

การคำนวณช่องว่างแถบพลังงานของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์โดยใช้ทฤษฎี
ฟังก์ชันความหนาแน่น

A CALCULATION OF ENERGY GAP OF ALUMINUM NITRIDE CRYSTAL
USING DENSITY FUNCTIONAL THEORY

เฉลิมพล สาริบุต
CHALOEMPOL SARIBUTR

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาระดับปริญญาโท สาขาวิชาวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต
สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์
บัณฑิตวิทยาลัย

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2551

KNITL-2008-SC-M-030-052

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การคำนวณช่องว่างแถบพลังงานของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์โดยใช้ทฤษฎี

ฟังก์ชันความหนาแน่น

**A CALCULATION OF ENERGY GAP OF ALUMINUM NITRIDE CRYSTAL
USING DENSITY FUNCTIONAL THEORY**

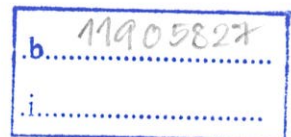


เฉลิมพล สาริบูตร

CHALOEMPOL SARIBUTR

เลขานุการ.....
เลขทะเบียน.....
วัน,เดือน,ปี.....

๗.
๗ ๔๒๒๗
๒๕๕๑
79812
18 เม.ย. 2551



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์

บัณฑิตวิทยาลัย

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2551

KMITL-2008-SC-M-030-052

COPYRIGHT 2008

SCHOOL OF GRADUATE STUDIES

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การคำนวณช่องว่างพลังงานของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ด้วย ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น
นักศึกษา	นายเฉลิมพล สารินุตร
รหัสประจำตัว	49067302
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	ฟิสิกส์ประยุกต์
พ.ศ.	2551
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ดร. ปิติพร ถนอมงาม
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร. สิริพัฒน์ ประโทนเทพ

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์และค่าช่องว่างแถบพลังงานของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์โครงสร้างแบบซิงค์เบลนแบบสมบูรณ์และมีความบกพร่องเนื่องจากถูกเจือด้วยอะตอมออกซิเจนสำหรับความบกพร่องของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ได้สร้างแบบจำลองขึ้น 3 กรณี ได้แก่ กรณีอะตอมออกซิเจนเข้าไปแทนที่ตำแหน่งอะตอมไนโตรเจนกรณีเกิดที่ว่างของตำแหน่งไนโตรเจน และกรณีที่มีทั้งอะตอมออกซิเจนเข้าไปแทนที่อะตอมไนโตรเจนและมีที่ว่างของตำแหน่งไนโตรเจนการคำนวณเชิงโมเลกุลใช้ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นโดยเทคนิค pseudopotential plane wave แบบ LDA จากการคำนวณพบว่าค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์สมบูรณ์มีค่าเท่ากับ 4.35 อังสตรอมและมีลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานแบบไม่ตรง (indirect gap) ขนาด 3.675 อิเล็กตรอนโวลต์ ในกรณีที่มีอะตอมออกซิเจนเข้าไปแทนที่ตำแหน่งอะตอมไนโตรเจนมีปริมาณมากขึ้นส่งผลให้ขนาดของโครงสร้างใหญ่ขึ้นและมีค่าช่องว่างแถบพลังงานมากขึ้น ขณะที่กรณีมีที่ว่างของอะตอมไนโตรเจนมีปริมาณเพิ่มขึ้นส่งผลให้ขนาดของโครงสร้างเล็กลงและมีค่าช่องว่างแถบพลังงานลดลง ส่วนในกรณีที่มีทั้งอะตอมออกซิเจนเข้าไปแทนที่ตำแหน่งอะตอมไนโตรเจนและมีที่ว่างของอะตอมไนโตรเจนเกิดขึ้นพร้อมกันมากขึ้น ส่งผลให้ขนาดของโครงสร้างเล็กลงเนื่องจากที่ว่างของอะตอมไนโตรเจนและทำให้ค่าช่องว่างแถบพลังงานเพิ่มขึ้นเนื่องจากมีอะตอมออกซิเจนเข้าไปแทนที่ตำแหน่งอะตอมไนโตรเจน

Thesis	A Calculation of Energy Gap of Aluminum Nitride Crystal using Density Functional Theory
Student	Mr. Chaloeapol Saributr
Student ID	49067302
Degree	Master of Science
Program	Applied Physics
Year	2008
Thesis Advisor	Dr. Pitiporn Thanomngam
Thesis Co-Advisor	Dr. Sirapat Phratontep

ABSTRACT

This research concerns calculations of lattice constants and energy gaps of aluminum nitride crystal in zincblende structure with and without defects due to oxygen-doping in the crystal. There are three models of the defects. The first model is considered when a nitrogen atom in the crystal was substituted by an oxygen atom (O_N). The second model is considered when there is a nitrogen vacancy (N_V) in the crystal. The last model is the mixing of O_N model and N_V model. The calculations were performed using density functional theory (DFT) with pseudopotential plane wave and the local density approximation (LDA) approach. From the results, aluminum nitride crystal without defect has the lattice constant of 4.35 angstroms with an indirect band gap of 3.675 eV. Higher concentration of O_N resulted in increasing of the lattice constant and the energy gap of the crystal. When the number of N_V was increased, the lattice constant and the energy gap decreased. In the last model, increasing in the number of O_N and N_V resulted in decreasing of the lattice constant due to the nitrogen vacancy and an increasing of energy gap of the crystal due to the substituted oxygen atom.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้เป็นการศึกษาทฤษฎีที่ทำทนายมากสำหรับนักศึกษาระดับปริญญาโท เนื่องจากเป็นทฤษฎีที่อยู่บนพื้นฐานของวิชาควอนตัม ซึ่งเป็นศาสตร์ที่มีความสลับซับซ้อนมาก ด้วยเหตุนี้ข้าพเจ้าจึงขอขอบพระคุณดร.ปิติพร दनอมงาม และ ดร.สิริพัฒน์ ประ โทนเทพ ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ตลอดจนผู้รู้ทุกท่านที่ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้โดยเฉพาะอย่างยิ่งดร.ปิติพร दनอมงาม ที่นอกจากเป็นที่ปรึกษาทางวิชาการแล้ว ยังให้ความช่วยเหลือในทางอื่นอีกด้วย อาทิ ให้คำปรึกษาเกี่ยวกับปัญหาในชีวิตตลอดจนให้ข้อคิดในการทำงาน ข้าพเจ้าใคร่ขอขอบพระคุณอย่างสูงอีกครั้ง สำหรับงานทุกอย่างจะลุล่วงไปด้วยดีไม่ได้ถ้าขาดความเอื้อเฟื้อข้อมูลการทดลองจากท่านรองศาสตราจารย์ ดร. จิตี หนูแก้ว ตลอดถึงพี่ ๆ ในห้องปฏิบัติการควอนตัมเชิงแสงของสารกึ่งตัวนำ ที่สนับสนุนข้อมูลทางการทดลองตลอดมา และความสุขสนุกสนานของความเป็นพี่น้องในห้องปฏิบัติการคำนวณเชิงพีสิกส์ (CPRL) ที่เป็นกำลังในการทำงาน

ประโยชน์ผลบุญกุศลที่เกิดจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ขอพึงบังเกิดแก่ บิดา-มารดาของข้าพเจ้าให้ประสบสุขนิรันดร์เทอญ

เฉลิมพล สาริบูตร

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VII
สารบัญรูป.....	VIII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 จุดประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 หลักการพื้นฐานของอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส.....	4
2.2 สมการ โชรดิงเงอร์สำหรับปัญหาระบบหลายอนุภาค.....	5
2.3 Coulomb Interaction in Condensed Matter.....	6
2.4 แบบจำลองที่ประมาณให้อิเล็กตรอนอิสระต่อกัน.....	7
2.5 Exchange and Correlation.....	7
2.6 ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น.....	8
2.8 Thomas-Fermi-Dirac Approximation.....	8
2.9 Hohenberg-Kohn Theorems.....	9
2.9 Local (spin) Density Approximation and General Gradient Approximation Function.....	10
2.10 GW Approximation.....	11
2.11 การเรียงตัวแบบคาบของอะตอมในของแข็งและทฤษฎีแถบของอิเล็กตรอน.....	12

สารบัญ(ต่อ)

หน้า

2.11.1 โครงสร้างของผลึก (Structures of Crystals).....	12
2.11.2 ผลึกเดี่ยว พหุผลึก และวัสดุที่มีผลึกหลายชนิด.....	13
2.11.3 ประโยชน์ของผลึกและการประยุกต์ใช้.....	13
2.11.4 ข้อบกพร่องของผลึก.....	14
2.11.5 การบอกลักษณะต่าง ๆ ของผลึก.....	15
2.11.6 การระบุตำแหน่ง ทิศทาง และระนาบ.....	19
2.11.7 The Reciprocal Lattice.....	24
2.11.8 The Brillouin Zone.....	25
2.12 ผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์.....	26
บทที่ 3 วิธีดำเนินการคำนวณ.....	28
3.1 ขั้นตอนการวาดโครงสร้างของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์.....	28
3.1.1 การกำหนดพื้นที่การคำนวณ.....	28
3.1.2 การใส่อะตอมเพื่อสร้างเป็นโครงร่างผลึก.....	29
3.1.3 ภาคการเขียนโปรแกรมของการวาดโครงสร้าง.....	30
3.2 การอปติไมซ์โครงสร้าง (Geometry Optimization).....	32
3.3 ขั้นตอนการสร้างกริดคำนวณ.....	32
3.4 การตั้งค่าพลังงานที่ใช้ใน Self Consistent Field.....	34
บทที่ 4 ผลการวิจัย.....	38
4.1 การหาค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสม.....	38
4.1.1 ผลการคำนวณหาค่าจำกัดพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน.....	39
4.1.2 ผลการคำนวณแลตทิซพารามิเตอร์.....	40
4.2 ผลการคำนวณโครงสร้างแถบพลังงานของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ แบบเซลล์มูลฐาน.....	41
4.3 ผลการคำนวณช่องว่างแถบพลังงานของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์บริสุทธิ์และผลึก	

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
อะลูมิเนียมไนไตรด์ที่ถูกเจือด้วยออกซิเจน.....	42
4.4 ผลการคำนวณเปรียบเทียบค่าช่องว่างแถบพลังงานที่มีสมมาตรของแบบจำลองของ ผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์แบบต่าง ๆ.....	46
4.5 ผลการเปรียบเทียบระหว่างค่าแลตทิคพารามิเตอร์และค่าช่องว่างแถบพลังงานใน แบบจำลองลักษณะต่าง ๆ ของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่บริสุทธิ์และถูกเจือด้วย อะตอมออกซิเจน.....	47
4.6 ผลการทดลองหาค่าช่องว่างแถบพลังงานของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ ด้วยวิธีการ ปลูกแบบอาร์เอฟแมกนีตรอนสปีดเตอริงแบบควบคุมเวลาก๊าซไวปฏิกิริยาซึ่งมีการ ปรับปริมาณการปล่อยแก๊สไนโตรเจนเข้าไปในระบบปลูก.....	50
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	53
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	53
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	54
เอกสารอ้างอิง.....	56
ภาคผนวก.....	58
ภาคผนวก ก. ตัวแปรชนิดต่าง ๆ ของโปรแกรมที่ใช้ในการจำลองแบบ.....	59
ภาคผนวก ข. ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่.....	79
ประวัติผู้เขียน.....	87

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 แลตทิซพารามิเตอร์ของหน่วยเซลล์ของแลตทิซ 2 มิติ.....	16
2.2 สรุปลความสัมพันธ์ระหว่างระนาบต่าง ๆ กับระยะตัดแกนอ้างอิง.....	20
2.3 แสดงสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางแสงของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์.....	27
4.1 แสดงผลการคำนวณช่องว่างแถบพลังงานของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ด้วยเทคนิค LDA, GWA เพื่อเปรียบเทียบกับผลการคำนวณและผลที่วัดได้จากการทดลองในงานวิจัยก่อนหน้า.....	41
4.2 แสดงผลการคำนวณแลตทิซพารามิเตอร์และค่าช่องว่างแถบพลังงานของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์	43
4.3 แสดงผลการคำนวณแลตทิซพารามิเตอร์และค่าช่องว่างแถบพลังงานของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ ที่มีออกซิเจนแทนที่ตำแหน่งของไนโตรเจน.....	43
4.4 แสดงผลการคำนวณแลตทิซพารามิเตอร์และค่าช่องว่างแถบพลังงานของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ ที่มีที่ว่างของไนโตรเจน.....	44
4.5 แสดงผลการคำนวณแลตทิซพารามิเตอร์และค่าช่องว่างแถบพลังงานของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ ที่มีออกซิเจนแทนที่ตำแหน่งของไนโตรเจนและมีที่ว่างของไนโตรเจน.....	45
4.6 แสดงการเปรียบเทียบผลการคำนวณแลตทิซพารามิเตอร์และค่าช่องว่างแถบพลังงานของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีออกซิเจนแทนที่ตำแหน่งของไนโตรเจนและมีที่ว่างของไนโตรเจนที่มีสมมาตรต่างกัน.....	46

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 เป็นแบบแผนที่แสดงแนวคิดของ Hohenberg–Kohn ซึ่งเทียบเคียงสมการ Schrodinger เมื่อ $V_{ext}(r)$ แทนพลังงานศักย์, $\psi_i(\{r\})$ แทนฟังก์ชันคลื่นที่วิเคราะห์ทุกสถานะของระบบ, $\psi_0(\{r\})$ แทนฟังก์ชันคลื่นที่สถานะพื้น และ $n_0(r)$ แทนความหนาแน่นที่สถานะพื้น.....	9
2.2 แสดงความอิสระในการเลือกหน่วยเซลล์ในแลตทิซ 2 มิติ.....	15
2.3 แลตทิซที่เป็นไปได้ทั้งหมดทั้ง 5 แบบใน 2 มิติ.....	16
2.4 ระบบผลึกทั้ง 7 แบบในสามมิติ.....	17
2.5 แลตทิซพารามิเตอร์ของแลตทิซ 3 มิติและความสัมพันธ์ระหว่างทิศทางของแกนอ้างอิงต่าง ๆ ตามกฎมือขวา.....	18
2.6 บราวเวส์แลตทิซทั้ง 14 แบบใน 3 มิติ.....	18
2.7 การบอกลักษณะต่าง ๆ ที่สำคัญในการศึกษาผลึก.....	21
2.8 ภาพด้านซ้าย (a) แสดงโครงผลึกในระยะจริงในภาพ และภาพด้านขวา (b) แสดงโครงผลึกในระบบสเปซส่วนกลับในสองมิติ.....	22
2.9 แสดงโครงผลึกแบบบอดีเซ็นเตอร์ (bcc) พร้อมแสดงเวกเตอร์โครงผลึกทั้งสามที่เริ่มต้นที่อะตอมกลางซึ่งไปยังอะตอมที่มุมในศูนย์กลางของคิวบิก แสดงอะตอมที่แปลคอยู่แวดล้อมอะตอมกลางห่างเป็นระยะ $\frac{\sqrt{3}}{2}a$ ส่วนภาพขวาแสดง Wigner–Seitz cell (ซึ่งมีรูปร่างเหมือน Brillouin zone สำหรับ fcc).....	23
2.10 แสดงโครงผลึกแบบ FCC ซึ่งเป็นการจัดเรียงอะตอมให้ชิดกันมากขึ้น (close packing) ทำให้มีอะตอมล้อมรอบอะตอมหนึ่ง ๆ มากถึง 12 อะตอม ในภาพแสดงเวกเตอร์โครงผลึกทั้งสามเวกเตอร์ส่วนภาพขวาแสดง Wigner – Seitz cell (ซึ่งมีรูปร่างเหมือน Brillouin zone สำหรับ BCC	23
2.11 แสดง Brillouin zone (BZ) สำหรับหลาย ๆ ชนิด.....	25
2.12 โครงผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์โครงสร้างเวิร์ตไซต์ต์ (hexagonal wurtzite).....	26
2.13 โครงผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์โครงสร้างซิงค์เบลน (cubic zincblende)	26
2.14 โครงผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์โครงสร้างรอกซ์ซอลท์ (hexagonal rocksalt).....	26
2.15 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความนำความร้อนกับอุณหภูมิของผลึก AlN.....	27

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.1 แสดงลักษณะกล่องสี่เหลี่ยม 3 มิติสำหรับบรรจุอะตอม.....	28
3.2 แสดงโครงสร้าง primitive cell ของ อะลูมิเนียมไนไตรด์.....	30
3.3 แสดงการให้ระบุตำแหน่ง และ โครงสร้างหน่วยเซลล์ ของ อะลูมิเนียมไนไตรด์.....	30
3.4 แสดงผังการ โปรแกรมการเขียน โครงสร้างผลึก.....	31
3.5 แผนผังการ โปรแกรมการอปติไมซ์โครงสร้าง (geometry optimization).....	3.2
3.6 แผนผังการ โปรแกรมการสร้างกริดคำนวณ.....	34
3.7 แผนภาพการหาคำตอบของสมการ Kohn และ Sham.....	36
3.8 แสดงผังการ โปรแกรมการคำนวณพลังงานรวม.....	37
4.1 แสดง โครงสร้างที่ได้จากการวาด โครงผลึกของอะลูมิเนียมไนไตรด์โครงสร้างซิงค์เบลน (a) แสดงตำแหน่งแบบมุมสูงของ AIN (b) แสดงเซลล์มูลฐานของ AIN.....	38
4.2 แสดงผลการคำนวณการลู่เข้าของพลังงานรวมเมื่อใช้พลังงาน cut off ที่ค่าต่าง ๆ ซึ่งจากผลการ คำนวณพบว่ามีความพลังงาน cut off ที่เหมาะสมคือ 45 Ha หรือ 12.24 keV (1 Ha = 27.2113845 eV).39	
4.3 แสดงจำนวนของ plane wave ที่ใช้ในการคำนวณการลู่เข้าของพลังงานรวมที่ใช้พลังงาน cut off ค่าต่าง ๆ ซึ่งมีการเพิ่มขึ้นของจำนวนของ plane wave เมื่อใช้ค่าพลังงาน cut off มากขึ้น ในลักษณะเชิงเส้น.....	39
4.4 แสดงการลู่เข้าของพลังงานรวมของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์เมื่อโครงสร้างเข้าสู่สถานะที่เสถียร จากผลการคำนวณทำให้ทราบค่าแลตทิซพารามิเตอร์มีค่าประมาณ 4.3 อังสตรอม.....	40
4.5 แสดงผลการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของอะลูมิเนียมไนไตรด์อย่างละเอียด โดยการปรับกริด ใน k-space เป็น 2 x 2 x 2, 4 x 4 x 4 , 6 x 6 x 6 และ 8 x 8 x 8 ตามลำดับ ซึ่งทำให้ได้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์มีค่า 4.359 อังสตรอม.....	40
4.6 แสดง โครงสร้างแถบพลังงานของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์เทียบกับจุดต่าง ๆ ใน k-space โดยเทคนิค LDA.....	41
4.7 แสดงตัวอย่างรูปแบบของการจำลองแบบของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่ถูกเจือด้วยออกซิเจน (a) ผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์บริสุทธิ์ที่เป็นเซลล์หนึ่งหน่วย (b) ผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีออกซิเจนแทนที่ตำแหน่งของไนโตรเจน	

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่

หน้า

(c) ผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีที่ว่างของไนโตรเจน	
(d) ผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีออกซิเจนแทนที่ตำแหน่งของไนโตรเจน และมีที่ว่างของไนโตรเจน.....	42
4.8 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างค่าช่องว่างแถบพลังงานกับแบบจำลองของผลึกอะลูมิเนียม ไนไตรด์บริสุทธิ์และบกพร่องเนื่องจากมีอะตอมออกซิเจนแทนที่อะตอมไนโตรเจน.....	47
4.9 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างค่าแลตทิซพารามิเตอร์กับแบบจำลองของผลึกอะลูมิเนียม ไนไตรด์บริสุทธิ์และบกพร่องเนื่องจากมีอะตอมออกซิเจนแทนที่อะตอมไนโตรเจน.....	47
4.10 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างค่าช่องว่างแถบพลังงานกับแบบจำลองของผลึกอะลูมิเนียม ไนไตรด์บริสุทธิ์และบกพร่องเนื่องจากมีที่ว่างของอะตอมไนโตรเจน.....	49
4.11 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างค่าแลตทิซพารามิเตอร์กับแบบจำลองของผลึกอะลูมิเนียม ไนไตรด์บริสุทธิ์และบกพร่องเนื่องจากมีที่ว่างของอะตอมไนโตรเจน.....	49
4.12 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างค่าช่องว่างแถบพลังงานกับแบบจำลองของผลึกอะลูมิเนียม ไนไตรด์บริสุทธิ์และบกพร่องเนื่องจากมีอะตอมออกซิเจนแทนที่อะตอมไนโตรเจนและมี ที่ว่างของอะตอมไนโตรเจน.....	50
4.13 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างค่าแลตทิซพารามิเตอร์กับแบบจำลองของผลึกอะลูมิเนียม ไนไตรด์บริสุทธิ์และบกพร่องเนื่องจากมีอะตอมออกซิเจนแทนที่อะตอมไนโตรเจนและมี ที่ว่างของอะตอมไนโตรเจน.....	50
4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าช่องว่างแถบพลังงานของผลึก AIN ที่เปลี่ยนแปลงตามเงื่อนไข ไขการปล่อยแก๊สไนโตรเจนในระบบปลูกสารด้วยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสปีดเตอริง แบบควบคุมเวลาแก๊สไว้ปฏิบัติการ[15].....	51
4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าช่องว่างแถบพลังงานของผลึก AIN ที่เปลี่ยนแปลงตามเงื่อนไข ไขการปล่อยแก๊สไนโตรเจนในระบบปลูกสารด้วยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสปีดเตอริง แบบควบคุมเวลาแก๊สไว้ปฏิบัติการ[15].....	51

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

การดำเนินชีวิตของคนเรานั้น ได้ใช้สิ่งประดิษฐ์อิเล็กทรอนิกส์กันอย่างแพร่หลาย และ เพิ่มความต้องการขึ้นเรื่อย ๆ เช่น โทรศัพท์มือถือ กล้องถ่ายรูปดิจิทัล ตลอดจนเครื่องใช้ไฟฟ้าต่าง ๆ เป็นต้น ซึ่งสิ่งประดิษฐ์เหล่านั้น ล้วนแล้วพัฒนามาจากสารกึ่งตัวนำทั้งสิ้น ดังนั้น การเรียนรู้คุณสมบัติต่าง ๆ ของสารกึ่งตัวนำจึงเป็นจุดสำคัญที่จะนำไปสู่การพัฒนาอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น เทคโนโลยีสารกึ่งตัวนำเริ่มพัฒนาจากซิลิกอน และพัฒนาต่อมาเรื่อย ๆ จนกระทั่งเริ่มพัฒนา กับสารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม 2-6, 3-5

การพัฒนาคุณสมบัติของสารกึ่งตัวนำเพื่อให้เหมาะสมกับการนำไปใช้งานได้มีวิวัฒนาการไปไกลมาก ในปัจจุบันนักวิทยาศาสตร์ได้ศึกษาถึงลงไปอยู่ในระดับอะตอมหรือโมเลกุล ซึ่งเป็นการพยายามศึกษาจากเหตุเริ่มต้นของการแสดงคุณสมบัติทางแสงและไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ แต่อุปสรรคในการพัฒนาคือการวัดค่าคุณสมบัติต่างๆจากการทดลองซึ่งทำได้ยาก จึงกลายเป็นปัญหาหลักสำหรับนักพัฒนา ด้วยเหตุนี้การใช้เทคโนโลยีทางคอมพิวเตอร์ผนวกกับทฤษฎีทางฟิสิกส์เพื่อสร้างแบบจำลองของระบบอะตอมหรือโมเลกุลได้เข้ามามีบทบาทมากขึ้น ทั้งนี้เพราะมีความสะดวกและทำให้ทราบค่าคุณสมบัติของสารกึ่งตัวนำบางค่าที่ไม่สามารถวัดได้จากการทดลองและนอกจากนี้ การศึกษาจากการสร้างแบบจำลองยังช่วยลดค่าใช้จ่ายในการวิจัยได้อีกด้วย

อะลูมิเนียมไนไตรด์ (Aluminum Nitride: AlN) เป็นหนึ่งในสารประกอบกึ่งตัวนำหมู่ 3-5 ที่มีคุณสมบัติทางแสง, ทางไฟฟ้าและคุณสมบัติเชิงกลที่น่าสนใจเพราะมีการตอบสนองแสงในย่านความยาวคลื่นสั้น มีความเร็วพาหะในการแพร่สูงและมีค่าความนำความร้อนสูง และเมื่อไม่นานมานี้ กลุ่มนักพัฒนาสารกึ่งตัวนำจากสำนักวิจัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง สามารถปลูกผลึก AlN บนแผ่นสไลด์แก้วด้วยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสปีดเตอร์ริงแบบควบคุมเวลาก๊าซไอปฏิกิริยาซึ่งเป็นวิธีที่ถูกพัฒนาขึ้นเอง จากงานวิจัยดังกล่าวพบว่าค่าช่องว่างแถบพลังงานของผลึก AlN มีค่าเปลี่ยนแปลงขึ้นกับปริมาณของไนโตรเจนที่ใช้ในระบบของการปลูกสาร นอกจากนี้ทีมวิจัยยังได้ตรวจสอบพบออกซิเจนเข้าไปเจืออยู่ในผลึก AlN นั้นหมายความว่าเมื่อออกซิเจนหลงเหลืออยู่ในระบบของการปลูกสาร จากปรากฏการณ์เปลี่ยนแปลงของค่าช่องว่างแถบพลังงานดังกล่าวเป็นเหตุทำ

ให้เกิดความไม่ชัดเจนในการอธิบายโครงสร้างของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่ถูกเจือด้วยออกซิเจนที่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าช่องว่างแถบพลังงานที่ถูกปลูกด้วยระบบนี้

งานวิจัยชิ้นนี้จึงได้สร้างแบบจำลองของโครงสร้างผลึก AlN โดยอาศัยหลักทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (Density Functional Theory: DFT) เพื่อคำนวณหาโครงสร้างแถบพลังงานตลอดจนค่าช่องว่างแถบพลังงาน (energy gap) ของผลึก AlN นอกจากนี้ยังสร้างแบบจำลองของ AlN ที่มีการโด๊ปออกซิเจนเพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงขนาดของหน่วยเซลล์และค่าช่องว่างแถบพลังงาน

1.2 จุดประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เพื่อพัฒนารูปแบบการคำนวณ โครงสร้างแถบพลังงานของผลึก AlN จากหลักการคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น

1.2.2 เพื่อนำรูปแบบการคำนวณจากทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นมาใช้คำนวณช่องว่างแถบพลังงานของผลึก AlN

1.2.3 เพื่อนำทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นมาศึกษาและอธิบายการเปลี่ยนแปลงค่าช่องว่างแถบพลังงานผลึก AlN เนื่องจากปริมาณไนโตรเจนที่ใช้ในการปลูกฟิล์มด้วยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสปีดเตอริงแบบควบคุมเวลาที่ช้าไปปฏิกิริยาและถูกเจือด้วยออกซิเจน

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

งานวิจัยชิ้นนี้ได้ใช้ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นด้วยเทคนิค Pseudo potential โดยมี basis set เป็น Plane wave และใช้หลักการประมาณการค่าพลังงานศักย์แบบ Local Density Approximation (LDA) เพื่อคำนวณหาค่าคงที่ของโครงผลึก (lattice constant) และโครงสร้างทางไฟฟ้า (electronic structure) ของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีโครงสร้างแบบซิงค์เบลน (zincblende) โดยคำนวณหาโครงสร้างแถบพลังงาน (energy band structure) แล้ววิเคราะห์หาค่าช่องว่างแถบพลังงาน (energy gap) ทั้งในกรณีที่ผลึก AlN บริสุทธิ์ไม่มีความบกพร่อง และเมื่อผลึก AlN มีความบกพร่องเนื่องจากมีปริมาณของไนโตรเจนที่หายไป (N vacancy) และ การแทนที่อะตอมไนโตรเจนด้วยอะตอมออกซิเจนในผลึก $\text{AlO}_x\text{N}_{1-x}$

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 มีความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น

1.4.2 สามารถอธิบายปรากฏการณ์เปล่งแสงของสารกึ่งตัวนำที่สอดคล้องกับการคำนวณจากทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น

1.4.3 สามารถใช้ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นคำนวณหาค่าช่องว่างแถบพลังงานของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ได้ค่าเป็นที่ยอมรับเมื่อเทียบกับผลการทดลอง

1.4.4 สามารถอธิบายการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางแสงของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์เนื่องมาจากปริมาณไนโตรเจนที่ใช้ในการปลูกฟิล์มด้วยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสปีดเตอร์ริงแบบควบคุมเวลาก๊าซไวปฏิกิริยาและถูกเจือด้วยออกซิเจน

บทที่ 2

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

การศึกษาโครงสร้างทางไฟฟ้าของสารมีพื้นฐานมาจากทฤษฎีกลศาสตร์ควอนตัม และกลศาสตร์สถิติ ในบทนี้เป็นการอธิบายทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับการแก้ปัญหาาระบบหลายอนุภาค (many body problem)

2.1 หลักการพื้นฐานของอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส

โครงสร้างทางไฟฟ้าของสารตามทฤษฎีแล้วสามารถอธิบายจาก Hamiltonian ของระบบที่มีอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส อิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน และระหว่างอนุภาคในนิวเคลียสด้วยกัน

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

เมื่อ m_e เป็นมวลอิเล็กตรอนของอะตอม

Z_l แทนประจุบวกในนิวเคลียส

มีมวล M_l ตัวห้อย l เพื่อระบุจำนวนโปรตอน ในสมการที่ 1 เป็นการบรรยายถึง

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

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

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

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

และพลังงานศักย์ที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างโปรตอนกับโปรตอน ($\frac{1}{2} \sum_{l \neq j} \frac{Z_l Z_j e^2}{|R_l - R_j|}$) ซึ่งพลังงาน

ศักย์ทั้งหมดล้วนแล้วมีผลเนื่องมาจากอันตรกิริยาตามกฎของคูลอมบ์ สมการที่ 1 เป็นจุดเริ่มต้นในการ

อธิบายปัญหาหลายอนุภาค (many-body problem) และต่อมาก็ได้มีหลายสมการที่ได้พยายามอธิบายปัญหานี้ให้สมบูรณ์

ตามหลักการประมาณของ บอร์น-ออปเพนเฮเมอร์ (Born-Oppenheimer) [1] ซึ่งได้ประมาณให้นิวเคลียสหยุดนิ่งทำให้สมการที่ 1 เปลี่ยนรูปไปเป็น

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{int} + E_{11} \quad (2)$$

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

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

$$\text{พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส } \hat{V}_{ext} = \sum_{i,l} V_l(|r_i - R_l|)$$

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

ในเทอมสุดท้ายของสมการที่ 2 (E_{11}) เป็นเทอมที่อธิบายถึงพลังงานที่เป็นอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคในนิวเคลียสด้วยกันเองแต่ไม่มีผลกับการอธิบายพฤติกรรมของอิเล็กตรอน

2.2 สมการไชรดิงเจอร์สำหรับปัญหาระบบหลายอนุภาค

(Schrödinger Equation for The Many-Body Electron System)

ในการอธิบายปัญหาระบบหลายอนุภาคนั้น เริ่มต้นจากโมเดลที่ไม่พิจารณาทฤษฎีสัมพันธภาพ เพราะอยู่ในกรณีที่อนุภาคไม่มีความเร็วสูงเข้าใกล้ความเร็วแสง

$$i\hbar \frac{d\psi(\{r_i\}, t)}{dt} = \hat{H} \psi(\{r_i\}, t) \quad (3)$$

เมื่อ $\psi(\{r_i\}, t) \equiv \psi(r_1, r_2, \dots, r_N; t)$ ซึ่งอิเล็กตรอนต้องมีสมบัติเป็น antisymmetric ในทุกๆ ตำแหน่งของ r_i และจากการหาผลเฉลยของปัญหาในระบบที่มีเงื่อนไขขอบเขตแบบมีพลังงานศักย์คงที่ จะได้คำตอบของฟังก์ชันคลื่นเป็น $\psi(\{r_i\}, t) = \psi(\{r_i\}) e^{-i(\frac{\hat{H}}{\hbar})t}$

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

$$\text{และ } n(r) = \frac{\langle \psi | \hat{n}(r) | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \equiv N \frac{\int d^3r_2 \dots d^3r_N \sum \sigma_1 |\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)|^2}{\int d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N |\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)|^2} \quad (4)$$

และให้พลังงานจลน์เป็นค่า expectation ของ Hamiltonian

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V}_{\text{int}} \rangle + \int d^3r V_{\text{ext}}(r)n(r) + E_{11} \quad (5)$$

การหาค่าพลังงานต่ำสุดนั้นสามารถแก้สมการของ expectation ของ Hamiltonian และ อาศัยการออร์โทโนมอลของ ($\langle \psi | \psi \rangle = 1$) ผนวกกับ Lagrange multipliers

$$\delta \left[\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle - E (\langle \psi | \psi \rangle - 1) \right] = 0 \quad (6)$$

ซึ่งอาจเขียนเทียบเคียงกับหลักของ Rayleigh-Ritz

$$\Omega_{RR} = \langle \psi | \hat{H} - E | \psi \rangle \quad (7)$$

เพื่อ โนม้เข้าสู่หลัก variation โดยแทน โอเปอร์เรเตอร์บรา $\langle \psi |$ ด้วย $\langle \delta\psi |$ ทำให้

$$\langle \delta\psi | \hat{H} - E | \psi \rangle = 0 \quad (8)$$

สำหรับค่าเป็นไปได้อันหนึ่งของ $\langle \delta\psi |$ จะถูกพิจารณา แล้วทำให้เหลือ โอเปอร์เรเตอร์เคท $|\psi\rangle$ เขียนใหม่เป็น

$$\langle \hat{H} | \psi_m \rangle = E | \psi \rangle \quad (9)$$

คำตอบของฟังก์ชันคลื่นที่อยู่ในสถานะพื้น ψ_0 ในระดับพลังงานต่ำสุด และต้องอธิบายควบกับการ อุนุรักษ์อนุภาค (อนุภาคไม่สูญหายไปไหน)

2.3 Coulomb Interaction in Condensed Matter

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

$$E^{cc} = E_{\text{Hartree}} + \int d^3r V_{\text{ext}}(r)n(r) + E_{11} \quad (10)$$

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

$$E_{\text{Hartree}} = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (11)$$

และจากสมการที่ 10 ค่า E_{11} หมายถึงอันตรกิริยาระหว่างประจุบวกภายในนิวเคลียส ทำให้สุดท้ายแล้วค่าพลังงานรวมจึงสามารถเขียนได้เป็น

$$E = \left\langle \hat{T} \right\rangle + \left(\left\langle \hat{V}_{\text{int}} \right\rangle - E_{\text{Hartree}} \right) + E^{\text{cc}} \quad (12)$$

ซึ่งพลังงานรวมถูกพิจารณาจากหลักของคูโลมบ์ที่มีฟังก์ชันขึ้นกับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน $n(r)$ ที่มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอและต่อเนื่อง ซึ่งจากหลักการในหัวข้อนี้จะมีผลอธิบายเฉพาะอิทธิพลของคูโลมบ์ที่อิเล็กตรอนอยู่ห่างจากนิวเคลียสหลายๆ (long-ranged) ส่วนถ้ามีอันตรกิริยากันใกล้กับนิวเคลียส (short-ranged) จะต้องมีพจน์เรียกว่า exchange–correlation energy เพิ่มเติมขึ้นมาอีก

2.4 แบบจำลองที่ประมาณให้อิเล็กตรอนอิสระต่อกัน

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

2.5 Exchange and Correlation

จุดสำคัญของปัญหาการวิเคราะห์โครงสร้างทางไฟฟ้าคือการมีอันตรกิริยากันเองของอิเล็กตรอนหลายๆ ตัวทำให้ปัญหามีความซับซ้อนยากต่อการวิเคราะห์ ซึ่งโดยทั่วไปแล้วฟังก์ชันคลื่นจะสามารถเขียนได้เป็น $\psi(\{r_i\}) \equiv \psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ โดยมีความเกี่ยวเนื่องกันระหว่างคู่ของอิเล็กตรอนที่พยายามรักษาสมมูลกัน จึงต้องมีเลขควอนตัมระบุทิศทางที่ตรงข้ามกัน จากสมการที่ 5 เป็นการอธิบายพลังงานรวมที่รวมพจน์ที่มี correlation ระหว่างอิเล็กตรอนด้วยกันเองและสามารถหาค่า expectation ได้ดังนี้

$$\begin{aligned} n(r, \sigma; r', \sigma') &= \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(r - r_i) \delta(r' - r_j) \delta(\sigma - \sigma_i) \delta(\sigma' - \sigma_j) \right\rangle \\ &= N(N-1) \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \dots} dr_3 \dots dr_N |\psi(r, \sigma; r', \sigma'; r_3, \sigma_3; \dots, r_N, \sigma_N)|^2 \end{aligned} \quad (13)$$

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

$$\Delta n(r, \sigma; r', \sigma') = n(r, \sigma; r', \sigma') - n(r, \sigma)n(r', \sigma') \quad (14)$$

เพื่อนำไปใช้ประโยชน์ได้จริง จึงจำเป็นต้อง normalized การกระจายของคู่อิเล็กตรอนได้ดังนี้

$$g(r, \sigma; r', \sigma') = \frac{n(r, \sigma; r', \sigma')}{n(r, \sigma)n(r', \sigma')} = 1 + \frac{\Delta n(r, \sigma; r', \sigma')}{n(r, \sigma; r', \sigma')} \quad (15)$$

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

$$\Delta n(r, \sigma; r', \sigma') \equiv n_{xc}(r, \sigma; r', \sigma') = n_x(r, \sigma; r', \sigma') - n_c(r, \sigma; r', \sigma') \quad (16)$$

โดยอธิบายรวมกันเป็น exchange–correlation; n_{xc}

2.6 ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (Density Functional Theory)

ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นเป็นทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับระบบหลายอนุภาค (many-body system) ที่พิจารณาอนุภาคให้เป็นอนุภาคอิสระ (independent-particle) และทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นได้กลายเป็นเครื่องมือที่มีไว้สำหรับคำนวณโครงสร้างทางไฟฟ้าของอิเล็กตรอนในสารเพื่อศึกษาสมบัติของโมเลกุล ซึ่งเบื้องต้นจะทำการประมาณค่าต่างๆ โดยใช้หลัก local density approximation (LDA) และ Generalized–Gradient approximation (GGA) ซึ่งพัฒนาขึ้นครั้งแรกโดย Kohn และ Sham [3]

การพัฒนาทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นที่มีชื่อเสียงมากคือ การพัฒนาของ P.Hohenberg และ W. Kohn ในช่วงปี 1964 [2] ซึ่งเป็นการแสดงสมบัติของกลุ่มอิเล็กตรอนที่อยู่ในสถานะพื้นให้มีพลังงานเป็นฟังก์ชันของความหนาแน่น ส่วนการแก้ปัญหาให้ได้ค่าที่ถูกต้องนั้นต้องอาศัยความรู้ทางคณิตศาสตร์เข้ามาช่วยเพื่อให้การแก้ปัญหของระบบหลายอนุภาคให้มีความสมบูรณ์มากขึ้น ซึ่ง W. Kohn และ Sham [3] ได้คำนวณสำเร็จในเวลาต่อมา

2.7 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 ซึ่ง ได้ตีพิมพ์ผลงานดังกล่าวในปี 1930 นำไปสู่การ ได้สมการพลังงานรวมได้ ดังนี้

$$E_{TF}[n] = C_1 \int d^3r n(r)^{\frac{5}{3}} + \int d^3r V_{ext}(r)n(r) + C_2 \int d^3r n(r)^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (17)$$

เมื่อพจน์แรกในสมการที่ 17 เป็นพจน์พลังงานจลน์ที่มีค่า $c_1 = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} = 2.871$ และพจน์ที่สามมี

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

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

$$\int d^3r n(r) = N \quad (18)$$

2.8 Hohenberg–Kohn Theorems

การพยายามหาพลังงานของระบบหลายอนุภาคให้มีค่าใกล้เคียงความจริงโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น ได้ปรับปรุงขึ้น โดยให้ $V_{ext}(r)$ เป็นพลังงานศักย์จากภายนอก และให้นิวเคลียสหยุดอยู่กับที่ สามารถเขียน Hamiltonian ได้ดังนี้

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (19)$$

ซึ่งสามารถสร้างความสัมพันธ์ได้ดังรูป 2.1

$$\begin{array}{ccc} V_{ext}(r) & \xleftarrow{HK} & n_0(r) \\ \downarrow & & \uparrow \\ \psi_i(\{r\}) & \longrightarrow & \psi_0(\{r\}) \end{array}$$

รูปที่ 2.1 เป็นแบบแผนที่แสดงแนวคิดของ Hohenberg–Kohn ซึ่งเทียบเคียงสมการ Schrodinger เมื่อ $V_{ext}(r)$ แทนพลังงานศักย์, $\psi_i(\{r\})$ แทนฟังก์ชันคลื่นที่วิเคราะห์ทุกสถานะของระบบ, $\psi_0(\{r\})$ แทนฟังก์ชันคลื่นที่สถานะพื้น และ $n_0(r)$ แทนความหนาแน่นที่สถานะพื้น

2.9 Local (spin) Density Approximation and General Gradient Approximation

Function (L(S)DA and GGA Function)

จากการกำหนดให้พลังงานรวมของอิเล็กตรอนภายใต้โมเดล Homogeneous Gas คือ

$$E = \langle \widehat{H} \rangle = \langle \widehat{T} \rangle + \langle \widehat{V}_{\text{int}} \rangle - \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n^2}{|r-r'|} \quad (20)$$

ซึ่งสามารถแยกออกเป็นพจน์ของพลังงานรวมของ Hartree-Fock ที่เป็นการบวกกันระหว่างพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่ไม่มีอันตรกิริยากับพลังงาน exchange และที่เหลือเป็นพจน์ของพลังงาน correlation นำไปสู่การประมาณการหาค่าเฉลี่ยของค่าพลังงาน exchange ต่ออิเล็กตรอนหนึ่งตัวมีค่า

$$\varepsilon_x^\sigma = E_x^\sigma / N^\sigma = -\frac{3}{4\pi} k_F^\sigma = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} n^\sigma \right)^{1/3} \quad (21)$$

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

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

และนอกจากนี้ยังมี Hedin-Lundquist [5] ซึ่งพัฒนาจากทฤษฎี perturbation, Ceperley และ Alder [6] พัฒนาจากทฤษฎีควอนตัม Monte Carlo แต่ทั้งหมดล้วนแล้วให้ค่าคล้ายเหมือนกันคือ

$$V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr_s} \quad (22)$$

ตัวอย่างสมการหาค่าพลังงาน correlation โมเดลต่าง ๆ เช่น

โมเดล Hedin-Lundquist (HL) [5]

$$\varepsilon_c^{HL}(r_s) = -\frac{Ce^2}{2} \left[(1+x^3) \log \left(1 + \frac{1}{x} \right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (23)$$

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

$$V_c^{HL}(r_s) = -\frac{Ce^2}{2} \log \left(1 + \frac{1}{x} \right) \quad (24)$$

โมเดล Perdew-Zunger (PZ) [7]

$$\varepsilon_c^{PZ}(r_s) = -0.0480 + 0.031 \ln(r_s) - m0.0116r_s + 0.0020r_s n(r_s) \quad (25)$$

โมเดล Vosko-Wilkes-Nusiar (VWN) [8]

กำหนดให้ $Y(y) = y^2 + by + c$, $Q = (4c - b^2)^{1/2}$, $y_0 = -0.10498$, $b = 3.72744$,
 $c = 12.93532$ และ $A = 0.0621814$ แล้ว

$$\varepsilon_c^{LW} (r_s) = \frac{Ae^2}{2} \left[\log \left[\frac{y^2}{Y(y)} \right] + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \left(\frac{Q}{2y+b} \right) \right. \\ \left. - \frac{by_0}{Y(y_0)} \left\{ \log \left[\frac{(y-y_0)^2}{Y(y)} \right] + \frac{2(b+2y_0)}{Q} \tan^{-1} \left(\frac{Q}{2y+b} \right) \right\} \right] \text{ เมื่อ } y = r_s^{1/2}$$

ส่วน GGA ได้มีนักพัฒนามากมายเช่นกัน อาทิเช่น Perdew, Burke และ Enzerhof [9] โดยใช้ฟังก์ชัน PBE สำหรับแทนค่าพลังงาน exchange จากการพัฒนาตัว F_x โดยให้ $F_x(0) = 1$ และให้ $F_x =$ ค่าคงที่ เมื่อค่า s มีค่ามาก ๆ เมื่อ

$$F_x = 1 + \frac{10}{81} s_1^2 + \frac{146}{2025} s_2^2 + \dots \quad (26)$$

2.10 GW Approximation

การประมาณของ GW เป็นโมเดลที่สร้างขึ้นเพื่อหาค่าความถูกต้องของพลังงานที่แท้จริงเนื่องจาก LDA นั้นได้ประมาณค่าได้น้อยกว่าความเป็นจริงอยู่มาก ดังนั้นการที่จะทราบค่าที่ถูกต้องของค่าระดับชั้นพลังงานต้องอาศัยทฤษฎีที่สามารถอธิบายได้ใกล้เคียงกับระบบจริง GWA จึงเป็นทางเลือกหนึ่งของการจำลองแบบที่พิจารณาให้อะตอมของธาตุสามารถเคลื่อนที่ได้ซึ่งคล้ายกับระบบในโครงผลึกจริง ๆ

การพิจารณาเพื่อเข้าใจ GWA ต้องเริ่มต้นที่สมการ Khon-Sham

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right) \varphi_{nk}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \varphi_{nk}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{nk}^{DFT} \varphi_{nk}(\mathbf{r}) \quad (27)$$

และเปรียบเทียบกับสมการอธิบาย Quasi particle ได้ดังนี้

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right) \varphi_{nk}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega = \varepsilon_{nk}^{QP}) \varphi_{nk}(\mathbf{r}') = \varepsilon_{nk}^{QP} \varphi_{nk}(\mathbf{r}) \quad (28)$$

จะเห็นว่าสิ่งที่แตกต่างจากสมการ Khon-Sham คือพจน์ที่เป็น exchange-correlation ซึ่งถูกอธิบายแทนด้วย $\int d\mathbf{r}' \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega = \varepsilon_{nk}^{QP}) \varphi_{nk}(\mathbf{r}')$ เรียกว่า self-energy หรือ a non-local and energy dependent operator ซึ่งได้มาจาก

$$\Sigma^{GW}(r, r', \omega) = \frac{i}{2\pi} \int d\omega' e^{-i\delta\omega'} G(r, r', \omega - \omega') W(r, r', \omega') \quad (29)$$

เมื่อฟังก์ชันกรีน $G(r, r', \omega - \omega')$ คือ

$$G(r, r'; E) = G^0(r, r'; E) + \iint G^0(r, r_1; E) \sum(r_1, r_2; E) G(r_2, r'; E) dr_1 dr_2 \quad (30)$$

และ G^0 คือ

$$G^{(0)}(r, r', \omega) = \sum_{nk} \frac{\varphi_{nk}^{\text{DFT}}(r) \varphi_{nk}^{\text{DFT}*}(r')}{\omega - \varepsilon_{nk}^{\text{DFT}} + i\delta \operatorname{sgn}(\varepsilon_{nk}^{\text{DFT}} - \mu)} \quad (31)$$

ส่วนฟังก์ชัน $W(r, r', \omega)$ คือ

$$W_{G,G'}(\mathbf{q}, \omega) = \varepsilon_{G,G'}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) v_{G'}(\mathbf{q}) \quad (32)$$

เมื่อ

$$v_{G'}(\mathbf{q}) = \frac{4\pi}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}'|^2}$$

และ

$$\varepsilon_{G,G'}^{\text{RPA}}(\mathbf{q}, \omega) = \delta_{G,G'} - v_G(\mathbf{q}) \chi_{G,G'}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega) \quad (33)$$

เมื่อ Adler-Wiser expression ($\chi_{G,G'}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega)$) เท่ากับ

$$\chi_{G,G'}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega) = 2 \sum_{n,n',k} (f_{n,k} - f_{n',k+q}) \frac{\langle \varphi_{n',k+q}^{\text{DFT}} | e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} | \varphi_{n,k}^{\text{DFT}} \rangle \langle \varphi_{n,k}^{\text{DFT}} | e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} | \varphi_{n',k+q}^{\text{DFT}} \rangle}{\varepsilon_{n,k}^{\text{DFT}} - \varepsilon_{n',k+q}^{\text{DFT}} - \omega - i\delta} \quad (34)$$

และให้ $\varepsilon_{n,k}^{\text{DFT}}$ เป็น Khon-Sham Structure energy และ $\varphi_{n',k+q}^{\text{DFT}}$ เป็น Khon-Sham energies

2.11 การเรียงตัวของอะตอมในของแข็งและทฤษฎีแถบของอิเล็กตรอน

(Periodic Solids and Electron Bands)

2.11.1 โครงสร้างของผลึก (Structures of Crystals)

ผลึกของแข็งเป็นสถานะที่อะตอมของสารมีการจัดเรียงตัวกันอย่างซ้ำ ๆ และหน่วยการจัดเรียงตัวที่เล็กที่สุดที่เริ่มทำให้เกิดการจัดเรียงแบบซ้ำเรียกว่า primitive cell และสามารถสร้างให้เป็นโครงผลึกได้ด้วยการใช้หลักสมมาตรของการเลื่อนตำแหน่ง (translations) สำหรับตำแหน่งของอะตอมใน primitive cell เรียกว่า basis ส่วนกลุ่มของการเลื่อนตำแหน่งของ basis มาสร้างเป็นโครงผลึกที่เรียกว่า Bravais lattice ดังนั้นสามารถเขียนแบบสรุปเป็นความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$\text{Crystal structure} = \text{Bravais lattice} + \text{basis} \quad (35)$$

Bravais lattice คือ กลุ่มของจุดซึ่งแต่ละจุดมีลักษณะแวดล้อมเหมือนกันในทุกทิศทาง

Basis หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า โมติฟ (motif) คือ อะตอมไอออน หรือ กลุ่มของอะตอมหรือของไอออนที่เรียงตัวอยู่ตามจุดแลตทิซ

สำหรับวัสดุบางอย่าง เช่น โลหะบริสุทธิ์ จะมี basis ซึ่งประกอบด้วยอะตอมเพียง 1 อะตอม หรือไม่กี่อะตอม ทำให้โครงสร้างผลึกดูไม่ซับซ้อน แต่ถ้าหากเป็นวัสดุหรือสารเคมีอื่น ๆ ส่วนใหญ่ เช่น สารกึ่งตัวนำ จะมี basis ประกอบด้วยอะตอมจำนวนมาก ทำให้โครงสร้างผลึกมีความซับซ้อนขึ้น

2.11.2 ผลึกเดี่ยว พหุผลึก และวัสดุที่มีผลึกหลายชนิด

จากมุมมองทางผลึกวิทยา สามารถแบ่งสสารและวัสดุที่อยู่ในสภาพของแข็งออกได้เป็น 2 กลุ่มใหญ่ ๆ ตามโครงสร้างการจัดเรียงตัวของอะตอม ได้แก่ วัสดุที่เป็นผลึก (crystalline material) และวัสดุอสัณฐาน (amorphous material) วัสดุที่เป็นผลึกจะมีอะตอมที่จัดเรียงตัวกันตามนิยามของผลึกดังที่ได้กล่าวมาแล้ว ส่วนวัสดุอสัณฐานจะมีการจัดเรียงตัวกันของอะตอมอย่างไม่เป็นระเบียบ ตัวอย่างวัสดุอสัณฐานที่คุ้นเคยกันดี คือ แก้ว พลาสติกใส เป็นต้น

ถ้าใช้เกณฑ์ทางโครงสร้างจุลภาค (microstructure) เป็นหลักในการจำแนกประเภทของวัสดุ สามารถแบ่งวัสดุที่เป็นผลึกได้ดังนี้

1. วัสดุที่มีโครงสร้างจุลภาคที่เป็นเนื้อเดียว (homogeneous microstructure) หมายถึงวัสดุที่ทุกตำแหน่งที่มีโครงสร้างผลึกเหมือนกันและมีส่วนผสมทางเคมีเฉลี่ยเท่ากันหรือใกล้เคียงกัน ทั้งนี้ อาจแบ่งได้เป็น 2 ลักษณะ ได้แก่

- ก. ผลึกเดี่ยว (single crystal) หมายถึงวัสดุที่ทุก ๆ ตำแหน่งในเนื้อของวัสดุนั้นมีทิศทางการเรียงตัวของโครงสร้างผลึกเหมือนกัน

- ข. พหุผลึก (poly crystal) หมายถึงวัสดุที่ประกอบด้วยผลึกชนิดเดียวกันหลาย ๆ ผลึก ซึ่งมีทิศทางการจัดเรียงตัวต่างกันมาอยู่รวมกัน ในทางวัสดุศาสตร์จะเรียกผลึกแต่ละผลึกว่า เกรน (grain) และแนวรอยต่อระหว่างเกรนเรียกว่า ขอบเกรน (grain boundary)

2. วัสดุที่มีโครงสร้างจุลภาคที่ไม่เป็นเนื้อเดียว (heterogeneous microstructure) หมายถึงวัสดุที่ประกอบด้วยผลึกหลายชนิดซึ่งมีโครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีแตกต่างกันไป วัสดุกลุ่มนี้อาจเรียกว่าเป็นวัสดุหลายเฟส (multi-phase material)

2.11.3 ประโยชน์ของผลึกและการประยุกต์ใช้

ความรู้เกี่ยวกับโครงสร้างผลึกส่วนใหญ่ในระยะเริ่มแรกได้จากการศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction) ในระยะต่อมาจึงได้มีการใช้การเลี้ยวเบนด้วยคลื่นสสาร (matter wave) ได้แก่ อิเล็กตรอนดิฟแฟรกชัน (electron diffraction) และนิวตรอนดิฟแฟรกชัน

(neutron diffraction) ซึ่งมีบทบาทสำคัญมากขึ้นเรื่อย ๆ ในการศึกษาทางฟิสิกส์ เคมี ธรณีวิทยา และวัสดุศาสตร์

องค์ความรู้ที่ได้จากการศึกษาผลึกเหล่านี้ได้ช่วยให้นักวิทยาศาสตร์และวิศวกรเข้าใจ และสามารถควบคุมพฤติกรรมต่าง ๆ ของผลึก เช่น การเกิดนิวเคลียส (nucleation) การเติบโตของผลึก (crystal growth) และการเปลี่ยนแปลงรูปร่างและโครงสร้างของผลึก (phase transformation) รวมทั้งสมบัติทางกายภาพต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับโครงสร้างดังกล่าว

ความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับผลึก ประกอบกับความก้าวหน้าทางด้านเครื่องมือและอุปกรณ์ต่าง ๆ ยังมีส่วนช่วยให้เราสามารถสังเคราะห์ผลึกที่มีสมบัติเหมาะสมกับสภาพที่ต้องการใช้งาน เนื่องจากผลึกที่พบตามธรรมชาตินั้นมีจำนวนไม่มากนักที่มีสมบัติเหมาะสมสำหรับการประยุกต์ใช้ตามที่ต้องการได้ เช่น นักฟิสิกส์และวิศวกรอิเล็กทรอนิกส์ทำการปลูกผลึกเดี่ยวของซิลิกอนเพื่อนำไปใช้ในการผลิตอุปกรณ์ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ประสิทธิภาพสูง และนักโลหวิทยาใช้ในกระบวนการทางโลหะกรรมเพื่อปรับแต่งลักษณะของเกรนหรือผลึกในชิ้นส่วนวิศวกรรมที่ทำจากโลหะผสม โดยมีวัตถุประสงค์หลักคือเพื่อปรับปรุงสมบัติทางกลและทางกายภาพของชิ้นส่วนที่ทำจากโลหะผสมชนิดนั้น เป็นต้น

2.11.4 ข้อบกพร่องของผลึก

อาจกล่าวได้ว่า ผลึกที่สมบูรณ์แบบจริง ๆ ตามแบบจำลองนั้นหาได้ยากมาก ถึงแม้ผลึกที่สมบูรณ์แบบจะมีหน้าผลึก (crystal face) ที่ครบถ้วน แต่ผลึกดังกล่าวก็มักจะมีสารเจือปนในระดับโครงสร้างผลึก หรือ มีตำหนิในลักษณะต่าง ๆ ปรากฏให้เห็นในระดับโครงสร้างจุลภาค การมีสารเจือปนเข้าไปเกิดขึ้นในผลึก มีทั้งเป็นประโยชน์และไม่มีประโยชน์ ตัวอย่างที่สำคัญและน่าสนใจ เช่น

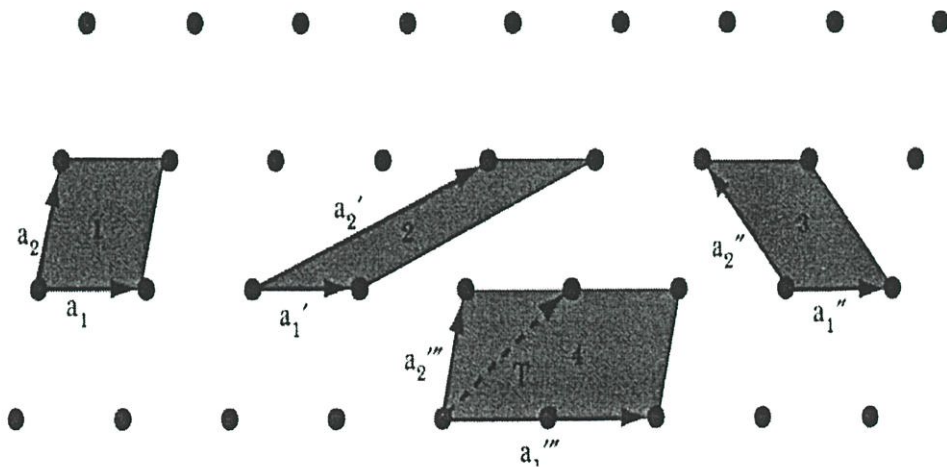
- อัญมณีต่าง ๆ เช่น พลอยและทับทิม ซึ่งก็คือออกไซด์ของอลูมินา (ซึ่งมีสีขาวใส ถ้าหากบริสุทธิ์) แต่เราไม่มีโอกาสได้เห็นทับทิมสีแดงเพราะโครงสร้างของอะลูมินามีอะตอมของโครเมียมเป็นสารเจือปนอยู่ปริมาณหนึ่ง พลอยที่มีสีน้ำเงินก็เป็นเพราะมีอะตอมของเหล็กเป็นสารเจือปนอยู่เป็นพลอยหายากที่เรียกว่า “สาแหรก” ซึ่งจะปรากฏแฉกของแถบสว่างภายในเม็ดพลอยเมื่อถูกแสงที่เป็นแถบสว่างขาวผ่ากึ่งกลางเหมือนตาของแมวกี่เพราะมีผลึกของไททานเนียมอยู่ภายใน
- ในสารกึ่งตัวนำจะมีการใช้สารเจือโคป (dopant) ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่ใช้ในการปรับแต่งสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงของสารกึ่งตัวนำให้มีสมบัติตามต้องการ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์

ที่สำคัญต่าง ๆ ไม่ว่าจะเป็นทรานซิสเตอร์ (transistor) ไดโอดเปล่งแสง (light-emitting diodes, LED's) ก็มีพื้นฐานมาจากการใช้ประโยชน์จากข้อบกพร่องของโครงสร้างผลึกดังกล่าวนี้

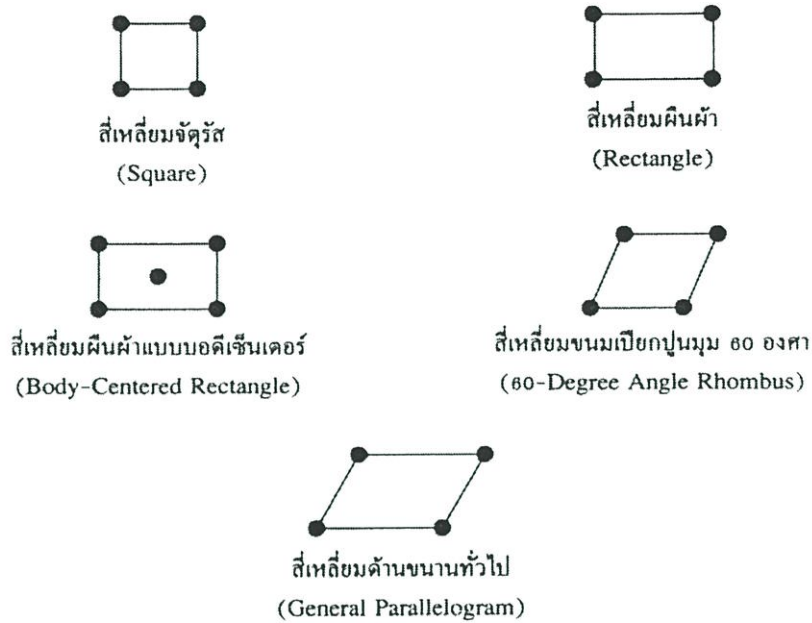
- สำหรับโลหะวิศวกรรมจะพบว่าข้อบกพร่องของผลึกประเภทเชิงเส้นหรือดิสโลเคชัน (dislocation) นั้นเป็นปัจจัยหลักประการสำคัญที่ควบคุมสมบัติทางกล โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ความแข็ง (hardness) ความแข็งแรง (strength) และความต้านทานต่อการแตกหัก (fracture toughness) ของโลหะทุกชนิด

2.11.5 การบอกลักษณะต่าง ๆ ของผลึก

ในระบบผลึกหนึ่ง ๆ หากพิจารณาจากภาพรวมจะเห็นว่า “โครงสร้างเครือข่ายขนาดใหญ่” หรือ ผลึก ซึ่งแผ่ขยายออกไปนี้ประกอบด้วย “โครงสร้างเล็ก” เรียกตัวซ้ำ ๆ กันอยู่ต่างกันต่อเนื่อง ซึ่งเรียกว่าส่วนที่เล็กที่สุดนี้ว่า หน่วยเซลล์ (unit cell) ในทางทฤษฎีนั้นการกำหนดหน่วยเซลล์จะทำได้ไม่จำกัดแต่ตามปกติจะเลือกหน่วยเล็กที่สุดที่เป็นไปได้และมีสมมาตรค่อนข้างสูง ตัวอย่างการเลือกหน่วยเซลล์ในแลตทิซ 2 มิติ แสดงในรูปที่ 2.2 ใน 2 มิติ แลตทิซพารามิเตอร์ได้แก่ ขนาดของเวกเตอร์ \vec{a} และ \vec{b} ดังแสดงในรูปที่ 2.2 ทั้งชนิดของแลตทิซที่แตกต่างกันที่เป็นไปได้จะมีเพียง 5 แบบ ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.2 แสดงความอิสระในการเลือกหน่วยเซลล์ในแลตทิซ 2 มิติ



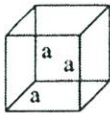
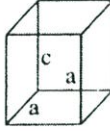
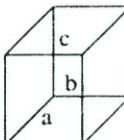

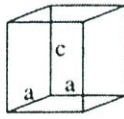
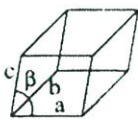
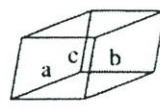
รูปที่ 2.3 แลตทิซที่เป็นไปได้ทั้งหมดทั้ง 5 แบบใน 2 มิติ

ตารางที่ 2.1 แลตทิซพารามิเตอร์ของหน่วยเซลล์ของแลตทิซ 2 มิติ

ชนิดของแลตทิซ 2 มิติ	ความยาวด้าน	มุม
สี่เหลี่ยมจัตุรัส (square)	$a = b$	$\gamma = 90^\circ$
สี่เหลี่ยมผืนผ้า (rectangle)	$a \neq b$	$\gamma = 90^\circ$
body-centered rectangle	$a \neq b$	$\gamma = 90^\circ$
rhombus	$a = b$	$\gamma = 60^\circ$
general parallelogram	$a \neq b$	ไม่มีข้อกำหนด

ใน 3 มิติ แลตทิซพารามิเตอร์ได้แก่ขนาดเวกเตอร์ \vec{a} , \vec{b} และ \vec{c} และมุม α , β และ γ ซึ่งเป็นมุมระหว่างเวกเตอร์ต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.3 ทั้งในชนิดของแลตทิซที่แตกต่างกันที่เป็นไปได้จะมีทั้งหมด 14 แบบซึ่งเรียกว่า บราวส์แลตทิซ (Bravais lattice) เพื่อเป็นเกียรติแก่ Auguste Bravais ผู้เขียนทฤษฎีเกี่ยวกับเรื่องนี้ในปี ค.ศ. 1848 บราวส์แลตทิซทั้ง 14 แบบนี้แสดงในรูป 2.6 ทั้งนี้ถ้าหากจัดกลุ่มแลตทิซทั้ง 14 แบบดังกล่าวจะสามารถแบ่งได้ 7 กลุ่ม ดังแสดงในรูป 2.4 ในการรายงานวิจัยนี้

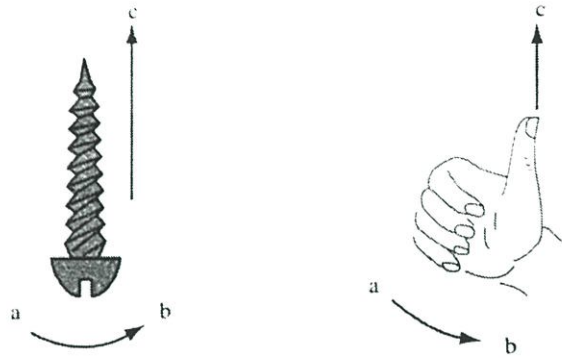
จะขอยกตัวอย่าง ระบบลูกบาศก์ (cubic system) ซึ่งเป็นระบบที่ง่ายที่สุด เนื่องจากมีความยาวแกนเท่ากันทั้งสามด้านและมีมุมทั้งหมดเป็นมุมฉาก หรือ 90 องศา ดังนี้

System	Axial Lengths and Angles	Unit Cell Geometry
ลูกบาศก์ (Cubic)	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
เตตระโกนอล (Tetragonal)	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
ออร์โธโรมบิก (Orthorhombic)	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
รอมโบฮีดรอล (Rhombohedral)	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
เฮกซะโกนอล (Hexagonal)	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
มอนอคลินิก (Monoclinic)	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
ไตรคลินิก (Triclinic)	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

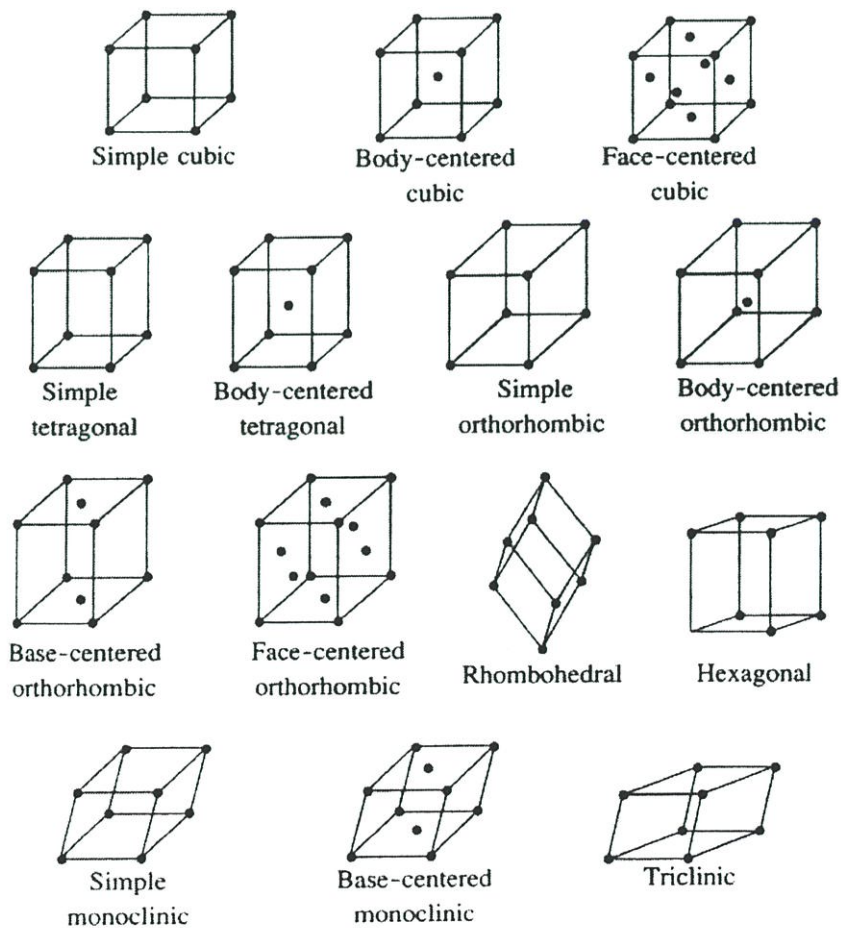
รูปที่ 2.4 ระบบผลึกทั้ง 7 แบบในสามมิติ

- ถ้าหากหน่วยเซลล์มีจุดแลตทิซเฉพาะที่มุม จะเรียกว่าลูกบาศก์อย่างง่าย (simple cubic)
- ถ้ามีจุดแลตทิซเพิ่มขึ้นที่ตรงกลางของหน่วยเซลล์จะเรียกว่า ลูกบาศก์แบบบอดีเซ็นเตอร์

(body center cubic) ถ้ามีจุดแลตทิซเพิ่มที่แต่ละด้านของหน่วยเซลล์เรียกว่า ลูกบาศก์แบบเฟซเซ็นเตอร์ (face center cubic) โปรดสังเกตแลตทิซแบบต่าง ๆ ที่เป็นไปได้ และเป็นไปไม่ได้ใน 3 มิติ ในรูปที่ 2.6 เช่น ไม่มีเตตระโกนอนแบบเฟซเซ็นเตอร์ เป็นต้น



รูปที่ 2.5 แลตทิซพารามิเตอร์ของแลตทิซ 3 มิติและความสัมพันธ์ระหว่างทิศทางของแกนอ้างอิงต่าง ๆ ตามกฎมือขวา



รูปที่ 2.6 บราเวส์แลตทิซทั้ง 14 แบบใน 3 มิติ

2.11.6 การระบุตำแหน่ง ทิศทาง และระนาบ

เนื่องจากผลึกมีสมบัติที่ขึ้นอยู่กับทิศทาง (anisotropy) ดังนั้นจึงต้องระบุแน่นอนว่าเรากำลังศึกษาลักษณะส่วนใดของผลึกอยู่ ซึ่งการระบุลักษณะที่ว่าจะกล่าวถึง ตำแหน่ง ทิศทาง และระนาบของผลึกที่กำลังศึกษาอยู่นั้น

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 และจะใช้จุดที่เป็นค่าจำนวนเต็มที่น้อยที่สุดที่แนวนั้นตัดผ่านเป็นตัวระบุ 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 $[111], [1\bar{1}1], [\bar{1}11], [11\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}1], [1\bar{1}\bar{1}]$ และ $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ เป็นต้น

3. การระบุระนาบ จะใช้อักษร $(h \ k \ l)$ (ให้สังเกตการใช้วงเล็บ และไม่มีเครื่องหมาย “,” คั่น) ค่า hkl เรียกว่า ดัชนีมิลเลอร์ (miller indices) ระนาบของผลึกเป็นสิ่งที่สำคัญที่สุดอีกประการหนึ่งในการศึกษาผลึก เพราะในแต่ละระนาบจะประกอบด้วยอะตอม ไอออน หรือ โมเลกุล เรียงตัวกันอยู่บนระนาบนั้น อาจกล่าวได้ว่าระนาบแต่ละระนาบจะมีความแตกต่างกันเช่นเดียวกับทิศทาง จุดที่ระนาบหนึ่ง ๆ ตัดแกนผลึกจะได้มาจากค่าส่วนกลับของดัชนีมิลเลอร์ 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 2.2 สรุปความสัมพันธ์ระหว่างระนาบต่าง ๆ กับระยะตัดแกนอ้างอิง

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

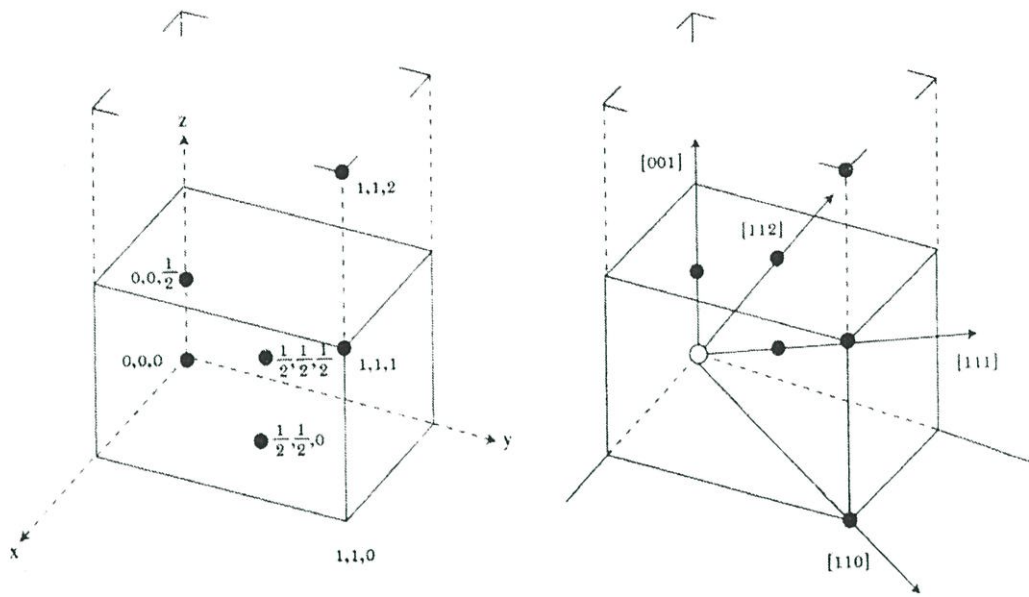
ถ้าหากเป็นกลุ่มจุดตัดในทิศทางลบก็จะใส่เครื่องหมาย “-” หรือ บาร์ (bar) ไว้บนตัวเลขนั้น ๆ ในทำนองเดียวกับทิศทาง

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 มีข้อสังเกตที่ควรรู้เกี่ยวกับดัชนีของระนาบเพิ่มดังนี้

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

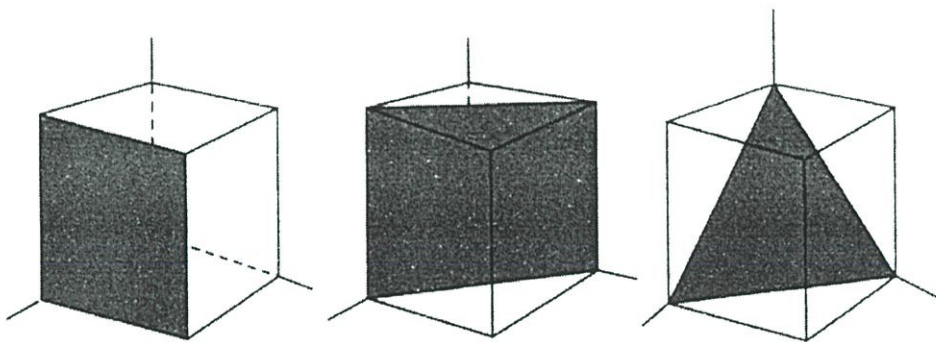
$$i = -(h + k) \quad (36)$$

เช่น ระนาบ (110) จะเรียกว่า (11 $\bar{2}$ 0) ในระบบเฮกซะโกนอล เฉพาะระบบลูกบาศก์เท่านั้นที่จะพบว่าทิศทาง [hkl] จะตั้งฉากกับระนาบที่มีดัชนีเหมือน ๆ กัน นั่นคือ ระนาบ (hkl) ตัวอย่างเช่น ทิศทาง [102] จะตั้งฉากกับระนาบ (102) ฟังระวังว่ากฎเกณฑ์ที่ไม่สามารถใช้ได้กับระบบอื่น ๆ ที่ไม่ใช่ลูกบาศก์ เช่น ในระบบเตตระโกนอล (และระบบอื่น ๆ ที่ไม่ใช่ลูกบาศก์) จะพบว่าทิศทาง [102] ไม่ตั้งฉากกับระนาบ (102) เป็นต้น



(ก)

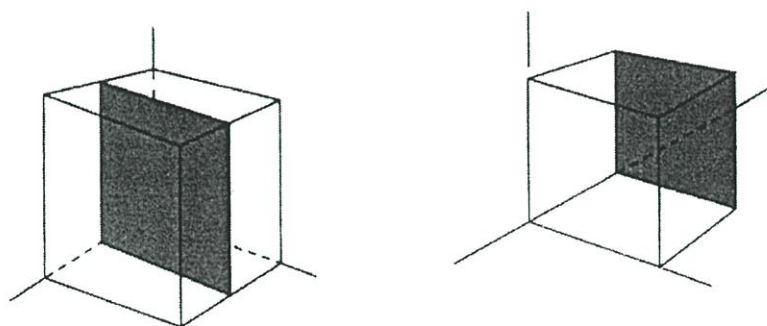
(ข)



(100)

(110)

(111)

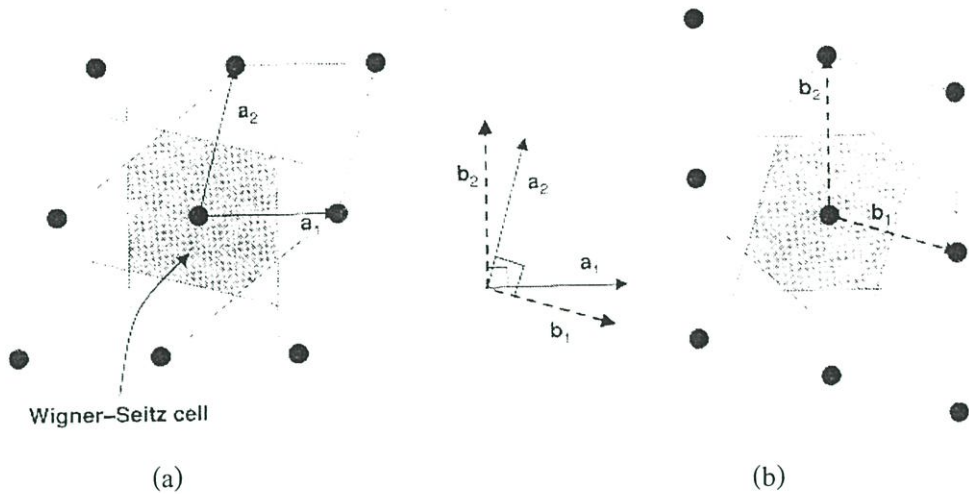


(200)

 $(\bar{1}00)$

(ค)

รูปที่ 2.7 การบอกลักษณะต่าง ๆ ที่สำคัญในการศึกษาผลึก



รูปที่ 2.8 ภาพด้านซ้าย (a) แสดง โครงผลึกในระยะจริงในภาพ และภาพด้านขวา (b) แสดง โครงผลึกในระบบสเปซส่วนกลับในสองมิติ

ในการพิจารณาสมมาตรของการเลื่อนตำแหน่งธรรมดาแล้วยังมีสมมาตรแบบอื่นๆอีกได้แก่ การหมุน (rotation) การสะท้อน (reflections) และการกลับด้าน (inversions) ซึ่งสรุปความสัมพันธ์ได้ ดังนี้

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

การสร้างโครงผลึกจากการใช้สมบัติของสมมาตรของเลื่อนตำแหน่งสามารถให้นิยามแก่ เวกเตอร์การเลื่อนตำแหน่งได้ดังนี้

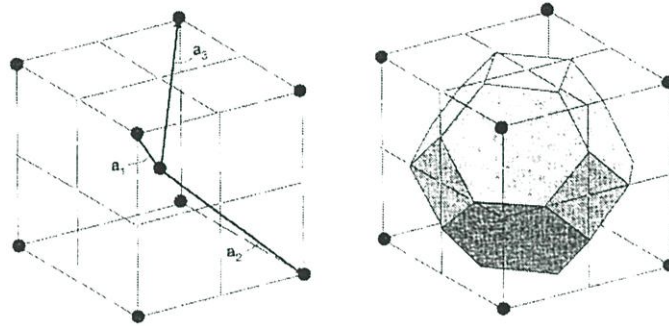
$$T(n) \equiv T(n_1, n_2, \dots) = n_1 a_1 + n_2 a_2 + \dots \quad (37)$$

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

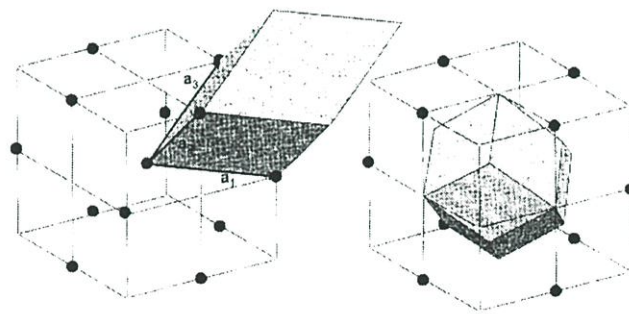
Square	rectangular	triangular
$a_1 = (1, 0)$	$(1, 0)$	$(1, 0)$
$a_2 = (0, 1)$	$(0, \frac{b}{a})$	$(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2})$

โครงผลึก 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 แสดงโครงผลึกแบบบอดีเซ็นเตอร์ (bcc) พร้อมแสดงเวกเตอร์โครงผลึกทั้งสามที่เริ่มต้นที่อะตอมกลางชี้ไปยังอะตอมที่มุมใน ศูนย์กลางของคิวบิก แสดงอะตอมทั้งแปดอยู่เวดล้อมอะตอมกลางห่างเป็นระยะ $\frac{\sqrt{3}}{2}a$ ส่วนภาพขวาแสดง Wigner-Seitz cell (ซึ่งมีรูปร่างเหมือน Brillouin zone สำหรับ fcc)



รูปที่ 2.10 แสดงโครงผลึกแบบ FCC ซึ่งเป็นการจัดเรียงอะตอมให้ชิดกันมากขึ้น (close packing) ทำให้มีอะตอมล้อมรอบอะตอมหนึ่ง ๆ มากถึง 12 อะตอม ในภาพแสดงเวกเตอร์โครงผลึกทั้งสามเวกเตอร์ ส่วนภาพขวาแสดง Wigner - Seitz cell (ซึ่งมีรูปร่างเหมือน Brillouin zone สำหรับ bcc)

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

$$\Omega_{cell} = \det(a) = |a| \quad (38)$$

2.11.7 The Reciprocal Lattice

การพิจารณาฟังก์ชัน $f(r)$

$$f(r + T(n_1, n_2, \dots)) = f(r) \quad (39)$$

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)

$$\exp(iq \cdot N_1 a_1) = \exp(iq \cdot N_2 a_2) \dots = 1 \quad (40)$$

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

$$f(q) = \frac{1}{\Omega_{crystal}} \int_{\Omega_{crystal}} dr f(r) \exp(iq \cdot r) \quad (41)$$

สำหรับในกรณีลักษณะที่เป็นคาบสามารถเขียนได้เป็น

$$\begin{aligned} f(q) &= \frac{1}{\Omega_{crystal}} \sum_{n_1, n_2, \dots} \int_{\Omega_{crystal}} dr f(r) e^{iq \cdot (r + T(n_1, n_2, \dots))} \\ &= \frac{1}{N_{cell}} \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{iq \cdot T(n_1, n_2, \dots)} \frac{1}{\Omega_{cell}} \times \int_{\Omega_{cell}} dr f(r) e^{iq \cdot r} \end{aligned} \quad (42)$$

จากเงื่อนไขการเลือกค่า q และแทนใน สเปซส่วนกลับเป็นเวกเตอร์ b แล้วเขียนแบบทั่วไปได้เป็น

$$b_i a_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (43)$$

โอกาสที่จะทำให้สมการที่ 43 เป็น ศูนย์ได้ โดยให้ $q = G$ เขียนใหม่เป็น

$$G(m_1, m_2, \dots) = m_1 b_1 + m_2 b_2 + \dots \quad (44)$$

เมื่อ m_i ต้องมีค่า เป็นจำนวนเต็ม แล้วเขียนให้อยู่ในรูปฟังก์ชันที่ขึ้นกับ G

$$f(G) = \frac{1}{\Omega_{cell}} \int_{\Omega_{cell}} dr f(r) \exp(iG \cdot r) \quad (45)$$

ในที่สุดค่า b สัมพันธ์กับ a ดังนี้

$$b_1 = 2\pi \frac{a_2 a_3}{|a_1 \cdot (a_2 \times a_3)|} \quad (46)$$

สรุปปริมาณเวกเตอร์ใน สเปซส่วนกลับ lattice ในสามมิติของโครงสร้างแบบต่าง ๆ

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

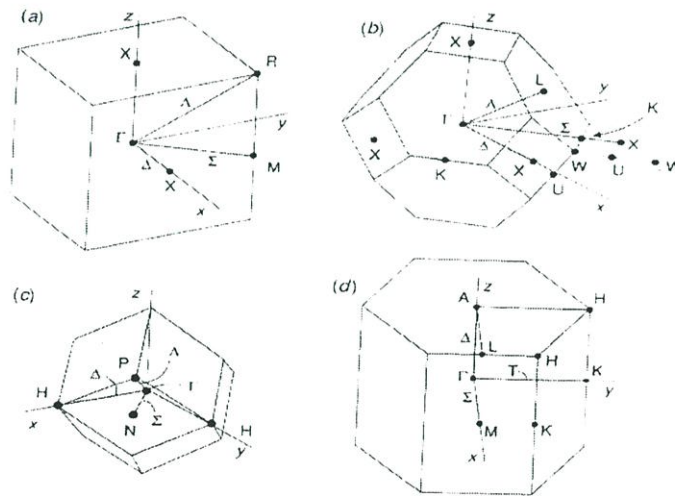
เมื่อปริมาตรของ cell ใด ๆ หาได้โดยการหา determinant ของ b ซึ่งคือ

$$\Omega_{BZ} = \det(b) = |b| = \frac{(2\pi)^d}{\Omega_{cell}} \quad (47)$$

เมื่อ d เป็นจำนวนมิติของโซน

2.11.8 The Brillouin Zone

Brillouin zone มีความหมายเดียวกันกับ Wigner-Seitz cell ในระบบจริง แต่ brillouin zone จะอธิบายในระบบแลตทิซสเปซส่วนกลับ ซึ่งมีลักษณะขึ้นกับ โครงสร้างของเซลล์สรุปได้ดังนี้

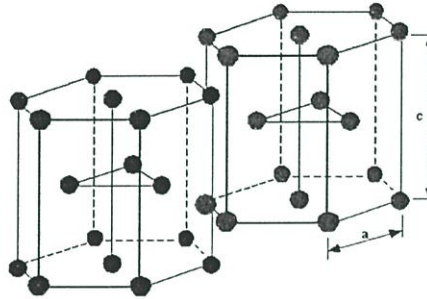


รูปที่ 2.11 แสดง Brillouin zone (BZ) สำหรับหลาย ๆ ชนิด

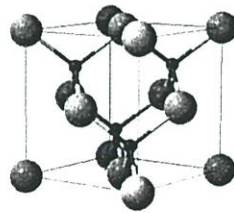
- (a) BZ ของคิวบิกอย่างง่าย (simple cubic;bc)
- (b) BZ ของคิวบิกมีอะตอมตรงกลางหน้า (face centered cubic;fcc)
- (c) BZ ของคิวบิกมีอะตอมอยู่ตรงกลาง (body centered cubic;bcc)
- (d) BZ ของคิวบิกทรงหกเหลี่ยม (hexagonal;hex)

2.11 ผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์

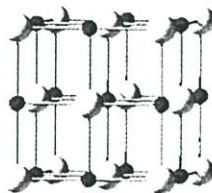
อะลูมิเนียมไนไตรด์เป็นสารกึ่งตัวนำตระกูลไนไตรด์ที่มีค่าช่องว่างแถบพลังงานที่กว้าง จึงเป็นสารที่ถูกเลือกไปพัฒนาเป็นอุปกรณ์ทางด้านแสงที่ใช้ย่านความยาวคลื่นสั้น อะลูมิเนียมไนไตรด์เป็นสารที่มีโครงสร้าง 3 โครงสร้างได้แก่ เวิร์ตไซต์, ซิงค์เบลน และ รอกก์ซอลท์ ดังแสดงในรูป 2.12, 2.13 และ 2.14 ตามลำดับ ซึ่งจะเกิดเป็นโครงสร้างใดขึ้นกับเทคนิคการปลูกผลึก



รูปที่ 2.12 โครงผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์โครงสร้างเวิร์ตไซต์ (hexagonal wurtzite)



รูปที่ 2.13 โครงผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์โครงสร้างซิงค์เบลน (cubic zincblende)



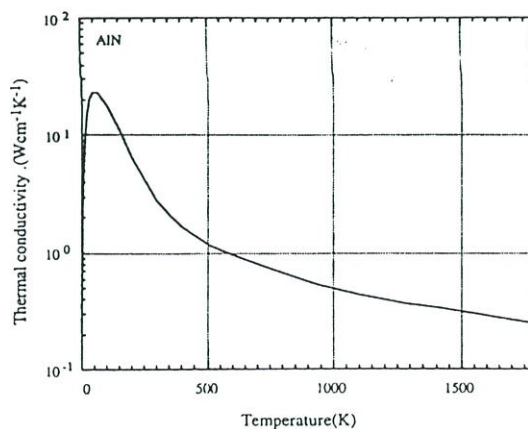
รูปที่ 2.14 โครงผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์โครงสร้างรอกก์ซอลท์ (hexagonal rocksalt)

ตารางที่ 2.3 แสดงสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางแสงของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์

	อะลูมิเนียม FCC	อะลูมิเนียมไนไตรด์		
		Wurtzite	Zincblende	Rocksalt
เลขอะตอม	13	13,7	13,7	13,7
ระยะคงที่โครงสร้างผลึก (lattice constant; A°)	4.05	a = 3.112 c = 4.982	a = 4.38	a = 4.043 c = 4.045
ช่องว่างแถบพลังงาน Energy gap (eV)	-	6.2	3.875	-
จุดหลอมเหลว	660.4	>2000	>2000	>2000

ที่มาข้อมูล . [10]

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 เป็นชั้นไดอิเล็กทริกส์เพื่อแทน SiO_2 เพื่อพัฒนาเป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในงานที่เป็นเทคโนโลยีของ SiC ซึ่งเป็นงานประเภททนกำลังไฟสูง การทนความร้อน และสำหรับสมบัติการนำความร้อนของ AlN สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำความร้อนกับอุณหภูมิของผลึก AlN

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

การคำนวณเชิงโมเลกุลโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น เป็นการคำนวณเพื่อสังเคราะห์ฟังก์ชันสถานะของอิเล็กตรอนแล้วหาพลังงานและความน่าจะเป็นที่จะพบกลุ่มของอิเล็กตรอน ณ ตำแหน่งต่าง ๆ ในสถานะพื้น ซึ่งในการคำนวณสามารถแบ่งออกเป็น 4 ส่วน ได้แก่

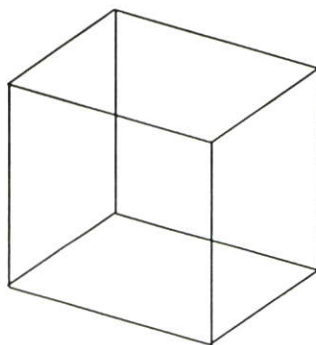
- การวาดโครงสร้าง
- การออปติไมซ์โครงสร้าง (geometry optimization)
- การสร้างกริดคำนวณ
- การคำนวณพลังงานรวมและค่าที่สนใจ

3.1. ขั้นตอนการวาดโครงสร้างของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ (Sketching AlN Crystals)

3.1.1 การกำหนดพื้นที่การคำนวณ

การคำนวณเริ่มจากการสร้างพื้นที่การคำนวณในระบบจริง (real space) โดยสร้างกล่องสี่เหลี่ยมมีระยะกว้าง ยาว และสูง ในหน่วยโบห์ร์ (Bohr unit; 1 Bohr = 0.5291772180 อังสตรอม) หรือเป็นการประกาศตัวแปรแทนค่าคงที่ของผลึก

การกำหนดค่าขนาดของกล่องสร้างโดยกำหนดตัวแปร (acell) ที่แทนเวกเตอร์ขนาด a หน่วยใน 3 มิติ ภาครแสดงผลของการเขียน โปรแกรมจะหมายถึงการสร้างกล่องขนาด 10 x 10 x 10 โบห์ร์



รูปที่ 3.1 แสดงลักษณะกล่องสี่เหลี่ยม 3 มิติสำหรับบรรจุอะตอม

3.1.2 การใส่อะตอมเพื่อสร้างเป็นโครงร่างผลึก

ขั้นตอนการใส่อะตอมลงไปในกลุ่มที่สร้างไว้ใน 3.1.1 มีความสำคัญมาก เพราะหมายถึงการสร้างลักษณะเฉพาะของสารที่มีโครงสร้างที่เราสนใจ งานวิจัยนี้ศึกษาผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์เฉพาะโครงสร้าง ซิงค์เบลน โดยประกอบไปด้วยอะตอม 2 ชนิดคือ อะตอมของอะลูมิเนียมมีเลขอะตอม 13 และ อะตอมของไนโตรเจนมีเลขอะตอม 7 อะตอมอะลูมิเนียมกระจายอยู่ที่มุมของกล่องและหน้าของแต่ละด้าน ที่เรียกว่าโครงสร้างแบบ face center cubic (FCC) มีอะตอมของไนโตรเจนอยู่ระหว่างมุมของกล่องไปที่จุดกึ่งกลางกล่องทำให้เกิดโครงสร้างเป็นแบบซิงค์เบลน

การกำหนดตัวแปรที่ช่วยสร้างให้เกิดเป็นโครงสร้างซิงค์เบลน ให้ได้โดยเริ่มต้นจากตัวแปรเมตริกซ์ 3×3 (rprim) ที่รองรับค่าระบุตำแหน่งของอะตอม โดยเริ่มต้นจากจุด $0.0, 0.0, 0.0$ แล้วชี้ไปยังตำแหน่งของอะตอมที่อยู่หน้าของด้านประชิดมุมทั้งสาม คือตำแหน่ง $0.0 \ 0.5 \ 0.5, 0.5 \ 0.0 \ 0.5$ และ $0.5 \ 0.0 \ 0.5$ หรือเขียนเป็นเวกเตอร์ได้ดังนี้

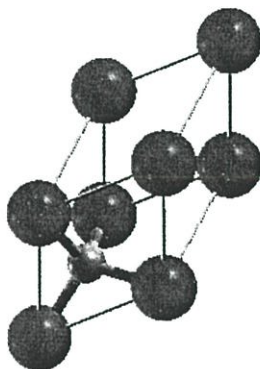
$$\begin{aligned}
 A_1 &= \frac{1}{2} a Y + \frac{1}{2} a Z \\
 A_2 &= \frac{1}{2} a X + \frac{1}{2} a Z \longleftrightarrow \begin{Bmatrix} 0.0 & 0.5 & 0.5 \\ 0.5 & 0.0 & 0.5 \\ 0.5 & 0.5 & 0.0 \end{Bmatrix} \text{ เมื่อ } a \text{ คือ } a_{\text{cell}} \\
 A_3 &= \frac{1}{2} a X + \frac{1}{2} a Y
 \end{aligned}$$

เมื่อมีเวกเตอร์คอยซีและระบุโครงร่างแล้ว ตำแหน่งอะตอมจึงสามารถระบุตำแหน่งได้ โดยกำหนดตัวแปร array $[3 \times \text{จำนวนอะตอมที่ระบุ}]$ (xred) หรือเป็นตัวแปรที่คอยกำหนดเบสิส (basis) ของผลึก สำหรับซิงค์เบลน กำหนดได้โดยในอะตอมที่ 1 (Al) อยู่ที่ตำแหน่ง $0.0 \ 0.0 \ 0.0$ และ อะตอมที่ 2 (N) อยู่ที่ตำแหน่ง $\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4}$ ซึ่งเป็นเบสิสที่เล็กที่สุดของโครงร่างนี้แสดงในรูปที่ 3.2 หลังจากนั้นโครงผลึกจะถูกกำหนดให้เต็มเซลล์โดยการใช้หลักของสมมาตร แสดงตัวแปรระบุตำแหน่งอะตอมอยู่ในรูปเวกเตอร์ได้ดังนี้

$$\begin{aligned}
 B_1 &= 0A_1 + 0A_2 + 0A_3 = 0aX + 0aY + 0aZ \quad (\text{Al}) \\
 B_2 &= 1/4 A_1 + 1/4 A_2 + 1/4 A_3 = 1/4 a X + 1/4 a Y + 1/4 a Z \quad (\text{N})
 \end{aligned}$$

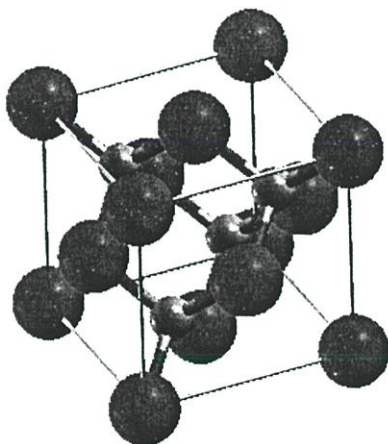
เมื่อ a คือ a_{cell}

จากการกำหนดโครงสร้างจากข้างต้นแล้วในทางวิเคราะห์โครงสร้างจะสามารถแสดงโครงสร้างของ อะลูมิเนียมไนไตรด์ในลักษณะที่เป็นเซลล์มูลฐาน (primitive cell) ได้ดังนี้



รูปที่ 3.2 แสดงโครงสร้างเซลล์มูลฐาน (primitive cell) ของ อะลูมิเนียมไนไตรด์

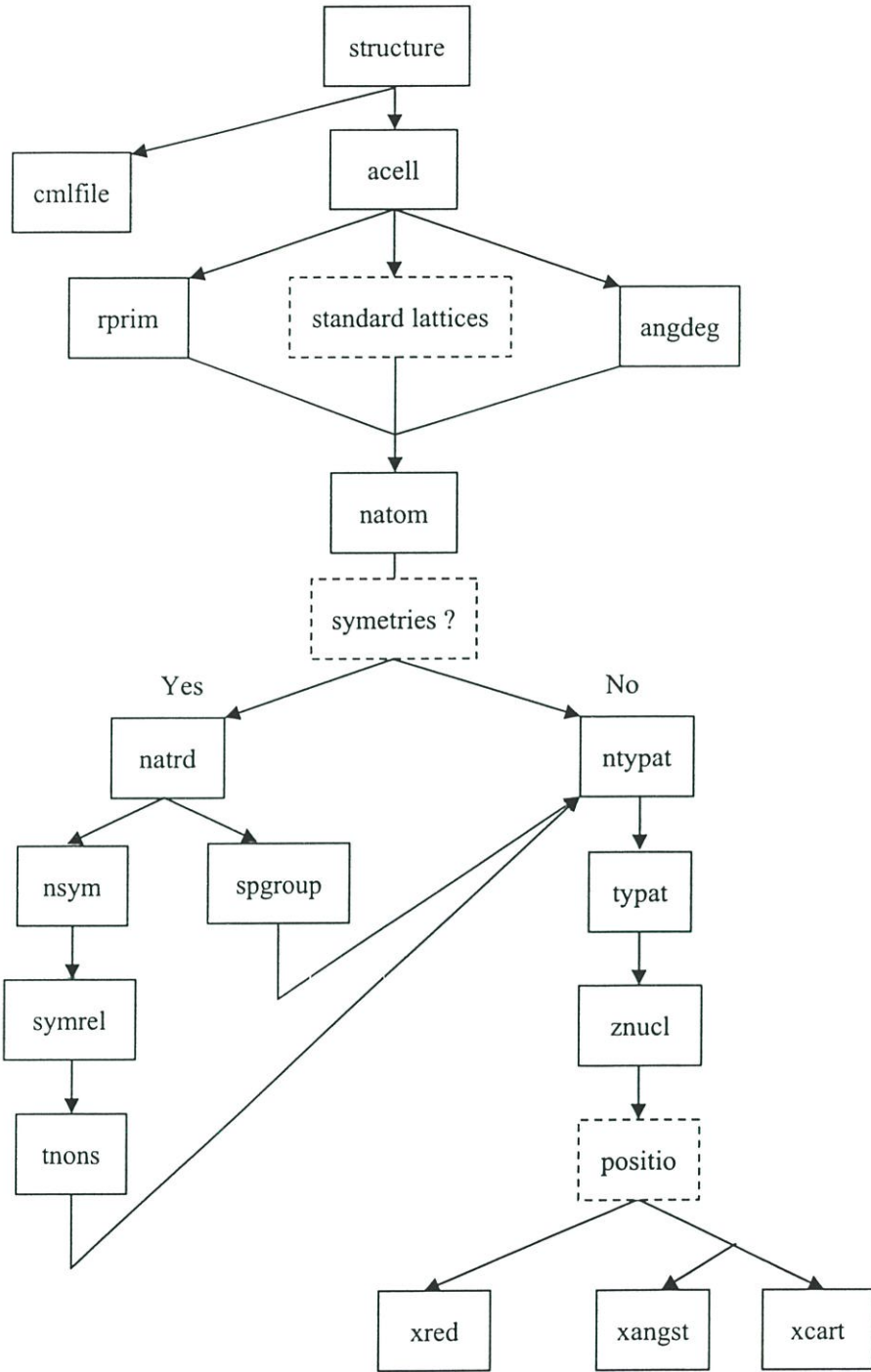
ในกรณีการคำนวณเพื่อหาโครงสร้างแถบพลังงานนิยมคำนวณจากการกำหนดโครงสร้างเป็น เซลล์มูลฐาน ส่วนถ้าต้องการกำหนดเป็นแบบหน่วยเซลล์ดังแสดงโครงสร้างในรูปที่ 3.3 หรือ ซุปเปอร์เซลล์



รูปที่ 3.3 แสดงการให้ระบุตำแหน่ง และ โครงสร้างหน่วยเซลล์ ของ อะลูมิเนียมไนไตรด์

3.1.3 ภาคการเขียนโปรแกรมของการวาดโครงสร้าง

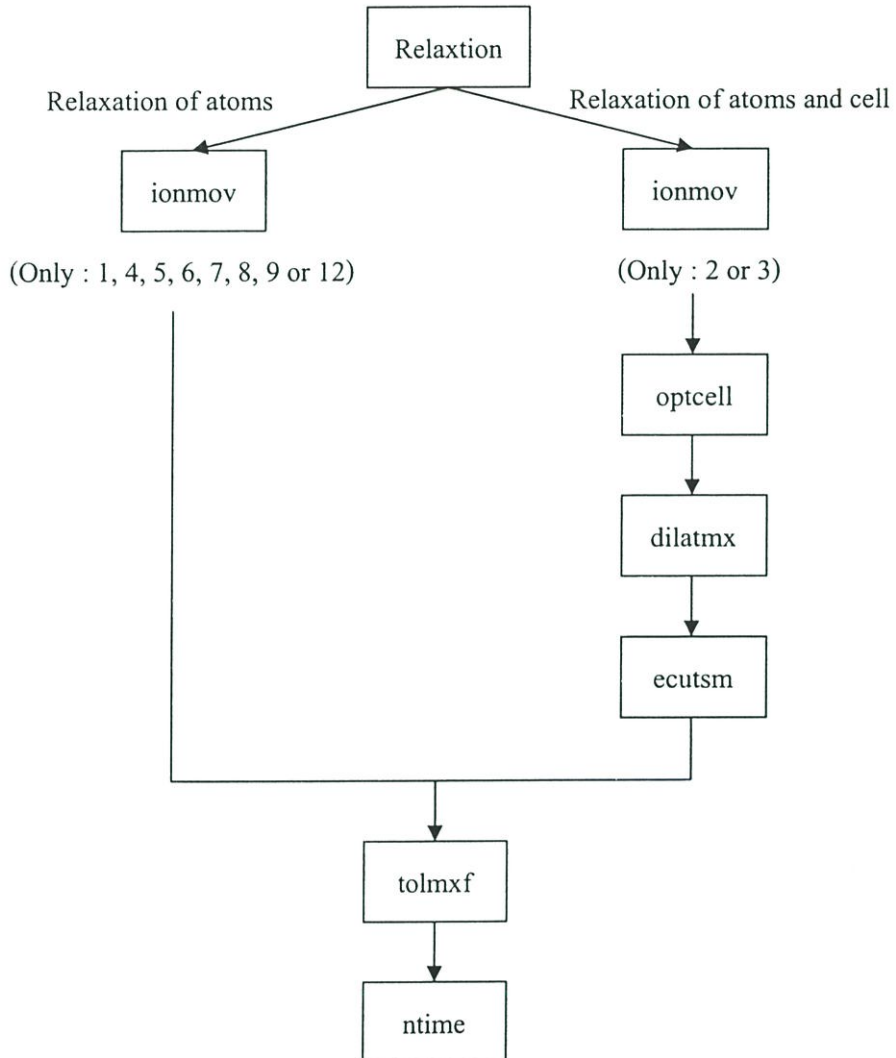
ในภาคการคำนวณจะมีตัวแปรมาแทนที่ค่าทางทฤษฎีที่จำเป็นในการวาดโครงสร้างของโครงสร้างผลึกสามารถเขียนเป็นแผนผังได้ดังนี้



รูปที่ 3.4 แสดงผังการ โปรแกรมการเขียน โครงสร้างผลึก

3.2 การออปติไมซ์โครงสร้าง (geometry optimization)

ในการหาโครงสร้างที่เสถียรของโครงผลึกนั้น จำเป็นต้องใช้หลักการทางโมเลกูลาร์ไดนามิกส์ (molecular dynamic) เข้ามาอธิบาย ซึ่งสามารถ อธิบายเป็นผังการ โปรแกรมได้ดังนี้



รูปที่ 3.5 แผนผังการ โปรแกรมการออปติไมซ์โครงสร้าง (geometry optimization)

3.3 ขั้นตอนการสร้างกริดคำนวณ

การคำนวณโครงสร้างทางไฟฟ้าของสารนั้นต้องคำนวณในระบบ reciprocal space ระบุตำแหน่งใน K-space งานวิจัยนี้ได้อ้างอิงการใช้งานกริดใน k-space ของ Hendrik J. Monkhorst และ James D. Pack [11] เมื่อ ให้จุดทั่ว ๆ ไปในโครงผลึกระบุโดยเวกเตอร์ (general lattice point)

$$\vec{R} = R_1\vec{t}_1 + R_2\vec{t}_2 + R_3\vec{t}_3 \quad (48)$$

เมื่อ $\vec{t}_1, \vec{t}_2, \vec{t}_3$ เป็นเวกเตอร์ของการเลื่อนตำแหน่งของเซลล์มูลฐาน (primitive translation vector) แล้วสามารถกำหนดเซลล์มูลฐานในสเปซส่วนกลับ ได้ดังนี้

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{v} \vec{t}_2 \times \vec{t}_3, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{v} \vec{t}_3 \times \vec{t}_1, \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{v} \vec{t}_1 \times \vec{t}_2 \quad (49)$$

เมื่อ v เป็นปริมาตรของ หน่วยเซลล์ (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 แทนจำนวนเต็มบวกที่ค้อยแทนจำนวน

จุดและให้ q^3 เป็นค่าจำกัดจำนวนจุดใน space ของ BZ

และกำหนดให้

$$k_{prs} = u_p b_1 + u_r b_2 + u_s b_3 \quad (50)$$

กำหนดให้ สมมาตรทั้งหมดของ point-group เป็น

$$A_m(\vec{k}) = N_m^{-1/2} \sum_{|\vec{R}|=c_m} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \quad (51)$$

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

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

$$S_{mn}(q) = \frac{1}{q^3} \sum_{p,r,s=1}^q A_m^*(\vec{k}_{prs}) A_n^*(\vec{k}_{prs}) \quad (52)$$

ในกรณีของ FCC มีค่า

$$\frac{1}{q^3} \sum_{i=1}^{q^3} A_m^*(\vec{k}_i) A_n(\vec{k}_i) = \delta_{mn} \quad (53)$$

โดย มี 52 สมมาตรของ point group ตามสมการที่ 53 ภายใต้เงื่อนไข

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

และ

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

ทำให้สมการที่ 53 ย่อลงได้เป็น

$$\frac{2}{q^3} \sum_{j=1}^{P(q)} w_j A_m^*(\vec{k}_j) A_n^*(\vec{k}_j) = \delta_{mn} \quad (54)$$

เมื่อ

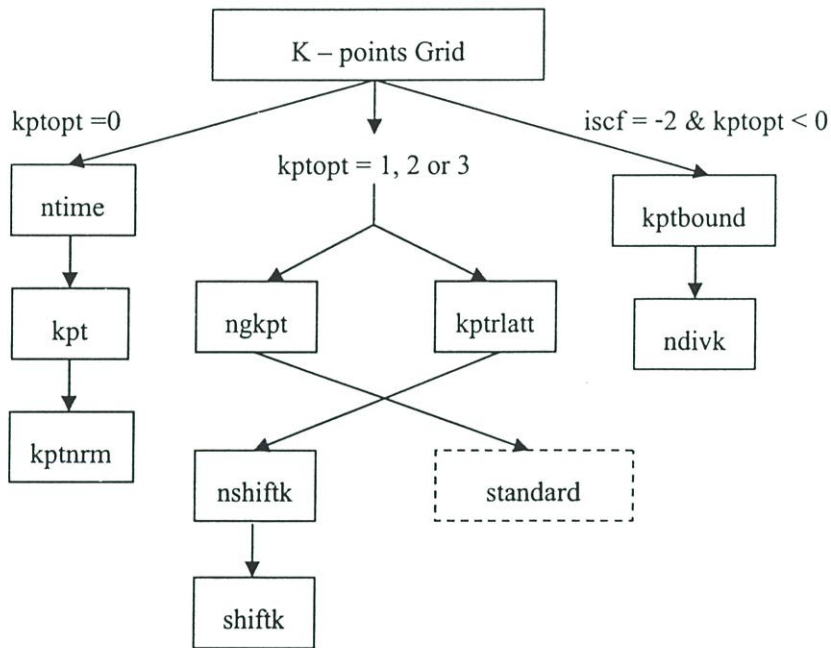
$$P(q) = \begin{cases} (q/96)(q+2)(q+4) ; q/2 \text{ is even} \\ \frac{1}{96}(q+2)(q^2+4q+12) ; q/2 \text{ is odd} \end{cases} \quad (55)$$

และ

$$W_j^{ab}(q) = \begin{cases} 1 \text{ if } |R_j^b - R_j^a| = 0, 2q, 4q, \dots \\ (-1)^{q+1} \text{ if } |R_j^b - R_j^a| = 0, 3q, 5q, \dots \\ 0 \text{ otherwise} \end{cases} \quad (56)$$

โดยที่ $|R_j^a|, |R_j^b| < \frac{q}{2}$ เมื่อ $j = 1, 2, 3, 4, \dots$

ในการสร้างกริดการคำนวณสามารถสร้างผังการโปรแกรมได้ดังนี้



รูปที่ 3.6 แผนผังการโปรแกรมการสร้างกริดคำนวณ

3.4 การตั้งค่าพลังงานที่ใช้ใน Self Consistent Field

จากการพัฒนาทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นของอิเล็กตรอน [2] มีพลังงานในสถานะพื้นของระบบที่ประกอบด้วยอิเล็กตรอนแบบไม่ฮอว์มอจีเนียส (inhomogeneous electrons gas) ในรูปของพลังงานศักย์สถิต $v(r)$ สามารถเขียนได้เป็น

$$E = \int v(r)n(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' + G[n] \quad (57)$$

เมื่อ $n(r)$ เป็นความหนาแน่น และ $G[n]$ เป็นฟังก์ชันที่ขึ้นกับความหนาแน่นซึ่งนิยามว่า

$$G[n] \equiv T_s[n] + E_{xc}[n] \quad (58)$$

เมื่อ $T_s[n]$ เป็นพลังงานจลน์ของระบบอิเล็กตรอนที่มีอันตรกิริยากันใน $n(r)$ และ $E_{xc}[n]$ ที่ถูกกำหนดให้

$$E_{xc}[n] = \int n(r) \varepsilon_{xc}(n(r)) dr \quad (59)$$

เมื่อ $\varepsilon_{xc}(n)$ เป็นพลังงาน exchange correlation ต่อ อิเล็กตรอนหนึ่งตัว ซึ่งการหาค่าพลังงาน exchange correlation เป็นเรื่องยากแต่เบื้องต้นนิยามหาได้จากการประมาณการให้อิเล็กตรอนมีลักษณะเป็น homogenous electron gas ภายใต้งเงื่อนไข

$$\int \delta n(r) dr = 0 \quad (60)$$

ส่งผลให้

$$\int \delta n(r) \left\{ \varphi(r) + \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(r)} + \mu_{xc}(n(r)) \right\} dr = 0 \quad (61)$$

เมื่อ

$$\varphi(r) = v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' \quad (62)$$

และ

$$\mu_{xc}(n) = d(n\varepsilon_{xc}(n)) / dn \quad (63)$$

จากสมการที่ 63 ทำให้เห็นได้ชัดว่า พลังงาน exchange correlation ขึ้นกับศักย์เคมีของความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ เมื่อพิจารณาค่าพลังงานศักย์ในระบบที่อิเล็กตรอนถูกปล่อยให้ไม่มีการอันตรกิริยาระหว่างกัน และจะมีค่าพลังงานศักย์เท่ากับ $\varphi(r) + \mu_{xc}(n(r))$ ดังนั้นจึงเริ่มต้นให้ค่า μ และ φ เพื่อได้ค่า $n(r)$ แล้วแทนค่าทั้งหมดลงไปในสมการ 61 ที่ถูกจัดคล้ายกับสมการ Schrodinger

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + [\varphi(r) + \mu_{xc}(n(r))] \right\} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (64)$$

และกำหนดให้

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (65)$$

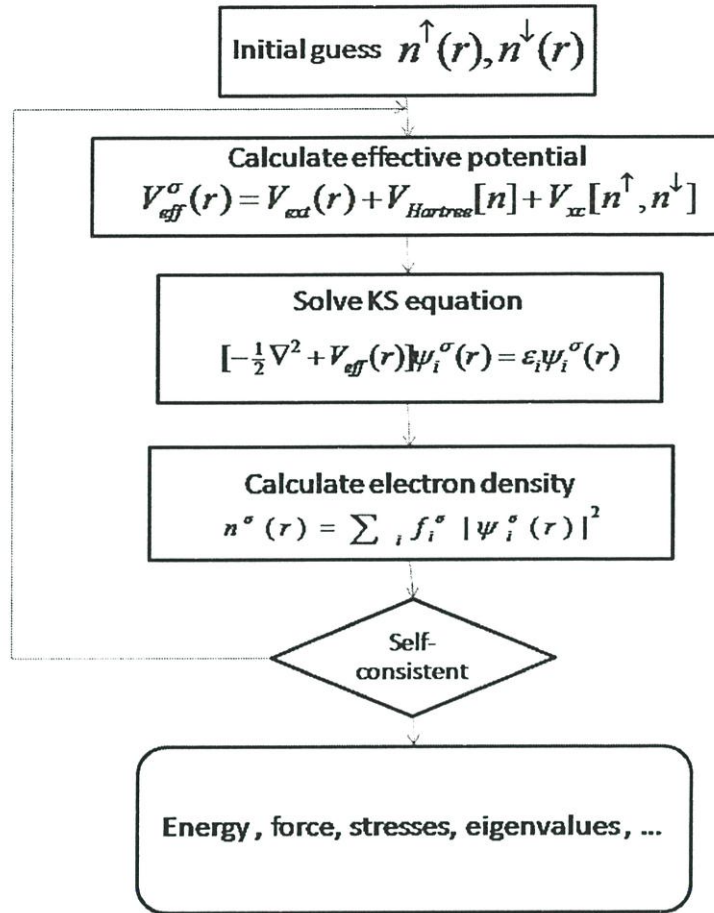
เมื่อ N เป็นจำนวนอิเล็กตรอนทั้งหมด

ตั้งแต่สมการ 64 ถึง 65 สามารถ self-consistent โดยเริ่มจากการให้ค่า $n(r)$ เพื่อหา $\varphi(r)$ จากสมการที่ 64 และ μ_{xc} ในสมการที่ 63 แล้วหาค่า $n(r)$ ใหม่ซึ่งนำไปสู่การหาค่าพลังงาน

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int n(r) [\varepsilon_{xc}(n(r)) - \mu_{xc}(n(r))] dr \quad (66)$$

โดยพลังงานจลน์ของระบบได้ประมาณการให้มีค่า

$$T_s[n] = \int \frac{3}{10} (3\pi^2 n)^{5/3} n dr \quad (67)$$

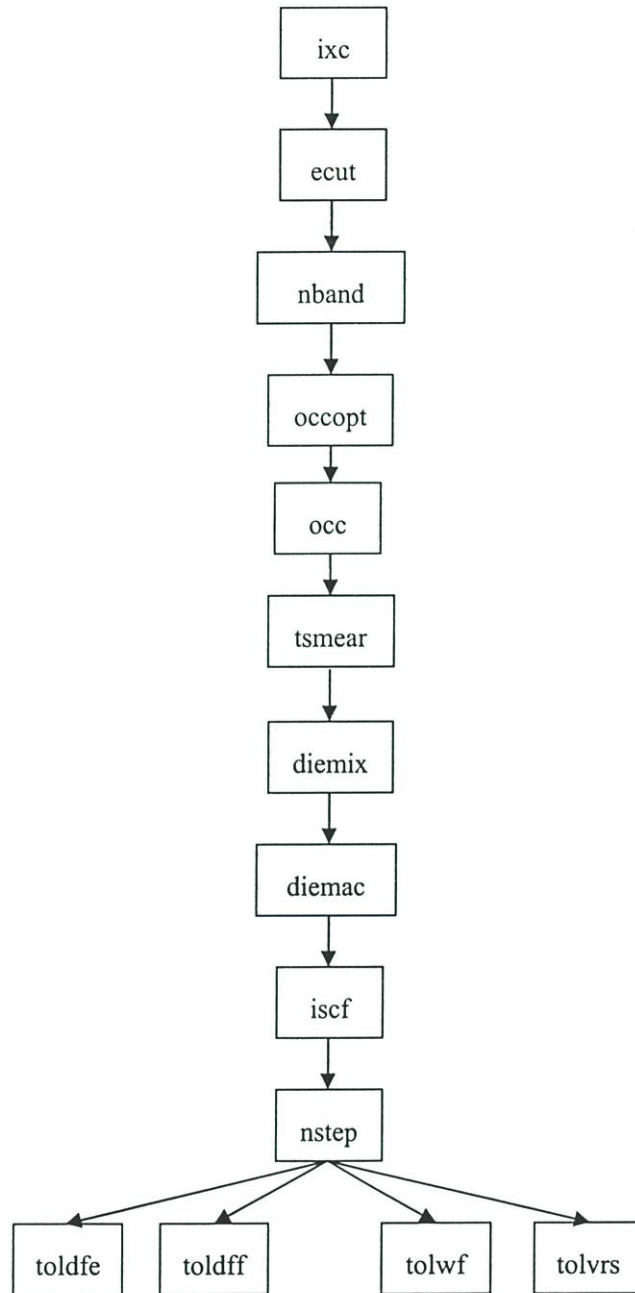


รูปที่ 3.7 แผนภาพการหาคำตอบของสมการ Kohn และ Sham (Self-consistent loop)

จากแผนภาพที่ 3.7 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 (energy cut off; ecut) ใช้กำหนดพลังงานจลน์สูงสุดที่ฟังก์ชันคลื่นของกลุ่มอิเล็กตรอนจะมีค่าได้ซึ่งเป็นการจำกัดจำนวนฟังก์ชันคลื่นที่ใช้ในการคำนวณ

ตัวแปร (tol) ใช้กำหนดค่าผลต่างของพลังงานที่คำนวณ ได้รอบปัจจุบันกับรอบก่อนหน้า เพื่อตรวจสอบการ SCF การโปรแกรมในส่วนนี้สามารถสรุปเป็นผังการ โปรแกรมได้ดังรูป 3.8



รูปที่ 3.8 แสดงผังการโปรแกรมการคำนวณพลังงานรวม

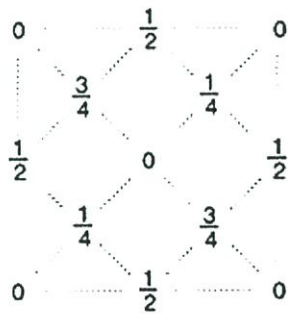
บทที่ 4

ผลการวิจัย

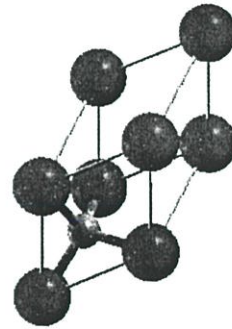
4.1 ผลการหาค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์

ในการคำนวณโครงสร้างทางไฟฟ้าของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์นั้น ขั้นตอนแรกที่สำคัญมากคือการคำนวณหาค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ ได้แก่ค่าพลังงานจลน์สูงสุดของอิเล็กตรอนซึ่งจะสอดคล้องกับจำนวนฟังก์ชันคลื่นที่ใช้ในระบบการคำนวณตลอดจนค่าผลต่างพลังงานศักย์ที่ยอมรับได้ในการคำนวณ self-consistent และขนาดของหน่วยเซลล์ที่เสถียรของผลึก เป็นต้น

ผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เป็นโครงสร้างแบบ ซิงค์เบลน สามารถแสดงตำแหน่งจากมุมสูง (Top View) ของการจัดเรียงตัวของอะตอม Al และ อะตอม N ได้ดังในรูป 4.1 ซึ่งอะตอมอะลูมิเนียมอยู่ที่ตำแหน่ง $000, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ขณะที่อะตอมไนโตรเจนอยู่ที่ตำแหน่ง $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$



(a)



(b)

รูปที่ 4.1 แสดงโครงสร้างที่ได้จากการวาดโครงผลึกของอะลูมิเนียมไนไตรด์โครงสร้าง ซิงค์เบลน

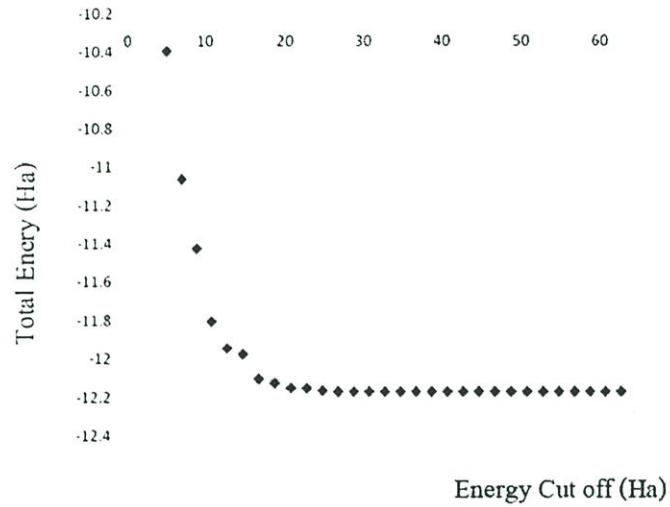
(a) แสดงตำแหน่งมุมบน ของ AlN

(b) แสดงเซลล์มูลฐานของ AlN

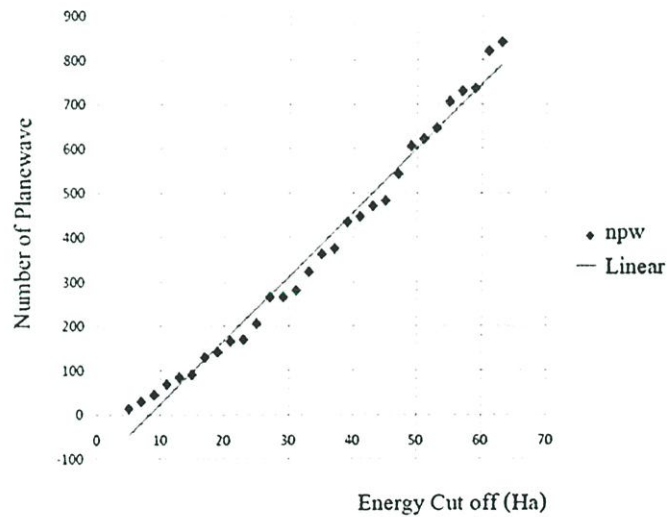
ผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์สามารถใช้ basis ของโครงผลึกเพื่อสร้างเป็นเซลล์มูลฐาน (primitive cell) ดังแสดงในรูป 4.1 (b) โดยใช้หลักการสมมาตรในการเลื่อนตำแหน่งของ basis ซึ่งหลักการดังกล่าวถูกเรียกรวมไว้เป็น space group สำหรับผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์อยู่ space group ที่

4.1.1 ผลการคำนวณหาค่าจำกัดพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน

(Energy Cutoff Convergence)

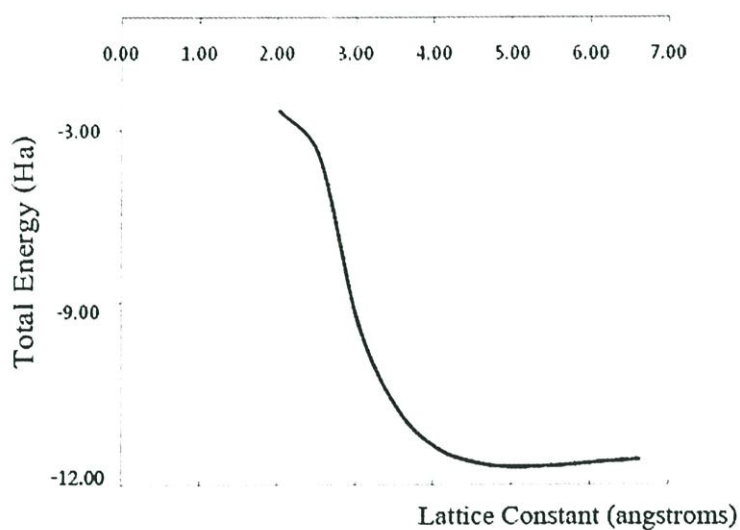


รูปที่ 4.2 แสดงผลการคำนวณการลู่เข้าของพลังงานรวมเมื่อใช้พลังงาน cut off ที่ค่าต่าง ๆ ซึ่งจากผลการคำนวณพบว่า มีค่าพลังงาน cut off ที่เหมาะสมคือ 45 Ha หรือ 12.24 keV (1 Ha = 27.2113845 eV)

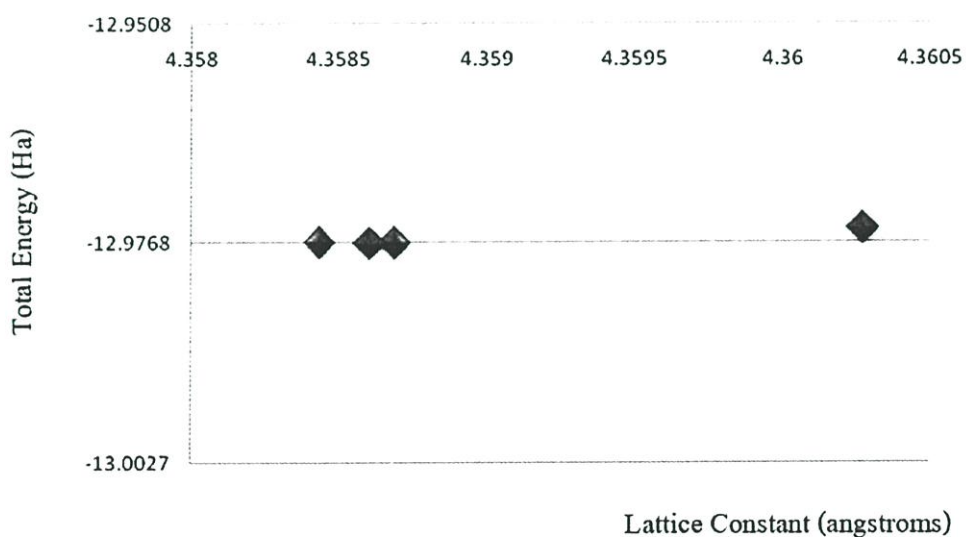


รูปที่ 4.3 แสดงจำนวนของ plane wave ที่ใช้ในการคำนวณการลู่เข้าของพลังงานรวมที่ใช้พลังงาน cut off ค่าต่างๆ ซึ่งมีการเพิ่มขึ้นของจำนวนของ plane wave เมื่อใช้ค่าพลังงาน cut off มากขึ้นในลักษณะเชิงเส้น

4.1.2 ผลการคำนวณแลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice Constant Convergence)



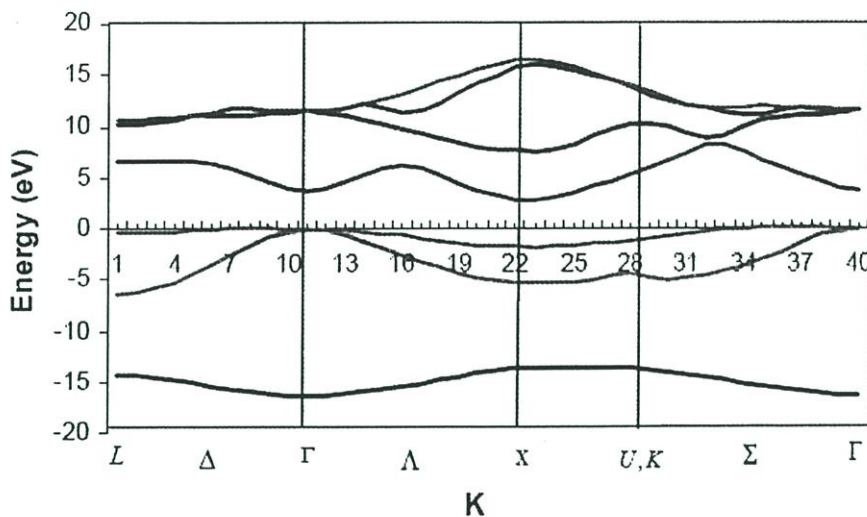
รูปที่ 4.4 แสดงการลู่เข้าของพลังงานรวมของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์เมื่อโครงสร้างเข้าสู่สถานะที่เสถียร จากผลการคำนวณทำให้ทราบค่าแลตทิซพารามิเตอร์มีค่าประมาณ 4.3 อังสตรอม



รูปที่ 4.5 แสดงผลการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของอะลูมิเนียมไนไตรด์อย่างละเอียดโดยการปรับกริดใน k-space เป็น $2 \times 2 \times 2$, $4 \times 4 \times 4$, $6 \times 6 \times 6$ และ $8 \times 8 \times 8$ ตามลำดับ ซึ่งทำให้ได้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์มีค่า 4.359 อังสตรอม

4.2 ผลการคำนวณโครงสร้างแถบพลังงานของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์แบบเซลล์มาตรฐาน

(Energy Band Structure Calculation)



รูปที่ 4.6 แสดง โครงสร้างแถบพลังงานของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์เทียบกับจุดต่าง ๆ ใน k-space

โดยเทคนิค LDA

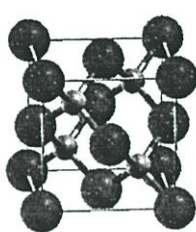
ตารางที่ 4.1 แสดงผลการคำนวณช่องว่างแถบพลังงานของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ด้วยเทคนิค

LDA, GWA เพื่อเปรียบเทียบกับผลการคำนวณและผลที่วัดได้จากการทดลองในงานวิจัย
ก่อนหน้า

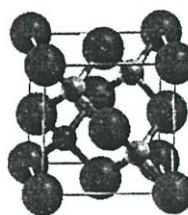
Methods	Band gaps (eV)	Lattice constants(\AA)	Sources
LDA	3.21	4.359	Present Work
GWA	3.675		
LDA	3.24	4.353	Theory [12]
LDA + QP	5.11		
LDA	3.25	4.353	Theory [13]
-	5.43	4.38	Exp.[14]
-	3.875	4.014	Exp.[15]

4.3 ผลการคำนวณช่องว่างแถบพลังงานของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์บริสุทธิ์และผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่ถูกเจือด้วยออกซิเจน

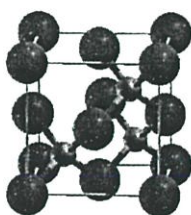
ในการศึกษาผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่ถูกเจือด้วยออกซิเจนนั้นได้สร้างแบบจำลองของโครงผลึกขึ้นทั้งหมด 4 แบบ ได้แก่ ผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์บริสุทธิ์ที่เป็นหน่วยเซลล์, ผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีออกซิเจนแทนที่ตำแหน่งอะตอมของไนโตรเจน, ผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีที่ว่างของไนโตรเจนและผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีออกซิเจนแทนที่ตำแหน่งของอะตอมไนโตรเจนและมีที่ว่างของไนโตรเจน ซึ่งสามารถแสดงตัวอย่างรูปแบบต่าง ๆ ได้ดังรูป 4.7



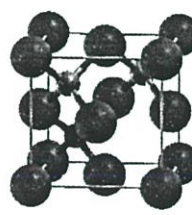
(a)



(b)



(c)




(d)

● แทนอะตอมอะลูมิเนียม ○ แทนอะตอมไนโตรเจน ● แทนอะตอมออกซิเจน

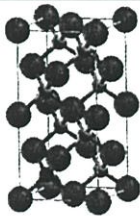

รูปที่ 4.7 แสดงตัวอย่างรูปแบบของการจำลองแบบของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่ถูกเจือด้วยออกซิเจน

- (a) ผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์บริสุทธิ์ที่เป็นเซลล์หนึ่งหน่วย
- (b) ผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีออกซิเจนแทนที่ตำแหน่งของไนโตรเจน
- (c) ผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีที่ว่างของไนโตรเจน
- (d) ผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีออกซิเจนแทนที่ตำแหน่งของไนโตรเจนและมีที่ว่างของไนโตรเจน

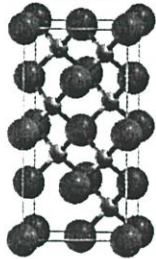
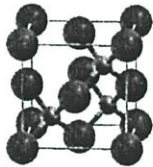
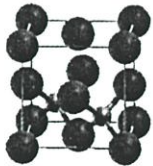
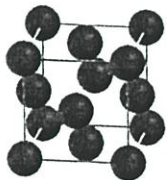
ตารางที่ 4.2 แสดงผลการคำนวณแลตทิซพารามิเตอร์และค่าช่องว่างแถบพลังงานของผลึก อะลูมิเนียมไนไตรด์

ลักษณะโครงสร้าง	องค์ประกอบทางเคมี	แลตทิซพารามิเตอร์ Lattice constants (Å)	ช่องว่างแถบพลังงาน Band Gaps (eV)
	AlN	4.35	3.21


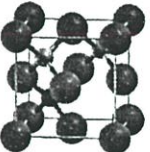
ตารางที่ 4.3 แสดงผลการคำนวณแลตทิซพารามิเตอร์และค่าช่องว่างแถบพลังงานของผลึก อะลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีออกซิเจนแทนที่ตำแหน่งของไนโตรเจน

ลักษณะโครงสร้าง	องค์ประกอบทางเคมี	แลตทิซพารามิเตอร์ Lattice constants (Å)	ช่องว่างแถบพลังงาน Band Gaps (eV)
	$\text{AlO}_{0.125}\text{N}_{0.875}$	4.37	5.22
	$\text{AlO}_{0.25}\text{N}_{0.75}$	4.38	5.73

ตารางที่ 4.4 แสดงผลการคำนวณแลตทิซพารามิเตอร์และค่าช่องว่างแถบพลังงานของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีที่ว่างของไนโตรเจน


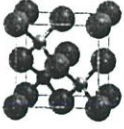
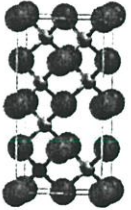
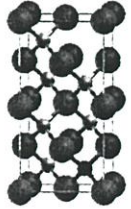
ลักษณะโครงสร้าง	องค์ประกอบทางเคมี	แลตทิซพารามิเตอร์ Lattice constants (\AA)	ช่องว่างแถบพลังงาน Band Gaps (eV)
	$\text{AlN}_{0.875}$	4.34	1.66
	$\text{AlN}_{0.75}$	4.34	-
	$\text{AlN}_{0.50}$	4.25	-
	Al_{FCC}	4.04	-

ตารางที่ 4.5 แสดงผลการคำนวณแลตทิซพารามิเตอร์และค่าช่องว่างแถบพลังงานของผลึก อะลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีออกซิเจนแทนที่ตำแหน่งของไนโตรเจนและมีที่ว่างของไนโตรเจน

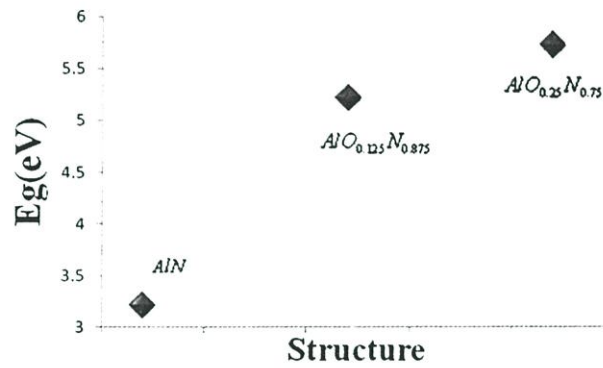
ลักษณะโครงสร้าง	องค์ประกอบทางเคมี	แลตทิซพารามิเตอร์ Lattice constants (Å)	ช่องว่างแถบพลังงาน Band Gaps (eV)
	$\text{AlO}_{0.125}\text{N}_{0.75}$	4.35	4.90
	$\text{AlO}_{0.25}\text{N}_{0.50}$	4.31	5.35

4.4 ผลการคำนวณเปรียบเทียบค่าช่องว่างแถบพลังงานที่มีสมมาตรของแบบจำลองของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์แบบต่าง ๆ

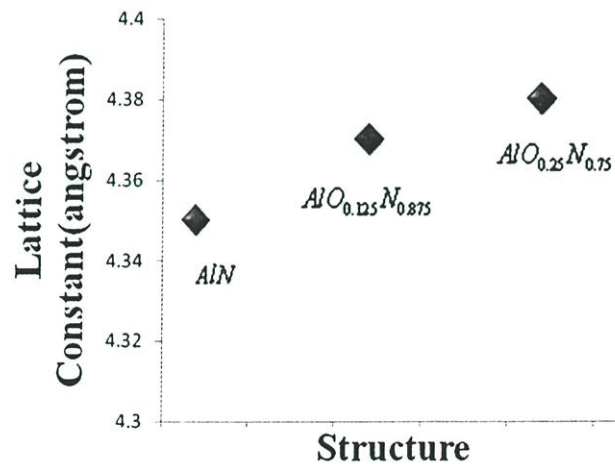
ตารางที่ 4.6 แสดงการเปรียบเทียบผลการคำนวณแลตทิซพารามิเตอร์และค่าช่องว่างแถบพลังงานของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีออกซิเจนแทนที่ตำแหน่งของไนโตรเจนและมีที่ว่างของไนโตรเจนที่มีสมมาตรต่างกัน

ลักษณะโครงสร้าง	องค์ประกอบทางเคมี	แลตทิซพารามิเตอร์ Lattice constants (Å)	ช่องว่างแถบพลังงาน Band Gaps (eV)
	$\text{AlO}_{0.25}\text{N}_{0.50}$	4.31	5.35
	$\text{AlO}_{0.25}\text{N}_{0.50}$	4.31	5.35
	$\text{AlO}_{0.125}\text{N}_{0.75}$	4.34	4.91
	$\text{AlO}_{0.125}\text{N}_{0.75}$	4.34	4.91

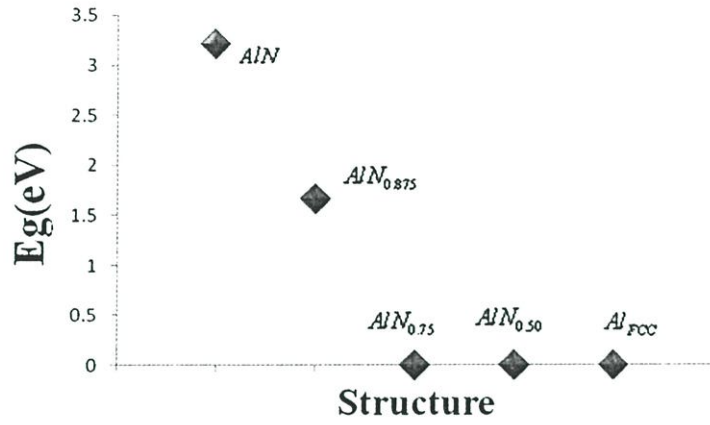
4.5 ผลการเปรียบเทียบระหว่างค่าแลตทิซพารามิเตอร์และค่าช่องว่างแถบพลังงานในแบบจำลองลักษณะต่าง ๆ ของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่บริสุทธิ์และถูกเจือด้วยอะตอมออกซิเจน



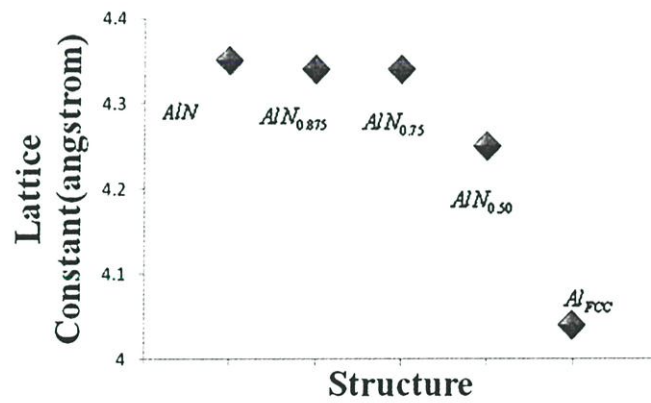
รูปที่ 4.8 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างค่าช่องว่างแถบพลังงานกับแบบจำลองของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์บริสุทธิ์และบกพร่องเนื่องจากมีอะตอมออกซิเจนแทนที่อะตอมไนโตรเจน



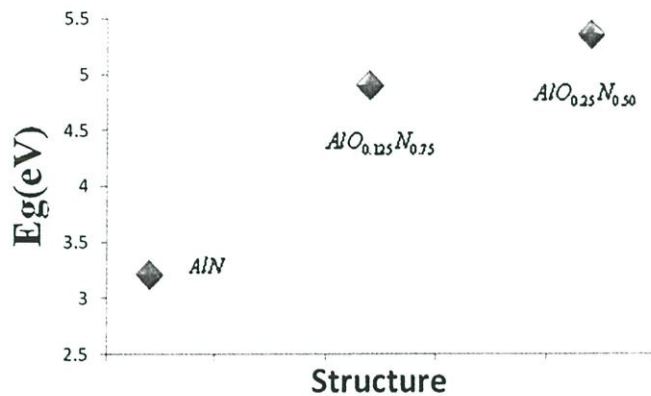
รูปที่ 4.9 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างค่าแลตทิซพารามิเตอร์กับแบบจำลองของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์บริสุทธิ์และบกพร่องเนื่องจากมีอะตอมออกซิเจนแทนที่อะตอมไนโตรเจน



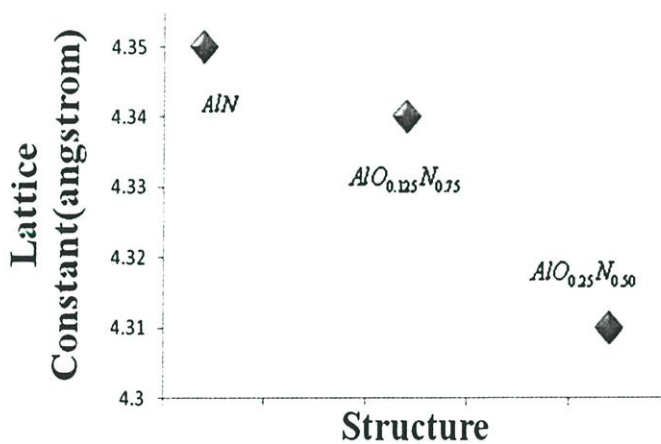
รูปที่ 4.10 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างค่าช่องว่างแถบพลังงานกับแบบจำลองของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์บริสุทธิ์และบกพร่องเนื่องจากมีที่ว่างของอะตอมไนโตรเจน



รูปที่ 4.11 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างค่าแลตทิซพารามิเตอร์กับแบบจำลองของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์บริสุทธิ์และบกพร่องเนื่องจากมีที่ว่างของอะตอมไนโตรเจน

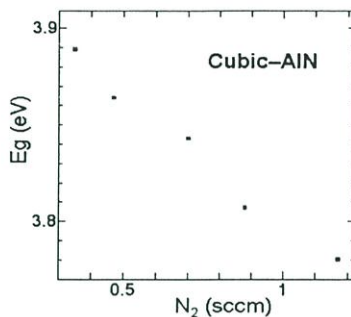


รูปที่ 4.12 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างค่าช่องว่างแถบพลังงานกับแบบจำลองของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์บริสุทธิ์และบกพร่องเนื่องจากมีอะตอมออกซิเจนแทนที่อะตอมไนโตรเจนและมีที่ว่างของอะตอมไนโตรเจน

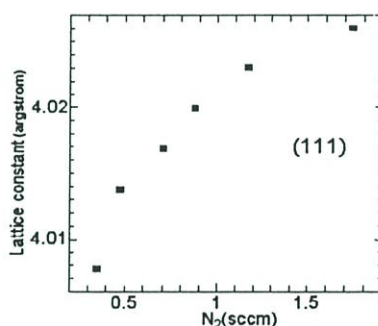


รูปที่ 4.13 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างค่าแลตทิซพารามิเตอร์กับแบบจำลองของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์บริสุทธิ์และบกพร่องเนื่องจากมีอะตอมออกซิเจนแทนที่อะตอมไนโตรเจนและมีที่ว่างของอะตอมไนโตรเจน

4.6 ผลการทดลองหาค่าช่องว่างแถบพลังงานของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ ด้วยวิธีการปลูก อาร์เอฟแมกนีตรอนสปีดเตอริงแบบควบคุมเวลาก๊าซไวปฏิกิริยาซึ่งมีการปรับปริมาณการปล่อยแก๊สไนโตรเจนเข้าไปในระบบปลูก



รูปที่ 4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าช่องว่างแถบพลังงานของผลึก AlN ที่เปลี่ยนแปลงตามเงื่อนไขการปล่อยแก๊สไนโตรเจนในระบบปลูกสารด้วยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสปีดเตอริงแบบควบคุมเวลาก๊าซไวปฏิกิริยา [15]



รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าช่องว่างแถบพลังงานของผลึก AlN ที่เปลี่ยนแปลงตามเงื่อนไขการปล่อยแก๊สไนโตรเจนในระบบปลูกสารด้วยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสปีดเตอริงแบบควบคุมเวลาก๊าซไวปฏิกิริยา [15]

และสมบัติทางแสงของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่วิจัยโดย Quantum Optical Semiconductor Laboratory จากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง สามารถปลูกผลึก AlN บนแผ่นสไลด์แก้วด้วยวิธี อาร์เอฟแมกนีตรอนสปีดเตอริงแบบควบคุมเวลาก๊าซไวปฏิกิริยาซึ่งเป็นวิธีที่ถูกพัฒนาขึ้นเองเพื่อปลูกผลึกโครงสร้างระดับนาโนเมตร (nanocrystals) จากงานวิจัยดังกล่าวพบว่าค่าช่องว่างแถบพลังงานของผลึก AlN มีค่าเปลี่ยนแปลงแบบผกผันกับปริมาณของไนโตรเจนที่ปล่อยเข้า

ไปในระบบปลูกผลึกดังแสดงในรูปที่ 4.14 ขณะที่ค่าคงที่ของโครงผลึกมีค่าเปลี่ยนแปลงแบบผันตามปริมาณของไนโตรเจนแสดงในรูปที่ 4.15 นอกจากนั้นที่วิจัยยังได้ตรวจสอบพบออกซิเจนเข้าไปเจืออยู่ในผลึก AIN นั้นหมายความว่าเมื่อออกซิเจนหลงเหลืออยู่ในระบบของการปลูกผลึก ซึ่งอาจมีสาเหตุที่สำคัญต่อปรากฏการณ์เปลี่ยนแปลงดังกล่าว

สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

การอธิบายคุณสมบัติทางแสงและไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำต้องอาศัยผลที่ได้จากการทดลองแบบตรงไปตรงมา และการพยายามวิเคราะห์หาโครงสร้างของผลึกซึ่งเป็นสาเหตุหลักของคุณสมบัติทางแสงและไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำทำได้ยาก ทั้งนี้เนื่องจากว่าใน โครงผลึกจริง ๆ ไม่สามารถระบุรายละเอียดการจัดเรียงตัวของอะตอมใน โครงผลึกได้ แม้ว่าจะมีการศึกษาโครงสร้างของผลึกจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer: XRD) แล้วก็ยังไม่ได้ข้อมูลที่เพียงพอในการอธิบายโครงสร้างที่แท้จริงได้ เพียงแต่สามารถทำให้ทราบว่าเป็นผลึกหรือไม่ พร้อมกับหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ได้อย่างคร่าวๆเท่านั้น การจำลองแบบด้วยคอมพิวเตอร์ได้เข้ามามีบทบาทมากในการช่วยอธิบายโครงสร้างที่เกิดขึ้น โดยอาศัยทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (Density Functional Theory:DFT) ที่จะมาแก้ปัญหาระบบหลายอนุภาค (many body problem) เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ (Electronics Structure) ของสารที่ถูกจำลองแบบ โครงสร้างขึ้น ซึ่งพื้นฐานของทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นนั้นเป็นการสังเคราะห์ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนเสมือน (Effective Electrons) ที่เป็นตัวแทนของอิเล็กตรอนทุกตัวในระบบหลายอนุภาคใน โครงผลึก แล้ววิเคราะห์หาความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ณ ตำแหน่งต่าง ๆ ที่มีค่าสอดคล้องกับจำนวนสถานะ (Density of State; DOS) ค่าพลังงานของอิเล็กตรอนเสมือนนี้สามารถมีค่าได้โดยอาศัยทฤษฎีแถบพลังงาน (Band Theory) ดังนั้นทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นจึงเป็นเครื่องมือที่ดีและมีความน่าเชื่อถือมากในการอธิบายคุณสมบัติทางแสงและไฟฟ้าของ โครงผลึกสารกึ่งตัวนำ

ในงานวิจัยชิ้นนี้ได้ใช้ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นเพื่ออธิบายการเปลี่ยนแปลงค่าช่องว่างแถบพลังงานและค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่ขึ้นกับการควบคุมอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนที่เข้าไปในระบบปลูกฟิล์มบางด้วยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสปีดเตอริงแบบควบคุมเวลาแก๊สไวปฏิกิริยาที่พัฒนาขึ้น โดยทีมวิจัยของสำนักวิจัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง และนอกจากนี้ทีมวิจัยได้รายงานถึงการพบแก๊สออกซิเจนที่หลงเหลืออยู่ในระบบการปลูกฟิล์มว่าได้เข้าไปผสมในเนื้อฟิล์ม ซึ่งอาจส่งผลให้เกิดปรากฏการณ์ปรับค่าได้ของค่าช่องว่างแถบพลังงานและค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์

ผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์บริสุทธิ์ได้ถูกคำนวณหาพารามิเตอร์ต่าง ๆ สามารถสรุปได้ดังนี้

-พลังงานจำกัดพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนมีค่าเหมาะสมที่ 45 Ha

-ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ ($a = b = c$) เท่ากับ 4.35 อังสตรอม

-โครงสร้างแถบพลังงานเป็นแบบไม่ตรง (indirect gap) และมีค่าช่องว่างแถบพลังงานจากการคำนวณด้วยเทคนิค LDA เท่ากับ 3.21 อิเล็กตรอน โวลต์ ขณะที่ใช้เทคนิคไดนามิกแลตทิซ GWA คำนวณได้ 3.675 อิเล็กตรอน โวลต์ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับการทดลอง

ในการศึกษาผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่ถูกเจือด้วยออกซิเจนได้สร้างแบบจำลองที่มีความบกพร่องขึ้น 3 แบบ สามารถสรุปผลการวิจัยแยกตามโมเดลได้ดังนี้

- โครงสร้างแรกเป็นผลึกที่บกพร่องเนื่องจากมีอะตอมออกซิเจนเข้าไปแทนที่ตำแหน่งไนโตรเจน ผลการคำนวณแลตทิซพารามิเตอร์และค่าช่องว่างแถบพลังงานมีค่าเพิ่มมากขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของอะตอมออกซิเจนที่เข้าไปแทนที่อะตอมไนโตรเจน
- แบบจำลองโครงสร้างที่สองเป็นผลึกที่บกพร่องเนื่องจากมีที่ว่างของอะตอมไนโตรเจน ผลการคำนวณพบว่าค่าแลตทิซพารามิเตอร์และค่าช่องว่างแถบพลังงานมีค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นของอะตอมไนโตรเจนลดลง เป็นที่น่าสังเกตว่าค่าแลตทิซพารามิเตอร์จะมีค่าลดลงอย่างรวดเร็วจนกระทั่งมีค่าเท่ากับค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ โครงสร้างเพชรนั้นหมายความว่าถ้ามีที่ว่างตรงตำแหน่งไนโตรเจนมากขึ้นส่งผลให้ผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์มีคุณสมบัติเป็นโลหะคล้ายผลึกอะลูมิเนียมธรรมดา
- โครงสร้างแบบที่สามเป็นผลึกที่บกพร่องเหมือนกับโครงสร้างแรกกับโครงสร้างที่สองรวมกันแบบหนึ่งต่อหนึ่ง ผลการคำนวณค่าคงที่แลตทิซพารามิเตอร์มีค่าลดลงเมื่อค่าความบกพร่องของผลึกทั้งสองแบบเพิ่มขึ้น ขณะที่ผลการคำนวณค่าช่องว่างแถบพลังงานมีค่ามากขึ้นเมื่อค่าความบกพร่องของผลึกทั้งสองแบบเพิ่มขึ้น

จากแบบจำลองทั้งสามแบบแสดงให้เห็นว่าอะตอมออกซิเจนที่เข้าไปแทนที่อะตอมไนโตรเจนส่งผลต่อค่าช่องว่างแถบพลังงานของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ให้มีค่าสูงขึ้นมากกว่าส่งผลให้ขนาดของโครงสร้างผลึกขยายขึ้น ขณะที่การเกิดที่ว่างของอะตอมไนโตรเจนทำให้เกิดช่องว่างในโครงสร้างผลึกแล้วส่งผลให้ขนาดของโครงสร้างผลึกหดลงมากกว่าการส่งผลให้ค่าช่องว่างแถบพลังงานลดลงซึ่ง

ปรากฏการณ์ดังกล่าวได้สอดคล้องกับผลที่วัดได้จากการทดลองในรูปที่ 4.14 และรูปที่ 4.15 [15] ดังนั้นจากงานวิจัยชิ้นนี้พอจะอธิบายปรากฏการณ์ปรับค่าได้ของค่าช่องว่างแถบพลังงานและค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ ว่า โครงผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีอะตอมออกซิเจนหลงเหลืออยู่ในระบบการปลูก ได้เข้าไปแทนที่ตำแหน่งที่ว่างของอะตอมไนโตรเจนส่งผลให้โครงสร้างผลึกจะมีความไม่เสถียรเกิดเกิดขึ้น ดังนั้นเพื่อรักษาสมดุลของการแลกเปลี่ยนประจุระหว่างอะลูมิเนียมกับออกซิเจนและอะลูมิเนียมกับไนโตรเจน โครงสร้างของโครงผลึกอะลูมิเนียมออกซิไนไตรด์จึงต้องเกิดที่ว่างของอะตอมไนโตรเจนเกิดขึ้นคู่กับการเข้ามาแทนที่ตำแหน่งอะตอมไนโตรเจนโดยอะตอมออกซิเจน และการเกิดปรากฏการณ์ดังกล่าวยังสอดคล้องกับปริมาณความเข้มข้นของความบกพร่องที่เกิดขึ้น ทำให้ค่าช่องว่างแถบพลังงานของผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์จึงสามารถเปลี่ยนแปลงค่าได้ขึ้นกับปริมาณของความบกพร่องผลึก

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยชิ้นนี้ยังต้องอาศัยการสนับสนุนความถูกต้องในการทำนายโมเดลของโครงผลึกด้วยการวิเคราะห์จากชิ้นงานจริง ๆ เช่น การวิเคราะห์จากคุณสมบัติการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-rays Absorption Spectroscopy: XAS) ซึ่งมีความถูกต้องและแม่นยำสูงในการวิเคราะห์โครงสร้าง เพราะโดยทั่วไปแล้วลำพังเฉพาะทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นเพียงอย่างเดียวจะสามารถคำนวณหาคุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของสารที่ทราบโครงสร้างที่แน่นอนแล้วเท่านั้น และจากผลการคำนวณในงานวิจัยนี้เป็นเพียงการศึกษาเฉพาะแนวโน้มของผลที่ได้เท่านั้น ทั้งนี้เนื่องจากขีดจำกัดในเรื่องของฮาร์ดแวร์ที่ไม่สามารถรองรับกับโมเดลที่มีขนาดใกล้เคียงกับระบบผลึกจริง ๆ ได้ ถ้าต้องการคำนวณให้ได้ผลที่ใกล้เคียงจริงมากกว่านี้ จำเป็นต้องมีระบบคอมพิวเตอร์ที่มีประสิทธิภาพสูง เช่นระบบเซิร์ฟเวอร์หรือการคำนวณแบบคลัสเตอร์ ที่มีความเร็วในการประมวลผลสูง ๆ เพื่อให้เวลาที่ใช้ในการคำนวณเร็วขึ้นและมีหน่วยความจำมากพอที่จะรองรับค่าในการคำนวณ

เอกสารอ้างอิง

- [1] F. Seitz, **The Modern theory of Solids**, McGraw-Hill Book Company, New York, 1940
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136, 1964, p. B864
- [3] W. Kohn, L. J. Sham ,Phys. Rev. 140, 1965, p. A1133
- [4] Richard M. Martin, **Electronic Structure basis theory and practical methods**, Cambridge, United Kingdom, 2004
- [5] L. Hedin and S. Lundquist, **Solid State Physics**, edited by H. Ehenreich, F. Seitz, and D. Turnbull, Academic Press, New York, Vol. 23, 1969, p. 1
- [6] D. M. Ceperley and B. J. Alder, **Ground state of the electron gas by astochastic method**, Phys. Rev. Lett. 45, 1980, p. 566-569
- [7] J. P. Perdew and A. Zunger, **Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems**, Phys. Rev. B 23, 1981, p.5048
- [8] S. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, **Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculation**, Can. J. Phys.58, 1983, p. 1200
- [9] J. P. Perdew and K. Burke, **Comparison shopping for a gradient-corrected density functional**, Int. J. Quant. Chem. 57, 1996, p. 309-319
- [10] Hadis Morkoc, **Nitride Semiconductors and Devices**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 1999, p.17, 40
- [11] Hendrik J. Monkhorst, James D. Pack, Phys. Rev.B. 13, 1976, p. 5188
- [12] A. Ferreira da Silva Journal of Crystal Growth 281, 2005, p. 151-160
- [13] S. Berrah, H. Abid, A. Boukoritt, M. Sehil Turk J Phys 30, 2005, p. 513-518
- [14] M. P. Thompson, G.W.Auner, T.S. Zheleva, K.A. Jonew J. Appl. Phys. 89, 2001, p. 3331
- [15] N. Kietipaisalsopon, W. Bunjongpru, J. Nukeaw, International Journal of Modern Physics, 16, Nos.28-28, 2002, p. 4418-4422
- [16] Yuri M. Galperin, **Introduction to Modern Solid State Physics**, Blindern, 2002
- [17] Ehfthimios Kaxiras, **Atomic and Electronic Structure of Solids**, Cambridge, New York, 2003

[18] <http://www.abinit.org>

[19] <http://www.opendx.org>

[20] <http://www.xcrysden.org>

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก.

**ตัวแปรชนิดต่าง ๆ ของโปรแกรมที่ใช้ในการจำลองแบบ
(ABINIT)**

งานวิจัยนี้ได้อาศัยการคำนวณจากโปรแกรม abinit [18] ซึ่งสามารถอธิบายตัวแปรเบื้องต้นได้ดังนี้

acell

Mnemonics: scAle CELL

Characteristic: EVOLVING, LENGTH

Variable type: real array acell(3)

Gives the length scales by which dimensionless primitive translations (in "rprim") are to be multiplied. By default, given in Bohr atomic units (1 Bohr=0.5291772108 Angstroms), although Angstrom can be specified, if preferred, since **acell** has the LENGTH characteristics. See further description of **acell** related to the rprim input variable

cmlfile

Mnemonics: Chemical Markup Language FILE

Characteristic: NO INTERNAL

Variable type: character string *Default is no file.*

Used to import some of the data from one or more Chemical Markup Language 2 (CML2) file(s) (one per dataset). Unlike most of the other input variables, it refers to a character string, e.g. :

cmlfile ../t67.in_CML.xml

The file is preprocessed, and the relevant information is translated in order to be used as an alternative to the usual input variables. Note that the input variables directly defined in the usual input file have precedence over the CML data : the latter are used only when there is no occurrence of the corresponding keyword in the input file...The ABINIT CML parser is still quite primitive. The mechanism followed to parse the CML file is described afterwards.

The ABINIT CML parser will localize in the CML file the first occurrence of a 'molecule' markup section. It will ignore all other occurrences of 'molecule'. Inside this 'molecule' section, it will localize the first occurrences of the 'crystal', 'symmetry' and 'atomArray' sections. All other occurrences, and all other sections, are ignored. The following ABINIT input variables will be extracted from these sections of the CML file (if the data is available)

- **acell** from the first 'scalar title="a"', 'scalar title="b"', and 'scalar="c"' sections (all three must be present if one is present) in the 'crystal' section, expecting the data in Angstrom;
- **angdeg** from the first 'scalar title="alpha"', 'scalar title="beta"', and 'scalar title="gamma"' sections (all three must be present if one is present) in the 'crystal' section, expecting the data in degrees;
- **nsym**, **symrel** and **tnons** from the content of 'matrix' sections in the 'symmetry' section;
- **natom** from the number of items in the first 'atom' sections in the 'atomArray' section;
- **typat** from the attribute 'elementType' in the 'atom' sections in the 'atomArray' section, with identification of the pseudopotentials that have the correct nuclear charge, according to the atomic symbol (the first pseudopotential with the correct nuclear charge, from the pseudopotential list, will be used);
- **xred** from the attributes 'xFract', 'yFract', and 'zFract' (all three must be present if one is present) in the 'atom' sections in the 'atomArray' section.

These limited parsing capabilities are enough for ABINIT to read the CML files it has created thanks to the use of the **prtcml** input variable.

rprim

Mnemonics: Real space PRIMitive translations

Characteristic: EVOLVING (if **ionmov**==2 and **optcell**!=0)

Variable type: real array rprim(3,3)

Default is 3x3 unity matrix.

Give, in columnwise entry, the three dimensionless primitive translations in real space. If the Default is used, that is, **rprim** is the unity matrix, the three dimensionless primitive vectors are three unit vectors in cartesian coordinates. Each will be multiplied by the corresponding **acell** value to give the dimensional primitive vectors, called **rprimd**.

In the general case, the dimensional cartesian coordinates of the crystal primitive translations R1p, R2p and R3p, see **rprimd**, are

- $R1p(i) = rprim(i,1) * acell(1)$ for $i=1,2,3$ (x,y,and z)

- $R2p(i)=rprim(i,2)*acell(2)$ for $i=1,2,3$
- $R3p(i)=rprim(i,3)*acell(3)$ for $i=1,2,3$.

The **rprim** variable is thus used to define directions of the primitive vectors, that will be multiplied by the appropriate length scale **acell(1)**, **acell(2)**, or **acell(3)** respectively to give the dimensional primitive translations in real space in cartesian coordinates.

Presently, it is requested that the mixed product $(R1 \times R2) \cdot R3$ is positive. If this is not the case, simply exchange a pair of vectors.

To be more specific, **rprim 1 2 3 4 5 6 7 8 9** corresponds to input of the three primitive translations $R1=(1,2,3)$, $R2=(4,5,6)$, and $R3=(7,8,9)$.

Note carefully that the first three numbers input are the first column of **rprim**, the next three are the second, and the final three are the third. This corresponds with the usual Fortran order for arrays. The matrix whose columns are the reciprocal space primitive translations is the inverse transpose of the matrix whose columns are the direct space primitive translations.

Alternatively to **rprim**, directions of dimensionless primitive vectors can be specified by using the input variable **angdeg**. This is especially useful for hexagonal lattices (with 120 or 60 degrees angles). Indeed, in order for symmetries to be recognized, **rprim** must be symmetric up to 10 digits, inducing a specification such as

```
rprim 0.86602540378 0.5 0.0
      -0.86602540378 0.5 0.0
           0.0          0.0 1.0
```

that can be avoided thanks to **angdeg**:
angdeg 90 90 120

angdeg

Mnemonics: ANGles in DEGrees

Characteristic:

Variable type: real array angdeg(3)

*Default is No Default (use **rprim** as Default).*

Gives the angles between directions of primitive vectors of the unit cell (in degrees), as an alternative to the input array **rprim**. Will be used to set up **rprim**, that, together with the array **acell**, will be used to define the primitive vectors.

- **angdeg(1)** is the angle between the 2nd and 3rd vectors,
- **angdeg(2)** is the angle between the 1st and 3rd vectors,
- **angdeg(3)** is the angle between the 1st and 2nd vectors,

If the three angles are equal within 1.0d-12 (except if they are exactly 90 degrees), the three primitive vectors are chosen so that the trigonal symmetry that exchange them is along the z cartesian axis :

$R1=(a, 0, c)$

$R2=(-a/2, \sqrt{3}/2*a, c)$

$R3=(-a/2, -\sqrt{3}/2*a, c)$

where $a^2+c^2=1.0d0$

If the angles are not all equal (or if they are all 90 degrees), one will have the following generic form :

- $R1=(1,0,0)$
- $R2=(a,b,0)$
- $R3=(c,d,e)$

where each of the vectors is normalized, and form the desired angles with the others.

natom

Mnemonics: Number of ATOMs

Characteristic:

Variable type: integer parameter

Default is 1

Gives the total number of atoms in the unit cell. Default is 1 but you will obviously want to input this value explicitly. Note that **natom** refers to all atoms in the unit cell, not only to the irreducible set of atoms in the unit cell (using symmetry operations, this set allows to recover all atoms). If you want to specify only the irreducible set of atoms, use the symmetriser, see the input variable natrd.

natrd

Mnemonics: Number of AToms ReaD

Characteristic: GEOMETRY BUILDER, SYMMETRISER

Variable type: integer parameter

Default is natom.

Gives the number of atoms to be read from the input file, in the case the geometry builder or the symmetriser is used. In this case, **natrd** is also used to dimension the array typat, and the arrays xred, xangst and xcart. Must take into account the vacancies (see vacnum and vaclst). Despite possible vacancies, cannot be bigger than natom.

spgroup

Mnemonics: SPace GROUP number

Characteristic: SYMMETRISER

Variable type: integer parameter

Default is 0.

Gives the number of the space group. If **spgroup** is 0, the code assumes that all the symmetries are input through the symrel matrices and the tnons vectors, or obtained from the symmetry finder (the default when nsym==0). It should be between 1 and 230. This option can be used to obtain all the atoms in the unit cell, starting from the assymetric unit cell. The references for computing the symmetry corresponding to the space groups are :

- International Tables for Crystallography, 1983, Ed. Theo Hahn, D. Reidel Publishing Company
- The mathematical theory of symmetry in solids, Representation theory for point groups and space groups, 1972, C.J. Bradley and A.P. Cracknell, Clarendon Press, Oxford.

For details see the space group [help file](#).

symrel

Mnemonics: SYMMetry in REaL space

Characteristic:

Variable type: integer array symrel(3,3,nsym)

Default is the identity matrix for one symmetry.

Gives "nsym" 3x3 matrices expressing space group symmetries in terms of their action on the direct (or real) space primitive translations. It turns out that these can always be expressed as integers. Always give the identity matrix even if no other symmetries hold, e.g. **symrel** 1 0 0 0 1 0 0 0 1 Also note that for this array as for all others the array elements are filled in a columnwise order as is usual for Fortran. The relation between the above symmetry matrices **symrel**, expressed in the basis of primitive translations, and the same symmetry matrices expressed in cartesian coordinates, is as follows. Denote the matrix whose columns are the primitive translations as R, and denote the cartesian symmetry matrix as S. Then **symrel** = R(inverse) * S * R where matrix multiplication is implied.

When the symmetry finder is used (see nsym), **symrel** will be computed automatically.

tnons

Mnemonics: Translation NON-Symmorphic vectors

Characteristic:

Variable type: real array tnons(3,nsym)

Gives the (nonsymmorphic) translation vectors associated with the symmetries expressed in "symrel". These may all be 0, or may be fractional (nonprimitive) translations expressed relative to the

real space primitive translations (so, using the "reduced" system of coordinates, see "xred"). If all elements of the space group leave 0 0 0 invariant, then these are all 0. When the symmetry finder is used (see nsym), tnons is computed automatically.

ntypat

Mnemonics: Number of TYPEs of atoms

Characteristic: NO MULTI

Variable type: integer parameter

Default is 1.

Gives the number of types of atoms. E.g. for a homopolar system (e.g. pure Si) ntypat is 1, while for BaTiO₃, ntypat is 3. Except when alchemical mixing of pseudopotentials is used, the number of types of atoms will be equal to the number of pseudopotentials npsp to be provided by the user. Thus, The code will try to read the same number of pseudopotential files, whose names should have been given in the "files" file. The first pseudopotential will be assigned the type number 1, and so on ...

typat

Mnemonics: TYPE of atoms

Characteristic:

Variable type: integer array typat(natom) (or : typat(natrd) , if the geometry builder is used)

Default is 1 (for natom=1)

Array giving an integer label to every atom in the unit cell to denote its type. The different types of atoms are constructed from the pseudopotential files. There are at most ntypat types of atoms. As an example, for BaTiO₃, where the pseudopotential for Ba is number 1, the one of Ti is number 2, and the one of O is number 3, the actual value of the typat array might be :

```
typat 1 2 3 3 3
```

The array typat has to agree with the actual locations of atoms given in xred , xcart or xangst, and the input of pseudopotentials has to be ordered to agree with the atoms identified in typat. The nuclear charge of the elements, given by the array znucl, also must agree with the type of atoms designated in "typat". The array typat is not constrained to be increasing. An internal representation of the list of atoms, deep in the code (array atindx), groups the atoms of same type together. This should be transparent to the user, while keeping efficiency.

znucl

Mnemonics: charge -Z- of the NUCLeus

Characteristic: NO MULTI

Variable type: real array znucl(npsp)

Gives nuclear charge for each type of pseudopotential, in order. If znucl does not agree with nuclear charge, as given in pseudopotential files, the program writes an error message and stops.

N.B. : In the pseudopotential files, znucl is called "zatom".

For a "dummy atom, with znucl=0 , as used in the case of calculations with only a jellium surface, ABINIT set arbitrarily the covalent radius to one.

xred

Mnemonics: vectors (X) of atom positions in REDuced coordinates

Characteristic: EVOLVING

Variable type: real array xred(3,natom) (or xred(3,natrd) if the geometry builder is used)

Default is all 0.0d0

Gives the atomic locations within unit cell in coordinates relative to real space primitive translations (NOT in cartesian coordinates). Thus these are fractional numbers typically between 0 and 1 and are dimensionless. The cartesian coordinates of atoms are given by: t_cartesian = $t_1*r_1*a_1+t_2*r_2*a_2+t_3*r_3*a_3$ where (t₁,t₂,t₃) are the "reduced coordinates" given in columns of "xred", (r₁,r₂,r₃) are the columns of dimensionless array "rprim", and (a₁,a₂,a₃) are the elements of the array "acell" giving length scales in Bohr. If you prefer to work only with cartesian coordinates, you may work entirely with "xcart" or "xangst" and ignore xred, in which case xred must be absent from the input file. One and only one of xred, xcart and xangst must be provided. Atomic positions evolve if ionmov/=0 .

xangst

Mnemonics: vectors (X) of atom positions in cartesian coordinates -length in ANGSTrom-

Characteristic: NOT INTERNAL

Variable type: real array `xangst(3,natom)` (or `xangst(3,natrd)` if the geometry builder is used)

Gives the cartesian coordinates of atoms within unit cell, in angstrom. This information is redundant with that supplied by array `xred` or `xcart`. If `xred` and `xangst` are ABSENT from the input file and `xcart` is provided, then the values of `xred` will be computed from the provided `xcart` (i.e. the user may use `xangst` instead of `xred` or `xcart` to provide starting coordinates). One and only one of `xred`, `xcart` and `xangst` must be provided. The conversion factor between Bohr and Angstrom is 1 Bohr=0.5291772108 Angstrom, see the [NIST site](#). Atomic positions evolve if `ionmov/=0`. In contrast with `xred` and `xcart`, `xangst` is not internal.

xcart

Mnemonics: vectors (X) of atom positions in CARTesian coordinates

Characteristic: EVOLVING, LENGTH

Variable type: real array `xcart(3,natom)` (or `xcart(3,natrd)` if the geometry builder is used)

Gives the cartesian coordinates of atoms within unit cell. This information is redundant with that supplied by array `xred` or `xangst`. By default, `xcart` is given in Bohr atomic units (1 Bohr=0.5291772108 Angstroms), although Angstrom can be specified, if preferred, since `xcart` has the 'LENGTH' characteristics. If `xred` and `xangst` are ABSENT from the input file and `xcart` is provided, then the values of `xred` will be computed from the provided `xcart` (i.e. the user may use `xcart` instead of `xred` or `xangst` to provide starting coordinates). One and only one of `xred`, `xcart` and `xangst` must be provided. Atomic positions evolve if `ionmov/=0`.

ionmov

Mnemonics: IONic MOVES

Characteristic:

Variable type: integer parameter

Default is 0.

Control the displacements of ions, and eventually (see `optcell`) changes of cell shape and size.

- 0=> do not move ions;
- 1=> move atoms using molecular dynamics with optional viscous damping (friction linearly proportional to velocity). The viscous damping is controlled by the parameter "`vis`". If actual undamped molecular dynamics is desired, set `vis` to 0. The implemented algorithm is the generalisation of the Numerov technique (6th order), but is NOT invariant upon time-reversal, so that the energy is not conserved. The value `ionmov=6` will usually be preferred, although the algorithm that is implemented is lower-order. `optcell/=0` is not available
- 2=> conduct structural optimization using the Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno minimization (BFGS). This is much more efficient for structural optimization than viscous damping, when there are less than let's say 10 degrees of freedom to optimize.
- 3=> conduct structural optimization using the Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno minimization (BFGS), modified to take into account the total energy as well as the gradients (as in usual BFGS).
See the paper by Schlegel, J. Comp. Chem. 3, 214 (1982). Might be better than `ionmov=2` for few degrees of freedom (less than 3 or 4)
- 4=> conjugate gradient algorithm for simultaneous optimization of potential and ionic degrees of freedom. It can be used with `iscf=2` and `iscf=5` or 6 (WARNING : this is under development, and does not work very well in many cases). `optcell/=0` is not available.
- 5=> Simple relaxation of ionic positions according to (converged) forces. Equivalent to `ionmov=1` with zero masses, albeit the relaxation coefficient is not `vis`, but `iprcfc`. `optcell/=0` is not available.
- 6=> Molecular dynamics using the Verlet algorithm, see Allen & Tildesley "Computer simulation of liquids" 1987, p 81. Although partly coded, `optcell/=0` is not available. The only related parameter is the time step (`dtion`).

- 7=> Quenched Molecular dynamics using the Verlet algorithm, and stopping each atom for which the scalar product of velocity and force is negative. Although partly coded, `optcell/=0` is not available. The only related parameter is the time step (`dtion`). The goal is not to produce a realistic dynamics, but to go as fast as possible to the minimum. For this purpose, it is advised to set all the masses to the same value (for example, use the Carbon mass. i.e. set `amu` to 12 for all type of atoms).
- 8=> Molecular dynamics with Nose-Hoover thermostat, using the Verlet algorithm. Although partly coded, `optcell/=0` is not available. Related parameters : the time step (`dtion`), the initial temperature (`mditemp`), the final temperature (`mdftemp`), and the thermostat mass (`noseinert`).
- 9=> Langevin molecular dynamics. Although partly coded, `optcell/=0` is not available. Related parameters : the time step (`dtion`), the initial temperature (`mditemp`), the final temperature (`mdftemp`), and the friction coefficient (`friction`).
- 12=> Isokinetic ensemble molecular dynamics. The equation of motion of the ions in contact with a thermostat are solved with the algorithm proposed by Zhang [J. Chem. Phys. 106, 6102 (1997)], as worked out by Minary et al [J. Chem. Phys. 188, 2510 (2003)]. The conservation of the kinetic energy is obtained within machine precision, at each step. Although partly coded, `optcell/=0` is not available. Related parameters : the time step (`dtion`), the initial temperature (`mditemp`), the final temperature (`mdftemp`), and the friction coefficient (`friction`).
- 13=> Isothermal/isenthalpic ensemble. The equation of motion of the ions in contact with a thermostat and a barostat are solved with the algorithm proposed by Martyna, Tuckermann Tobias and Klein [Mol. Phys., 1996, p. 1117]. `optcell/=0` is available. Related parameters : the time step (`dtion`), the initial temperature (`mditemp`), the final temperature (`mdftemp`), the number of thermostats (`nнос`), and the masses of thermostats (`qmass`). If `optcell=1` or `2`, the mass of the barostat (`bmass` or `vmass`) must be given in addition.

No meaning for RF calculations.

optcell

Mnemonics: OPTimize the CELL shape and dimensions

Characteristic:

Variable type: integer parameter

The Default is `optcell=0`

Allows to optimize the unit cell shape and dimensions, when `ionmov=2` or `3`. The configuration for which the stress almost vanishes is iteratively determined, by using the same algorithms as for the nuclei positions. Will eventually modify `acell` and/or `rprim`. The ionic positions are ALWAYS updated, according to the forces. A target stress tensor might be defined, see `strtarget`

- `optcell=0` : modify nuclear positions, since `ionmov=2`, but no cell shape and dimension optimisation.
- `optcell=1` : optimisation of volume only (do not modify `rprim`, and allow an homogeneous dilatation of the three components of `acell`)
- `optcell=2` : full optimization of cell geometry (modify `acell` and `rprim` - normalize the vectors of `rprim` to generate the `acell`). This is the usual mode for cell shape and volume optimization. It takes into account the symmetry of the system, so that only the effectively relevant degrees of freedom are optimized.
- `optcell=3` : constant-volume optimization of cell geometry (modify `acell` and `rprim` under constraint - normalize the vectors of `rprim` to generate the `acell`)
- `optcell=4,5` or `6` : optimize `acell(1)`, `acell(2)` or `acell(3)`, respectively (only works if the two other vectors are orthogonal to the optimized one, the latter being along its cartesian axis).
- `optcell=7,8` or `9` : optimize the cell geometry while keeping the first, second or third vector unchanged (only works if the two other vectors are orthogonal to the one left unchanged, the latter being along its cartesian axis).

NOTE that a few details require attention when performing unit cell optimisation :

- one has to get rid of the discontinuities due to discrete changes of plane wave number with cell size, by using a suitable value of `ecutsm`;
- one has to allow for the possibility of a larger sphere of plane waves, by using `dilatmx`;
- one might have to adjust the scale of stresses to the scale of forces, by using `strfact`.
- if all the reduced coordinates of atoms are fixed by symmetry, one cannot use `toldff` to stop the SCF cycle. (Suggestion : use `toldfe` with a small value, like 1.0d-10)

It is STRONGLY suggested first to optimize the ionic positions without cell shape and size optimization (`optcell=0`), then start the cell shape and size optimization from the cell with relaxed ionic positions.

Presently (v3.1), one cannot restart (`restartxf`) a calculation with a non-zero `optcell` value from the (x,f) history of another run with a different non-zero `optcell` value. There are still a few problems at that level.

dilatmx

Mnemonics: DILATation : MaXimal value

Characteristic:

Variable type: real parameter

Default is 1.0 .

Gives the maximal permitted scaling of the lattice parameters when the cell shape and dimension is varied (see variable `optcell`). It is used to define the sphere of plane waves and FFT box coherent with the possible modifications of the cell (`ionmov==2` and `optcell/=0`). For these definitions, it is equivalent to changing `ecut` by multiplying it by `dilatmx`² (the result is an "effective `ecut`", called internally "`ecut_eff`", other uses of `ecut` being not modified when `dilatmx`>1.0 . Using `dilatmx`<1.0 is equivalent to changing `ecut` in all its uses. This is allowed, although its meaning is no longer related to a maximal expected scaling. Setting `dilatmx` to a large value leads to waste of CPU time and memory. Supposing you think that the optimized `acell` values might be 10% larger than your input values, use simply `dilatmx 1.1` . This will already lead to an increase of the number of planewaves by a factor $(1.1)^3=1.331$, and a corresponding increase in CPU time and memory. It is possible to use `dilatmx` when `optcell=0`, but a value larger than 1.0 will be a waste.

ecutsm

Mnemonics: Energy CUToff SMearing

Characteristic: ENERGY

Variable type: real parameter (in Hartree)

Default is 0.d0

This input variable is important when performing relaxation of unit cell size and shape (non-zero `optcell`). Using a non-zero `ecutsm`, the total energy curves as a function of `ecut`, or `acell`, can be smoothed, keeping consistency with the stress (and automatically including the Pulay stress). The recommended value is 0.5 Ha. Actually, when `optcell/=0`, ABINIT requires `ecutsm` to be larger than zero. If you want to optimize cell shape and size without smoothing the total energy curve (a dangerous thing to do), use a very small `ecutsm`, on the order of one microHartree. Technical information : See Bernasconi et al, J. Phys. Chem. Solids 56, 501 (1995) for a related method. `ecutsm` allows to define an effective kinetic energy for plane waves, close to, but lower than the maximal kinetic energy `ecut`. For kinetic energies less than `ecut-ecutsm`, nothing is modified, while between `ecut-ecutsm` and `ecut`, the kinetic energy is multiplied by: $1.0 / (x^2 (3+x-6x^2+3x^3))$ where $x = (\text{ecut} - \text{kinetic_energy})/\text{ecutsm}$ Note that $x^2 (3+x-6x^2+3x^3)$ is 0 at $x=0$, with vanishing derivative, and that at $x=1$, it is 1, with also vanishing derivative. If `ecutsm` is zero, the unmodified kinetic energy is used. `ecutsm` can be specified in Ha (the default), Ry, eV or Kelvin, since `ecutsm` has the 'ENERGY' characteristics. (1 Ha=27.2113845 eV). A few test for Silicon (diamond structure, 2 k-points) have shown 0.5 Ha to be largely enough for `ecut` between 2Ha and 6Ha, to get smooth curves. It is likely that this value is OK as soon as `ecut` is larger than 4Ha. Note that prior to v4.4 (in v4.3 and older versions), the smoothing function was $1.0 / (x^2 (3-2*x))$ However, the second derivative was not continuous at the cut-off energy. This leads to problems for elastic constant calculations using response functions.

tolmxf

Mnemonics: TOLerance on the MaXimal Force

Characteristic:

Variable type: real parameter

Default is 5.0d-5 hartree/Bohr.

Sets a maximal absolute force tolerance (in hartree/Bohr) below which BFGS structural relaxation iterations will stop. Can also control tolerance on stresses, when `optcell/=0`, using the conversion factor `strfact`. This tolerance applies to any particular cartesian component of any atom, excluding fixed ones. See the parameter `ionmov`. This is to be used when trying to equilibrate a structure to its lowest energy configuration (`ionmov=2`). A value of about 5.0d-5 hartree/Bohr or smaller is suggested (this corresponds to about 2.5d-3 eV/Angstrom). No meaning for RF calculations.

ntime

Mnemonics: Number of TIME steps

Characteristic:

Variable type: integer parameter

Default is 0.0

Gives the number of molecular dynamics time steps or Broyden structural optimization steps to be done if `ionmov=1` or 2 respectively. Note that at the present the option `ionmov=1` is initialized with four Runge-Kutta steps which costs some overhead in the startup. By contrast, the initialisation of other `ionmov` values is only one SCF call.

`ntime` is ignored if `ionmov=0`.

kptbounds

Mnemonics: K PoinTs BOUNDaries

Characteristic: NOT INTERNAL

Variable type: real array `kptbounds(3,abs(kptopt)+1)`

Default is No Default

It is used to generate the circuit to be followed by the band structure, when `kptopt` is negative (it is not read if `kptopt` is zero or positive).

There are `abs(kptopt)` segments to be defined, each of which will start from the end point of the preceding one. Thus, the number of points to be input is `abs(kptopt)+1`. They form a circuit starting at `kptbounds(1:3,1)/kptnrm` and ending at `kptbounds(1:3,abs(kptopt)+1)/kptnrm`. The number of divisions of each segment can be defined either using the array `ndivk` or the variable `ndivsm` that just defines the number of divisions for the smallest segment

As for `kpt`, `kptbounds` is specified using the primitive vectors in reciprocal space. If your Bravais lattice is simple, then it should be quite easy to find the coordinates of the end points of the end points. On the other hand, for centered, body-centered, face-centered, hexagonal, and rhombohedral Bravais lattice, the conversion might be more difficult. See the description of `kpt` for an explanation of how to convert data from the "conventional" cartesian coordinates to the primitive vectors in the reciprocal space. In order to help a bit, we list below a series of typical values, for the FCC, BCC, hexagonal and rhombohedral Bravais lattices. Note : all the data below are given in dimensionless units ; they have to be rescaled by the actual lengths defined by the `acell` values. However, `kptbounds` values can be used as such, if the values of `rprim` given below are adopted.

A. FCC lattice

Suppose the primitive vectors in real space are given by

`rprim 0 1 1 1 0 1 1 1 0`

or

`rprim 0 1/2 1/2 1/2 0 1/2 1/2 1/2 0`

(these two possibilities only differ by a scaling factor, irrelevant for the definition of the k points in the primitive vectors in reciprocal space). Then, the reciprocal primitive vectors (in conventional cartesian coordinates) are

$(-1/2 \ 1/2 \ 1/2), (1/2 \ -1/2 \ 1/2), (1/2 \ 1/2 \ -1/2)$

or

$(-1/2 \ 1/2 \ 1/2), (1/2 \ -1/2 \ 1/2), (1/2 \ 1/2 \ -1/2)$

and, in both cases, the coordinates of several special points with respect to primitive vectors in reciprocal space are

X $(0 \ 1/2 \ 1/2)$ (conventional cartesian coordinate $1/2 \ 0 \ 0$)

X' $(1/2 \ 1/2 \ 1)$ (conventional cartesian coordinate $1/2 \ 1/2 \ 0$) (an other instance of X, in another Brillouin zone)

L $(1/2 \ 0 \ 0)$ (conventional cartesian coordinate $1/4 \ 1/4 \ 1/4$)

W $(1/4 \ 1/2 \ 3/4)$ (conventional cartesian coordinate $1/2 \ 1/4 \ 0$)

U $(1/4 \ 5/8 \ 5/8)$ (conventional cartesian coordinate $1/2 \ 1/8 \ 1/8$)

K $(3/8 \ 3/8 \ 3/4)$ (conventional cartesian coordinate $3/8 \ 3/8 \ 0$)

Note that K is actually equivalent to U, by spatial and translational symmetry. So, if you want to specify a typical circuit, the following might do the work : L-Gamma-X-W-K,U-L-W-X-K,U-Gamma with

kptbounds $1/2 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1/2 \ 1/2 \ 1/4 \ 1/2 \ 3/4 \ 3/8 \ 3/8 \ 3/4 \ 1/2 \ 0 \ 0 \ 1/4 \ 1/2 \ 3/4 \ 1/2 \ 1/2 \ 1 \ 3/8 \ 3/8 \ 3/4 \ 0 \ 0 \ 0$

The lengths of segments (this information is useful to draw the band structure, with the correct relative

scale between special points) can be found using the conventional cartesian coordinates : $l(\text{L-Gamma}) = \sqrt{3}/4 = 0.433\dots$; $l(\text{Gamma-X}) = 1/2 = 0.5$; $l(\text{X-W}) = 1/4 = 0.25$; $l(\text{W-K}) = \sqrt{2}/8 = 0.177\dots$; $l(\text{K-L}) = \sqrt{6}/8 = 0.306\dots$; $l(\text{L-W}) = \sqrt{2}/4 = 0.354\dots$; $l(\text{W-X}) = 1/4 = 0.25$; $l(\text{X-K}) = \sqrt{2}/8 = 0.177\dots$; $l(\text{K-Gamma}) = \sqrt{2}/4 = 0.354\dots$

B. BCC lattice

Suppose the primitive vectors in real space are given by

$r_{\text{prim}} \ -1 \ 1 \ 1 \ 1 \ -1 \ 1 \ 1 \ -1$

(as for the FCC lattice, there is a scale invariance). Then, the reciprocal primitive vectors (in conventional cartesian coordinates) are $(0 \ 1/2 \ 1/2), (1/2 \ 0 \ 1/2),$ and $(1/2 \ 1/2 \ 0)$ and the coordinates of several special points with respect to primitive vectors in reciprocal space are

H $(-1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ (conventional cartesian coordinate $1/2 \ 0 \ 0$)

N $(0 \ 0 \ 1/2)$ (conventional cartesian coordinate $1/4 \ 1/4 \ 0$)

P $(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$ (conventional cartesian coordinate $1/4 \ 1/4 \ 1/4$)

So, if you want to specify a typical circuit, the following might do the work : Gamma-H-N-Gamma-P-N-P-H

kptbounds $0 \ 0 \ 0 \ -1/2 \ 1/2 \ 1/2 \ 0 \ 0 \ 1/2 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1/4 \ 1/4 \ 1/4 \ 0 \ 0 \ 1/2 \ 1/4 \ 1/4 \ 1/4 \ -1/2 \ 1/2 \ 1/2$

The lengths of segments (this information is useful to draw the band structure, with the correct relative

scale between special points) can be found using the conventional cartesian coordinates : $l(\text{Gamma-H}) = 1/2 = 0.5$; $l(\text{H-N}) = \sqrt{2}/4 = 0.354\dots$; $l(\text{N-Gamma}) = \sqrt{2}/4 = 0.354\dots$; $l(\text{Gamma-P}) = \sqrt{3}/4 = 0.433\dots$; $l(\text{P-N}) = 1/4 = 0.25$; $l(\text{N-P}) = 1/4 = 0.25$; $l(\text{P-H}) = \sqrt{3}/4 = 0.433\dots$

C. Hexagonal lattices

Suppose the primitive vectors in real space are given by

$r_{\text{prim}} \ 1 \ 0 \ 0 \ -1/2 \ \sqrt{0.75} \ 0 \ 0 \ 0 \ 1$

The coordinates of several special points with respect to primitive vectors in reciprocal space are

M $(1/2 \ 0 \ 0)$ or $(0 \ 1/2 \ 0)$ or $(-1/2 \ 1/2 \ 0)$

L $(1/2 \ 0 \ 1/2)$ or $(0 \ 1/2 \ 1/2)$ or $(-1/2 \ 1/2 \ 1/2)$

K $(1/3 \ 1/3 \ 0)$ or $(2/3 \ -1/3 \ 0)$ or $(-1/3 \ 2/3 \ 0)$

H $(1/3 \ 1/3 \ 1/2)$ or $(2/3 \ -1/3 \ 1/2)$ or $(-1/3 \ 2/3 \ 1/2)$

A $(0 \ 0 \ 1/2)$

So, if you want to specify a typical circuit, the following might do the work : K-Gamma-M-K-H-A-L-H-L-M-Gamma-A

kptbounds $1/3 \ 1/3 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1/2 \ 0 \ 0 \ 1/3 \ 1/3 \ 0 \ 1/3 \ 1/3 \ 1/2 \ 0 \ 0 \ 1/2 \ 1/2 \ 0 \ 1/2 \ 1/3 \ 1/3 \ 1/2 \ 1/2 \ 0 \ 1/2 \ 1/2 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1/2$

In order to find the lengths of segments (this information is useful to draw the band structure, with the correct relative scale between special points) one needs to know the a and c lattice parameters. Also, in what follows, we omit the 2π factor sometimes present in the definition of the reciprocal space vectors. The reciprocal vectors are $(1/a \ 1/(\sqrt{3}a) \ 0)$, $(0 \ 2/(\sqrt{3}a) \ 0)$, $(0 \ 0 \ 1/c)$. The lengths of the above-mentioned segments can be computed as : $l(K-\Gamma)=2/(3a)=0.666.../a$; $l(\Gamma-M)=1/(\sqrt{3}a)=0.577.../a$; $l(M-K)=1/(3a)=0.333.../a$; $l(K-H)=1/(2c)=0.5.../c$; $l(H-A)=2/(3a)=0.666.../a$; $l(A-L)=1/(\sqrt{3}a)=0.577.../a$; $l(L-H)=1/(3a)=0.333.../a$; $l(L-M)=1/(2c)=0.5.../c$; $l(M-\Gamma)=1/(\sqrt{3}a)=0.577.../a$; $l(\Gamma-A)=1/(2c)=0.5.../c$

D. Rhombohedral lattices

Rhombohedral lattices are characterised by two parameters, the length of the primitive vectors, that we will denote a_0 , and the angle they form, α . These can be directly input of ABINIT, as acell and angdeg

This will generate the primitive vectors in real space , with

acell $a_0 \ a_0 \ a_0$ and rprim $a \ 0 \ c \ -a/2 \ a\sqrt{0.75} \ c \ -a/2 \ -a\sqrt{0.75} \ c$
with $a^2+c^2=1$, $a^2=(1-\cos(\alpha))^2/3$, $c^2=(1+2\cos(\alpha))^2/3$, $(a/c)^2=2*(1-\cos(\alpha))/(1+2\cos(\alpha))$ and also $\cos(\alpha)=(1-(a/c)^2/2)/(1+(a/c)^2)$. Alternatively, these values of rprim might directly be the input of ABINIT (then, the balance of the scaling factor might be adjusted between acell and rprim).

Unlike for the simple cubic, FCC, BCC, hexagonal (and some other) Bravais lattice, the topology of the Brillouin zone will depend on the α (or a/c) value. We give below information concerning the case when $\cos(\alpha)$ is positive, that is, $(a/c)^2$ lower than 2.

The coordinates of several special points with respect to primitive vectors in reciprocal space will not depend on the a/c ratio, but some others will depend on it. So, some care has to be exercised. Notations for the Brillouin Zone special points are the same as in Phys. Rev. B 41, 11827 (1990).

L $(1/2 \ 0 \ 0)$ or $(0 \ 1/2 \ 0)$ or $(0 \ 0 \ 1/2)$ (or with negative signs)

T $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$

X $(1/2 \ 1/2 \ 0)$ or $(1/2 \ 0 \ 1/2)$ or $(0 \ 1/2 \ 1/2)$ (or with separate negative signs)

W $(5/6 - (a/c)^2/6, 1/2, 1/6 + (a/c)^2/6) = (1 \ 0 \ -1)*(1-(a/c)^2/2)/3 + (1 \ 1 \ 1)/2$

U $((1+(a/c)^2)/6, (8-(a/c)^2)/12, (8-(a/c)^2)/12) = (-1 \ 1/2 \ 1/2)*(1-(a/c)^2/2)/3 + (1 \ 1 \ 1)/2$

K $(1 \ 0 \ -1)*(1+(a/c)^2/4)/3$

So, if you want to specify a typical circuit, the following might do the work (the representative points on lines of symmetry are indicated - there are sometimes more than one way to go from one point to another) : X-V-K-Sigma-Gamma-Lambda-T-Q-W-Y-L-sigma-Gamma-sigma-X . The suggestion is to sample this path with the following coordinates for the special points X, Gamma, T, L, Gamma, X :

kptbounds $1/2 \ 0 \ -1/2 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1/2 \ 1/2 \ 1/2 \ 1 \ 1/2 \ 0 \ 1 \ 0 \ 0 \ 1 \ 1/2 \ 1/2$

In order to find the lengths of segments (this information is useful to draw the band structure, with the correct relative scale between special points) one needs to know the a and c lattice parameters. Also, in what follows, we omit the 2π factor sometimes present in the definition of the reciprocal space vectors. The reciprocal vectors are $(2/(3a) \ 0 \ 1/(3c))$, $-(1/(3a) \ 1/(\sqrt{3}a) \ 1/(3c))$, $-(1/(3a) \ -1/(\sqrt{3}a) \ 1/(3c))$. The lengths of the above-mentioned segments can be computed as : $l(X-\Gamma)=2/(\sqrt{3}a)=1.155.../a$, with $l(K-\Gamma)=(1+(a/c)^2/4)*4/(3\sqrt{3}a)$; $l(\Gamma-T)=1/(2c)$; $l(T-L)=2/(\sqrt{3}a)=1.155.../a$, with $l(T-W)=(1-(a/c)^2/2)*4/(3\sqrt{3}a)$; $l(L-\Gamma)=\sqrt{4/(a^2)+1/(c^2)}/3$ $l(\Gamma-X)=\sqrt{1/(a^2)+1/(c^2)}*2/3$

kpt

Mnemonics: K - PoinTs

Characteristic:

Variable type: real array kpt(3,nkpt)

Default is 0. 0. 0. (for just one k-point)

Contains the k points in terms of reciprocal space primitive translations (NOT in cartesian coordinates!). Needed ONLY if `kptopt=0`, otherwise deduced from other input variables. It contains dimensionless numbers in terms of which the cartesian coordinates would be: $k_{\text{cartesian}} = k_1 * G_1 + k_2 * G_2 + k_3 * G_3$ where (k_1, k_2, k_3) represent the dimensionless "reduced coordinates" and G_1, G_2, G_3 are the cartesian coordinates of the primitive translation vectors. G_1, G_2, G_3 are related to the choice of direct space primitive translation vectors made in `rprim`. Note that an overall norm for the k points is supplied by `kptnrm`. This allows one to avoid supplying many digits for the k points to represent such points as $(1,1,1)/3$. Note: one of the algorithms used to set up the sphere of G vectors for the basis needs components of k-points in the range $[-1,1]$, so the remapping is easily done by adding or subtracting 1 from each component until it is in the range $[-1,1]$. That is, given the k point normalization `kptnrm` described below, each component must lie in $[-kptnrm, kptnrm]$. Not read if `kptopt/=0`.

ngkpt

Mnemonics: Number of Grid points for K PoinTs generation

Characteristic: NOT INTERNAL

Variable type: integer array ngkpt(3)

Default is No Default

Used when `kptopt>=0`, if `kptrlatt` has not been defined (`kptrlatt` and `ngkpt` are exclusive of each other). Its three positive components give the number of k points of Monkhorst-Pack grids (defined with respect to primitive axis in reciprocal space) in each of the three dimensions. `ngkpt` will be used to generate the corresponding `kptrlatt` input variable. The use of `nshiftk` and `shiftk`, allows to generate shifted grids, or Monkhorst-Pack grids defined with respect to conventional unit cells.

When `nshiftk=1`, `kptrlatt` is initialized as a diagonal (3x3) matrix, whose diagonal elements are the three values `ngkpt(1:3)`. When `nshiftk` is greater than 1, ABINIT will try to generate `kptrlatt` on the basis of the primitive vectors of the k-lattice: the number of shifts might be reduced, in which case `kptrlatt` will not be diagonal anymore.

Monkhorst-Pack grids are usually the most efficient when their defining integer numbers are even. For a measure of the efficiency, see the input variable `kptrlen`.

kptrlatt

Mnemonics: K - PoinTs grid : Real space LATTice

Characteristic:

Variable type: integer array kptrlatt(3,3)

Default is No default.

This input variable is used only when `kptopt` is positive. It partially defines the k point grid. The other piece of information is contained in `shiftk`. `kptrlatt` cannot be used together with `ngkpt`.

The values `kptrlatt(1:3,1)`, `kptrlatt(1:3,2)`, `kptrlatt(1:3,3)` are the coordinates of three vectors in real space, expressed in the `rprim` coordinate system (reduced coordinates). They defines a super-lattice in real space. The k point lattice is the reciprocal of this super-lattice, eventually shifted (see `shiftk`).

If neither `ngkpt` nor `kptrlatt` are defined, ABINIT will automatically generate a set of k point grids, and select the best combination of `kptrlatt` and `shiftk` that allows to reach a sufficient value of `kptrlen`. See this latter variable for a complete description of this procedure.

ndivk

Mnemonics: Number of DIVisions of K lines

Characteristic: NOT INTERNAL

Variable type: integer array ndivk(abs(`kptopt`))

Default is No default.

Gives the number of divisions of each of the segments of the band structure, whose path is determined by `kptopt` and `kptbounds`. This is only needed when `kptopt` is negative. In this case, the absolute value of `kptopt` is the number of such segments. For example, suppose that the number of

segment is just one ($kptopt=-1$), a value $ndivk=4$ will lead to the computation of points with relative coordinates 0.0, 0.25, 0.5, 0.75 and 1.0, along the segment in consideration. Now, suppose that there are two segments ($kptopt=-2$), with $ndivk(1)=4$ and $ndivk(2)=2$, the computation of the eigenvalues will be done at 7 points, 5 belonging to the first segment, with relative coordinates 0.0, 0.25, 0.5, 0.75 and 1.0, the last one being also the starting point of the next segment, for which two other points must be computed, with relative coordinates 0.5 and 1.0. It is easy to compute disconnected circuits (non-chained segments), by separating the circuits with the value $ndivk=1$ for the intermediate segment connecting the end of one circuit with the beginning of the next one (in which case no intermediate point is computed along this segment). Alternatively it is possible to generate automatically the array $ndivk$ by just specifying the number of divisions for the smallest segment. See the related input variable $ndivsm$

kptnrm

Mnemonics: K - PoinTs NoRMalization

Characteristic:

Variable type: real parameter

Default is 1.

Establishes a normalizing denominator for each k point. Needed only if $kptopt \leq 0$, otherwise deduced from other input variables.

The k point coordinates as fractions of reciprocal lattice translations are therefore $kpt(\mu, ikpt)/kptnrm$. $kptnrm$ defaults to 1 and can be ignored by the user. It is introduced to avoid the need for many digits in representing numbers such as 1/3. It cannot be smaller than 1.0d0.

nshiftk

Mnemonics: Number of SHIFTs for K point grids

Characteristic:

Variable type: integer parameter

The Default is 1.

This parameter gives the number of shifted grids to be used concurrently to generate the full grid of k points. It can be used with primitive grids defined either from $ngkpt$ or $kptrlatt$. The maximum allowed value of $nshiftk$ is 8. The values of the shifts are given by $shiftk$.

ixc

Mnemonics: Integer for eXchange-Correlation choice

Characteristic:

Variable type: integer parameter

Default is $ixc=1$ (Teter parameterization). However, if all the pseudopotentials have the same value of $pspxc$, the initial value of ixc will be that common value.

Controls the choice of exchange and correlation (xc).

- 0=> NO xc;
- 1=> LDA or LSD, Teter Pade parametrization (4/93, published in S. Goedecker, M. Teter, J. Huetter, Phys.Rev.B54, 1703 (1996)), which reproduces Perdew-Wang (which reproduces Ceperley-Alder!).
- 2=> LDA, Perdew-Zunger-Ceperley-Alder (no spin-polarization)
- 3=> LDA, old Teter rational polynomial parametrization (4/91) fit to Ceperley-Alder data (no spin-polarization)
- 4=> LDA, Wigner functional (no spin-polarization)
- 5=> LDA, Hedin-Lundqvist functional (no spin-polarization)
- 6=> LDA, "X-alpha" functional (no spin-polarization)
- 7=> LDA or LSD, Perdew-Wang 92 functional
- 8=> LDA or LSD, x-only part of the Perdew-Wang 92 functional
- 9=> LDA or LSD, x- and RPA correlation part of the Perdew-Wang 92 functional
- 11=> GGA, Perdew-Burke-Ernzerhof GGA functional

- 12=> GGA, x-only part of Perdew-Burke-Ernzerhof GGA functional
- 13=> GGA potential of van Leeuwen-Baerends, while for energy, Perdew-Wang 92 functional
- 14=> GGA, revPBE of Y. Zhang and W. Yang, Phys. Rev. Lett. 80, 890 (1998)
- 15=> GGA, RPBE of B. Hammer, L.B. Hansen and J.K. Norskov, Phys. Rev. B 59, 7413 (1999)
- 16=> GGA, HTCH93 of F.A. Hamprecht, A.J. Cohen, D.J. Tozer, N.C. Handy, J. Chem. Phys. 109, 6264 (1998)
- 17=> GGA, HTCH120 of A.D. Boese, N.L. Doltsinis, N.C. Handy, and M. Sprik, J. Chem. Phys 112, 1670 (1998) - The usual HCTH functional.
- 18=> (NOT AVAILABLE : tentative assignment, for planning purposes) GGA, BLYP.
- 19=> (NOT AVAILABLE : tentative assignment, for planning purposes) GGA, BP.

- 20=> Fermi-Amaldi xc (-1/N Hartree energy, where N is the number of electrons per cell ; G=0 is not taken into account however), for TDDFT tests. No spin-pol. Does not work for RF.
- 21=> same as 20, except that the xc-kernel is the LDA (ixc=1) one, for TDDFT tests.
- 22=> same as 20, except that the xc-kernel is the Burke-Petersilka-Gross hybrid, for TDDFT tests.
- 23=> GGA of Z. Wu and R.E. Cohen, Phys. Rev. 73, 235116 (2006).
- 26=> GGA, HTCH147 of A.D. Boese, N.L. Doltsinis, N.C. Handy, and M. Sprik, J. Chem. Phys 112, 1670 (1998).
- 27=> GGA, HTCH407 of A.D. Boese, and N.C. Handy, J. Chem. Phys 114, 5497 (2001).
- 28=> (NOT AVAILABLE : tentative assignment, for planning purposes) GGA, OLYP.

- 30=> (tentative assignment, for testing purposes) X-only functional, from the Nanoquanta libxc, developed by Miguel Marques
- 31=> (tentative assignment, for testing purposes) X+ VWN C functional, from the Nanoquanta libxc, developed by Miguel Marques
- 32=> (tentative assignment, for testing purposes) X+ PZ C functional, from the Nanoquanta libxc, developed by Miguel Marques
- 33=> (tentative assignment, for testing purposes) X+ PW C functional, from the Nanoquanta libxc, developed by Miguel Marques
- 34=> (tentative assignment, for testing purposes) X+ AMGB C functional, from the Nanoquanta libxc, developed by Miguel Marques

Note that the choice made here should agree with the choice made in generating the original pseudopotential, except for `ixc=0` (usually only used for debugging). A warning is issued if this is not the case. However, the choices `ixc=1, 2, 3` and `7` are fits to the same data, from Ceperley-Alder, and are rather similar, at least for spin-unpolarized systems. The choice between the LDA and the LSDA (or between the GGA and spin-GGA) is governed by the value of `nsppol` (see below).

NOTE : in the implementation of the spin-dependence of these functionals, and in order to avoid divergences in their derivatives, the interpolating function between spin-unpolarized and fully-spin-polarized function has been slightly modified, by including a zeta rescaled by 1.d0-1.d-6. This should affect total energy at the level of 1.d-6Ha, and should have an even smaller effect on differences of energies, or derivatives. The value `ixc=10` is used internally : gives the difference between `ixc=7` and `ixc=9`, for use with an accurate RPA correlation energy.

ecut

Mnemonics: Energy CUToff

Characteristic: ENERGY

Variable type: real parameter

Used for kinetic energy cutoff which controls number of planewaves at given k point by: $(1/2)[(2\pi)(k+G_{max})]^2 = \text{ecut}$ for G_{max} . All planewaves inside this "basis sphere" centered at k are included in the basis (except if `dilatmx` is defined). Can be specified in Ha (the default), Ry, eV or Kelvin, since `ecut` has the 'ENERGY' characteristics. (1 Ha=27.2113845 eV) This is the single parameter which can have an enormous effect on the quality of a calculation; basically the larger `ecut` is, the better converged the calculation is. For fixed geometry, the total energy MUST always decrease as `ecut` is raised because of

the variational nature of the problem. *Usually one runs at least several calculations at various `ecut` to investigate the convergence needed for reliable results.*

For k-points whose coordinates are build from 0 or 1/2, the implementation of time-reversal symmetry that links coefficients of the wavefunctions in reciprocal space has been realized. See the input variable `istwfk`. If activated (which corresponds to the Default mode), this input variable `istwfk` will allow to divide the number of plane wave (`npw`) treated explicitly by a factor of two. Still, the final result should be identical with the 'full' set of plane waves.

See the input variable `ecutsm`, for the smoothing of the kinetic energy, needed to optimize unit cell parameters.

nband

Mnemonics: Number of BANDs

Characteristic:

Variable type: integer parameter

Default is 1.

Gives number of bands, occupied plus possibly unoccupied, for which wavefunctions are being computed along with eigenvalues.

Note : if the parameter `occopt` (see below) is not set to 2, `nband` is a scalar integer, but if the parameter `occopt` is set to 2, then `nband` must be an array `nband(nkpt*nsppol)` giving the number of bands explicitly for each k point. This option is provided in order to allow the number of bands treated to vary from k point to k point. For the values of `occopt` not equal to 0 or 2, `nband` can be omitted. The number of bands will be set up thanks to the use of the variable `fband`. The present Default will not be used.

If `nspinor` is 2, `nband` must be even for each k point. In the case of a GW calculation (`optdriver=3` or 4), `nband` gives the number of bands to be treated to generate the screening (susceptibility and dielectric matrix), as well as the self-energy. However, to generate the `_KSS` file (see `kssform`) the relevant number of bands is given by `nbandkss`.

occopt

Mnemonics: OCCupation OPTion

Characteristic:

Variable type: integer option parameter

The Default is `occopt=1`.

Controls how input parameters `nband`, `occ`, and `wtk` are handled.

- `occopt=0`: All k points have the same number of bands and the same occupancies of bands. `nband` is given as a single number, and `occ(nband)` is an array of `nband` elements, read in by the code. The k point weights in array `wtk(nkpt)` are automatically normalized by the code to add to 1.
- `occopt=1`: Same as `occopt=0`, except that the array `occ` is automatically generated by the code, to give a semiconductor. An error occurs when filling cannot be done with occupation numbers equal to 2 or 0 in each k-point (non-spin-polarized case), or with occupation numbers equal to 1 or 0 in each k-point (spin-polarized case).
- `occopt=2`: k points may optionally have different numbers of bands and different occupancies. `nband(nkpt*nsppol)` is given explicitly as an array of `nkpt*nsppol` elements. `occ()` is given explicitly for all bands at each k point, and eventually for each spin -- the total number of elements is the sum of `nband(ikpt)` over all k points and spins. The k point weights `wtk(nkpt)` are NOT automatically normalized under this option.
- `occopt=3, 4, 5, 6` and 7 Metallic occupation of levels, using different occupation schemes (see below). The corresponding thermal broadening, or cold smearing, is defined by the input variable `tsmear` (see below : the variable `xx` is the energy in Ha, divided by `tsmear`) Like for `occopt=1`, the variable `occ` is not read All k points have the same number of bands, `nband` is

given as a single number, read by the code. The k point weights in array `wtk(nkpt)` are automatically normalized by the code to add to 1.

- `occopt=3`: Fermi-Dirac smearing (finite-temperature metal) Smearing delta function : $0.25d0/(\cosh(xx/2.0d0)**2)$
- `occopt=4`: "Cold smearing" of N. Marzari (see his thesis work), with $a=-.5634$ (minimization of the bump) Smearing delta function : $\exp(-xx^2)/\sqrt{\pi} * (1.5d0+xx*(-a*1.5d0+xx*(-1.0d0+a*xx)))$
- `occopt=5`: "Cold smearing" of N. Marzari (see his thesis work), with $a=-.8165$ (monotonic function in the tail) Same smearing delta function as `occopt=4`, with different a .
- `occopt=6`: Smearing of Methfessel and Paxton (PRB40,3616(1989)) with Hermite polynomial of degree 2, corresponding to "Cold smearing" of N. Marzari with $a=0$ (so, same smearing delta function as `occopt=4`, with different a).
- `occopt=7`: Gaussian smearing, corresponding to the 0 order Hermite polynomial of Methfessel and Paxton. Smearing delta function : $1.0d0*\exp(-xx**2)/\sqrt{\pi}$

WARNING : one can use metallic occupation of levels in the case of a molecule, in order to avoid any problem with degenerate levels. However, it is advised NOT to use `occopt=6` (and to a lesser extent `occopt=4` and 5), since the associated number of electron versus the Fermi energy is NOT guaranteed to be a monotonic function. For true metals, AND a sufficiently dense sampling of the Brillouin zone, this should not happen, but be cautious ! As an indication of this problem, a small variation of input parameters might lead to a jump of total energy, because there might be two or even three possible values of the Fermi energy, and the bisection algorithm find one or the other.

occ

Mnemonics: OCCupation numbers

Characteristic: EVOLVING

Variable type: real array `occ(nband)`

Default is 0's.

Gives occupation numbers for all bands in the problem. Needed if `occopt==0` or `occopt==2`. Ignored otherwise. Also ignored when `iscf=-2`. Typical band occupancy is either 2 or 0, but can be 1 for half-occupied band or other choices in special circumstances. If `occopt` is not 2, then the occupancies must be the same for each k point. If `occopt=2`, then the band occupancies must be provided explicitly for each band, EACH k POINT, and EACH SPIN-POLARIZATION, in an array which runs over all bands, k points, and spin-polarizations. The order of entries in the array would correspond to all bands at the first k point (spin up), then all bands at the second k point (spin up), etc, then all k-points spin down. The total number of array elements which must be provided is $(nband(1)+nband(2)+...+nband(nkpt)) * nspopol$. The occupation numbers evolve only for metallic occupations, that is, `occopt=3`.

tsmear

Mnemonics: Temperature of SMEARing

Characteristic: ENERGY

Variable type: real parameter

Default is 0.04

Gives the broadening of occupation numbers `occ`, in the metallic cases (`occopt=3, 4, 5, 6` and `7`). Can be specified in Ha (the default), eV, Ry, or Kelvin, since `tsmear` has the 'ENERGY' characteristics. $0.001 \text{ Ha} = 27.2113845 \text{ meV} = 315.773 \text{ Kelvin}$ Default is 0.04 Ha. This should be OK for a free-electron metal like Al. For d-band metals, use 0.01 Ha. Always check the convergence of the calculation with respect to this parameter, and simultaneously, with respect to the sampling of k-points (see `nkpt`). If `occopt=3`, `tsmear` is the physical temperature, as the broadening is based on Fermi-Dirac statistics. However, if `occopt=4, 5, 6, or 7`, the broadening is not based on Fermi-Dirac statistics, and `tsmear` is only a convergence parameter. It is still possible to define a physical temperature, thanks to the input variable `tphysel`. See the paper by M. Verstraete and X. Gonze, Phys. Rev. B (2002).

diemix

Mnemonics: model DIElectric MIXing factor

Characteristic:

Variable type: real parameter

Default is 1.0 (norm-conserving psp) or 0.7 (PAW).

Gives overall factor of the preconditioned residual potential to be transferred in the SCF cycle. It should be between 0.0 and 1.0 . If the model dielectric function were perfect, **diemix** should be 1.0 . By contrast, if the model dielectric function does nothing (when **diemac**=1.0d0 or **dielng** is larger than the size of the cell), **diemix** can be used to damp the amplifying factor inherent to the SCF loop. For molecules, a value on the order 0.5 or 0.33 is rather usual. When **iscf**=3 or **iscf**=5, **diemix** is only important at the few first iterations when anharmonic effects are important, since these schemes compute their own mixing factor for self-consistency.

diemac

Mnemonics: model DIElectric MACroscopic constant

Characteristic:

Variable type: real parameter

Default is 10^6 (metallic damping).

A rough knowledge of the macroscopic dielectric constant **diemac** of the system is a useful help to speed-up the SCF procedure: a model dielectric function, see the keyword **dielng**, is used for that purpose. It is especially useful for speeding up the treatment of rather homogeneous unit cells.

Some hint :The value of **diemac** should usually be bigger than 1.0d0, on physical grounds. For metals, simply put **diemac** to a very large value (the default 10^6 is OK) For silicon, use 12.0 . A similar value is likely to work well for other semiconductors. For wider gap insulators, use 2.0 ... 4.0. For molecules in an otherwise empty big box, try 1.5 ... 3.0. Systems that combine a highly polarisable part and some vacuum are rather badly treated by the model dielectric function. One has to use the "extrapolar" technique, activated by the input variable **iprcel**. In sufficiently homogeneous systems, you might have to experiment a bit to find the best **diemac**. If you let **diemac** to its default value, you might even never obtain the self-consistent convergence ! For response function calculations, use the same values as for GS. The improvement in speed can be considerable for small (but non-zero) values of the wavevector.

iscf

Mnemonics: Integer for Self-Consistent-Field cycles

Characteristic:

Variable type: integer parameter

Default is 7 (norm-conserving) or 17 (PAW). (prior to v5.3 : 5 and 14)

Controls the self-consistency. Positive, non-zero values => this is the usual choice for doing the usual ground state (GS) calculations or for structural relaxation, where the potential has to be determined self-consistently. The choice between different algorithms for SCF is possible :

- =1 => get the largest eigenvalue of the SCF cycle (DEVELOP option, used with **irdwfk**=1 or **irdwfg**=1)
- =2 => SCF cycle, simple mixing of the potential
- =3 => SCF cycle, Anderson mixing of the potential
- =4 => SCF cycle, Anderson mixing of the potential based on the two previous iterations
- =5 => SCF cycle, CG based on the minim. of the energy with respect to the potential
- =7 => SCF cycle, Pulay mixing of the potential based on the **npulayit** previous iterations
- =12 => SCF cycle, simple mixing of the density
- =13 => SCF cycle, Anderson mixing of the density
- =14 => SCF cycle, Anderson mixing of the density based on the two previous iterations
- =15 => SCF cycle, CG based on the minim. of the energy with respect to the density
- =17 => SCF cycle, Pulay mixing of the density based on the **npulayit** previous iterations
- Other positive values, including zero ones, are not allowed.

Such algorithms for treating the "SCF iteration history" should be coupled with accompanying algorithms for the SCF "preconditioning". See the input variable `iprcel`. The default value `iprcel=0` is often a good choice, but for inhomogeneous systems, you might gain a lot with `iprcel=45`.

(Warning : if `iscf>10`, at present (v4.6), the energy printed at each SCF cycle is not variational - this should not affect the other properties, and at convergence, all values are OK)

- In the norm-conserving case, the default option is `iscf=5`, which is a compromise between speed and reliability. The value `iscf=3` is safer but sometimes slower. - In the PAW case, default option is `iscf=14` ; option `iscf=5` or `15` is not yet allowed. In PAW you have the possibility to mix density/potential on the fine or coarse FFT grid (see `pawmixdg`). - Note that a Pulay mixing (`iscf=7` or `17`) with `npulayit=1` (resp. `2`) is equivalent to an Anderson mixing with `iscf=3` or `13` (resp. `4` or `14`). - Also note that: * when mixing is done on potential (`iscf<10`), total energy is computed by "direct" decomposition. * when mixing is done on density (`iscf>=10`), total energy is computed by "double counting" decomposition. "Direct" and "double counting" decomposition of energy are equal when SCF cycle is converged. Note that, when using GGA XC functionals, these decompositions of energy can be slightly different due to imprecise computation of density gradients on FFT grid (difference decreases as size of FFT grid increases - see `ecut` for NC pseudopotentials, `pawecutdg` for PAW). Other (negative) options:

- `= -2` => a non-self-consistent calculation is to be done; in this case an electron density $\rho(r)$ on a real space grid (produced in a previous calculation) will be read from a disk file (automatically if `ndtset=0`, or according to the value of `getden` if `ndtset/=0`). The name of the density file must be given as indicated in the [section 4](#) of `abinit_help`. `iscf=-2` would be used for band structure calculations, to permit computation of the eigenvalues of occupied and unoccupied states at arbitrary k points in the fixed self consistent potential produced by some integration grid of k points. Due to this typical use, ABINIT insist that either `prtvol>2` or `prteig` does not vanish when there are more than 50 k points. To compute the eigenvalues (and wavefunctions) of unoccupied states in a separate (non-selfconsistent) run, the user should save the self-consistent $\rho(r)$ and then run `iscf=-2` for the intended set of k-points and bands. To prepare a run with `iscf=-2`, a density file can be produced using the parameter `prtden` (see its description). When a self-consistent set of wavefunctions is already available, `abinit` can be used with `nstep=0` (see `Test_v2/t47.in`), and the adequate value of `prtden`.
- `= -3` => like `-2`, but initialize `occ` and `wtk`, directly or indirectly (using `ngkpt` or `kptrlatt`) depending on the value of `occopt`. For GS, this option might be used to generate Density-of-states (thanks to `prtdos`), or to produce STM charge density map (thanks to `prtstm`). For RF, this option is needed to compute the response to `ddk` perturbation.
- `= -1` => like `-2`, but the non-self-consistent calculation is followed by the determination of excited states within TDDFT. This is only possible for `nkpt=1`, with `kpt=0 0 0`. Note that the oscillator strength needs to be defined with respect to an origin of coordinate, thanks to the input variable `boxcenter`. The maximal number of Kohn-Sham excitations to be used to build the excited state TDDFT matrix can be defined by `td_mexcit`, or indirectly by the maximum Kohn-Sham excitation energy `td_maxene`.

nstep

Mnemonics: Number of self-consistent field STEPS

Characteristic:

Variable type: integer parameter

Default is 30. (was 1 before v5.3)

Gives the maximum number of SCF cycles (or "iterations"). Full convergence from random numbers is usually achieved in 12-20 SCF iterations. Each can take from minutes to hours. In certain difficult cases, usually related to a small or zero bandgap, convergence performance may be much worse. When the convergence tolerance `tolwfr` on the wavefunctions is satisfied, iterations will stop, so for well converged calculations you should set `nstep` to a value larger than you think will be needed for full convergence, e.g. if 20 steps usually converges the system, set `nstep` to 30.

NOTE that a choice of `nstep=0` is permitted; this will either read wavefunctions from disk (with `irdwfk=1` or `irdwfq=1`, or non-zero `getwfk` or `getwfq` in the case of multi-dataset) and compute the density, the total

energy and stop, or else (with all of the above vanishing) will initialize randomly the wavefunctions and compute the resulting density and total energy. This is provided for testing purposes. Also NOTE that `nstep=0` with `irdwfk=1` will exactly give the same result as the previous run only if the later is done with `iscf<10` (potential mixing). One can output the density by using `prtden`. The forces and stress tensor gets computed with `nstep=0`.

toldfe

Mnemonics: TOLerance on the DiFFerence of total Energy

Characteristic: ENERGY

Variable type: real parameter

Default is 0.0 (stopping condition ignored)

Sets a tolerance for absolute differences of total energy that, reached TWICE successively, will cause one SCF cycle to stop (and ions to be moved). Can be specified in Ha (the default), Ry, eV or Kelvin, since `toldfe` has the 'ENERGY' characteristics. (1 Ha=27.2113845 eV) If set to zero, this stopping condition is ignored. Effective only when SCF cycles are done (`iscf>0`). In this case, since `toldfe`, `toldff`, `tolrff`, `tolvrs` and `tolwfr` are aimed at the same goal (causing the SCF cycle to stop), one and only one of these must be specified. Because of machine precision, it is not worth to try to obtain differences in energy that are smaller than about 1.0d-12 of the total energy. To get accurate stresses may be quite demanding.

toldff

Mnemonics: TOLerance on the DiFFerence of Forces

Characteristic:

Variable type: real parameter

Default is 0.0 (stopping condition ignored)

Sets a tolerance for differences of forces (in hartree/Bohr) that, reached TWICE successively, will cause one SCF cycle to stop (and ions to be moved). If set to zero, this stopping co.

tolwfr

Mnemonics: TOLerance on WaveFunction squared Residual

Characteristic:

Variable type: real parameter

Default is 0.0d0 (stopping criterion ignored)

The signification of this tolerance depends on the basis set. In plane waves, it gives a convergence tolerance for the largest squared "residual" (defined below) for any given band. The squared residual is:

$$\langle nk|(H-E)^2|nk \rangle, \quad E = \langle nk|H|nk \rangle$$

which clearly is nonnegative and goes to 0 as the iterations converge to an eigenstate. With the squared residual expressed in Hartrees² (Hartrees squared), the largest squared residual (called `residm`) encountered over all bands and k points must be less than `tolwfr` for iterations to halt due to successful convergence. Note that if `iscf>0`, this criterion should be replaced by those based on `toldfe` (preferred for `ionmov==0`), `toldff` `tolrff` (preferred for `ionmov/=0`), or `tolvrs` (preferred for theoretical reasons!). When `tolwfr` is 0.0, this criterion is ignored, and a finite value of `toldfe`, `toldff` or `tolvrs` must be specified. This also imposes a restriction on taking an ion step; ion steps are not permitted unless the largest squared residual is less than `tolwfr`, ensuring accurate forces. To get accurate stresses may be quite demanding. Note that the preparatory GS calculations before a RF calculations must be highly converged. Typical values for these preparatory runs are `tolwfr` between 1.0d-16 and 1.0d-22.

Note that `tolwfr` is often used in the test cases, but this is `tolwfr` purely for historical reasons : except when `iscf<0`, other criteria should be used.

In the wavelet case (see usewvl = 1), this criterion is the favoured one. It is based on the norm 2 of the gradient of the wavefunctions. Typical values range from $5 \cdot 10^{-4}$ to $5 \cdot 10^{-5}$.

condition is ignored. Effective only when SCF cycles are done (iscf>0). In this case, since toldfe, toldff, tolrff, tolvrs and tolwfr are aimed at the same goal (causing the SCF cycle to stop), one and only one of these must be specified. This tolerance applies to any particular cartesian component of any atom, INCLUDING fixed ones. This is to be used when trying to equilibrate a structure to its lowest energy configuration (ionmov=2), or in case of molecular dynamics (ionmov=1) A value ten times smaller than tolmxf is suggested (for example $5.0 \cdot 10^{-6}$ hartree/Bohr). This stopping criterion is not allowed for RF calculations.

tolvrs

Mnemonics: TOLerance on the potential V(r) ReSidual

Characteristic:

Variable type: real parameter

Default is 0.0 (stopping condition ignored)

Sets a tolerance for potential residual that, when reached, will cause one SCF cycle to stop (and ions to be moved). If set to zero, this stopping condition is ignored. Effective only when SCF cycles are done (iscf>0). In this case, since toldfe, toldff, tolrff, tolvrs and tolwfr are aimed at the same goal (causing the SCF cycle to stop), one and only one of these must be specified. To get accurate stresses may be quite demanding.

Additional explanation : the residual of the potential is the difference between the input potential and the output potential, when the latter is obtained from the density determined from the eigenfunctions of the input potential. When the self-consistency loop is achieved, both input and output potentials must be equal, and the residual of the potential must be zero. The tolerance on the potential residual is imposed by first subtracting the mean of the residual of the potential (or the trace of the potential matrix, if the system is spin-polarized), then summing the square of this function over all FFT grid points. The result should be lower than tolvrs.

ภาคผนวก ข.

ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

ANSC 2007

The 11th Annual National Symposium on Computational Science and Engineering

Computational Mathematics
 Computational Physics
 Computational Chemistry and Bioinformatics
 Computational Fluid Dynamics
 Computational Mechanics
 Earth and Atmospheric Sciences
 Evolutionary Biology
 High Performance Computing
 Image Processing
 Intelligent Systems
 Numerical Analysis
 Robotics
 Signal Processing
 Systems and Control
 Visualization
 Wireless Networks

Department of Computer Engineering, Faculty of Engineering
 28-30 March, 2007 Prince of Songkla University, Phuket THAILAND

TNGC NECTEC SIPA
 DELL IBM
 CSLOXINFO

A Calculation of Electronic Properties of AlN in Zinc – Blende Structure

Chaloempol Saributr¹, Pitiporn Thanomngam¹, Sirapat Pratontep²

¹Department of Applied Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalokkrung Rd. Labplalew Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

²National Nanotechnology Center, National Science and Technology Development Agency, Thailand Science Park, Pathumthani 12120, Thailand
Email: cprl@kmitl.ac.th

Abstract

The electronic structure of aluminum nitride (AlN) in zinc-blende lattice structure was studied by density functional theory (DFT). The calculations using DFT were performed for both local density approximation (LDA) and GWA approach. The energy gap was investigated and the full energy band structure was plotted and compared with the previous theoretical and experimental works. The results are in good agreement with the previous theoretical studies and the result from GWA calculation is closed to the experimental data.

Keywords: density functional theory, local density approximation, semiconductor compound, band structure

Introduction

High efficiency microelectronic devices, such as electroluminescence laser diode, from III-Nitride compound have been developing during the last decade. Several experimental investigations of the III-Nitride compound have been reported. A number of reviews have been published concerning with AlN.

AlN is an important material for optoelectronic devices. It is characterized by a large bulk modulus [4], high drift velocity, high breakdown voltage and high thermal conductivity [3]. This makes it an interesting candidate for practical applications, for example, for high speed, high power and high temperature device properties. Previous theoretical investigations are not adequate to understand its physical and electrical properties and more investigations are needed.

Density Functional Theory (DFT) is one of the most widely used methods for calculations of the atomic structures, molecular structures, crystal structures and their internal particle interactions. It is a keyword to understand the electronic structure of AlN.

The objective of this study is to calculate the electronic structure of AlN in zinc-blende lattice structure using DFT with local density approximation (LDA) and GWA approach.

Computational Method

In zincblende lattice structure, Al and N atom are at (0 0 0) and ($\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$) of the face center cubic (fcc) respectively. The AlN lattice constant is 4.38 \AA . In LDA approach, the positions of k-points were generated from Monkhorst-pack grid and the symmetrical property of the crystal for calculating Kohn-Sham eigenvalues. For GWA approach, the calculations of screening potentials and self-energies were performed before

calculating the eigenvalues at the associated k-points. The calculations were performed in non-relativistic and augmentation plane wave.

Results and Discussion

In figure 1, it is clearly seen that AlN has direct band gap. The band gap from LDA calculation is about 3.488 eV, while the correction value from GWA calculation is about 0.187 eV. As a result, the band gap from GWA calculation is 3.675 eV which is shown in table 1. The values spread over interval 0.2 eV. LDA is no clear justification about KS eigenvalues and should give excitation energies, and exact exchange correlation potential to supposed exact quasiparticle energies. For GWA and experimental data, the exact quasiparticle energies and the energy gap depend on the pseudo-potential calculations in GWA while the optical energy gap from the experiment depends on the growth technique and should be an overestimate of the real band gap.

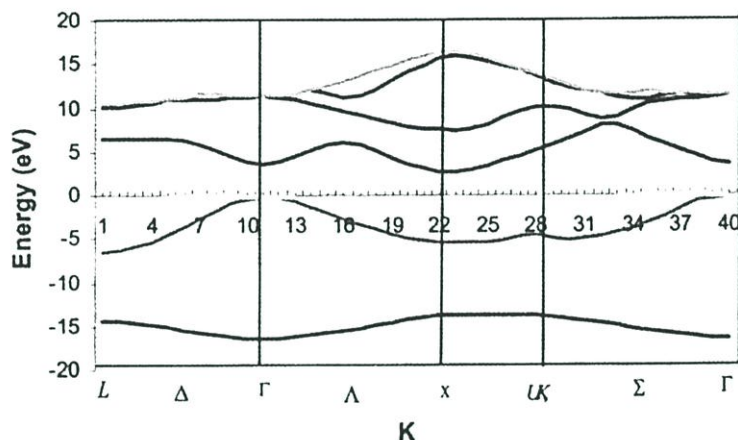


Figure 1. LDA band structure of AlN along reciprocal space in zinc-blende structure. The zero energy level is taken at the valence band maximum.

Table 1. Calculated band gaps of AlN compared with theoretical calculations and experimental study.

Method	Band gap (eV)	Source
Exp. (RF -Sputtering)	3.875	[3]
LDA	3.488	Present Work
GWA	3.675	Present Work

Conclusion

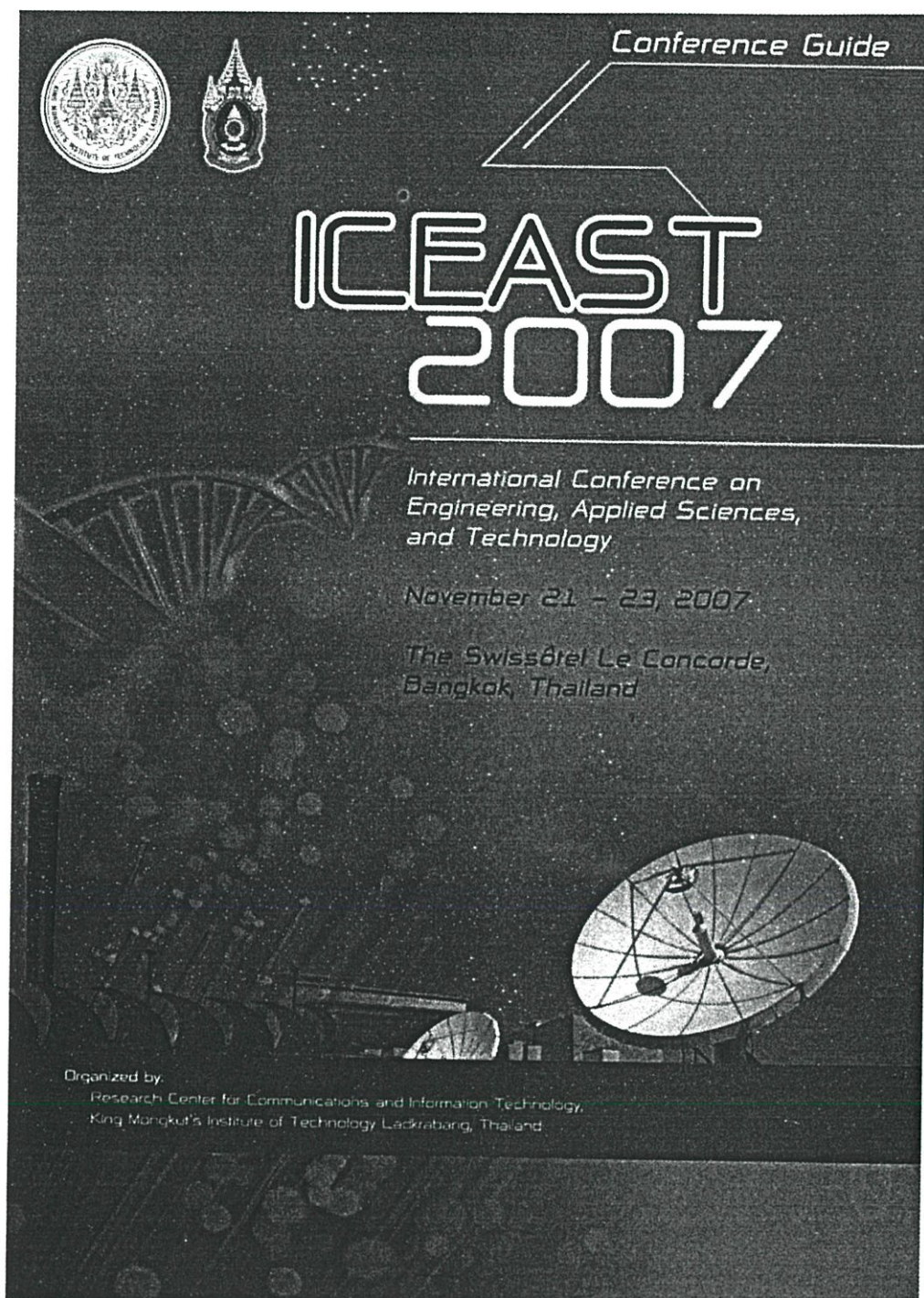
This paper shows the calculations of zinc-blende AlN electronic structure for LDA and GWA approach. The calculation result showed that the band gap from LDA calculation is closed to the experimental value. A better agreement was obtained with GWA calculation.

Acknowledgements

This work is carried out with the support of computational physics research laboratory (CPRL, KMITL). We would like to acknowledge quantum and optical semiconductor research lab (QOSLab, KMITL) for supporting both theoretical and experimental data.

References

- [1] B. Bouhafs, A. Lakdja, P. Ruterana, *Physica E* 17 (2003) 235 - 23
- [2] F. Litmet, B. Bouhafs, Z. Dridi and P. Ruterana, *New J. Phys.* 4 (2002) 64
- [3] N. Kietipaisalsophon, W. Bunjongpru, *J. Nukeaw Journal of Science and Technology*, 16, Nos.28-29 (2002) 4418 - 4422
- [4] S. Said and N. Bouarissa, *Eur. Phys. J. B* 47, 375 - 383 (2005)



C. Saributr, P.Thanomngam ,S.Pratontep, "First-principles calculations of Lattice Constant and Energy gap of AlN in Zinc-Blende Structure," International Conference on Engineering, Applied Science and Technology (ICEAST'2007), pp. 63-64, Bangkok, Thailand, November 21-23, 2007.

prediction are considered satisfactory, and the prediction system may be used as an early warning system for currency crises for countries in this study. SVM, applied to currency crises, is shown to be a good alternative method to statistical methods, e.g., logit and probit, or artificial neural networks (ANN) with back propagation (BP) in financial forecast application.

S_D6-6

Application of Artificial Neural Networks for Pineapple Maturity Grading

Author(s) : Suwanee Boonmug

Faculty of Engineering, KMITL, Thailand

Kannachai Kanlayasiri

Faculty of Engineering, KMITL, Thailand

The resonant frequency of the fruit obtained from an acoustic tester somewhat indicates the state of maturity and the internal quality of the fruit. However, the accuracy of the acoustic method is limited by the nonlinear relationship between the resonant frequency and the fruit ripeness. Artificial Neural Networks (ANNs) have shown promise for dealing with nonlinear problems, especially for classification applications. The main objective of this study is to evaluate the performance of the ANN model on pineapple classification using the resonant frequency. Two additional parameters, average firmness and Brix value, were also included in the model to investigate whether it could improve the classification accuracy. A sample of 149 pineapples was utilized. These pineapples were classified based on their internal qualities into five classes: immature, fairly mature, mature, fully mature, and overmature. The network inputs were preprocessed using the principle component analysis (PCA) technique before training and validating. Results showed that the developed ANN model successfully classified pineapples into merely three classes as immature, mature, and overmature. The most effective model obtained when both resonant frequency and average firmness were included in the model. The classification accuracy of this model was more than 83% for all classes.

Applied Physics 4 : S_E6

Date : 23 November 2007, Friday

Time : 15:20 - 17:20

Venue : Patumchard Room

S_E6-1

Structural and Electrical Properties of Ni-Doped CuAlO₂

Author(s) : Ngamnit Wongcharoen

Faculty of Science, KMITL, Thailand

Thitinaï Gaewdang

Faculty of Science, KMITL, Thailand

Juthamas Wattananurak

Faculty of Science, KMITL, Thailand

Chaisingh Poo-Rakkiat

Faculty of Science, Chulalongkorn University, Thailand

The polycrystalline Ni-doped CuAlO₂ were obtained by solid state reaction method. The mixture of high purity grade of CuO, Al₂O₃ and Ni(NO₃)₂·6H₂O powders was ground and then pressed by using uniaxial pressure. The obtained pellet was sintered in air at 1423 K for 24 h. XRD patterns showed the crystal structure of the as-sintered CuAl_{1-x}Ni_xO₂ (0 < x < 0.10) belonging to rhombohedral, space group . No evidence of second phase was observed when Ni doping up to x = 0.01. At Ni content x 0.01 CuAl_{1-x}Ni_xO₂ solid solution phase along with the CuO and CuAl₂O₄ phases were observed. From SEM micrographs, the grain size decreased from 6 to 2 μm when the amount of Ni in CuAl_{1-x}Ni_xO₂ samples increased. Hall mobility and hole concentration of the as-sintered samples were obtained from Hall effect measurements at room temperature. The activation energy values deduced from the electrical resistivity measurements as a function of temperature were reported. The variation of Seebeck coefficient and power factor as a function of temperature were also investigated. From the experimental results, the substitution of Ni²⁺ ion in Cu²⁺ site of CuAl_{1-x}Ni_xO₂ material may be drawn.

S_E6-2

Measurement Technique for the Thickness of Transparent

Material by Confocal Microscope

Author(s) : Benchapol Tunhoo

Faculty of Science, KMITL, Thailand

Thutiyaoporn Thiwawong

Faculty of Science, KMITL, Thailand

Confocal microscope is high performance microscope technique. The advantage of this technique is controllable depth of field in measurement sample. In this research has applied confocal microscope principles to measured thickness of transparent materials. The results showed percentage errors of measurement were less than 10% when compared with micrometer as reference value. That indicated the confocal microscope technique has good agreement to used measurement the thickness of transparent material.

S_E6-3

First-principles calculations of Lattice Constant and Energy gap of AlN in Zinc-Blende Structure

Author(s) : Chaloeapol Saributr

Department of Applied Physics, KMITL, Thailand

Pitiporn Thanomngam

Department of Applied Physics, KMITL, Thailand

Sirapat Pratontep

National Nanotechnology Center, NSTDA, Thailand

The electronic structure of aluminum nitride (AlN) in zinc-blende lattice structure was studied by density functional

theory (DFT). The calculations using DFT were performed for both local density approximation (LDA) and GWA approach. The energy gap was investigated and the full energy band structure was plotted and compared with the previous theoretical and experimental works. The results are in good agreement with the previous theoretical studies and the result from GWA calculation is closed to the experimental data.

S F6-1

Structural Characterization of Sputtered Zinc Oxynitride (ZnON) Thin Films

Author(s) : Don Klaitabtim

Faculty of Science, KMITL, Thailand

Suttinan Jaroensathianchok

Faculty of Science, KMITL, Thailand

Sarinya Wanitparinyakun

Faculty of Science, KMITL, Thailand

Sirapat Pratontep

National Nanotechnology Center, NSTDA, Thailand

Jiti Nukeaw

Nanotechnology Research Center, KMITL, Thailand

Zinc Oxynitride (Zn-O-N) thin films were grown by reactive gas RF magnetron sputtering with different deposited RF power. The changing of crystalline quality and plane orientation has been investigated by X-Ray diffraction (XRD) technique. The XRD results of films were grown at 30 to 170 watt showed strongly peaks in the orientation along (002) and (103) planes. However the peak intensities were decrease with increasing RF power. The grain size of films has been obtained by analyzed of full width at half maximum (FWHM). The calculated grain size of ZnO (002) crystal orientation in ZnON films deposited with several RF power at 30, 50, 80, 120 and 170 watt are 41.6, 12.4, 13.9, 11.5 and 10.4 nm, respectively. This result indicates that the optimized excited nitrogen plasma obtained by the limited RF power, can effectively to nitrogen incorporation into zinc oxide to from zinc oxynitride films.

S E6-5

Photoluminescence of InGaAs/GaAs Multiple Quantum Well Structure Grown by Molecular Beam Epitaxy

Author(s) : Wisanu Pecharapa

Department of Applied Physics, KMITL, Thailand

Chokchai Kahattha

Department of Applied Physics, KMITL, Thailand

Prasert Kraisingdecha

Department of Physics, Silpakorn University, Thailand

The electronic state in In_{0.1}Ga_{0.9}As/GaAs multiple quantum wells grown by MBE was investigated by photoluminescence spectroscopy. The sharp PL spectra due to the excitonic transition associated with the quantum wells are obviously observed. The well-defined PL spectra indicate high interfacial quality heterostructure between these two compounds. Their temperature dependency of this structure is thoroughly investigated and related parameters such as activation energy, electron-phonon interaction strength, and broadening mechanisms

are achieved. The dependence of PL intensity on laser excitation intensity is also characterized. The experimental data showed that the PL intensity is linearly proportional to excitation intensity.

S E6-4

Seasonality Transmission Model of Dengue Disease with and without Symptomatic and Asymptomatic Classes

Author(s) : Puntani Pongsumpun

Faculty of Science, KMITL, Thailand

Rujira Kongnuy

Faculty of Science, KMITL, Thailand

The transmission of dengue disease is studied through mathematical model. It has been observed that the extrinsic incubation period of dengue virus in mosquito caused the seasonality in the transmission of this disease. Aedes Aegypti mosquito is the primary vector for this disease. After the infected mosquito bites the susceptible person, that person may be introduced into the infected class. The infected person may be symptomatic or asymptomatic. We compare the seasonality transmission model of dengue disease (without symptomatic and asymptomatic classes) and the modified seasonality transmission model (with symptomatic and asymptomatic classes). The standard dynamical analysis method is applied to both mathematical models. Numerical results are used to confirm these results. We found that the symptomatic and asymptomatic classes reduce the periods of oscillations in the human population.

Environment, Energy 2 : S_F6

Date : 23 November 2007, Friday

Time : 15:20 - 17:20

Venue : Boontarik Room

S F6-3

Color and COD Removal from Printing Ink Wastewater by Adsorption with Agricultural Waste

Author(s) : Suchapa Netpradit

Department of Printing and Packaging Technology, KMUTT, Thailand

Piyawan Leechart

Pilot Plant Development and Training Institute, KMUTT, Thailand

This paper presents the results on the use of agricultural waste as the adsorbent for color and COD removal in the final treatment of printing ink wastewater. The experiment was carried out by using 0.3 g of adsorbent in a small column contacted with 10 ml/cycle of pretreated wastewater feeding with the vacuum manifold. The color adsorption capacity of sawdust flyash, bagasse flyash, burned macademia nut shell and burned corncob was around 500, 433, 400 and 233 ml of wastewater/g of adsorbent, showing the maximum color removal

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-นามสกุล	นายเฉลิมพล สารินุตร
วัน เดือน ปีเกิด	18 พฤศจิกายน 2525
ที่อยู่	111/7 ถ.ประชาธิปไตย แขวงบางขุนพรหม เขตพระนคร กทม. 10520
ประวัติการศึกษา	2538-2543 มัธยมต้น-ปลาย สกลราชวิทยานุกูล จ.สกลนคร 2544-2547 วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาฟิสิกส์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร
ประสบการณ์ทำงาน	
พ.ศ. 2548	Process Engineer บริษัท NEC-TOKIN(Thailand)
พ.ศ.2549	Assistant Researcher ,TRF's project