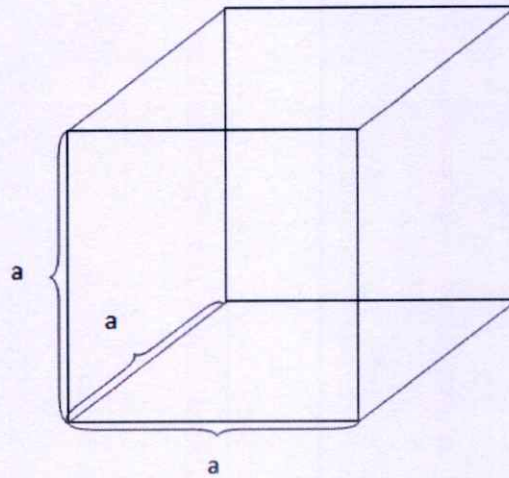
วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 การจำลองโครงสร้าง

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้โปรแกรม abinitbin-5.5.3 ในการคำนวณค่าต่างๆที่สนใจโดยตั้งอยู่บนพื้นฐานของทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น ในตัวโปรแกรมจะสามารถทำงานได้ต้องประกอบส่วนต่างๆดังนี้ 1.ไฟล์ abinis เป็นไฟล์ที่ใช้สำหรับทำการคำนวณ 2.ไฟล์ อินพุท เป็นไฟล์ที่รวบรวมข้อมูลต่างๆเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกและเป็นไฟล์ที่เป็นตัวกำหนดว่าโครงสร้างที่คำนวณเป็นโครงสร้างแบบใด ผู้ใช้งาน โปรแกรมต้องเป็นผู้สร้างไฟล์นี้ขึ้นมา 3.ไฟล์ที่รวบรวมและแสดงเส้นทางของข้อมูลต่างๆเกี่ยวกับการคำนวณ 4.ไฟล์อินพุท pseudopotential เป็นไฟล์ที่เก็บข้อมูลของอะตอมแต่ละชนิดใน โครงผลึก ในขั้นตอนการคำนวณ โดยใช้โปรแกรมนั้น จำเป็นต้องมีการจำลองโครงสร้างของผลึก AIN ซึ่งมีโครงสร้าง 3 แบบมีขั้นตอนดังนี้

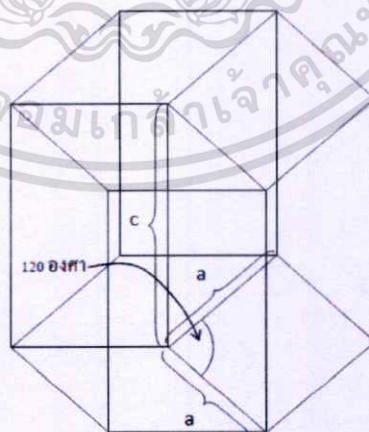
3.1.1 การสร้างพื้นที่สำหรับการคำนวณ

สำหรับโครงสร้างแบบ rocksalt และ zinblende พื้นที่ในการคำนวณจะสร้างเป็นกล่องสี่เหลี่ยมจัตุรัสที่มีความยาวแต่ละด้านเท่ากับค่าคงที่โครงผลึก a ในหน่วยบอร์ โดยในขั้นตอนแรกนี้จะเลือกค่าใดค่าหนึ่งเป็นค่าประมาณเท่านั้น และจะใช้ค่าประมาณนี้สำหรับการคำนวณหาค่าพลังงาน cut off และจำนวน grid point ที่เหมาะสมต่อไปด้วย สำหรับโครงสร้างแบบ rocksalt จะสร้างกล่องที่มีค่าคงที่โครงผลึก a เท่ากับ 4.0429 อังสตรอม (7.64 บอร์) และโครงสร้างแบบ zinblende จะใช้ค่าคงที่โครงผลึก a เท่ากับ 4.3816 อังสตรอม (8.28 บอร์) ซึ่งเป็นค่าประมาณของค่าคงที่โครงผลึกของโครงสร้างแบบ rocksalt และ zinblende ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แสดงกล่อง 3 มิติสำหรับการคำนวณโครงสร้างแบบ rocksalt และ zincblende

สำหรับโครงสร้างแบบ wurtzite กล่องที่สร้างขึ้นจะเป็นกล่องที่มีฐานเป็นรูปสี่เหลี่ยมด้านขนานมีด้านกว้างและด้านยาวเท่ากับค่าคงที่โครงสร้างผลึก a ของโครงสร้างแบบ wurtzite และทำมุมป้านเท่ากับ 120 องศา ส่วนความสูงของกล่องจะมีค่าเท่ากับค่าคงที่โครงสร้างผลึก c ของโครงสร้างแบบ wurtzite เช่นกัน โดยที่ในขั้นตอนแรกนี้จะใช้ค่าคงที่โครงสร้างผลึก a เท่ากับ 3.1253 อังสตรอม (5.906 บอร์) และค่าคงที่โครงสร้างผลึก c เท่ากับ 5.0097 อังสตรอม (9.467 บอร์) ซึ่งทั้งสองค่าจะเป็นค่าประมาณเท่านั้น ดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 แสดงกล่อง 3 มิติสำหรับการคำนวณโครงสร้างแบบ wurtzite

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในการเขียนโปรแกรมเพื่อจำลองโครงสร้าง ในไฟล์อินพุทจะใช้ตัวแปร acell ในการประกาศค่าดังนี้ สำหรับโครงสร้างแบบ rocksalt จะเขียนได้ว่า acell 3*7.64 หรือ acell 7.64 7.64 7.64 ส่วนโครงสร้างแบบ zincblende และ wurtzite นั้นจะเขียนได้ว่า acell 3*8.28 และ acell 2*5.906 9.467 หรือ acell 8.28 8.28 8.28 และ acell 5.906 5.906 9.467 ตามลำดับ สังเกตว่าในการประกาศค่าตัวแปรในไฟล์อินพุทจะใช้ขนาดในหน่วยบอร์

3.12 การใส่อะตอมเพื่อบ่งบอกว่าเป็นโครงสร้างแบบใด

โครงสร้างแบบ rocksalt มีโครงตาข่ายเบเรเวียสเป็นแบบ fcc และ basis ประกอบด้วย A1 1 อะตอม และ N 1 อะตอม ที่อยู่ห่างกันเท่ากับระยะครึ่งหนึ่งของระยะความยาวตามแนวแต่ละด้านของลูกบาศก์ แต่ละหน่วยเซลล์ลูกบาศก์ประกอบด้วย A1N 4 โมเลกุล โดยมีพิกัดของ A1 และ N ดังนี้

$$A1: \quad 0.0 \quad 0.0 \quad 0.0 \quad ; \quad 0.5 \quad 0.5 \quad 0.0 \quad ; \quad 0.5 \quad 0.0 \quad 0.5 \quad ; \quad 0.0 \quad 0.5 \quad 0.5$$

$$N: \quad 0.5 \quad 0.5 \quad 0.5 \quad ; \quad 0.0 \quad 0.0 \quad 0.5 \quad ; \quad 0.0 \quad 0.5 \quad 0.0 \quad ; \quad 0.5 \quad 0.0 \quad 0.0$$

การกำหนดตัวแปรที่ช่วยสร้างให้เกิดเป็นโครงสร้าง rocksalt โดยเริ่มต้นจากตัวแปรเมตริกซ์ 3 x 3 (tprim) ที่รองรับค่าระบุตำแหน่งของแลตทิส โดยเริ่มต้นจากจุด 0.0, 0.0, 0.0 แล้วชี้ไปยัง ตำแหน่งของแลตทิสที่อยู่หน้าของด้านประชิดมุมทั้งสาม คือตำแหน่ง 0.0 0.5 0.5, 0.5 0.0 0.5 และ 0.5 0.5 0.0 หรือเขียนเป็นเวกเตอร์ได้ดังนี้

$$A_1 = 0.5aY + 0.5aZ$$

$$A_2 = 0.5aX + 0.5aZ$$

$$A_3 = 0.5aX + 0.5aY$$

เมื่อ a คือ ค่าคงที่โครงผลึก

เมื่อมีเวกเตอร์คอยซ์และระบุโครงสร้างแล้ว ตำแหน่งอะตอมจึงสามารถระบุได้ โดยกำหนดตัวแปร xred ซึ่งเป็น array ขนาด 3 x จำนวนอะตอมใน basis เป็นตัวแปรที่คอยซ์กำหนด basis ของผลึก สำหรับ rocksalt กำหนดได้โดยในอะตอมที่ 1(A1) อยู่ที่ตำแหน่ง 0.0 0.0 0.0 และ อะตอมที่ 2 (N) อยู่ที่ ตำแหน่ง 0.5 0.5 0.5 ซึ่งเป็นเบสิสที่เล็กที่สุดของโครงสร้างนี้แสดงในรูปแบบที่ 3.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หลังจากนั้น โครงผลึกจะถูก กำหนดให้เต็มเซลล์โดยการ ใช้หลักของการสมมาตร แสดงตัวแปรระบุ ตำแหน่งอะตอมอยู่ในรูปเวกเตอร์ได้ดังนี้

$$B_1 = 0A_1 + 0A_2 + 0A_3 = 0aX + 0aY + 0aZ(Al)$$

$$B_2 = 0.5A_1 + 0.5A_2 + 0.5A_3 = 0.5aX + 0.5aY + 0.5aZ(N)$$

เมื่อ a คือ a cell

จากโครงสร้างแบบ rocksalt ทำให้มองเห็นว่าโครงสร้างแบบนี้ประกอบด้วยโครงสร้างแบบ fcc 2 แบบซ้อนกันอยู่ในลักษณะที่เหลื่อมต่อกันเป็นระยะ 0.5 ของเส้นทแยงมุมของกล่อง โครงสร้างแบบ zinblend เป็นโครงสร้างที่คล้ายกับ rocksalt โดยมีอะตอมของ Al อยู่ที่โครงตาข่ายแบบ fcc หนึ่งและอะตอมของ N อยู่ที่โครงตาข่ายแบบ fcc อีกอันหนึ่ง และซ้อนกันอยู่ในลักษณะที่เหลื่อมต่อกันเป็นระยะ 0.25 ของเส้นทแยงมุม โดยมีพิกัดของ Al และ N ดังนี้

$$Al: 0.00 \quad ; \quad 0.50 \quad 0.50 \quad 0.00 \quad ; \quad 0.50 \quad 0.00 \quad 0.50 \quad ; \quad 0.00 \quad 0.50 \quad 0.50$$

$$N: 0.25 \quad 0.25 \quad 0.25 \quad ; \quad 0.75 \quad 0.75 \quad 0.50 \quad ; \quad 0.75 \quad 0.50 \quad 0.75 \quad ; \quad 0.50 \quad 0.75 \quad 0.75$$

โดยมีเวกเตอร์ชี้ตำแหน่งของ Al คือ

$$A_1 = 0.5aY + 0.5aZ$$

$$A_2 = 0.5aX + 0.5aZ$$

$$A_3 = 0.5aX + 0.5aY$$

โดยเวกเตอร์ชี้อะตอมในเบซิสดังนี้

$$B_1 = 0A_1 + 0A_2 + 0A_3 = 0aX + 0aY + 0aZ(Al)$$

$$B_2 = 0.25A_1 + 0.25A_2 + 0.25A_3 = 0.25aX + 0.25aY + 0.25aZ(N)$$

เมื่อ a คือ a cell

โครงสร้างแบบ wurtzite เซลล์หน่วยเป็นแบบ hcp และมีเวกเตอร์ชี้ตำแหน่งดังนี้

$$A_1 = 0.866aX + 0.5aY$$

$$A_2 = -0.866aX + 0.5aY$$

$$A_3 = 0.0 + 0.0 + cY$$

และมีเวกเตอร์ชี้อะตอมใน basis ดังนี้

$$B_1 = 0.3333A_1 + 0.6667A_2 + 0A_3 = 0.3333aX + 0.6667aY + 0aZ(Al)$$

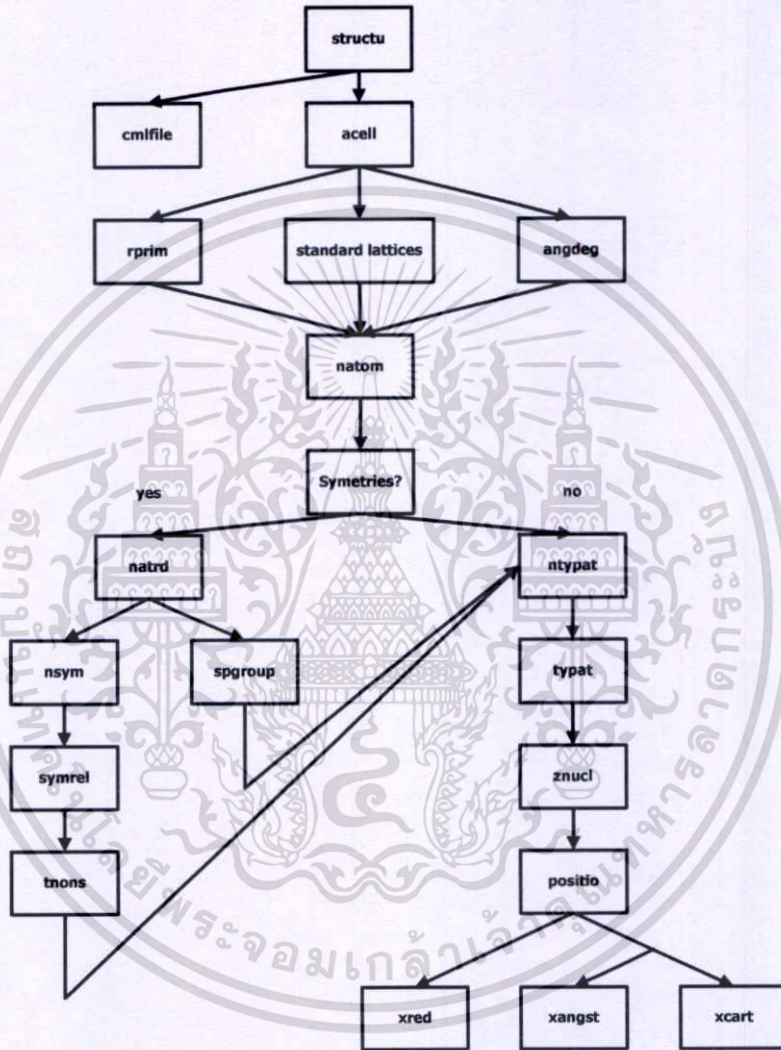
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$B_2 = 0.6667A_1 + 0.3333A_2 + 0.5A_3 = 0.6667aX + 0.3333aY + 0.5cZ(AI)$$

$$B_3 = 0.3333A_1 + 0.6667A_2 + 0.3816A_3 = 0.3333aX + 0.6667aY + 0.3816cZ(N)$$

$$B_4 = 0.6667A_1 + 0.3333A_2 + 0.8816A_3 = 0.6667aX + 0.3333aY + 0.8816cZ(N)$$

ในภาคการคำนวณจะมีตัวแปรมาแทนที่ค่าทางทฤษฎีที่จำเป็นในการวาดโครงสร้างของ
โครงสร้างผลึกสามารถเขียนเป็นแผนผังได้ดังนี้



รูปที่ 3.3 แสดงผังการโปรแกรมการเขียนโครงสร้างผลึก

จากรูปที่ 3.3 การเขียน โครงผลึกจะประกอบด้วยค่าคงที่ที่โครงสร้างผลึก (acell) เวกเตอร์เลื่อนตำแหน่งมูลฐาน (rprim) มุมระหว่างค่าคงที่ที่โครงสร้างผลึก (angdeg) และจำนวนอะตอม (natom) จากนั้นโปรแกรมจะตรวจสอบความสมมาตรโดยตรวจสอบที่จำนวนอะตอมที่อ่านจากไฟล์อินพุต (natrd) จำนวนของการดำเนินการสมมาตร (nsym) หมายเลข space group (spgroup) เมื่อตรวจสอบความ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมมาตรแล้วโครงสร้างผลึกจะถูกระบุชนิดของอะตอมด้วยจำนวนชนิดของอะตอม (ntypat) ชนิดของอะตอม (typat) และประจุของนิวเคลียส (znucl)

3.2 การหาค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสม

ก่อนทำการคำนวณเพื่อหาค่าต่างๆที่สนใจ จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องคำนวณหาค่าที่เหมาะสมของพารามิเตอร์บางชนิด เพราะถ้าใช้ค่าที่ไม่เหมาะสมแล้วอาจทำให้ผลที่ได้มีค่าคลาดเคลื่อนจากที่ต้องการไปมาก ดังนั้นในงานวิจัยครั้งนี้ได้ทำการคำนวณหาค่าที่เหมาะสมของพารามิเตอร์ 2 ชนิด คือ ค่าพลังงาน cut off ซึ่งใช้กำหนดพลังงานจลน์สูงสุดที่ฟังก์ชันคลื่นของกลุ่มอเล็กตรอนจะมีค่าได้และจำนวน grid point ซึ่งเป็นการสร้างความละเอียดในการคำนวณ

ค่าพลังงาน cut off หาได้โดยการคำนวณพลังงานรวมของ AIN ของแต่ละโครงสร้าง โดยใช้พลังงาน cut off ที่ 43.59 จูล (10 Ha) แล้วเพิ่มขึ้นครั้งละ 4.359 จูล (1 Ha) จนถึง 257.181 จูล (59 Ha) แล้วนำค่าพลังงานรวมที่ได้จากเปลี่ยนพลังงาน cut off มาวาดกราฟเพื่อพิจารณาว่าค่าใดที่เหมาะสมที่จะใช้ในการคำนวณ สำหรับจำนวน grid point ที่เหมาะสมนั้นหาได้โดยการคำนวณพลังงานรวมของ AIN ที่จำนวน grid point ต่างๆคือ 2x2x2, 4x4x4, 6x6x6 และ 8x8x8 แล้วนำพลังงานรวมที่ได้มาวาดกราฟเพื่อพิจารณาว่าค่าใดที่เหมาะสมที่จะใช้ในการคำนวณ

ในการเขียน โปรแกรมเพื่อคำนวณค่าพลังงาน cut off กำหนดให้โปรแกรมคำนวณทั้งหมด 50 คาตาเซต เริ่มที่ 43.59 จูล(10 Ha) เพิ่มขึ้นครั้ง 4.359 จูล(1 Ha) จนถึง 257.181 จูล(59 Ha) สังเกตว่าการในค่าพลังงานในไฟล์อินพุทใส่ค่าในหน่วย hartree การคำนวณค่าพลังงาน cut off และจำนวน grid point ใส่ค่าในไฟล์อินพุท ดังนี้

ndtset 50	}	หาค่าพลังงาน cut-off
ecut: 10		
ecut+ 1		
ndtset 4	}	หาจำนวน grid point
ngkpt1 2 2 2		
ngkpt2 4 4 4		
ngkpt3 6 6 6		
ngkpt4 8 8 8		

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การคำนวณโครงสร้างทางไฟฟ้าของสารนั้นต้องคำนวณในระบบ reciprocal space ระบุตำแหน่งใน k-space งานวิจัยนี้ได้อ้างอิงการใช้งาน grid ใน k-space ของ Hendrik J. Mongkhorst และ James D. Pack เมื่อให้จุดทั่ว ๆ ไปในโครงผลึกระนาบโดยเวกเตอร์ (general lattice point)

$$\vec{R} = R_1\vec{t}_1 + R_2\vec{t}_2 + R_3\vec{t}_3 \quad 3.1$$

เมื่อ $\vec{t}_1, \vec{t}_2, \vec{t}_3$ เป็นเวกเตอร์ของการเลื่อนตำแหน่งของ primitive cell (primitive translation vector) แล้วสามารถกำหนด primitive cell ใน reciprocal ได้ดังนี้

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{v} \vec{t}_2 \times \vec{t}_3, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{v} \vec{t}_3 \times \vec{t}_1, \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{v} \vec{t}_1 \times \vec{t}_2 \quad 3.2$$

เมื่อ v เป็นปริมาตรของหน่วยเซลล์ (ไม่ใช่ปริมาตรของ primitive cell) โดย brillouin zone (BZ) จะมีปริมาตร $\frac{8\pi^3}{v}$ กำหนดให้ $u_r = \frac{(2ar - q - 1)}{2q}$ เมื่อ $r = 1, 2, 3, \dots, q$ โดย q แทนจำนวนเต็ม

บวกที่คอยแทนจำนวนจุดและให้ q^3 เป็นค่าจำกัดจำนวนจุดใน space ของ BZ และกำหนดให้

$$\vec{k}_{prs} = u_p \vec{b}_1 + u_r \vec{b}_2 + u_s \vec{b}_3 \quad 3.3$$

กำหนดให้ สมมาตรทั้งหมดของ point-group เป็น

$$A_m(\vec{k}) = N_m^{-1/2} \sum_{|\vec{R}|=c_m} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \quad 3.4$$

โดยหมายถึงการรวมหมดภายใต้ \vec{R} ที่สัมพันธ์กับ lattice point group และ c_m คือ ascending order

N_m แทนจำนวนสมาชิกทั้งหมด เมื่อพิจารณา ค่า $S_{mn}(q)$ ได้

$$S_{mn}(q) = \frac{1}{q^3} \sum_{p,r,s=1}^q A_m^*(\vec{k}_{prs}) A_n^*(\vec{k}_{prs}) \quad 3.5$$

ในกรณีของ fcc มีค่า

$$\frac{1}{q^3} \sum_{i=1}^q A_m^*(\vec{k}_i) A_n(\vec{k}_i) = \delta_{mn} \quad 3.6$$

โดยมี 52 สมมาตรของ point group ตามสมการที่ 3.6 ภายใต้ง่อนไข

$$0 \leq k_z \leq k_y \leq k_x \leq \frac{2\pi}{a}$$

และ $k_x + k_y + k_z \leq \frac{3\pi}{a}$

ทำให้สมการที่ 3.6 ย่อลงได้เป็น

$$\frac{2}{q^3} \sum_{j=1}^{P(q)} w_j A_m^*(\vec{k}_j) A_n^*(\vec{k}_j) = \delta_{mn} \quad 3.7$$

เมื่อ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

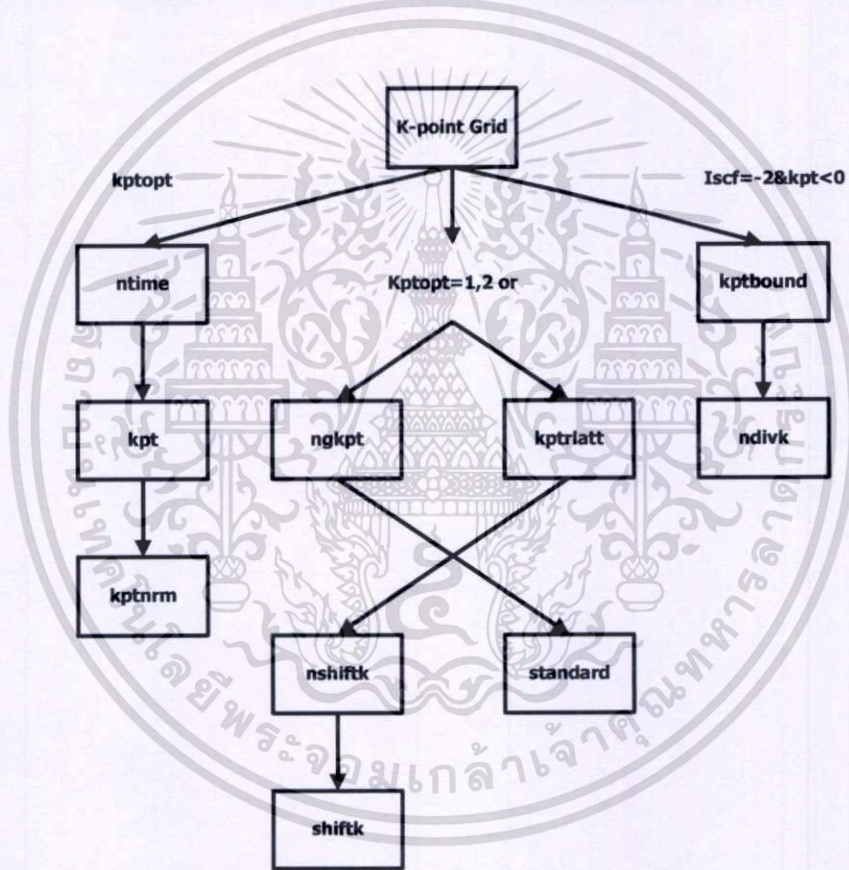
$$p(q) = \begin{cases} (q/96)(q+2)(q+4); q/2 & \text{เป็นจำนวนคู่} \\ \frac{1}{96}(q+2)(q^2+4q+12); q/2 & \text{เป็นจำนวนคี่} \end{cases} \quad 3.8$$

และ

$$W_j^{ab}(q) = \begin{cases} 1 & \text{if } |R_j^b - R_j^a| = 0, 2q, 4q, \dots \\ (-1)^{q+1} & \text{if } |R_j^b - R_j^a| = 0, 3q, 5q, \dots \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad 3.9$$

โดยที่ $|R_j^a|, |R_j^b| < \frac{q}{2}$ เมื่อ $j = 1, 2, 3, \dots$

ในการสร้าง grid การคำนวณสามารถสร้างผังการ โปรแกรมได้ดังนี้



รูปที่ 3.4 แผนผังการโปรแกรมการสร้าง grid คำนวณ

จากรูปที่ 3.4 ในการสร้างกริดคำนวณจะขึ้นอยู่กับตัวเลือกของ grid point (kptopt) โดยถ้า kptopt เท่ากับ 1 หรือ 2 จะสร้างกริดโดยกำหนดจำนวนของกริด (ngkpt) จำนวนครั้งของการขยับของกริด (nshiftk) และค่ากริดในการขยับแต่ละครั้ง (shiftk) แต่ถ้า kptopt น้อยกว่าศูนย์ก็จะเป็นการสร้างเส้นทางในการคำนวณตามโครงสร้างแถบพลังงาน

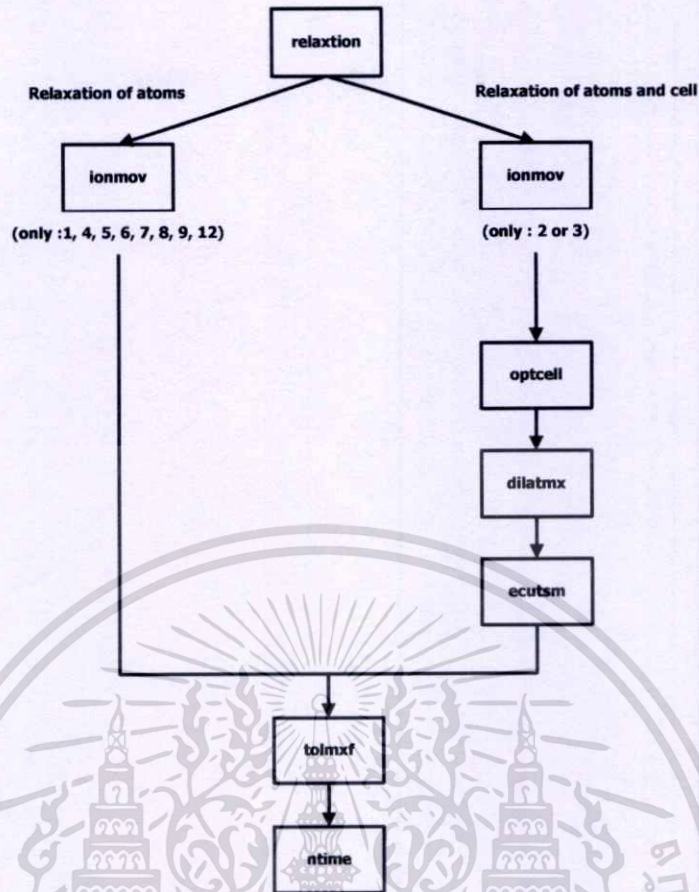
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 การหาโครงสร้างที่เสถียร

เมื่อได้ค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมแล้วต่อไปเป็นการคำนวณหาโครงสร้างที่เสถียร ในงานวิจัยนี้ได้ทำการหาโครงสร้างที่เสถียร ด้วยการหาพลังงานรวมของ AIN โดยการขยับค่าคงที่โครงผลึกแล้วนำพลังงานรวมที่ได้จากการขยับค่าคงที่โครงผลึกขนาดต่างๆ ไปวาดกราฟเทียบกับปริมาณของยูนิตเซลล์ แล้วดูว่าปริมาณที่ทำให้ AIN มีพลังงานรวมต่ำที่สุดเป็นปริมาณที่มีความเสถียรที่สุดนั่นเอง

ในการเขียนโปรแกรมเพื่อคำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรสำหรับโครงสร้างแบบ rocksalt ทำได้โดยกำหนดให้โปรแกรมคำนวณทั้งหมด 99 คาตาเซต โดยเริ่มต้นค่าคงที่โครงผลึก $a=7.1$ บอร์ แล้วขยับครั้งละ 0.01 บอร์ ไปจนถึง $a=8.08$ บอร์ แล้วนำพลังงานรวมที่คำนวณได้ไปวาดกราฟเทียบกับปริมาณของยูนิตเซลล์แล้วดูว่าปริมาณที่มีพลังงานรวมน้อยที่สุดคือปริมาณที่เสถียรที่สุดนั่นเอง สำหรับโครงสร้างแบบ zincblende และ wurtzite เริ่มต้นการคำนวณที่ a เท่ากับ 7.7 และ 5.4 บอร์ ตามลำดับและ c เท่ากับ 8.96 บอร์ สำหรับโครงสร้างแบบ wurtzite ไปถึง $a=8.86$ และ 6.38 บอร์ ตามลำดับและ $c=9.94$ บอร์ สำหรับโครงสร้างแบบ wurtzite

ในการหาโครงสร้างที่เสถียรของโครงผลึกนั้น จำเป็นต้องใช้หลักการทางโมเลกูลาร์ไดนามิกส์ (molecular dynamic) เข้ามาอธิบาย ซึ่งสามารถ อธิบายเป็นฟังก์ชันโปรแกรมได้ดังนี้



รูปที่ 3.5 แผนผังการโปรแกรมการoptimizeโครงสร้าง (geometry optimization)

จากรูปที่ 3.5 การหาโครงสร้างที่เสถียรจะขึ้นอยู่กับตัวเลือกของการควบคุมการกระจัดของไอออน (ionmov) โดยถ้า ionmov เท่ากับ 1, 4, 5, 6, 7, 8, 9 และ 12 เป็นการขยับไอออนโดยใช้พลศาสตร์โมเลกุล แต่ถ้า ionmov เท่ากับ 2 หรือ 3 เป็นการเลือกรูปร่างและมิติที่เหมาะสมของเซลล์ (optcell) โดยต้องมีการกำหนดค่ามากที่สุดของค่าคงที่โครงสร้างผลึก (dilatmx) และทุกตัวเลือกของ (ionmov) จะถูกควบคุมด้วยค่าความแตกต่างของแรงมากที่สุดที่ยอมรับได้ (tolmxf) และจำนวนครั้งในการคำนวณ (ntime)

การตั้งค่าพลังงานที่ใช้ใน self consistent field จากการพัฒนาทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นของอิเล็กตรอน มีพลังงานในสถานะพื้นของระบบที่ประกอบด้วยกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนที่กระจายตัวอย่างไม่สม่ำเสมอ (inhomogeneous electrons gas) ในรูปของพลังงานศักย์สถิต $v(r)$ สามารถเขียนได้เป็น

$$E = \int v(r)n(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' + G[n] \quad 3.10$$

เมื่อ $n(r)$ เป็นความหนาแน่น และ $G[n]$ เป็นฟังก์ชันที่ขึ้นกับความหนาแน่นซึ่งนิยามว่า เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$G[2] \equiv T_s[n] + E_{xc}[n] \quad 3.11$$

เมื่อ $T_s[n]$ เป็นพลังงานจลน์ของระบบอิเล็กตรอนที่มีอันตรกิริยากัน และ $E_{xc}[n]$ ที่ถูกกำหนดให้

$$E_{xc}[n] = \int n(r) \varepsilon_{xc}(n(r)) dr \quad 3.12$$

เมื่อ $\varepsilon_{xc}(n(r))$ เป็นพลังงาน exchange correlation ต่อ อิเล็กตรอนหนึ่งตัว ซึ่งการหาค่าพลังงาน exchange correlation เป็นเรื่องยากแต่เบื้องต้นนิยามว่าหาได้จากการประมาณการให้อิเล็กตรอนมีลักษณะเป็นกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนที่กระจายตัวอย่างไม่สม่ำเสมอภายใต้เงื่อนไข

$$\int \delta n(r) dr = 0 \quad 3.13$$

ส่งผลให้

$$\int \delta n(r) \left\{ \psi(r) + \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(r)} + \mu_{xc}(n(r)) \right\} dr = 0 \quad 3.14$$

เมื่อ

$$\psi(r) = v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' \quad 3.15$$

และ

$$\mu_{xc}(n) = d(n \varepsilon_{xc}(n)) / dn \quad 3.16$$

จากสมการที่ 3.16 ทำให้เห็นได้ชัดว่า พลังงาน exchange correlation ขึ้นกับศักย์เคมีของความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ เมื่อพิจารณาค่าพลังงานศักย์ในระบบที่อิเล็กตรอนถูกละให้ไม่มีการอันตรกิริยาระหว่างกัน และจะมีค่าพลังงานศักย์เท่ากับ $\varphi(r) + \mu_{xc}(n(r))$ ดังนั้นจึงเริ่มต้นให้ค่า μ และ φ เพื่อได้ค่า $n(r)$ แล้วแทนค่าทั้งหมดลงไปในสมการ 3.14 ที่ถูกจัดคล้ายกับสมการ schrodinger

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + [\varphi(r) + \mu_{xc}(n(r))] \right\} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad 3.17$$

และกำหนดให้

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad 3.18$$

เมื่อ N จำนวนอิเล็กตรอนทั้งหมด

ตั้งแต่สมการ 3.17 ถึง 3.18 สามารถ self-consistent โดยเริ่มจากการให้ค่า $n(r)$ เพื่อหา $\varphi(r)$ จากสมการที่ 3.17 และ μ_{xc} ในสมการที่ 3.16 แล้วหาค่า $n(r)$ ใหม่ซึ่งนำไปสู่การหาค่าพลังงาน

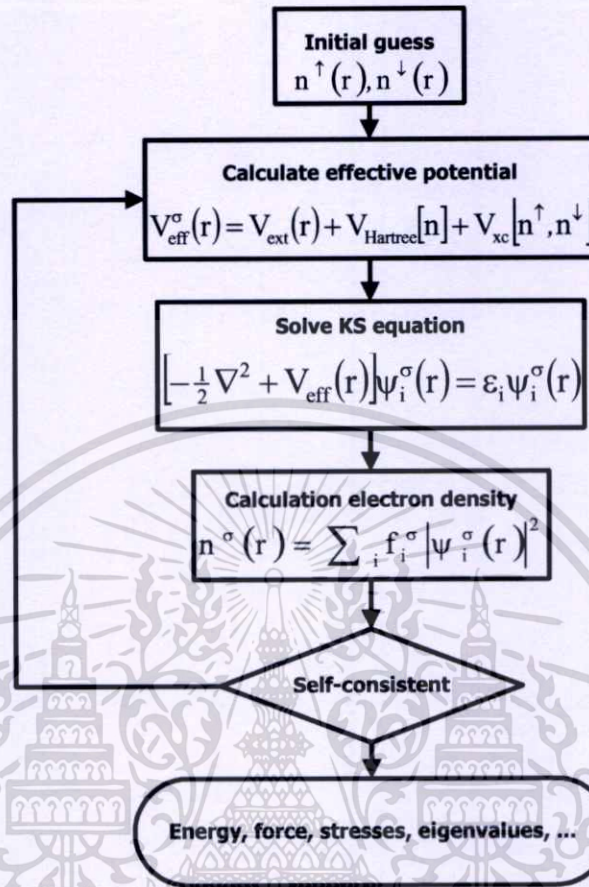
$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int n(r) [\varepsilon_{xc}(n(r)) - \mu_{xc}(n(r))] dr \quad 3.19$$

โดยพลังงานจลน์ของระบบได้ประมาณการให้มีค่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$T_s[n] = \int \frac{3}{10} (3\pi^2 n)^{2/3} n dr$$

3.20



รูปที่ 3.6 แผนภาพการหาคำตอบของสมการ Kohn และ Sham (Self-consistent loop)

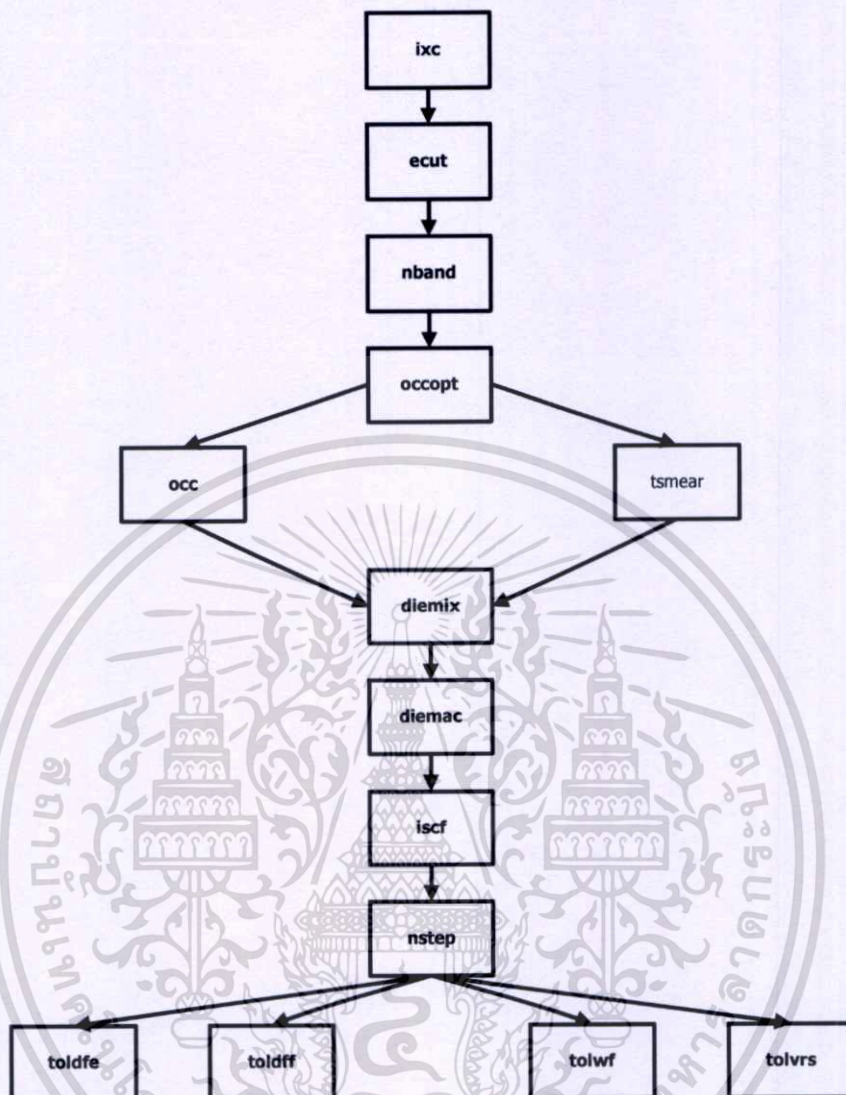
จากแผนภาพที่ 3.6 แสดงวิธีคำนวณหาค่าของ $n(r)$ ที่สอดคล้องกันกับ $v(r)$ และ $\psi(r)$ ในสมการ Kohn และ Sham ซึ่งเรียกว่าวิธี self-consistent field; SCF กระบวนการนี้เริ่มต้นโดยการเดาค่า $n(r)$ เข้าไปรูปการคำนวณก่อนแล้ววนคำนวณให้ สมการ Kohn และ Sham มีผลเฉลยที่สอดคล้องแบบ diagonal กันและกันจะทำให้ค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่คำนวณใหม่มีค่าใกล้เคียงกับค่าเดิมจน ๓ ผลต่างค่าน้อย ๆ ค่าหนึ่งที่ยอมรับได้ ซึ่งในการกำหนดตัวแปรที่สำคัญในการกำหนดการลู่เข้าของคำตอบในสมการ Kohn และ Sham ได้แก่

ตัวแปร $ecut$ (energy cut off) ใช้กำหนดพลังงานจลน์สูงสุดที่ฟังก์ชันคลื่นของกลุ่มอิเล็กตรอนจะมีค่าได้ซึ่งเป็นการจำกัดจำนวนฟังก์ชันคลื่นที่ใช้ในการคำนวณ

ตัวแปร $toldfe$ (tolerance on the difference of total energy) ใช้กำหนดค่าผลต่างของพลังงานที่คำนวณ ได้รอบปัจจุบันกับรอบก่อนหน้าเพื่อตรวจสอบการ SCF

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สามารถสรุปเป็นผังการ โปรแกรมได้ดังรูป 3.7



รูปที่ 3.7 แสดงผังการโปรแกรมการคำนวณพลังงานรวม

จากรูปที่ 3.7 การคำนวณพลังงานรวมประกอบด้วยตัวเลือกพลังงาน exchange-correlation (ixc) พลังงาน cut-off (ecut) จำนวนแถบพลังงาน (nband) และจำนวนรอบของการคำนวณจะควบคุมด้วยความแตกต่างมากที่สุดที่ยอมรับได้ของพลังงาน (toldfe) แรง (toldff) ฟังก์ชันคลื่น (toleff) พลังงานศักย์ (tolvrs)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4 การคำนวณความดันการเปลี่ยนเฟส

ในการคำนวณความดันการเปลี่ยนเฟสคำนวณจากพลังงานอิสระของกิบส์ $G=E+PV-TS$ ซึ่งเมื่ออุณหภูมิเท่ากับ 0 เคลวิน พลังงานอิสระของกิบส์จะมีค่าเท่ากับค่าเอนทัลปีของสาร $H=E+PV$ เมื่อ H คือเอนทัลปี E คือพลังงานภายใน P คือความดัน V คือปริมาตร T คืออุณหภูมิ S คือ เอนโทรปี โดยใช้พลังงานรวมต่ออะตอมและปริมาตรต่ออะตอมของโครงสร้างที่เสถียรของแต่ละโครงสร้างแทนลงไปในการ เมื่อความดันเพิ่มขึ้นเอนทัลปีของสารเพิ่มขึ้น ความดันที่ทำให้สารมีเอนทัลปีเท่ากันคือความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟส

3.5 การคำนวณค่าคงที่ความยืดหยุ่น

โปรแกรม abinit มีความสามารถในการคำนวณฟังก์ชันการตอบสนองที่อยู่ในรูปอนุพันธ์อันดับสองของพลังงานรวม (2DTE) อันเนื่องจากการรบกวนต่างๆ การรบกวนสามารถแบ่งเป็น 3 ชนิดคือ โฟนอน สนามไฟฟ้าสถิตแบบโฮโมจีเนียสและ ความเครียด สมบัติทางฟิสิกส์ที่เกี่ยวข้องกับ 2DTE อันเนื่องมาจากการรบกวน โฟนอนและสนามไฟฟ้าสถิตแบบ โฮโมจีเนียส เช่น เมทริกซ์แบบไอนามิกของโฟนอน เท็นเซอร์ของไดอิเล็กตริกส์และ Born effective charges ในขณะที่การรบกวนแบบความเครียด ผสมกับโฟนอน และสนามไฟฟ้านำไปสู่การคำนวณค่าคงที่ความยืดหยุ่น ความเครียดภายในและเพียโซอิเล็กตริกส์

ปริมาณพื้นฐานที่โปรแกรม abinit คำนวณคืออนุพันธ์อันดับหนึ่งของฟังก์ชันคลื่น (1WF) อันเนื่องมาจากการรบกวนต่างๆ หลังจากนั้นก็คำนวณของ 2DTE และ 3DTE จาก 1WF ที่ได้ โครงสร้างของ 2DTE อันเนื่องมาจากการรบกวน j_1 และ j_2 ส่วนใหญ่เกี่ยวข้องกับคำนวณค่า matrix element ระหว่าง 1WF ของ j_1 และ หรือ 1WF ของ j_2

การคำนวณของ 1WF สำหรับการรบกวนเฉพาะ ทำได้โดยใช้หลักการเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงและคำสั่งที่คล้ายกับที่ใช้ในการคำนวณฟังก์ชันคลื่นในสถานะพื้น (ไม่มีการรบกวน) ดังนั้นรายละเอียดทางเทคนิคและพารามิเตอร์ส่วนมากเป็นเหมือนกันกับการคำนวณที่สถานะพื้น เอาต์พุตหลักของการคำนวณคือ ไฟล์ที่เป็นฐานข้อมูลอนุพันธ์ (DDB) เป็นแฟ้มที่ประกอบด้วยทั้ง 2DTEs และ 3DTEs ซึ่งสามารถที่จะจัดการคำนวณได้โดยโปรแกรม Mrgddb และวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Anadbb

การรบกวนชนิด ความเครียด มี 2 ประเภท คือ ความเครียดแกนเดียวและความเครียดเฉือน

การรบกวนแบบความเครียด พิจารณาในพิกัดคาร์ทีเซียน (x, y, z) ความเครียดเป็นสมบัติของเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จำนวนสองจำนวนด้วยตัวแปร "ipert" สามารถกำหนดค่าได้ $natom + 3$ สำหรับความเครียดแกนเดียวและ $natom + 4$ สำหรับความเครียดเฉือนและตัวแปร "idir" อธิบายองค์ประกอบเฉพาะเป็นที่ชัดเจนว่าสำหรับความเครียดแกนเดียวกำหนดด้วยตัวแปร $idir = 1$ ให้การรบกวนความเครียด xx $idir = 2$ ให้การรบกวนความเครียด yy และ $idir = 3$ ให้การรบกวนความเครียด zz ในขณะที่สำหรับความเครียดเฉือน $idir = 1$ ให้การรบกวนความเครียด yz , $idir = 2$ ให้การรบกวนความเครียด xz และ $idir = 3$ ให้การรบกวนความเครียด xy

สรุปคือการรบกวนถูกกำหนดด้วยตัวแปรสองตัวแปร "ipert" จาก 1 ถึง $natom + 4$ และ "idir", 1-3 และหนึ่งฟังก์ชันคลื่น (นั่นคือพิจารณาแบบไม่มีการรบกวนแบบโฟนอน) จำนวนที่เรียกว่า "percise" เป็นการรวมกันระหว่าง "ipert" และ "idir" และตั้งค่าได้จาก 1 ถึง $3 * (natom + 4)$

2DTE ได้มาจากอนุพันธ์ของพลังงานรวมอันเนื่องมาจากการรบกวนสองชนิด ประกอบด้วยสองชุดของ (idir, ipert) หรือสอง percise ขณะที่ 3DTE ประกอบด้วยสามชุดหรือสาม percise นอกจากนี้ทั้ง 2DTE และ 3DTE จะขึ้นอยู่กับหนึ่งฟังก์ชันคลื่น (สำหรับ 2DTE) หรือสองฟังก์ชันคลื่น (สำหรับ 3DTE)

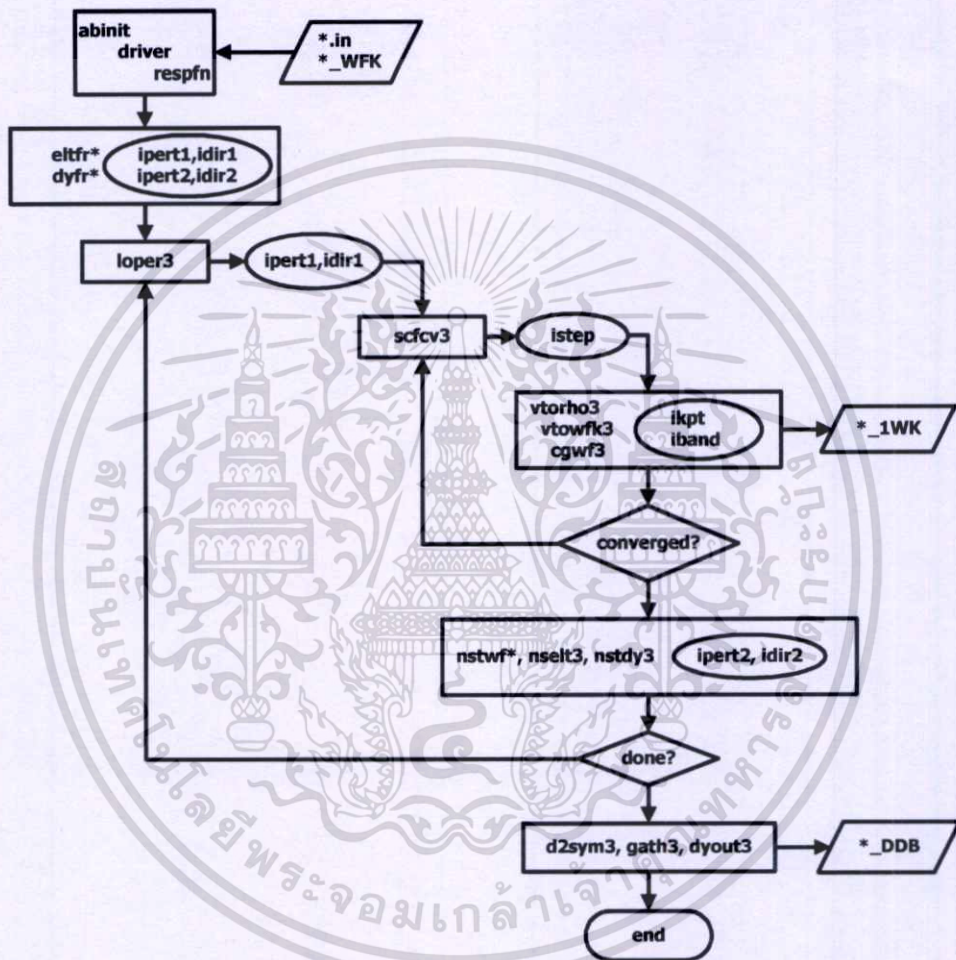
ขณะนี้เราจะคำนวณอนุพันธ์อันดับสองของพลังงานรวม (2DTE) เกี่ยวกับการรบกวนแบบต่างๆ ทั้งหมดที่เราต้องการในการคำนวณสมบัติความยืดหยุ่นและคุณสมบัติ piezoelectric

ในขั้นตอนการคำนวณจะมีสามชุดข้อมูล ข้อมูลชุดแรกก็คือการคำนวณ GS ง่ายๆ เพื่อให้ได้ฟังก์ชันคลื่นที่ GS ซึ่งเราจำเป็นต้องใช้ฟังก์ชันคลื่นนี้ในการคำนวณฟังก์ชันการตอบสนอง (RF) ซึ่งเราจะได้ฟังก์ชันคลื่นเอาต์พุตคือ `telast_1o_DS2_WFK` ซึ่งจะใช้เป็นอินพุตในการคำนวณฟังก์ชันการตอบสนอง (RF) และกระโดดข้ามชุดข้อมูลที่หนึ่งไป

ชุดข้อมูลที่สอง เกี่ยวข้องกับการคำนวณอนุพันธ์ของฟังก์ชันคลื่นที่เกี่ยวข้องกับเวกเตอร์คลื่นของ Brillouin-zone ซึ่งเรียกว่าฟังก์ชันคลื่น `ddk` ย้อนกลับไปว่าการรบกวนด้วยสนามไฟฟ้า ฟังก์ชันคลื่น `ddk` นี้ เป็นปริมาณเสริมที่จำเป็นในการคำนวณการตอบสนอง สังเกตว่าสนามไฟฟ้าที่เป็นเช่นเดียวกันกับ `stain` คือเป็นการรบกวนที่เหมือนกัน ซึ่งกำหนดให้ `qpt` เท่ากับ `0 0 0` เท่านั้น `Rfeld` เท่ากับ 2 เป็นการเจาะจงว่าเราต้องการคำนวณ `ddk` ซึ่งต้องใช้ `iscf` เท่ากับ -3 ฟังก์ชันคลื่น `ddk` จะใช้เพื่อคำนวณทั้ง piezoelectric tensor และ bond effective charges

สุดท้ายชุดข้อมูลที่สาม การดำเนินการการคำนวณที่แท้จริงที่จำเป็นของ 2DTE สำหรับความยืดหยุ่นและ piezoelectric tensors การตั้งค่า `rfphon = 1` เปิดการรบกวนด้วยการกระจัดของอะตอม ที่เราต้องการสำหรับทุกอะตอม (`rfatpol = 1 4`) และทุกทิศทาง (`rfdir = 1 1 1`). Abinit จะเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำนวณฟังก์ชันคลื่นลำดับที่หนึ่งสำหรับแต่ละอะตอมและแต่ละทิศทางและใช้ข้อมูลเหล่านี้ในการคำนวณ 2DTE อันเนื่องมาจากทุกคู่ของการจัดของอะตอม และการจัดของหนึ่งอะตอมและหนึ่งองค์ประกอบของสนามไฟฟ้า ค่าคงที่ของแรงระหว่างอะตอม (ที่แกมมา) และ Born effective charges จะใช้ปริมาณเหล่านี้ในภายหลังเพื่อคำนวณอะตอมที่ไม่ได้ตรง สอดคล้องกับความยืดหยุ่นและ piezoelectric tensor แผนผังการคำนวณฟังก์ชันการตอบสนองแสดงได้ดังรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.8 แสดงแผนผังการคำนวณฟังก์ชันการตอบสนอง

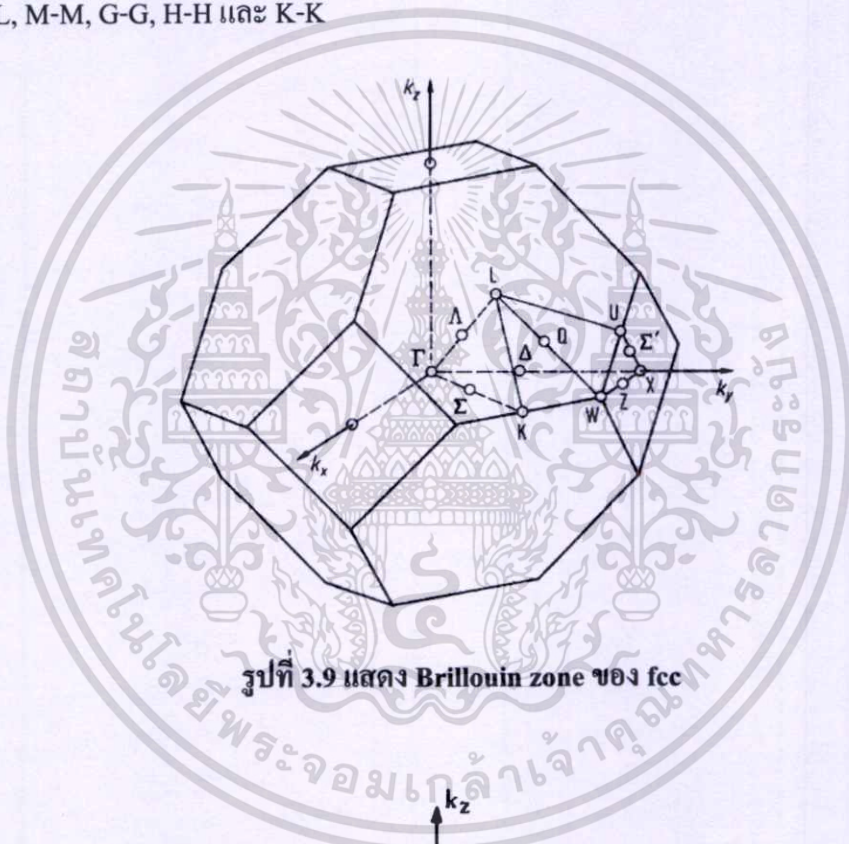
3.6 การหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน

การหาช่องว่างแถบพลังงาน ในขั้นตอนแรกจะคำนวณ โครงสร้างแถบพลังงาน โดยการแก้สมการ Kohn-Sham ที่ k-point ต่างๆ ตามเส้นทางต่างๆของ Brillouin zone สำหรับ โครงสร้างแบบ zincblende และ rocksalt จะคำนวณตามเส้นทาง L, G, X, K และ G ดังรูป โดยแบ่งการคำนวณบน

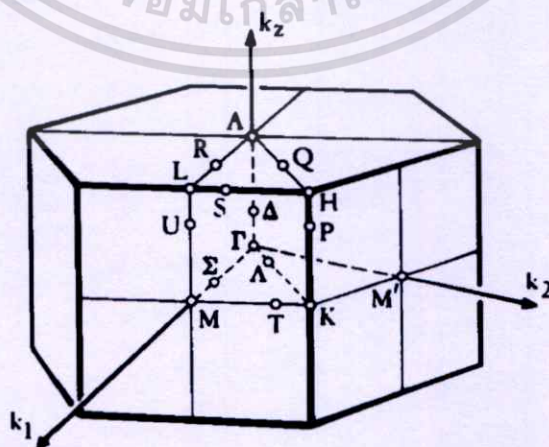
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เส้นทางระหว่าง L, G, X, K และ G เป็น 10, 10, 5 และ 10 จุดตามลำดับ ส่วนโครงสร้างแบบ wurtzite จะคำนวณตามเส้นทาง A, L, M, G, A, H, K และ G โดยแบ่งการคำนวณบนเส้นทางระหว่าง A, L, M, G, A, H, K และ G เป็น 10, 5, 10, 5, 10, 5 และ 10 จุดตามลำดับ ดังรูปที่ 3.10

เมื่อคำนวณ โครงสร้างแถบพลังงานเรียบร้อยแล้ว ต่อไปก็คำนวณช่องว่างแถบพลังงาน ซึ่งสามารถคำนวณได้โดยหาผลต่างของค่าพลังงานต่ำสุดในแถบนำกับค่าพลังงานสูงสุดในแถบวาเลนซ์ โดยโครงสร้างแบบ Zincblende และ rocksalt จะคำนวณช่องว่างแถบพลังงานระหว่าง L-L, G-G, X-X, K-K และ G-X สำหรับโครงสร้างแบบ wurtzite จะคำนวณช่องว่างแถบพลังงานระหว่าง A-A, L-L, M-M, G-G, H-H และ K-K



รูปที่ 3.9 แสดง Brillouin zone ของ fcc



รูปที่ 3.10 แสดง Brillouin zone ของ hcp

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

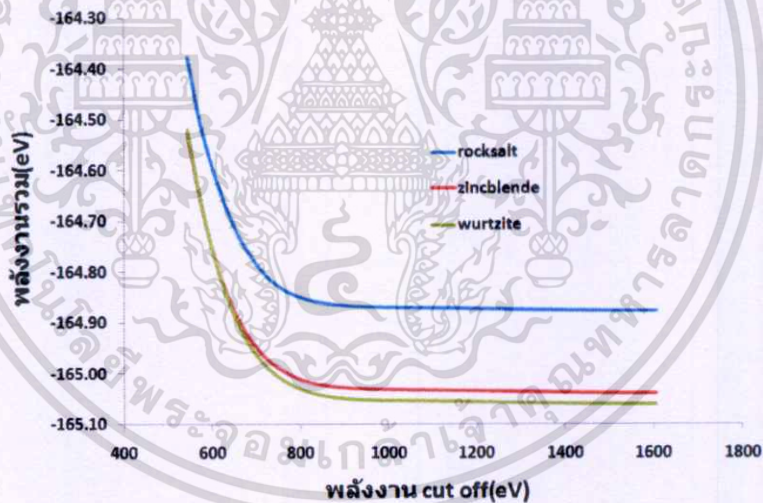
บทที่ 4

ผลการวิจัย

4.1 ผลการหาค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์

ในการคำนวณสมบัติทางฟิสิกส์ของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ ขั้นตอนแรกที่สำคัญมากคือการคำนวณ หาค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ ได้แก่ค่าพลังงานจลน์สูงสุดของอิเล็กตรอน ซึ่งจะสอดคล้องกับจำนวนฟังก์ชันคลื่นที่ใช้ในระบบการคำนวณ ตลอดจนค่าผลต่างพลังงานศักย์ที่ยอมรับได้ในการคำนวณ self-consistent และขนาดของหน่วยเซลล์ที่เสถียรของผลึก เป็นต้น

4.1.1 ผลการคำนวณหาค่าจำกัดพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน

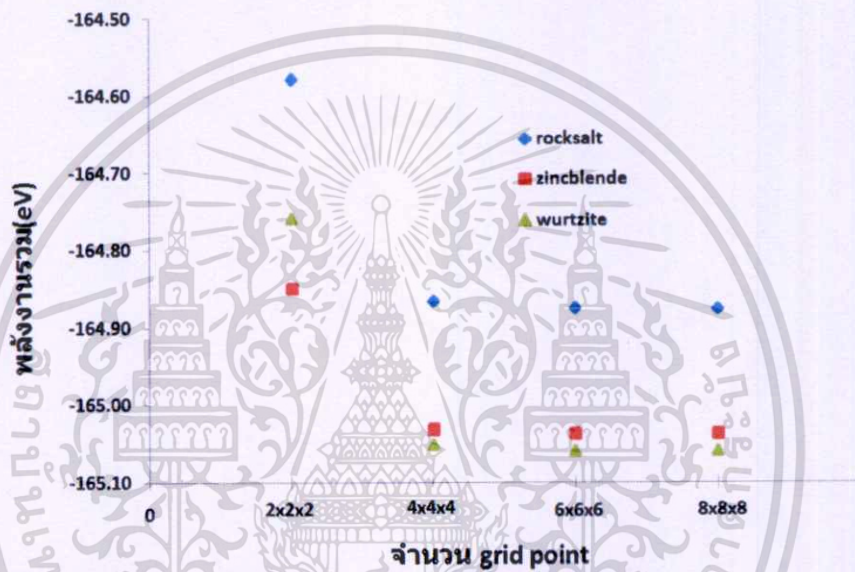


รูปที่ 4.1 กราฟแสดงค่าพลังงานรวมต่ออะตอมที่ค่าพลังงาน cut off ต่างๆ

จากรูปที่ 4.1 ค่าพลังงานรวมต่ออะตอมจะมีค่าค่อนข้างคงที่เมื่อค่าพลังงาน cut off มีค่าตั้งแต่ 1000 eV เป็นต้นไป แต่ในงานวิจัยนี้ได้ใช้พลังงาน cut off ที่ 1360.57 eV (50 Ha) เพื่อให้การคำนวณมีค่าแม่นยำมากขึ้นแต่ก็จะใช้เวลาในการคำนวณมากขึ้นด้วย

4.1.2 ผลการคำนวณหาค่าจำนวน grid point ที่เหมาะสม

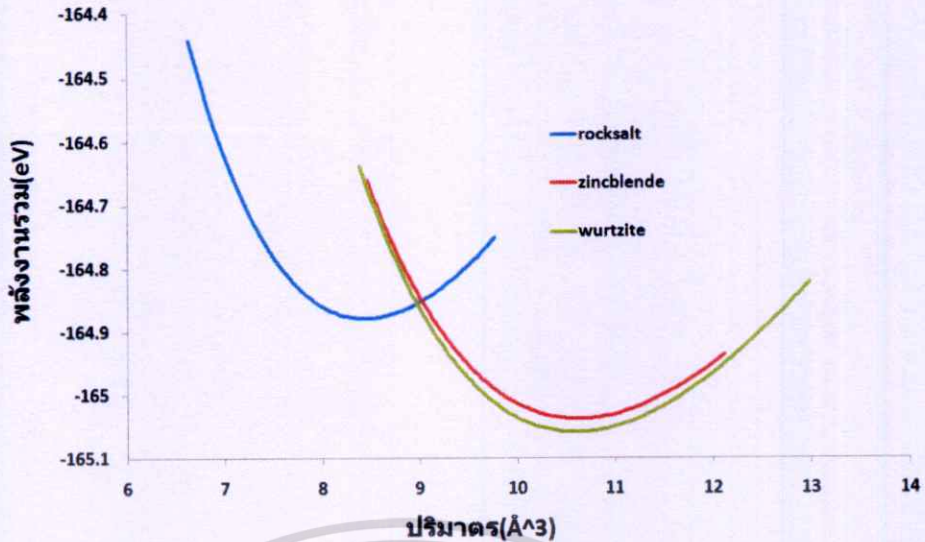
ในการคำนวณหาค่าจำนวน grid point ที่เหมาะสมนั้น ได้ทำการคำนวณพลังงานรวมต่ออะตอม ที่จำนวน grid point เท่ากับ 2x2x2, 4x4x4, 6x6x6, 8x8x8 ดังรูปที่ 4.2 จะเห็นได้ว่าพลังงานรวมต่ออะตอมที่ได้จากการคำนวณที่จำนวน grid point เท่ากับ 4x4x4, 6x6x6, 8x8x8 ได้ค่าพลังงานรวมที่ใกล้เคียงกัน แต่ในงานวิจัยนี้ได้ใช้จำนวน grid point เท่ากับ 6x6x6 เพื่อให้การคำนวณได้ค่าที่แม่นยำมากขึ้น



รูปที่ 4.2 กราฟแสดงพลังงานรวมที่จำนวน Grid point ต่างๆ

4.2 ผลการคำนวณค่าคงที่โครงสร้างผลึก

จากรูปที่ 4.3 จะเห็นได้ว่าปริมาตรที่ใช้ในการคำนวณค่าพลังงานรวมแล้วได้ค่าพลังงานรวมต่ำที่สุดเป็นปริมาตรที่ทำให้โครงสร้างเสถียรของแต่ละโครงสร้างซึ่งสรุปได้ดังตาราง 4.1



รูปที่ 4.3 แสดงพลังงานรวมต่ออะตอมเมื่อผลึกมีปริมาตรต่ออะตอมต่างๆกัน

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าพารามิเตอร์ที่คำนวณได้ที่ 0 GPa

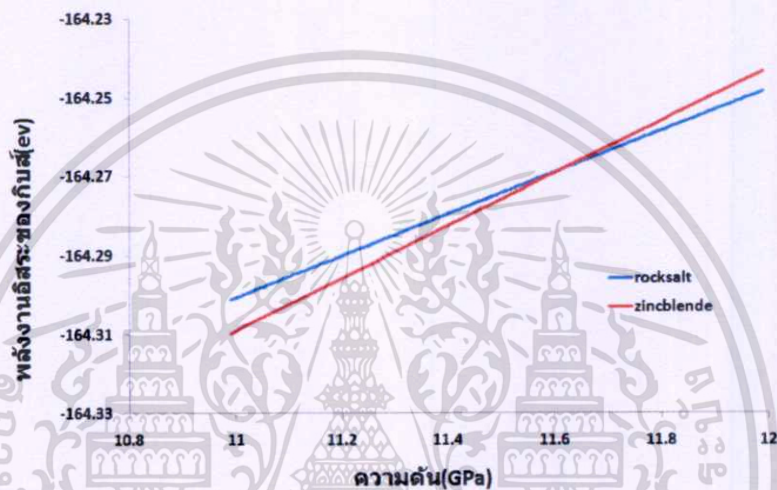
	rocksalt	zinblende	wurtzite			
	a	a	a	c	u	
present work	4.069	4.397	3.127	5.011	0.3816	
S. Saib และ N. Bouarissa [1]	LDA	4.031	4.36	3.1	4.96	0.3823
	GGA	4.052	4.38	3.114	4.991742	0.3816
A. Siegel และคณะ [2]	4.06	4.39	3.12	5.000736		
Jorge Serrano และ Angel Rubio [3]	3.978	4.302	3.061	4.8976	0.382	
U.P. Verma และ P.S. Bisht [4]	4.07	4.38				
Feng Peng และคณะ [5]	4.068		3.123	5.006	0.382	
Zhang Wei และคณะ [6]	4.068					
Murat Durandurdu [7]	4.1	4.45				
S. Berrah และคณะ [8]		4.353				
M.B. Kanoun และคณะ [9]		4.349				
Murat Durandurdu [10]			3.139	5.066346		
Wang Yong Liang และคณะ [12]			3.125	5.009	0.3817	

4.3 ผลการคำนวณความดันการเปลี่ยนเฟส

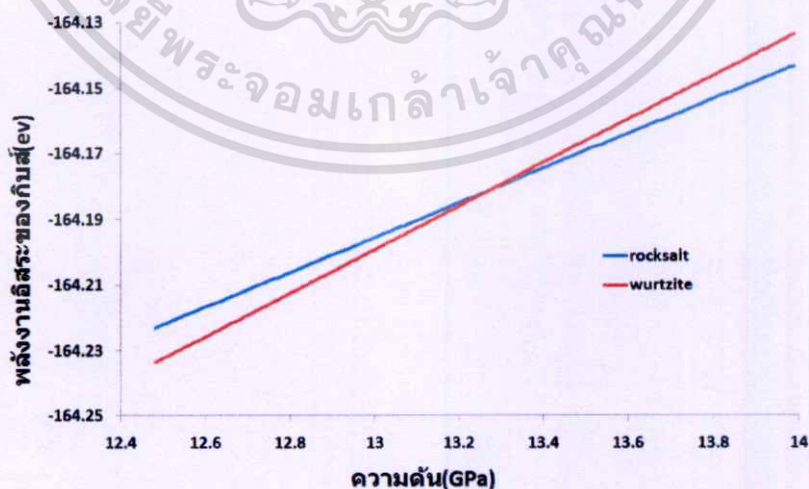
ในการคำนวณความดันการเปลี่ยนเฟสนั้น ได้ใช้ปริมาตรต่ออะตอมและพลังงานรวมต่ออะตอมของโครงสร้างที่เสถียรที่คำนวณได้ ดังรูปที่ 4.3 แล้วคำนวณโดยใช้สมการพลังงานอิสระของ Gibb

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยความดันที่ทำให้พลังงานอิสระของ Gibb ของสองโครงสร้างเท่ากันเป็นความดันที่ทำให้ผลึกเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างได้ดังในรูปที่ 4.4 ความดันที่ทำให้พลังงานอิสระของ Gibb ของโครงสร้างแบบ rocksalt เท่ากับพลังงานอิสระของ Gibb ของโครงสร้างแบบ zincblende มีค่าเท่ากับ 11.67 GPa ซึ่งเป็นความดันที่ทำให้โครงสร้างแบบ rocksalt ของ AlN เปลี่ยนเป็นโครงสร้างแบบ zincblende ในรูปที่ 4.5 ก็เช่นกันพบว่าความดันที่ทำให้พลังงานอิสระของ Gibb ของโครงสร้างแบบ rocksalt เท่ากับพลังงานอิสระของ Gibb ของโครงสร้างแบบ wurtzite มีค่าเท่ากับ 13.235 GPa



รูปที่ 4.4 แสดงพลังงานอิสระของ Gibb ที่ความดันต่างๆของโครงสร้างแบบ rocksalt และ Zincblende



รูปที่ 4.5 แสดงพลังงานอิสระของ Gibb ที่ความดันต่างๆของโครงสร้างแบบ rocksalt และ Wurtzite

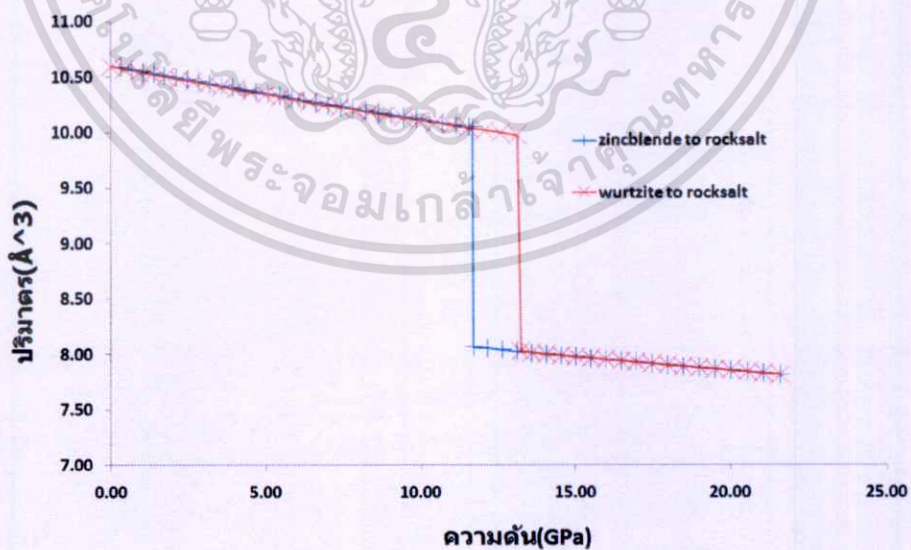
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าการคำนวณความดันการเปลี่ยนเฟส

		Pt		dV/Vo (%)	
		ZBtoRS	WZtoRS	ZBtoRS	WZtoRS
Present work		11.67	13.235	19.65	19.48
S. Saib และ N. Bouarissa [1]	LDA	19.69	20.91	20.99	20.67
	GGA	25.75	26.91	20.56	20.43
Jorge Serrano และ Angel Rubio [3]		7.1	9.2	20.4	20.1
U.P. Verma และ P.S. Bisht [4]		12.75			
Feng Peng และคณะ [5]			15		
Murat Durandurdu [7]		6.2			
Murat Durandurdu [10]			17.8		

4.4 ผลการคำนวณค่าคงที่โครงผลึกที่ความดันสูง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์ของ AlN ที่ความดันสูง โดยความดันจากภายนอกนั้นส่งผลทำให้ปริมาตรของ AlN มีค่าลดลงดังรูปที่ 4.6 โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการคำนวณหาปริมาตรและค่าคงที่โครงผลึกของ AlN ทั้งสามโครงสร้างที่ความดันต่างๆ ได้ค่า ดังตารางที่ 4.2



รูปที่ 4.6 แสดงปริมาตรของ AlN ที่ความดันต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.3 แสดงปริมาตรและค่าคงที่โครงสร้างผลึกที่ความดันต่างๆ

ความดัน	rocksalt		zincblende		wurtzite		
	a	V/atom	a	V/atom	a	c	V/atom
0.00			4.395	10.609	3.125	5.010	10.595
2.50			4.376	10.475	3.110	4.995	10.462
5.00			4.358	10.347	3.096	4.980	10.336
7.50			4.341	10.228	3.082	4.967	10.217
10.00			4.325	10.114	3.069	4.954	10.104
11.67	4.011	8.068	4.315	10.041			
12.50					3.057	4.941	9.998
13.24	4.004	8.025			3.053	4.938	9.967
15.00	3.996	7.978					
17.50	3.986	7.914					
20.00	3.975	7.852					

4.5 ผลการคำนวณค่าคงที่ความยืดหยุ่น(elastic constants)

ตารางที่ 4.4 แสดงค่าคงที่ความยืดหยุ่นของ AlN ที่มีโครงสร้างแบบ rocksalt ที่ความดันต่างๆ

pressure	c11	c12	c44
11.67	493.59	173.59	325.61
13.24	508.09	176.03	329.42
15.00	520.54	176.74	331.64
17.50	532.53	177.17	334.21
20.00	550.48	179.83	338.94

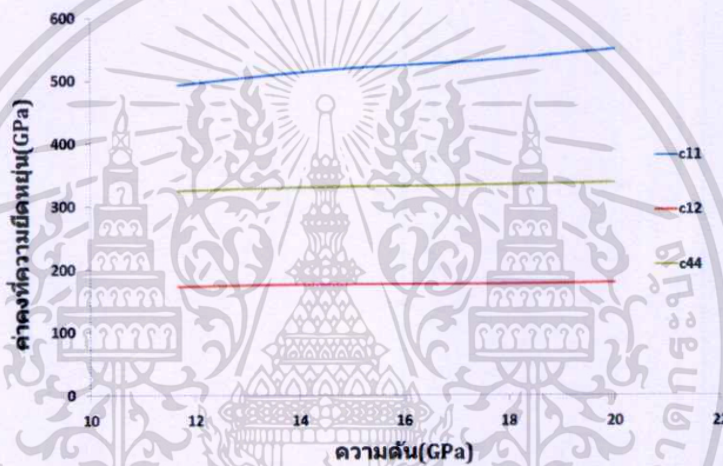
ตารางที่ 4.5 แสดงค่าคงที่ความยืดหยุ่นของ AlN ที่มีโครงสร้างแบบ zincblende ที่ความดันต่างๆ

pressure	c11	c12	c44
0.00	279.29	144.93	213.62
2.50	284.70	152.18	221.14
5.00	285.85	158.97	228.17
7.50	300.75	168.55	237.97
10.00	309.83	176.47	246.08
11.67	314.16	181.69	251.41

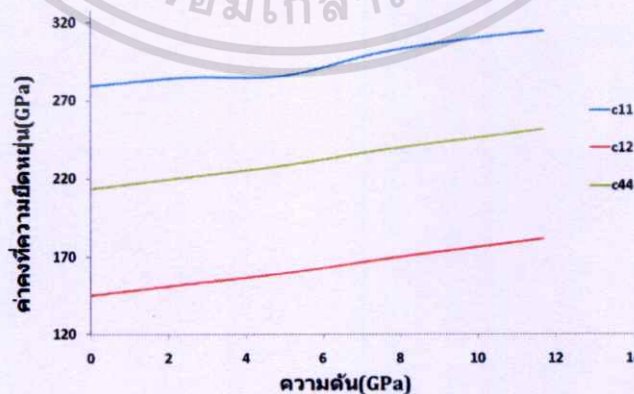
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.6 แสดงค่าคงที่ความยืดหยุ่นของ AIN ที่มีโครงสร้างแบบ wurtzite ที่ความดันต่างๆ

pressure	c11	c12	c13	c33	c44	c66
0.00	373.53	123.04	94.12	351.64	114.30	125.25
2.50	374.44	128.20	99.31	365.35	114.17	123.12
5.00	394.22	139.48	104.85	364.45	113.93	127.37
7.50	399.20	146.02	112.45	380.22	115.97	126.59
10.00	409.12	154.17	118.46	389.63	116.30	127.47
12.50	408.18	158.69	118.27	378.12	110.39	124.74
13.24	411.55	161.24	122.33	386.31	112.74	125.15



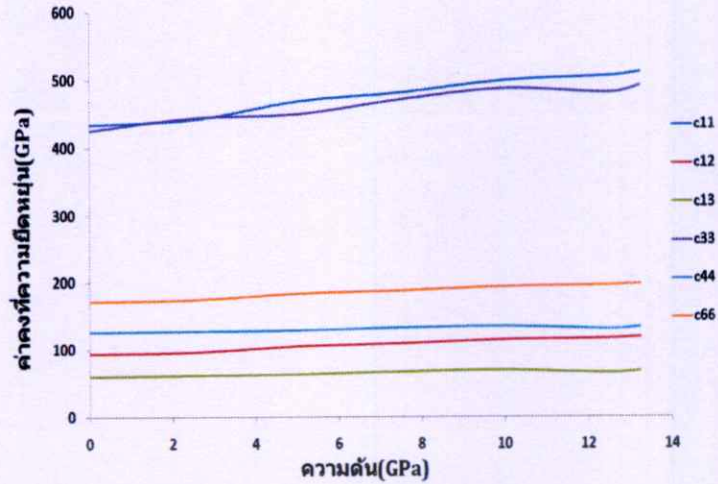
รูปที่ 4.7 กราฟแสดงค่าคงที่ความยืดหยุ่นที่ความดันต่างๆของ AIN ที่มีโครงสร้างแบบ rocksalt



รูปที่ 4.8 กราฟแสดงค่าคงที่ความยืดหยุ่นที่ความดันต่างๆของ AIN ที่มีโครงสร้างแบบ

Zincblende

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

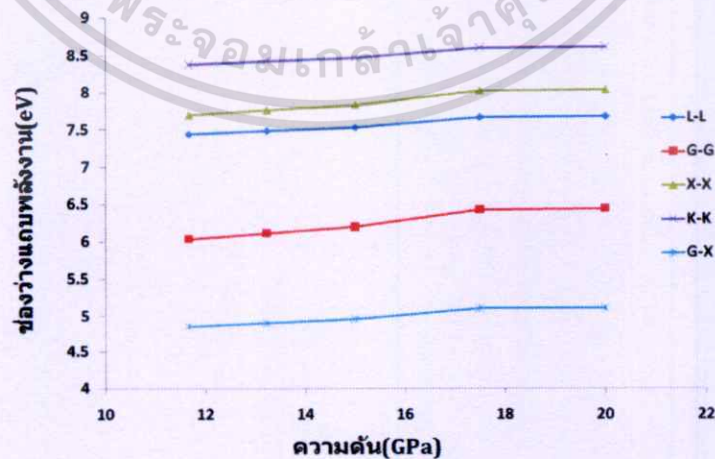


รูปที่ 4.9 แสดงค่าคงที่ความยืดหยุ่นที่ความดันต่างๆของ AIN ที่มีโครงสร้างแบบ wurtzite

4.6 ผลการคำนวณโครงสร้างทางไฟฟ้าและช่องว่างแถบพลังงาน

ตารางที่ 4.7 แสดงค่าช่องว่างแถบพลังงานของ AIN ที่มีโครงสร้างแบบ rocksalt ที่ความดันต่างๆ

ความดัน(Gpa)	L-L	G-G	X-X	K-K	G-X
11.67	7.43921	6.03153	7.69613	8.37404	4.84815
13.24	7.48383	6.10925	7.76066	8.42059	4.89881
15.00	7.53292	6.19555	7.83194	8.47167	4.95466
17.50	7.66233	6.42212	8.01932	8.60414	5.10151
20.00	7.66811	6.43228	8.02771	8.61001	5.10809

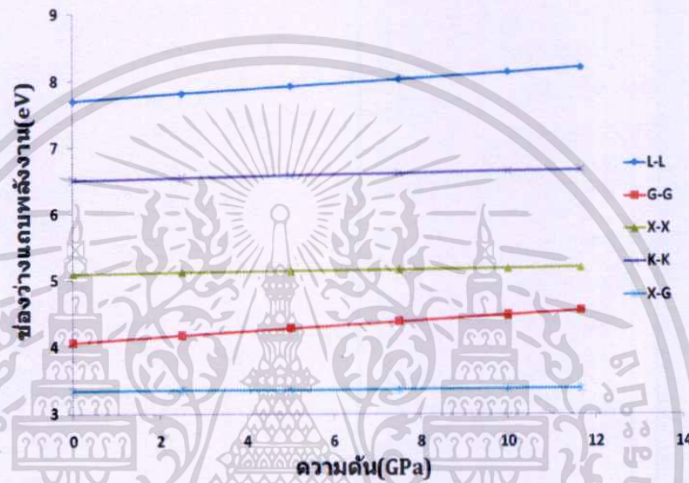


รูปที่ 4.10 กราฟแสดงโครงสร้างแถบพลังงานของ AIN ที่มีโครงสร้างแบบ rocksalt ที่ความดันต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.8 แสดงค่าช่องว่างแถบพลังงานของ AIN ที่มีโครงสร้างแบบ zincblende ที่ความดันต่างๆ

ความดัน(Gpa)	L-L	G-G	X-X	K-K	X-G
0.00	7.7019	4.06074	5.10038	6.51523	3.34706
2.50	7.81821	4.17364	5.1226	6.55187	3.35547
5.00	7.9299	4.28248	5.14372	6.58679	3.36336
7.50	8.03676	4.38682	5.16374	6.6201	3.37042
10.00	8.13987	4.48809	5.18272	6.65202	3.3774
11.67	8.2064	4.5538	5.19485	6.6726	3.38183

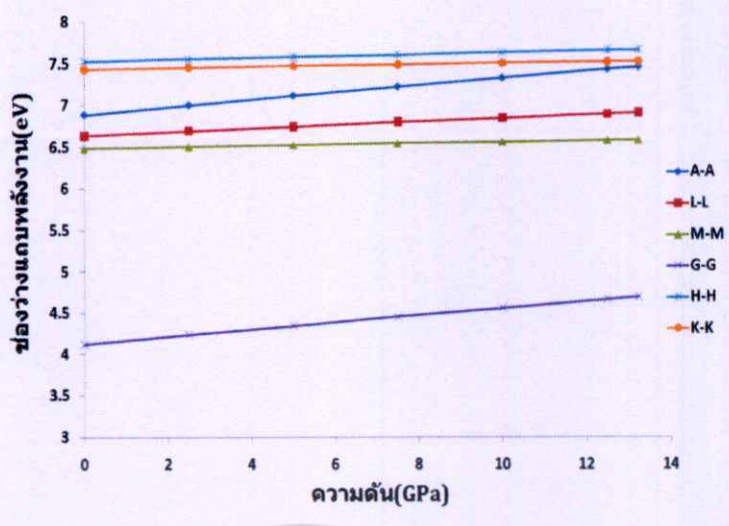


รูปที่ 4.11 กราฟแสดงค่าช่องว่างแถบพลังงานของ AIN ที่มีโครงสร้างแบบ zincblende ที่ความดันต่างๆ

ตารางที่ 4.9 แสดงค่าช่องว่างแถบพลังงานของ AIN ที่มีโครงสร้างแบบ wurtzite ที่ความดันต่างๆ

ความดัน(Gpa)	A-A	L-L	M-M	G-G	H-H	K-K
0.00	6.8874	6.64238	6.48177	4.11894	7.52653	7.43221
2.50	7.00334	6.69737	6.50406	4.23453	7.55388	7.45082
5.00	7.11492	6.74955	6.52479	4.34578	7.57971	7.46813
7.50	7.22263	6.79972	6.54396	4.45359	7.60437	7.48468
10.00	7.32479	6.84723	6.56164	4.55617	7.6276	7.50025
12.50	7.4262	6.8932	6.57842	4.65796	7.65002	7.51501
13.24	7.45541	6.90648	6.58317	4.68731	7.65642	7.51925

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.12 กราฟแสดงค่าช่องว่างแถบพลังงานของ AlN ที่มีโครงสร้างแบบ wurtzite ที่ความดันต่างๆ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

อภิปรายผล

5.1 การเลือกพารามิเตอร์ที่เหมาะสม

จากการคำนวณหาค่าพลังงาน cut off ที่เหมาะสมได้ผลการคำนวณดังรูปที่ 4.1 จากรูปจะเห็นได้ว่าพลังงานรวมเริ่มมีค่าคงที่เมื่อพลังงาน cut off มีค่าตั้งแต่ 1,000 eV เป็นต้นไป ดังนั้นในการเลือกค่าพลังงาน cut off ที่เหมาะสมจึงสามารถเลือกได้ตั้งแต่ 1,000 eV เป็นต้นไป แต่ถ้าเลือกค่าที่มากเกินไปจะทำให้การทำงานของคอมพิวเตอร์ใช้เวลานานเกินไปโดยไม่จำเป็น ในการทำการวิจัยในครั้งนี้ได้เลือกค่าพลังงาน cut off เท่ากับ 1,360.57 eV (50 Ha)

ค่าพารามิเตอร์อีกหนึ่งตัวที่ใช้ในการวิจัยในครั้งนี้ที่ต้องทำการคำนวณเพื่อเลือกค่าที่เหมาะสมคือจำนวน grid point เป็นพารามิเตอร์ที่ใช้เป็นตัวกำหนดจุดในการคำนวณ ในรูปที่ 4.2 จะเห็นได้ว่าที่จำนวน grid point เท่ากับ 4x4x4 6x6x6 และ 8x8x8 ได้ค่าพลังงานรวมที่ใกล้เคียงกันและโดยเฉพาะจำนวน grid point เท่ากับ 6x6x6 กับ 8x8x8 ได้ค่าพลังงานรวมที่แตกต่างกันน้อยมากซึ่งสามารถเลือกค่าใดค่าหนึ่งสำหรับการคำนวณก็ได้ ในงานวิจัยครั้งนี้ได้เลือกจำนวน grid point เท่ากับ 6x6x6 เพื่อไม่ให้คอมพิวเตอร์ใช้เวลาในการคำนวณนานเกินความจำเป็น

5.2 ค่าคงที่โครงสร้างผลึก

เมื่อเลือกค่าที่เหมาะสมของพารามิเตอร์ที่ใช้ในการคำนวณได้แล้วก็นำค่าที่ได้ไปคำนวณหาค่าคงที่โครงสร้างผลึก จากรูปที่ 4.3 ปริมาตรของหน่วยเซลล์ที่ค่าพลังงานรวมน้อยที่สุดเป็นปริมาตรที่โครงสร้างมีความเสถียรที่สุดของแต่ละโครงสร้าง สำหรับโครงสร้างแบบ rocksalt ได้ค่าปริมาตรเท่ากับ 8.42 ลูกบาศก์อังสตรอม ได้ค่าคงที่โครงสร้างผลึกเท่ากับ 4.069 อังสตรอม ซึ่งได้ค่าที่ใกล้เคียงอย่างมากกับ Verma และ Bisht [4] ที่คำนวณได้ค่า 4.07 อังสตรอม Feng Peng และคณะฯ [5] ที่คำนวณได้ค่า 4.068 อังสตรอม และ Zhang Wei และคณะฯ [6] ที่คำนวณได้ค่า 4.068 อังสตรอม

ค่าคงที่โครงสร้างผลึกของโครงสร้างแบบ zincblende คำนวณได้ค่าปริมาตรเท่ากับ 10.629 ลูกบาศก์เอกซาคิวบิกเอ็งสตรอม เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อังกตรอมและได้ค่าคงที่โครงผลึกเท่ากับ 4.397 อังกตรอม ซึ่งได้ค่าที่ใกล้เคียงกับ Said และ Bouarissa [1] ที่คำนวณได้ 4.38 อังกตรอม Siegel และคณะ [2] ที่คำนวณได้ค่า 4.39 อังกตรอม Verma และ Bisht [4] ที่คำนวณได้ค่า 4.38 อังกตรอม และสำหรับค่าคงที่โครงผลึกของโครงสร้างแบบ wurtzite คำนวณได้ค่าปริมาตรเท่ากับ 10.612 ลูกบาศก์อังกตรอมได้ค่า a เท่ากับ 3.127 อังกตรอมและได้ค่า c เท่ากับ 5.011 อังกตรอม ซึ่งได้ค่าที่ใกล้เคียง Siegel และคณะ [2] ที่คำนวณได้ค่า a เท่ากับ 3.12 อังกตรอมและ c เท่ากับ 5.00 อังกตรอม Feng Peng และคณะ [5] ที่คำนวณได้ค่า a เท่ากับ 3.123 อังกตรอม และ c เท่ากับ 5.006 อังกตรอม Yong-Liang และคณะ [12] ที่คำนวณได้ค่า a เท่ากับ 3.125 อังกตรอม และ c เท่ากับ 5.009 อังกตรอม ดังตารางที่ 4.1

5.3 ความดันการเปลี่ยนเฟส

Siegel และคณะ Ref [2] ได้กล่าวไว้ว่าที่ความดันและอุณหภูมิปกติอลูมิเนียมไนไตรด์จะมีโครงสร้างแบบ wurtzite และจะมีโครงสร้างแบบ zincblende เมื่ออลูมิเนียมไนไตรด์เป็นชั้นบางมากๆขนาดประมาณ 1.5 ถึง 2.0 นาโนเมตร โดยจะพบโครงสร้างแบบ rocksalt ที่ความดันสูงมากๆ ในงานวิจัยนี้ได้ใช้สมการพลังงานของ Gibbs ในการคำนวณว่าอลูมิเนียมไนไตรด์จะเปลี่ยนโครงสร้างเป็นโครงสร้างแบบ rocksalt ที่ความดันเท่าไร จากผลการคำนวณ ดังรูปที่ 4.4 และ 4.5 พบว่าอลูมิเนียมไนไตรด์จะเปลี่ยนโครงสร้างแบบ zincblende เป็นแบบ rocksalt ที่ความดัน 11.67 GPa ซึ่งได้ค่าที่ใกล้เคียงกับ Verma และ Bisht [4] ที่คำนวณได้ค่า 12.75 GPa และจากโครงสร้างแบบ wurtzite เป็นแบบ rocksalt ที่ความดัน 13.235 GPa และได้ค่าที่ใกล้เคียงกับ Feng Peng และคณะ [5] ที่คำนวณได้ค่า 15 GPa ดังตารางที่ 4.2

5.4 ค่าคงที่โครงผลึกที่ความดันสูง

เมื่ออลูมิเนียมไนไตรด์อยู่ภายใต้ความดันสูง ผลของความดันทำให้ปริมาตรของอลูมิเนียมไนไตรด์ลดลง งานวิจัยชิ้นนี้จึงได้ทำการคำนวณสมบัติทางฟิสิกส์เมื่ออลูมิเนียมไนไตรด์อยู่ภายใต้ความดันสูง จากหัวข้อ 5.3 ทำให้ทราบว่าอลูมิเนียมไนไตรด์จะมีโครงสร้างแบบ wurtzite หรือ zincblende ที่ความดันและอุณหภูมิปกติ และเมื่อความดันเพิ่มขึ้นถึงประมาณ 11.67-13.235 GPa

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อลูมิเนียมไนไตรด์จะเปลี่ยนโครงสร้างเป็นแบบ rocksalt ผลการคำนวณปริมาตรที่ความดันต่างๆ ของอลูมิเนียมไนไตรด์ดังรูปที่ 4.6

5.5 ค่าคงที่ความยืดหยุ่น

ค่าคงที่ความยืดหยุ่น c_{11} c_{12} และ c_{44} ของอลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีโครงสร้างแบบ rocksalt ดังรูปที่ 4.7 พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อความดันเพิ่มขึ้น โครงสร้างแบบ zincblende ดังรูปที่ 4.8 พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นค่อนข้างมากเมื่อความดันเพิ่มขึ้นและโครงสร้างแบบ wurtzite มีค่าคงที่ความยืดหยุ่น c_{11} c_{12} c_{13} c_{33} c_{44} และ c_{66} พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อความดันเพิ่มขึ้นดังรูปที่ 4.9

5.6 โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์และช่องว่างแถบพลังงาน

ช่องว่างแถบพลังงานของอลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีโครงสร้างแบบ rocksalt ผลการคำนวณพบว่า เป็นแบบไม่ตรงและมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น โครงสร้างแบบ zincblende พบว่าเป็นแบบไม่ตรงเช่นกันและมีค่าค่อนข้างคงที่เมื่อความดันเพิ่มขึ้น แสดงว่าความดันไม่มีผลต่อช่องว่างแถบพลังงานกับโครงสร้างแบบ zincblende ในทางตรงกันข้ามโครงสร้างแบบ wurtzite ช่องว่างแถบพลังงานเป็นแบบตรงและเพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น

บทที่ 6

บทสรุป

6.1 สรุปผลการวิจัย

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ นำเสนอการคำนวณค่าคงที่โครงสร้าง ความดันของการเปลี่ยนเฟส โครงสร้างแถบพลังงาน และค่าคงที่ความยืดหยุ่นของ AIN ที่มีโครงสร้างแบบ rocksalt zincblende และ wurtzite โดยใช้วิธีการ ab-initio pseudopotential ซึ่งตั้งอยู่บนพื้นฐานของทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น และใช้วิธี generalized gradient approximation (GGA) สำหรับ exchange-correlation functional

การคำนวณที่สถานะพื้นพบว่าค่าคงที่โครงสร้างของโครงสร้างแบบ wurtzite zincblende และ rocksalt ได้ a เท่ากับ 3.127 4.397 และ 4.069 อังสตรอม ตามลำดับ และได้ค่า c กับ u สำหรับโครงสร้างแบบ wurtzite เท่ากับ 5.011 อังสตรอม และ 0.3816 ตามลำดับ การคำนวณที่ความดันสูงพบว่าที่ความดัน 11.67 GPa โครงสร้างแบบ zincblende จะเปลี่ยนเป็น rocksalt และที่ความดัน 13.235 GPa wurtzite จะเปลี่ยนเป็น rocksalt ค่าคงที่ความยืดหยุ่น c_{11} c_{12} และ c_{44} ของอลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีโครงสร้างแบบ rocksalt พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อความดันเพิ่มขึ้น โครงสร้างแบบ zincblende พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นค่อนข้างมากเมื่อความดันเพิ่มขึ้นและโครงสร้างแบบ wurtzite มีค่าคงที่ความยืดหยุ่น c_{11} c_{12} c_{13} c_{33} c_{44} และ c_{66} พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อความดันเพิ่มขึ้น ช่องว่างแถบพลังงานของอลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีโครงสร้างแบบ rocksalt ผลการคำนวณพบว่าเป็นแบบไม่ตรงและมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น โครงสร้างแบบ zincblende พบว่าเป็นแบบไม่ตรงเช่นกันและมีค่าค่อนข้างคงที่เมื่อความดันเพิ่มขึ้น แสดงว่าความดันไม่มีผลต่อช่องว่างแถบพลังงานกับโครงสร้างแบบ zincblende ในทางตรงกันข้ามโครงสร้างแบบ wurtzite ช่องว่างแถบพลังงานเป็นแบบตรงและเพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น

6.2 ข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยชิ้นนี้ได้จำลองโครงสร้าง โครงสร้างของอลูมิเนียมไนไตรด์แบบ rocksalt zincblende และ wurtzite ซึ่งถือได้ว่าเป็นโครงสร้างที่สมบูรณ์เมื่อเทียบกับโครงสร้างผลึกจากชิ้นงานจริงและคำนวณค่าต่างๆด้วยทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น ผลการคำนวณที่ได้สามารถอธิบายพฤติกรรมเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต่างๆของโครงสร้างได้ในระดับหนึ่ง แต่ถ้าต้องการความถูกต้องแม่นยำให้มากขึ้นก็สามารถที่จะจำลองโครงสร้างของโครงสร้างให้ใกล้เคียงกับโครงสร้างจากชิ้นงานจริงได้ โดยต้องคำนึงว่าโครงสร้างจากชิ้นงานจริงมีลักษณะเป็นเช่นไร เช่น ความบกพร่องของโครงสร้าง อะตอมอื่นๆที่เจือปน เป็นต้น



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] Saib S. and Bouarissa N. **“Structural properties of AlN from first principles calculations”**. The European physical journal. 2005. Vol. B-47. October 2005. Pp. 379–383.
- [2] Siegel A., Parlinski K. and Wdowik D. **“Ab initio calculation of structural phase transitions in AlN crystal”**. Physics review. 2006. Vol. B-74. September 2006. Pp. 104116.
- [3] Serrano J. and Rubio A. **“Theoretical study of the relative stability of structural phases in group-III nitrides at high pressures”**. Physical review. 2000. Vol. B-24. December 2000. Pp. 612-623.
- [4] Verma U. and Bisht P. **“Ab-initio study of AlN in zinc-blende and rock-salt phases”**. Solid State Sciences. 2009. December 2008.
- [5] Peng F., Chen D., Fu H. and Cheng X. **“The phase transition and the elastic and thermodynamic properties of AlN”**. Physica. 2008. Vol. B-403. September 2008. Pp. 4259–4263.
- [6] Wei Z., Rong C. X., Cang C. L. and Quan G. Q. **“Electronic and Optical Properties of Rock-Salt AlN under High Pressure via First-Principles Analysis”**. Chinese Physical Society. 2008. Vol. 50. No. 4. October 2008. Pp. 990–994
- [7] Durandurdu M. **“Pressure induced phase transition of zincblende AlN”**. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2008. Vol. 69. August 2008. Pp. 2894–2897.
- [8] Berrah S., Abid H., Boukourt A. and Sehil M. **“Band Gap of Cubic AlN, GaN and InN Compounds Under Pressure”**. Turk J Phys. 2006. Vol. 30. March 2006. Pp. 513 – 518.
- [9] Kanoun M.B., Merad A.E., Merad G., Cibert J. and Aourag H. **“Prediction study of elastic properties under pressure effect for zincblende BN, AlN, GaN and InN”**. Solid-State Electronics. 2004. Vol. 48. April 2004. Pp. 1601–1606.
- [10] Durandurdu M. **“Pressure-induced phase transition in AlN”**. Journal of Alloys and Compounds. 2009. Vol. 480. March 2009. Pp. 917–921.
- [11] Christensen N.E. and Gorczyca I. **“calculated structural phase transitions of aluminum nitride under pressure”**. Physical review. Vol. 47. No. 8. February 1993. Pp. 4307-4314.
- [12] Liang W. Y., Ling C. L., Ru Y. B. and Rong C. R. **“First-Principle Calculations of Elastic Properties of Wurtzite-Type Aluminum Nitride Under Pressure”**. Chinese Physical Society. 2008. Vol. 49. No. 2. February 2008. Pp. 489–492.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [13] Varshney D., Joshi G., Kaurav N. and Singh R.K. "Structural phase transition (zincblende-rocksalt) and elastic properties in AlY ($Y = \frac{1}{4} N, PdAs$) compounds". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2009. Vol. 70. November 2008. Pp. 451–458.
- [14] Saib S., and Bouarissa N. "**Electronic properties and elastic constants of wurtzite, zincblende and rocksalt AlN** ". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2006. Vol. 67. May 2006. Pp. 1888–1892.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การประชุมเสนอผลงานวิจัย ระดับบัณฑิตศึกษาแห่งชาติ ครั้งที่ ๑๔
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ
วันที่ ๑๐-๑๑ กันยายน ๒๕๕๒



การคำนวณความดันการเปลี่ยนเฟส สมบัติทางไฟฟ้า และค่าคงที่ความยืดหยุ่นของอะลูมิเนียมไนไตรด์ โดยใช้การคำนวณจากหลักการพื้นฐานที่ความดันสูง

First principle calculation of phase transition, electronic properties and elastic constants of Aluminium nitride (AlN) at high pressure

วิฑูรย์ หนูเล็ก¹ ปิติพร ถนอมงาม²

บทคัดย่อ

การคำนวณความดันการเปลี่ยนเฟส สมบัติทางไฟฟ้าและค่าคงที่ความยืดหยุ่นของอะลูมิเนียมไนไตรด์ (AlN) ที่ความดันสูง โดยใช้ ab-initio pseudopotential บนพื้นฐานของทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (DFT) และใช้วิธี generalized gradient approximation (GGA) สำหรับ exchange-correlation ผลการคำนวณความดันการเปลี่ยนเฟสจาก wurtzite เป็น rocksalt และจาก zincblende เป็น rocksalt คำนวณได้ที่ 13.16 และ 11.5 GPa ตามลำดับ ค่าคงที่ความยืดหยุ่นของ rocksalt และ zincblende ค่า c11, c12 และ c44 มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น ส่วน wurtzite ค่า c44 และ c66 มีค่าลดลงเมื่อความดันเพิ่มขึ้น ช่องว่างแถบพลังงานของ rocksalt เป็นช่องว่างแถบพลังงานแบบไม่ตรงและลดลงเมื่อความดันเพิ่มขึ้น ส่วนของ zincblende เป็นช่องว่างแถบพลังงานแบบไม่ตรงและค่อยข้างคงที่เมื่อความดันเพิ่มขึ้น และ wurtzite เป็นช่องว่างแถบพลังงานแบบไม่ตรงและมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น

Abstract

Phase transition pressure, electronic properties and elastic constants of Aluminium nitride (AlN) at high pressure were investigated using an ab-initio pseudopotential method based on the density functional theory (DFT) with the generalized gradient approximation (GGA) for the exchange correlation functional. The phase transition pressure from WZ structure to RS structure and ZB structure to RS structure occurred at pressure of 13.16 and 11.5 GPa respectively. The results for c11, c12 and c44 of rocksalt and zincblende increase at high pressure with c44 and c66 of wurtzite decrease at high pressure. The energy band gap are indirect and decrease at high pressure for RS structure but constants for ZB structure. For WZ structure, the energy gaps are direct and increase at high pressure.

คำสำคัญ : ความดันการเปลี่ยนเฟส, สมบัติทางไฟฟ้า, ค่าคงที่ความยืดหยุ่น, ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น

Keywords : phase transition pressure, electronic properties, elastic constants, density functional theory

¹ นักศึกษาสาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ หลักสูตรวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

² อาจารย์ ดร. ปิติพร ถนอมงาม วิทยาลัยนาเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง



บทนำ

เมื่อไม่กี่ปีที่ผ่านมาสารประกอบหมู่ 3-5 มีความสำคัญในการใช้เป็นสารพื้นฐานในสิ่งประดิษฐ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์และใช้ในขั้นตอนการเตรียมทรานซิสเตอร์ อลูมิเนียมไนไตรด์เป็นหนึ่งในสารประกอบหมู่ 3-5 ที่มีลักษณะพิเศษ โดยมีความยาวพันธะที่สั้นและแข็งแรงมาก อลูมิเนียมไนไตรด์มี 3 โครงสร้าง ได้แก่ wurtzite, zincblende และ rocksalt มีจุดหลอมเหลวสูงถึง 2,000 องศาเซลเซียส และเป็นตัวเลือกที่ดีสำหรับใช้ทำสิ่งประดิษฐ์ทางออปโตอิเล็กทรอนิกส์ ที่ทำงานในย่านความยาวคลื่นสั้น ความดันเป็นตัวแปรพื้นฐานทางเทอร์โมไดนามิกส์เช่นเดียวกับอุณหภูมิ ซึ่งสามารถส่งผลอย่างมากกับสมบัติทางเคมีและสมบัติทางฟิสิกส์ของสาร โดยปกติสารกึ่งตัวนำทำงานที่ภายใต้ความดันและอุณหภูมิสูงอยู่แล้ว แต่ในทางปฏิบัติไม่สามารถวัดคุณสมบัติทางฟิสิกส์ของสารเหล่านี้ภายใต้สภาวะความดันและอุณหภูมิสูงได้ ในงานวิจัยชิ้นนี้ได้จำลองโครงสร้างของอลูมิเนียมไนไตรด์และคำนวณหาสมบัติต่างๆทางฟิสิกส์โดยใช้โปรแกรม abinit ซึ่งเขียนขึ้นมาภายใต้ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น

ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นเป็นทฤษฎีกลศาสตร์ควอนตัม ที่ใช้เพื่อคำนวณหาสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติอื่น ๆ ของระบบที่มีหลายอนุภาค โดยใช้ฟังก์ชันที่ขึ้นอยู่กับความหนาแน่นอิเล็กตรอน อุปกรณ์และวิธีการวิจัย

วิธีการคำนวณจากหลักการพื้นฐาน (first principle calculation) ซึ่งตั้งอยู่บนพื้นฐานของทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (density functional theory) โดยใช้วิธี generalized gradient approximation (GGA) ในการประมาณ exchange-correlation energy ส่วนอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนในแถบ valence กับ ionic cores ได้ใช้ของ Fritz-Haber-Institute (FHI) pseudopotentials ใช้พลังงาน cut-off เท่ากับ 50 Ha และใช้จำนวน grid point เท่ากับ $6 \times 6 \times 6$ ของ Monkhorst and Pack (MK) สำหรับโครงสร้างแบบ rocksalt มียูนิตเซลล์เป็นแบบ fcc โดยหนึ่งยูนิตเซลล์มีสองอะตอมคืออะตอมของ Al อยู่ที่ตำแหน่ง $(0, 0, 0)a$ และอะตอมของ N อยู่ที่ตำแหน่ง $(0.5, 0.5, 0.5)a$ และมีเวกเตอร์ปฐมฐานคือ $A=(0, 0.5, 0.5)a$, $B=(0.5, 0, 0.5)a$ และ $C=(0.5, 0.5, 0)a$ สำหรับโครงสร้างแบบ zincblende มียูนิตเซลล์เป็นแบบ fcc เช่นกัน โดยหนึ่งยูนิตเซลล์มีสองอะตอมคืออะตอมของ Al อยู่ที่ตำแหน่ง $(0, 0, 0)a$ และอะตอมของ N อยู่ที่ตำแหน่ง $(0.25, 0.25, 0.25)a$ และมีเวกเตอร์ปฐมฐานคือ $A=(0, 0.5, 0.5)a$, $B=(0.5, 0, 0.5)a$ และ $C=(0.5, 0.5, 0)a$ ส่วนโครงสร้างแบบ wurtzite มียูนิตเซลล์เป็นแบบ hcp โดยหนึ่งยูนิตเซลล์มี 4 อะตอมคืออะตอมของ AlN อยู่ที่ตำแหน่ง $(0.333a, 0.667b, 0.0c)$ และ $(0.667a, 0.333b, 0.5c)$ และอะตอม N อยู่ที่ตำแหน่ง $(0.333a, 0.667b, 0.38168c)$ และ $(0.667a, 0.333b, 0.88168c)$ โดยใช้ค่า u เท่ากับ 0.38168

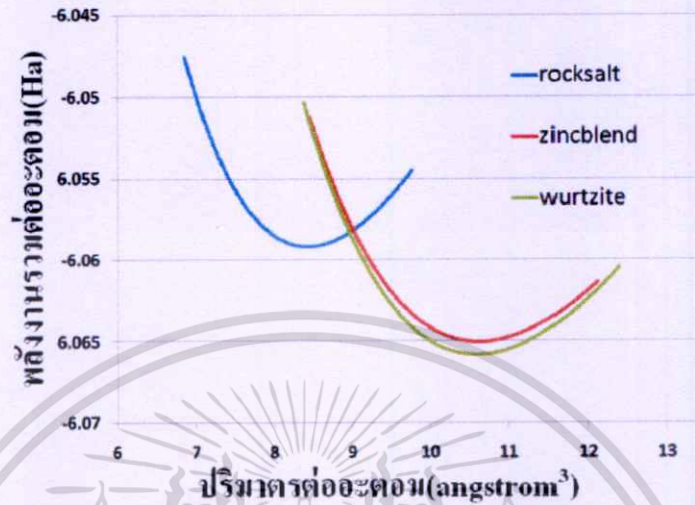
ในขั้นตอนการคำนวณโปรแกรมจะเริ่มต้นโดยการสุ่มความหนาแน่นของอิเล็กตรอนแล้วนำไปคำนวณหาค่าศักย์ยังผล แล้วนำศักย์ยังผลนี้ไปแก้สมการ Kohn และ Sham ซึ่งคล้ายกับการแก้สมการ Schrödinger นั้นเอง แล้วนำฟังก์ชันคลื่นที่ได้ไปคำนวณหาความหนาแน่น ถ้าความหนาแน่นที่คำนวณได้และจากที่โปรแกรมสุ่มเข้าไปในครั้งแรกแตกต่างกันในระดับที่ยอมรับได้ โปรแกรมก็จะออกจากการคำนวณโดยนำพลังงานรวมที่ได้จากขั้นตอนการแก้สมการ Kohn และ Sham ไปใช้ในการคำนวณค่าอื่นๆต่อไป แต่ถ้ายังมีความแตกต่างกันมาก โปรแกรมจะนำความหนาแน่นที่คำนวณได้แทนกลับเข้าไปในขั้นตอนการคำนวณศักย์ยังผลใหม่ จนกว่าจะได้ผลตามที่ต้องการ

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

พลังงานรวมต่ออะตอมที่เป็นฟังก์ชันของปริมาตรที่คำนวณได้ทั้งโครงสร้างแบบ rocksalt zincblende และ wurtzite ดังรูปที่ 1 จุดต่ำสุดของกราฟเป็นจุดที่พลังงานมีค่าต่ำสุด ซึ่งเป็นจุดที่โครงสร้างมีความเสถียรที่สุด จากรูปจุดที่พลังงานรวมต่ำสุดของโครงสร้างแบบ wurtzite มีค่าน้อยกว่าจุดต่ำสุดของโครงสร้างแบบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามแก้ไขตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การประชุมแสดงผลงานวิจัย ระดับบัณฑิตศึกษาแห่งชาติ ครั้งที่ ๑๘
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ
วันที่ ๑๐-๑๑ กันยายน ๒๕๕๒

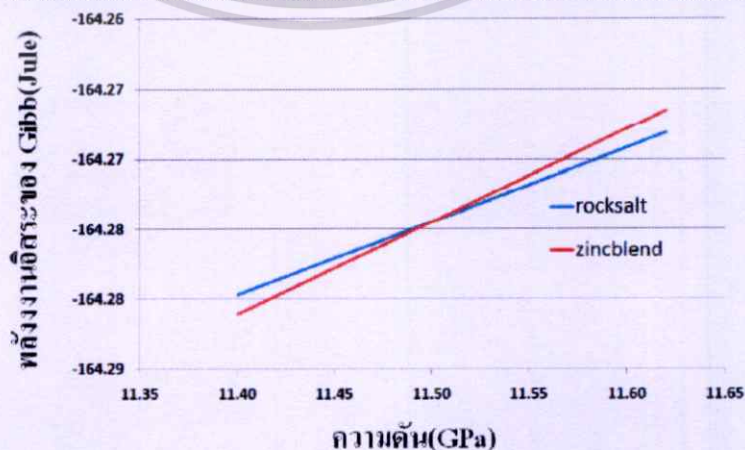


รูปที่ 1 แสดงความสัมพันธ์ของพลังงานรวมต่ออะตอมที่เป็นฟังก์ชันของปริมาตร

rocksalt และ zincblende แต่ก็แตกต่างจากโครงสร้างแบบ zincblende เพียงเล็กน้อย แสดงว่าโครงสร้างแบบ wurtzite เป็นโครงสร้างที่เสถียรที่สุด ซึ่งก็ตรงกับความจริงที่ว่าอลูมิเนียมไนไตรด์ในธรรมชาติส่วนใหญ่มีโครงสร้างแบบ wurtzite

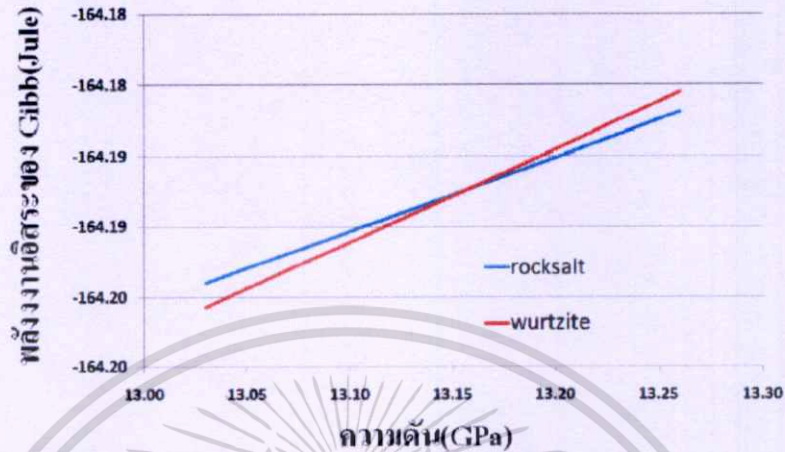
ค่าคงที่โครงสร้างผลึกของโครงสร้างแบบ rocksalt คำนวณได้ค่าเท่ากับ 4.069 อดังตรอมซึ่งใกล้เคียงกับ Feng Peng และคณะ ที่คำนวณได้ค่า 4.068 อดังตรอม ref.[1] สำหรับโครงสร้างแบบ zincblende ค่าคงที่โครงสร้างผลึกเท่ากับ 4.397 อดังตรอม ซึ่งได้ค่าที่ใกล้เคียงกับ S.Saib and N.Bouarissa ที่คำนวณได้ค่า 4.38 อดังตรอม ref.[2] และสำหรับโครงสร้างแบบ wurtzite คำนวณได้ค่าคงที่โครงสร้างผลึก a เท่ากับ 3.127 และ c เท่ากับ 5.011 อดังตรอมซึ่งได้ค่าที่ใกล้เคียงกับ Feng Peng และคณะ ที่คำนวณได้ค่าคงที่โครงสร้างผลึก a เท่ากับ 3.123 และ c เท่ากับ 5.006 อดังตรอม ref.[1]

ในการคำนวณความดันการเปลี่ยนเฟสคำนวณจากพลังงานอิสระของกิบส์ $G=E+PV-TS$ ซึ่งเมื่ออุณหภูมิเท่ากับ 0 องศาเคลวิน พลังงานอิสระของกิบส์จะมีค่าเท่ากับค่าเอนทัลปีของสาร $H=E+PV$ เมื่อ H คือเอนทัลปี E คือพลังงานภายใน P คือความดัน V คือปริมาตร T คืออุณหภูมิ S คือ เอนโทรปี เมื่อความดันเพิ่มขึ้นเอนทัลปีของสารเพิ่มขึ้น ความดันที่ทำให้สารมีเอนทัลปีเท่ากันคือความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสดังรูปที่ 2 และ 3



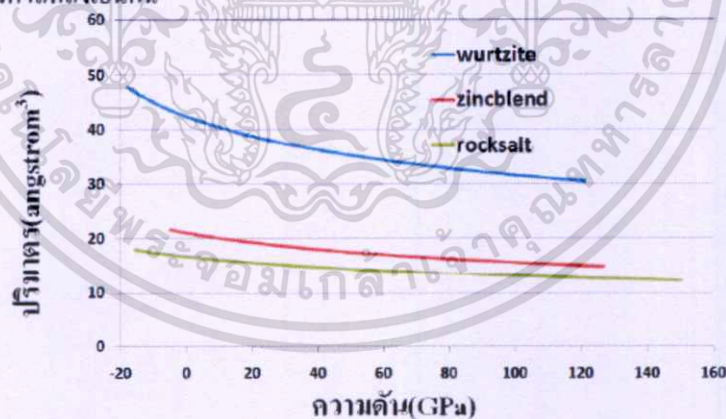
รูปที่ 2 แสดงค่าพลังงานอิสระของกิบส์ของอลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีโครงสร้างแบบ rocksalt และ zincblende

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3 แสดงค่าพลังงานอิสระของกิบส์ของอลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีโครงสร้างแบบ rocksalt และ wurtzite จากการคำนวณพบว่าความดันที่เกิดการเปลี่ยนเฟสจาก zincblende เป็น rocksalt ได้ค่าเท่ากับ 11.5 GPa ดังรูปที่ 2 ซึ่งได้ค่าที่ใกล้เคียงกับ Jorge Serrano and Angel Rubio ที่คำนวณได้เท่ากับ 7.1 GPa ref.[3] ส่วนความดันที่เกิดการเปลี่ยนเฟสจาก wurtzite เป็น rocksalt ค่าคำนวณได้ค่าเท่ากับ 13.16 GPa ซึ่งได้ค่าที่ใกล้เคียงกับ N. E. Christensen and I. Gorczyca ที่คำนวณได้ค่า 12.5 GPa ref.[4] ดังรูปที่ 3

ในการคำนวณสมบัติทางไฟฟ้าและค่าคงที่ความยืดหยุ่นได้ทำการคำนวณที่ความดัน 0, 20, 40, 60, 80 และ 100 GPa ซึ่งความดันจากภายนอกมีผลทำให้ขนาดของปริมาตรของสารมีค่าลดลงดังรูปที่ 4 ส่งผลให้ค่าคงที่โครงสร้างมีค่าลดลงเช่นกัน

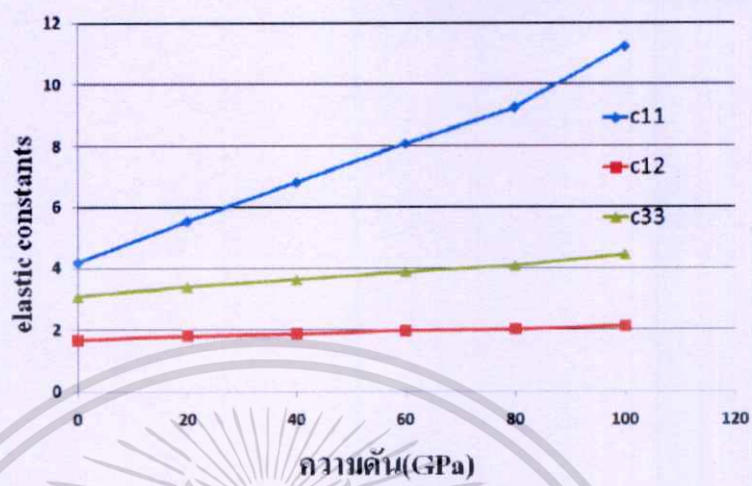


รูปที่ 4 แสดงค่าปริมาตรของอลูมิเนียมไนไตรด์เมื่อความดันเพิ่มขึ้นทั้งโครงสร้างแบบ rocksalt, zincblende และ wurtzite

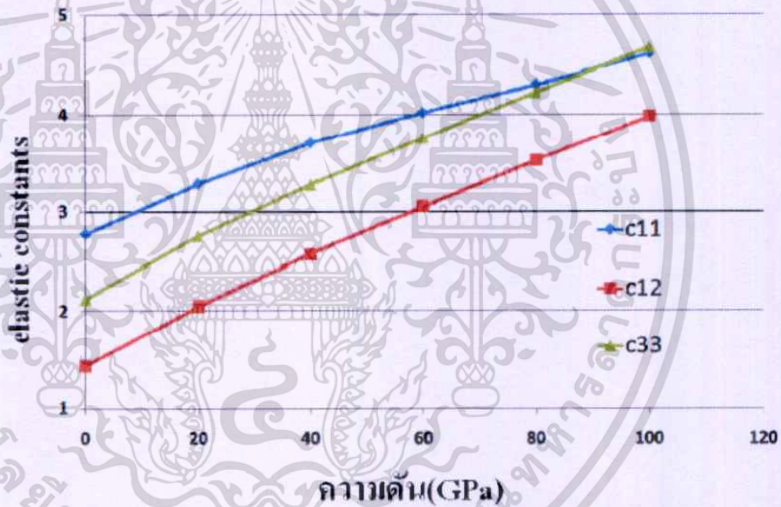
หลังจากคำนวณค่าคงที่โครงสร้างที่ความดันต่างๆได้แล้ว ก็นำค่าดังกล่าวไปใช้ในการคำนวณค่าคงที่ความยืดหยุ่น ซึ่งสำหรับโครงสร้างแบบ rocksalt และ zincblende มีค่าคงที่ความยืดหยุ่น 3 ค่าคือ c_{11} , c_{12} และ c_{44} ส่วนโครงสร้างแบบ wurtzite มีค่าคงที่ความยืดหยุ่น 6 ค่าคือ c_{11} , c_{12} , c_{13} , c_{33} , c_{44} และ c_{66} เมื่อนำค่าที่ได้ไปวาดกราฟดังรูปที่ 5 สำหรับโครงสร้างแบบ rocksalt เห็นได้ว่า c_{11} มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น ส่วน c_{12} และ c_{44} มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ส่วนโครงสร้างแบบ zincblende ทั้ง c_{11} , c_{12} และ c_{44} มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้นดังรูปที่ 6 และในส่วนของโครงสร้างแบบ wurtzite ดังรูปที่ 7 จะเห็นได้ว่า c_{44} และ c_{66} มีค่าลดลงเมื่อความดันเพิ่มขึ้น ส่วนในกรณีของ c_{11} , c_{12} , c_{13} และ c_{33} มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

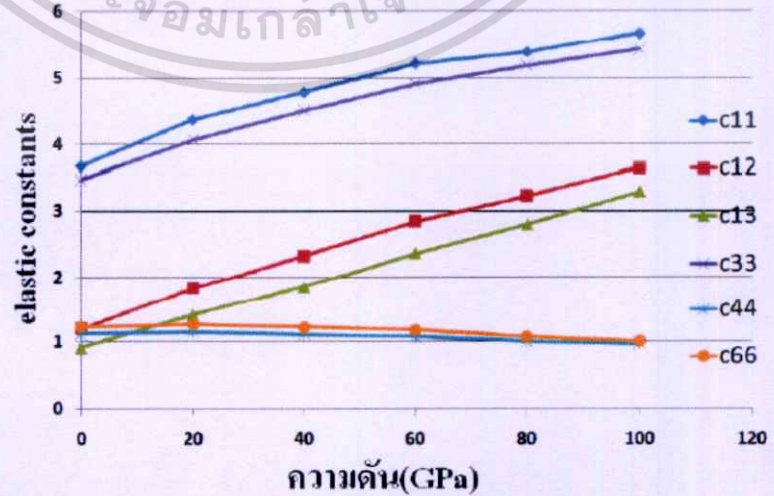
การประชุมเสนอผลงานวิจัย ระดับบัณฑิตศึกษาแห่งชาติ ครั้งที่ ๑๔
 มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ
 วันที่ ๑๐-๑๑ กันยายน ๒๕๕๒



รูปที่ 5 แสดงค่าคงที่ความยืดหยุ่นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น rocksalt



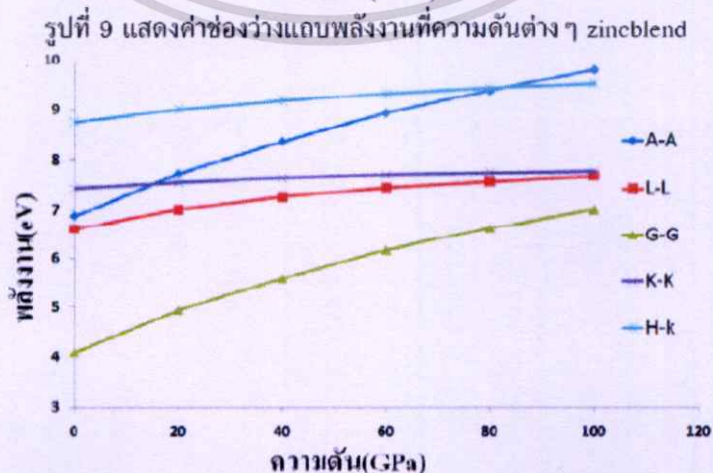
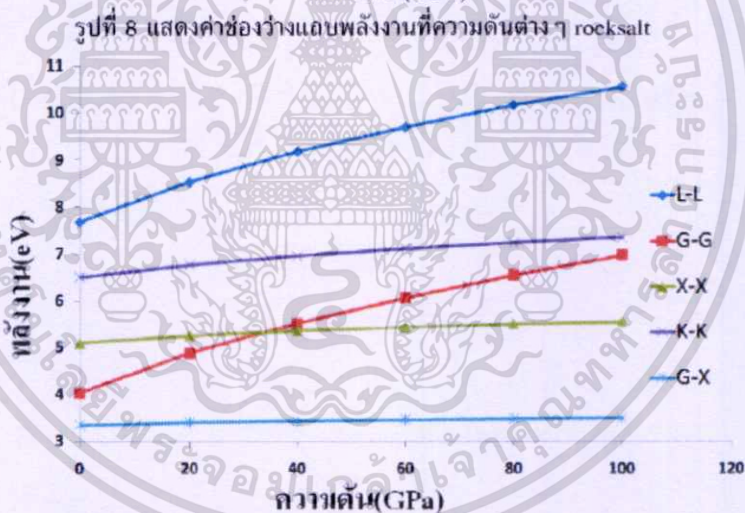
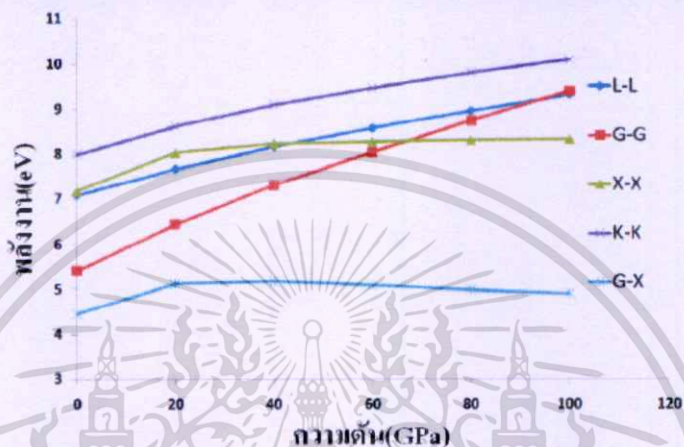
รูปที่ 6 แสดงค่าคงที่ความยืดหยุ่นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น zincblend



รูปที่ 7 แสดงค่าคงที่ความยืดหยุ่นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น wurtzite

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลการคำนวณช่องว่างแถบพลังงานพบว่าโครงสร้างแบบ rocksalt เป็นช่องว่างแถบพลังงานแบบไม่ตรง และลดลงเมื่อความดันเพิ่มขึ้นดังรูปที่ 8 ส่วนโครงสร้างแบบ zincblende เป็นช่องว่างแถบพลังงานแบบไม่ตรง โดยช่องว่างแถบพลังงานค่อยข้างคงที่เมื่อความดันเพิ่มขึ้นดังรูปที่ 9 และโครงสร้างแบบ wurtzite ผลการคำนวณพบว่าเป็นแบบช่องว่างแถบพลังงานแบบตรงและมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้นดังรูปที่ 10



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการแข่งขันเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การประชุมเสนอผลงานวิจัย ระดับบัณฑิตศึกษาแห่งชาติ ครั้งที่ ๑๔
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ
วันที่ ๑๐-๑๑ กันยายน ๒๕๕๒



สรุปผลการวิจัย

จากการคำนวณหาค่าคงที่โครงสร้าง ความดันการเปลี่ยนเฟส ค่าคงที่ความยืดหยุ่น โครงสร้างแถบพลังงานของออลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีโครงสร้างแบบ rocksalt zincblende และ wurtzite ได้ค่าพลังงาน cut-off เท่ากับ 50 Ha และจำนวน grid point เท่ากับ 6x6x6 ค่าคงที่โครงสร้าง a ของโครงสร้างแบบ rocksalt zincblende และ wurtzite ได้เท่ากับ 4.069, 4.397 และ 3.127 อังสตรอม ตามลำดับและค่าคงที่โครงสร้าง c สำหรับโครงสร้างแบบ wurtzite ได้เท่ากับ 5.011 อังสตรอม ความดันการเปลี่ยนเฟสจากโครงสร้างแบบ wurtzite เป็นโครงสร้างแบบ rocksalt และจากโครงสร้างแบบ zincblende เป็นโครงสร้างแบบ rocksalt ที่ความดัน 13.16 และ 11.5 GPa ตามลำดับ ผลการคำนวณค่าคงที่ความยืดหยุ่น สำหรับโครงสร้างแบบ rocksalt เห็นได้ว่า c₁₁ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น ส่วน c₁₂ และ c₄₄ มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ส่วนโครงสร้างแบบ zincblende ทั้ง c₁₁, c₁₂ และ c₄₄ มีค่าเพิ่มขึ้นมากเมื่อความดันเพิ่มขึ้น และในส่วนของโครงสร้างแบบ wurtzite ค่า c₄₄ และ c₆₆ มีค่าลดลงเมื่อความดันเพิ่มขึ้น ส่วน c₁₁, c₁₂, c₁₃ และ c₃₃ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้นและในส่วนของการคำนวณช่องว่างแถบพลังงาน ผลการคำนวณพบว่าโครงสร้างแบบ rocksalt เป็นแบบ indirect band gap และลดลงเมื่อความดันเพิ่มขึ้น ส่วนโครงสร้างแบบ zincblende เป็นแบบ indirect band gap โดยช่องว่างแถบพลังงานค่อนข้างคงที่เมื่อความดันเพิ่มขึ้น และโครงสร้างแบบ wurtzite ผลการคำนวณพบว่า เป็นแบบ direct band gap และมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น

ข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยชิ้นนี้ได้ใช้การประมาณพลังงาน exchange-correlation แบบ generalized gradient approximation ซึ่งเป็นการประมาณแบบหนึ่งในทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น ทำให้ผลที่ได้เป็นเพียงการประมาณเท่านั้น ไม่ใช่ค่าที่ถูกต้องสมบูรณ์ นอกจากนี้ยังต้องอาศัยการสนับสนุนความถูกต้องในการทำนายโมเดลของโครงสร้าง ด้วยการวิเคราะห์จากงานจริง ๆ เช่น การวิเคราะห์จากคุณสมบัติการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ซึ่งมีความถูกต้องและแม่นยำสูงในการวิเคราะห์โครงสร้าง เพราะโดยทั่วไปแล้วลำพังเฉพาะทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นเพียงอย่างเดียวจะสามารถคำนวณหาคุณสมบัติทางฟิสิกส์ของสารที่ทราบโครงสร้างแล้วเท่านั้น และผลจากการคำนวณในงานวิจัยนี้เป็นเพียงการศึกษาเฉพาะแนวโน้มของผลที่ได้เท่านั้น ทั้งนี้เนื่องจากขีดจำกัดในเรื่องของฮาร์ดแวร์ที่ไม่สามารถรองรับกับโมเดลที่มีขนาดใกล้เคียงกับระบบผลึกจริง ๆ ได้ถ้าต้องการคำนวณให้ได้ผลที่ได้ค่าจริงมากกว่านี้ จำเป็นต้องมีระบบคอมพิวเตอร์ที่มีคุณภาพสูง เช่น ระบบเซิร์ฟเวอร์หรือการคำนวณแบบคลัสเตอร์ ที่มีการประมวลผลด้วยความเร็วสูง เพื่อให้เวลาที่ใช้ในการคำนวณเร็วขึ้นและมีหน่วยความจำมากพอที่จะรองรับค่าในการคำนวณ

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณอาจารย์ที่ปรึกษา ดร.ปิติพร ถนอมงามและพี่น้องในห้องปฏิบัติการฟิสิกส์คำนวณ ที่ให้ความช่วยเหลือ และให้คำชี้แนะในการแก้ปัญหาตลอดจนให้ความรู้และประสบการณ์ที่ดีแก่ข้าพเจ้า

เอกสารอ้างอิง

- [1] Feng Peng, Dong Chen, Hongzhi Fu, Xinlu Cheng, Physica B 403 (2008) 4259-4263
- [2] S.Saib and N.Bouarissa, Eur.Phys. J. B 47, 375-383(2005)
- [3] Jorge Serrano and Angel Rubio, Phys. Rev. B 62 (2000)
- [4] N. E. Christensen and I. Gorczyca, Phys. Rev. B 47 4307(1992)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-นามสกุล	นายวิฑูรย์ หนูเล็ก
วัน เดือน ปีเกิด	29 มิถุนายน 2521 ที่ประจวบคีรีขันธ์
ที่อยู่	41 หมู่ 5 ต.ท่าช้าง อ.เมือง จ.จันทบุรี 22000
ประวัติการศึกษา	2536-2542 มัธยมศึกษาตอนต้น-ตอนปลาย โรงเรียนรัชชวิทย อ.บางสะพาน จ.ประจวบคีรีขันธ์ 2542-2546 วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยทักษิณ
ประสบการณ์การทำงานและผลงานวิจัย	
2546-ปัจจุบัน	พนักงานมหาวิทยาลัย สายวิชาการ มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้