

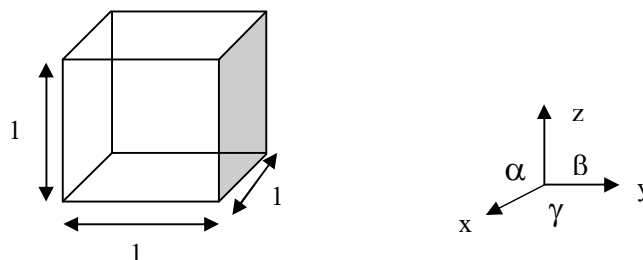
บทที่ 3

วิธีการคำนวณ

งานวิจัยนี้ได้ทำการจำลองโครงสร้างและศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ และซิงค์ออกไซด์ที่มีความไม่สมบูรณ์ของผลึกแบบจุด โดยอาศัยการคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัมตามระเบียบวิธี Density-Functional Theory (DFT) และประมาณค่าฟังก์ชัน exchange correlation ตามแบบ BLYP และ PBE โดยการคำนวณทั้งหมดนี้ใช้โปรแกรม Car-Parrinello Molecular Dynamics (CPMD)

3.1 โครงสร้างของซิงค์ออกไซด์

โครงสร้างซิงค์ออกไซด์มีออกซิเจนจัดเรียงตัวแบบสมมาตรรูปหกเหลี่ยมประชิด (hexagonal) และมีซิงค์แทรกอยู่ในโพรงทรงเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedral hole) เพียงครึ่งหนึ่งของโพรงทั้งหมด โดยมีสมมาตรแบบ P6₃mc หรือ C_{6v} ในการศึกษาสมบัติต่างๆด้วยการคำนวณทางคอมพิวเตอร์เราต้องทราบโครงสร้างและตำแหน่งของอะตอมแต่ละตัวในโครงสร้างที่เราจะศึกษาเพื่อกำหนดใน input file สำหรับในงานวิจัยนี้เราทำการศึกษาโครงสร้างซิงค์ออกไซด์แบบ wurtzite ซึ่งหนึ่งหน่วยเซลล์ที่เล็กที่สุดของซิงค์ออกไซด์ประกอบด้วย ซิงค์ 2 อะตอม และ ออกซิเจน 2 อะตอม และมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (lattice constant) ของโครงสร้างซิงค์ออกไซด์ดังต่อไปนี้ $a = 3.2495 \text{ \AA}$, $b = 3.2495 \text{ \AA}$, $c = 5.2069 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ เนื่องจากโครงสร้างของผลึกซิงค์ออกไซด์มีการจัดเรียงตัวแบบมีโครงสร้างที่ซ้ำกันไปทุกทิศทาง จึงทำการจำลองโดยใช้เงื่อนไขของ periodic boundary หรือการจำลองเซลล์ของผลึกซ้ำกันในทุกทิศทางสำหรับในงานวิจัยนี้กำหนดตำแหน่งเริ่มต้นของซิงค์และออกซิเจนในหนึ่งหน่วยเซลล์ โดยทำการสร้างกล่องสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนที่มีความกว้าง ยาว สูง มีค่าเท่ากับ 1 หน่วยดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แสดงขนาดกล่องของโครงสร้างซิงค์ออกไซด์

ทำการกำหนดตำแหน่งของซิงค์ และ ออกซิเจนในแนวแกน x y และ z ตามลำดับ โดยระบุตำแหน่งของซิงค์ และ ออกซิเจนดังนี้

ตำแหน่งของซิงค์

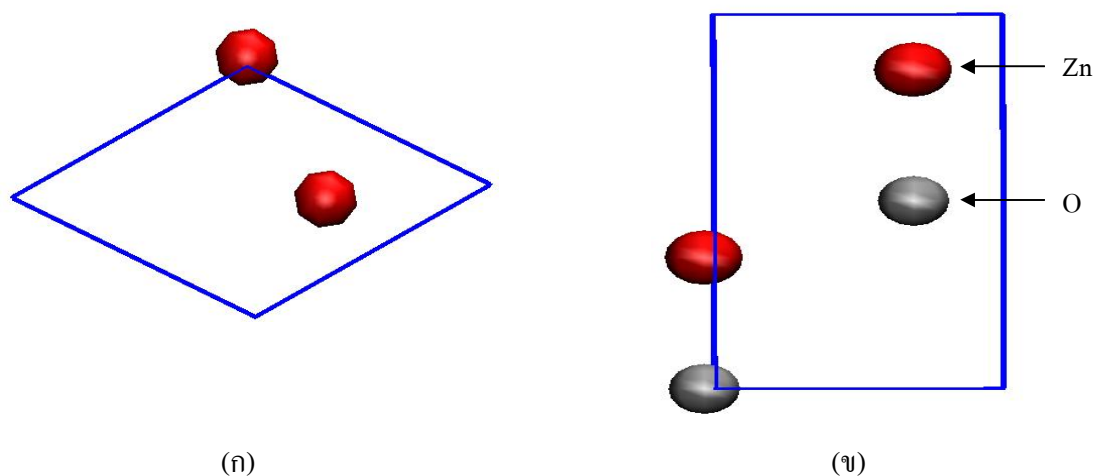
x	y	z
1.00000	1.00000	0.00000
0.60000	0.30000	0.50000

ตำแหน่งของออกซิเจน

x	y	z
0.60000	0.30000	0.85000
1.00000	1.00000	0.35000

จากการกำหนดตำแหน่งข้างต้นทำให้ได้โครงสร้างหนึ่งหน่วยเซลล์ของซิงค์ออกไซด์แสดงดังรูปที่

3.2

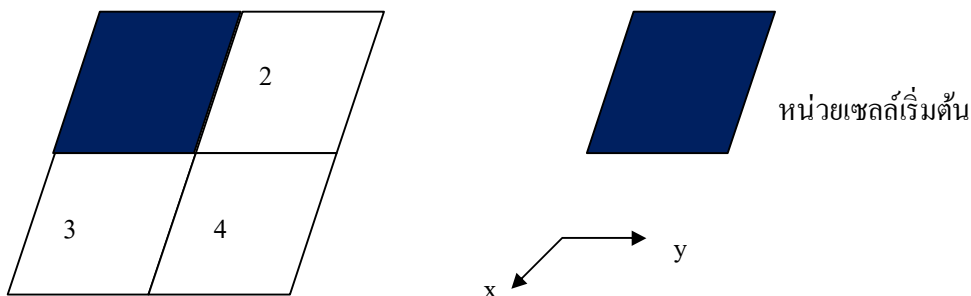


รูปที่ 3.2 แสดงการจำลองโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ 1 หน่วยเซลล์ (ก) ภาพฉายด้านบน
(ข) ภาพฉายด้านข้าง

เนื่องจากข้อจำกัดทางคอมพิวเตอร์ทำให้ในงานวิจัยนี้ใช้ขนาดของ supercell หลายขนาด โดยในการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ที่แทนที่ด้วยโลหะที่ไม่มีการกำหนดค่า k-point จะใช้ขนาด supercell เท่ากับ $2 \times 2 \times 2$ สำหรับระบบที่มีการกำหนดค่า k-point ทำการลดขนาดของ supercell เหลือเพียง $2 \times 2 \times 1$ และการศึกษาพลวัตเชิงโมเลกุลใช้ขนาด supercell เท่ากับ $3 \times 3 \times 3$

3.1.1 โครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ 4 หน่วยเซลล์

ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์โดยเลือก supercell ซึ่งประกอบด้วย 4 หน่วยเซลล์โดยตำแหน่งของอะตอมแต่ละตัวในโครงสร้างถอดแบบจากซิงค์ออกไซด์ 1 หน่วยเซลล์ดังแสดงในรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 แสดงการสร้างโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ 4 หน่วยเซลล์

โดยเริ่มจากนำกล่องของซิงค์ออกไซด์ 1 หน่วยเซลล์มาต่อดังรูปที่ 3.3 โดยที่ตำแหน่งของอะตอมในกล่องที่ 2 ได้จากการนำตำแหน่งของอะตอมในแนวแกน y บวกเพิ่ม 1 โดยระบุตำแหน่งของซิงค์และออกซิเจนดังนี้

ตำแหน่งของซิงค์

x	y	z
1.00000	2.00000	0.00000
0.60000	1.30000	0.50000

ตำแหน่งของออกซิเจน

x	y	z
0.60000	1.30000	0.85000
1.00000	2.00000	0.35000

สำหรับกล่องที่ 3 ได้จากการนำตำแหน่งของอะตอมในแนวแกน x บวกเพิ่ม 1 โดยระบุตำแหน่งของซิงค์และออกซิเจนดังนี้

ตำแหน่งของซิงค์

x	y	z
2.00000	1.00000	0.00000
1.60000	0.30000	0.50000

ตำแหน่งของออกซิเจน

x	y	z
1.60000	0.30000	0.85000
2.00000	1.00000	0.35000

และกล่องที่ 4 ได้จากการนำตำแหน่งของอะตอมในแนวแกน x และ y บวกเพิ่ม 1 โดยระบุตำแหน่งของซิงค์ และออกซิเจนดังนี้

ตำแหน่งของซิงค์

x	y	z
2.00000	2.00000	0.00000
1.60000	1.30000	0.50000

ตำแหน่งของออกซิเจน

x	y	z
1.60000	1.30000	0.85000
2.00000	2.00000	0.35000

3.1.2 โครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ 8 หน่วยเซลล์

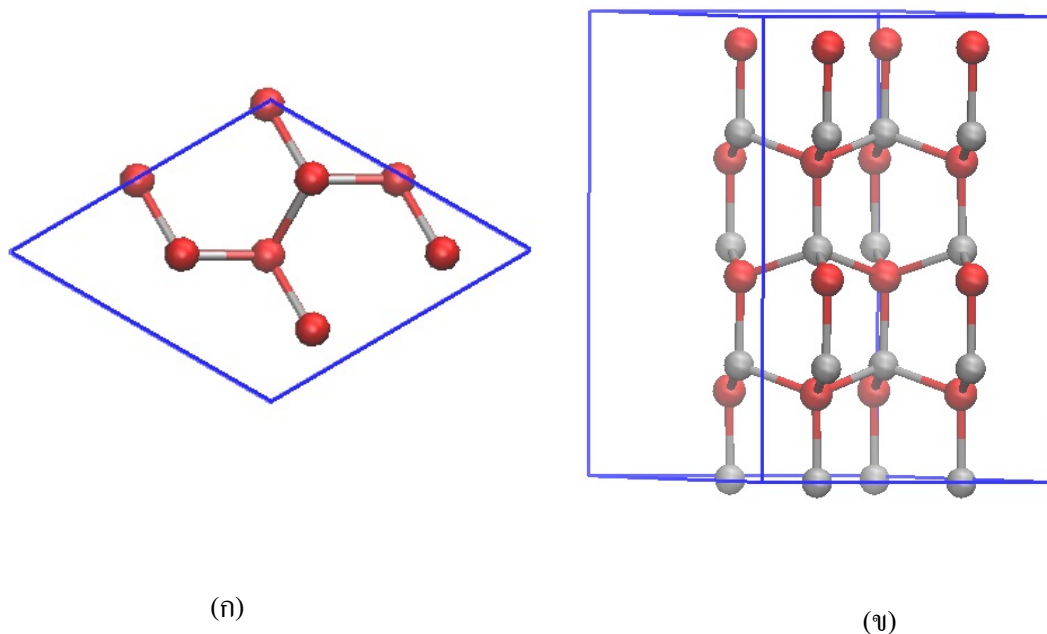
ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์โดยใช้ซิงค์ออกไซด์ 8 หน่วยเซลล์เป็น primitive cell โดยตำแหน่งของอะตอมแต่ละตัวในโครงสร้างคิดจากซิงค์ออกไซด์ 4 หน่วยเซลล์โดยสร้างโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ 4 หน่วยเซลล์อีก 1 ชั้นในแนวแกน z ได้จากการนำตำแหน่งในแกน z ของโครงสร้างในหัวข้อ 3.1.1 ทั้งหมดบวกเพิ่ม 1

3.2 การหาค่าระยะจำกัด

เนื่องจากระบบที่เราศึกษาเป็นโครงสร้างผลึกที่มีการซ้ำกันของหน่วยเซลล์จึงจำเป็นต้องมีการหาค่าระยะจำกัด (R_{Cutoff}) สำหรับการคำนวณเพื่อให้ได้ระบบที่และสามารถคำนวณโดยคอมพิวเตอร์ได้ในระยะเวลาที่เหมาะสม โดยทำการคำนวณค่าพลังงานของระบบที่ค่าระยะจำกัด (R_{Cutoff}) ต่าง ๆ คือ 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260, 280, 300 Ryd. เมื่อได้ค่าพลังงานของระบบของทุกค่าระยะจำกัดที่กำหนดไว้แล้ว นำค่าพลังงานของระบบที่ได้นั้นมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างระยะจำกัด (แกน x) กับพลังงานของระบบ (แกน y) โดยค่าระยะจำกัด (R_{Cutoff}) ที่ดีที่สุดคือค่าที่ทำให้ค่าพลังงานรวมของระบบที่คำนวณได้นั้นแตกต่างกันน้อยที่สุด เมื่อเทียบกับค่าพลังงานของระบบที่คำนวณโดยไม่มีการจำกัดค่าของระยะจำกัด (R_{Cutoff}) หรือที่ระบอบันต์ (infinity)

3.3 การหาโครงสร้างที่เสถียรของซิงค์ออกไซด์

การศึกษาสมบัติทางโครงสร้างที่เสถียรของซิงค์ออกไซด์ ทำได้โดยการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการกลศาสตร์ควอนตัมโดยทำการคำนวณฟังก์ชันคลื่นของระบบ สามารถทำได้โดยการ optimize wavefunction โดยกำหนดค่า convergence orbital อยู่ที่ 5.00×10^{-6} เพื่อให้ได้ฟังก์ชันคลื่นที่เหมาะสมกับระบบที่ทำการศึกษา หลังจากนั้นทำการปรับโครงสร้างโดยการ optimize geometry โดยกำหนดค่า convergence geometry อยู่ที่ 1.00×10^{-3} ซึ่งมีการคำนวณฟังก์ชันคลื่นใหม่ทุกครั้งเมื่อมีการเปลี่ยนตำแหน่งของอะตอม ซึ่งจะได้โครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ที่ใช้ในการคำนวณดังรูปที่ 3.3 โดยในระบบตัวอย่างนี้จะประกอบไปด้วยซิงค์และออกซิเจนอย่างละ 16 อะตอม



รูปที่ 3.4 แสดงโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ 8 หน่วยเซลล์ (ก) ภาพฉายด้านบน (ข) ภาพฉายด้านข้าง

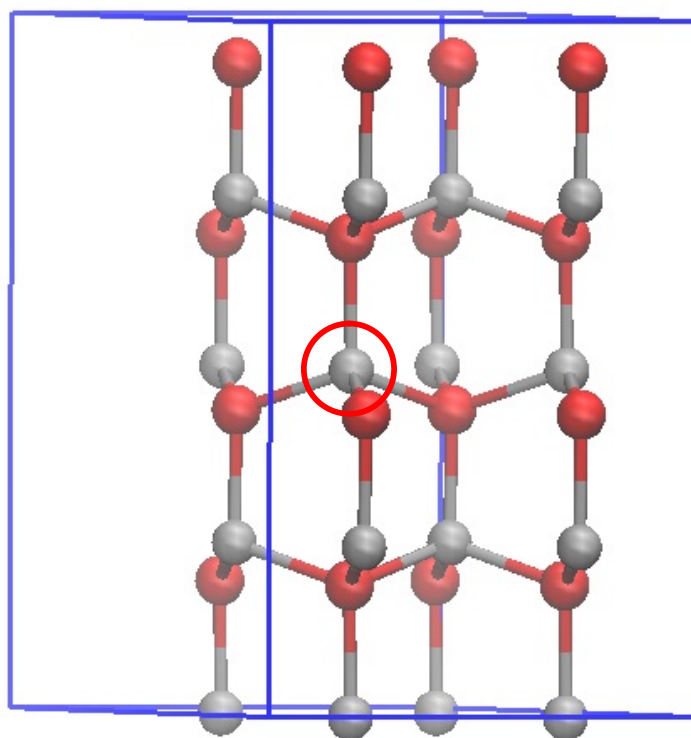
3.4 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เกิดความไม่สมบูรณ์ของผลึกแบบจุด

นำโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์จากหัวข้อ 3.1.2 มาทำการแทนซิงค์อะตอมด้วยไอออนของโลหะ โดยแบ่งเป็นสองระบบคือ

3.4.1 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะในปริมาณที่ต่ำโดยไม่กำหนดค่า

k-point

สำหรับการเจือโลหะในปริมาณที่ต่ำ ($\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$) เมื่อ $x = 0.06$ ซึ่งในงานวิจัยนี้ศึกษาสปินอิเล็กทรอนิกส์ของโลหะสองแบบคือ low spin และ high spin โดยที่ทำการแทนที่ซิงค์เพียง 1 ตำแหน่งดังรูปที่ 3.4 โดยในระบบจะประกอบไปด้วยซิงค์ 15 อะตอม ออกซิเจน 16 อะตอม และโลหะที่เจือ 1 อะตอม



รูปที่ 3.5 แสดงตำแหน่งที่จะทำการแทนที่ซิงค์ด้วยโลหะเจือปนโดยที่ $x = 0.06$

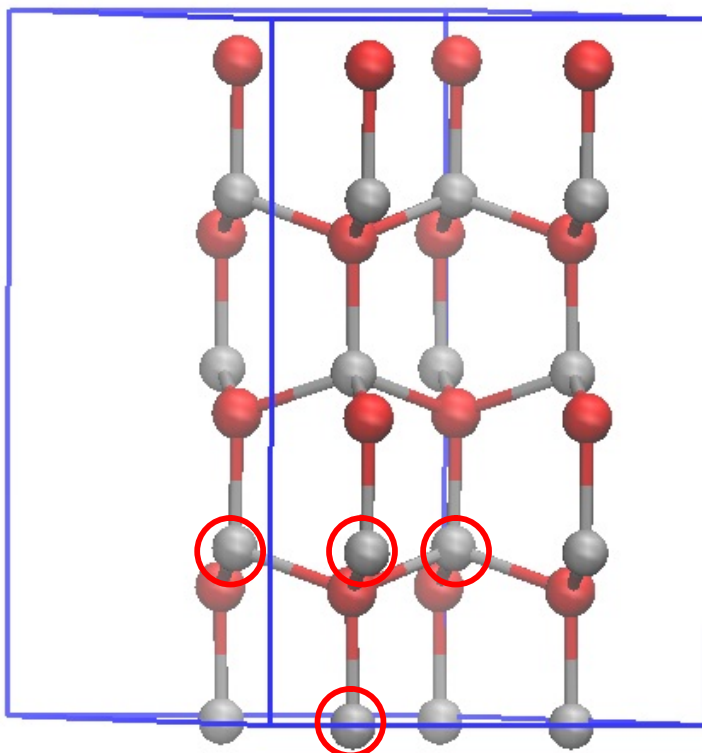
(ก) ภาพฉายด้านบน (ข) ภาพฉายด้านข้าง

การศึกษาสมบัติทางโครงสร้างที่เสถียรของซิงค์ออกไซด์แทนที่ซิงค์ด้วยโลหะเจือปน ทำได้โดยการปรับโครงสร้างด้วยวิธีทางกลศาสตร์ควอนตัมโดยทำการคำนวณฟังก์ชันคลื่นของระบบ สามารถทำได้โดยการ optimize wavefunction โดยกำหนดค่า convergence orbitals อยู่ที่ 5.00×10^{-6} เพื่อให้ได้ฟังก์ชันคลื่นที่เหมาะสมกับระบบที่ทำการศึกษา หลังจากนั้นทำการปรับโครงสร้างโดยการ optimize geometry โดยกำหนดค่า convergence geometry อยู่ที่ 1.00×10^{-3} ซึ่งมีการคำนวณฟังก์ชันคลื่นใหม่ทุกครั้งเมื่อมีการเปลี่ยนตำแหน่งของอะตอม

3.4.2 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเจือปนในปริมาณที่สูง

โดยไม่กำหนดค่า k-point

สำหรับการเจือโลหะในปริมาณที่สูง ($\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$) เมื่อ $x = 0.25$ ซึ่งในงานวิจัยนี้คิดการสปินอิเล็กตรอนสองแบบคือ low spin และ high spin โดยที่ทำการแทนที่ซิงค์เพียง 4 ตำแหน่งดังรูปที่ 3.6 โดยในระบบจะประกอบไปด้วยซิงค์ 12 อะตอม ออกซิเจน 16 อะตอม และ โลหะที่เจือ 4 อะตอม



รูปที่ 3.6 แสดงตำแหน่งที่จะทำการแทนที่ซิงค์ด้วยโลหะเจือปนโดยที่ $x = 0.25$

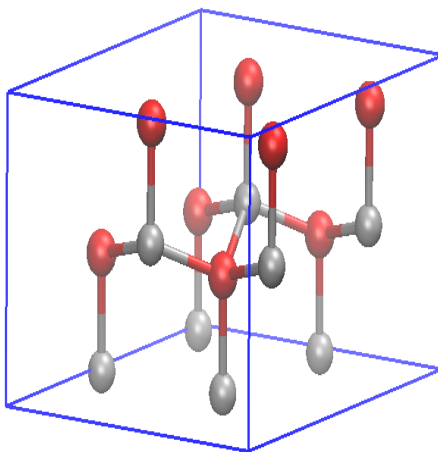
(ก) ภาพฉายด้านบน (ข) ภาพฉายด้านข้าง

การศึกษาสมบัติทางโครงสร้างที่เสถียรของซิงค์ออกไซด์แทนที่ซิงค์ด้วยโลหะเจือปน ทำได้โดยการปรับโครงสร้างด้วยวิธีทางกลศาสตร์ควอนตัมโดยทำการคำนวณฟังก์ชันคลื่นของระบบ สามารถทำได้โดยการ optimize wavefunction โดยกำหนดค่า convergence orbitals อยู่ที่ 5.00×10^{-6} เพื่อให้ได้ฟังก์ชันคลื่นที่เหมาะสมกับระบบที่ทำการศึกษา หลังจากนั้นทำการปรับโครงสร้างโดยการ optimize geometry โดยกำหนดค่า convergence geometry อยู่ที่ 1.00×10^{-3} ซึ่งมีการคำนวณฟังก์ชันคลื่นใหม่ทุกครั้งเมื่อมีการเปลี่ยนตำแหน่งของอะตอม

เนื่องจากความสามารถของคอมพิวเตอร์ที่มีอยู่ไม่สามารถศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่แทนที่ด้วยโลหะได้ในระบบที่มีกำหนดค่า k-point ในงานวิจัยนี้จึงทำการลดขนาดของ supercell เหลือเพียง $2 \times 2 \times 1$ โดยทำการศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่แทนที่ด้วยโลหะเหมือนกับในหัวข้อข้างต้น นอกจากนี้ยังเปรียบเทียบสมบัติที่ได้จากฟังก์ชันศักย์เทียมทั้งสองชนิดคือ PBE และ BLYP

3.5 หาโครงสร้างที่เสถียรของซิงค์ออกไซด์โดยใช้ขนาด supercell เท่ากับ $2 \times 2 \times 1$

ทำการจำลองโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์เหมือนกับในหัวข้อ 3.2 โดยที่ไม่คิดแนวแกน z ซึ่งจะได้โครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ที่ใช้ในการคำนวณดังรูปที่ 3.7 โดยในระบบจะประกอบไปด้วยซิงค์และออกซิเจนอย่างละ 8 อะตอม และมีการกำหนดค่า k-point เท่ากับ $2 \times 2 \times 2$

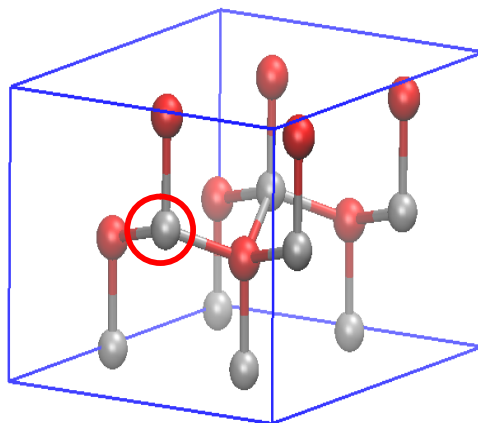


รูปที่ 3.7 แสดงโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ 4 หน่วยเซลล์ (ก) ภาพฉายด้านบน (ข) ภาพฉายด้านข้าง

3.5.1 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเจือปนในปริมาณที่ต่ำ

ตามฟังก์ชันศักย์เทียมทั้งสองชนิดคือ PBE และ BLYP และ กำหนดค่า k-point

สำหรับการเจือด้วยโลหะเจือปนในปริมาณที่ต่ำ ($\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$) เมื่อ $x = 0.125$ ซึ่งในงานวิจัยนี้คิดการสปินอิเล็กตรอนสองแบบคือ low spin และ high spin โดยที่ทำการแทนที่ซิงค์เพียง 1 ตำแหน่งดังรูปที่ 3.8 โดยในระบบจะประกอบไปด้วยซิงค์ 7 อะตอม ออกซิเจน 8 อะตอม และโลหะที่เจือ 1 อะตอม ซึ่งมีการกำหนดค่า k-point เท่ากับ $2 \times 2 \times 2$

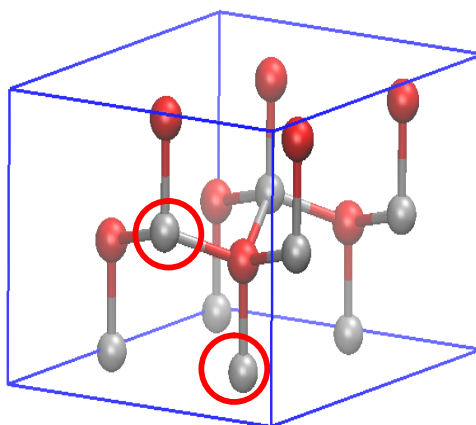


รูปที่ 3.8 แสดงตำแหน่งที่จะทำการแทนที่ซึ่งคด้วยโลหะเจือปน โดยที่ $x = 0.125$

3.5.1 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเจือปนในปริมาณที่สูง

ตามฟังก์ชันศักย์เทียมทั้งสองชนิดคือ PBE และ BLYP และ กำหนดค่า k -point

สำหรับการเจือด้วยโลหะเจือปนในปริมาณที่สูง ($\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$) เมื่อ $x = 0.25$ ซึ่งในงานวิจัยนี้คิดการสปินอิเล็กตรอนสองแบบคือ low spin และ high spin โดยที่ทำการแทนที่ซึ่งคเพียง 4 ตำแหน่งดังรูปที่ 3.9 โดยในระบบจะประกอบไปด้วยซิงค์ 6 อะตอม ออกซิเจน 8 อะตอม และโลหะที่เจือ 2 อะตอม ซึ่งมีการกำหนดค่า k -point เท่ากับ 2 2 2

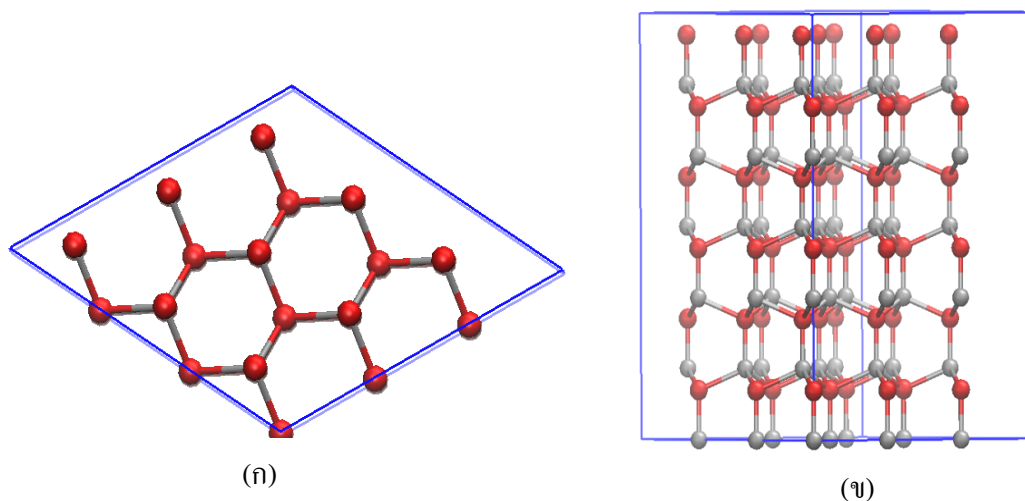


รูปที่ 3.9 แสดงตำแหน่งที่จะทำการแทนที่ซึ่งคด้วยโลหะเจือปน โดยที่ $x = 0.25$

3.6 การศึกษาพลวัตเชิงโมเลกุลของซิงค์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ที่เกิดช่องว่าง

3.6.1 การศึกษาพลวัตเชิงโมเลกุลของซิงค์ออกไซด์

ในการศึกษาพลวัตเชิงโมเลกุลของซิงค์ออกไซด์งานวิจัยนี้ใช้ขนาดของ supercell เท่ากับ $3 \times 3 \times 3$ ของเซลล์ primitive ทั้งแกน x แกน y และ แกน z ซึ่ง 1 supercell ประกอบด้วยซิงค์ 54 อะตอม และออกซิเจน 54 อะตอม ดังแสดงในรูปที่ 3.10 โดยมีค่าเซลล์พารามิเตอร์ $a = b = 9.75 \text{ \AA}$ และ $c = 15.63 \text{ \AA}$

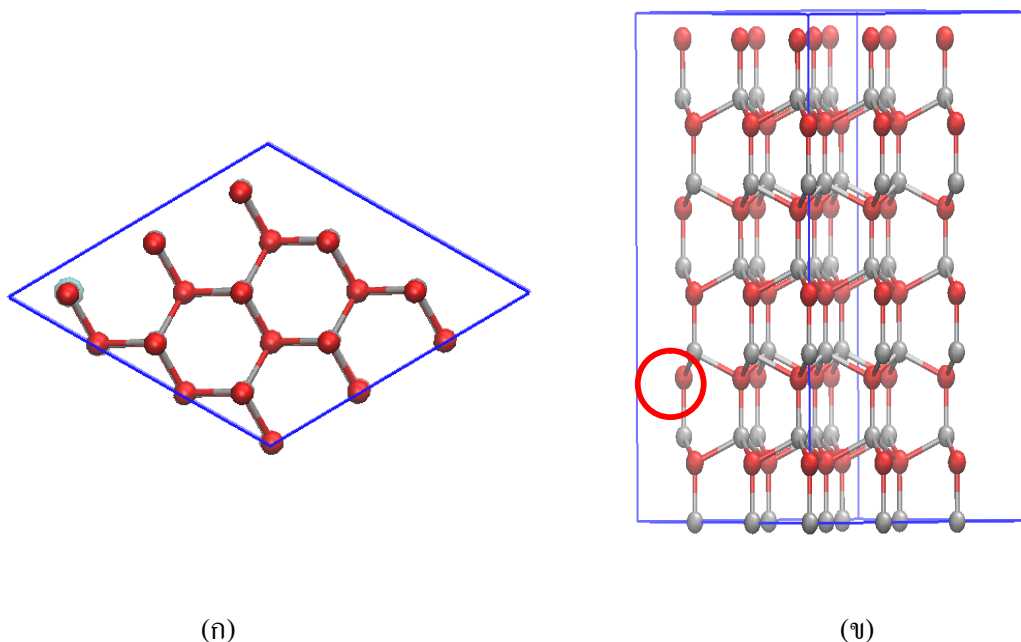


รูปที่ 3.10 แสดงโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ที่ใช้ในการศึกษาพลวัตเชิงโมเลกุล (ก) ภาพด้านบน (ข) ภาพด้านข้าง

สำหรับการศึกษาพลวัตเชิงโมเลกุลงานวิจัยนี้ได้เลือกศึกษาระบบที่กำหนดให้ จำนวนอะตอม ปริมาตร และ อุณหภูมิของระบบคงที่ ซึ่งเรียกว่า canonical ensemble โดยขั้นตอนแรกทำการ optimization โครงสร้างของซิงค์ออกไซด์เพื่อให้ได้โครงสร้างที่เสถียรที่อุณหภูมิ 0 องศาเคลวิน แล้วจึงนำไปทำการ equilibration ของโครงสร้างที่อุณหภูมิต่างๆ (27°C , 800°C) โดยให้พลังงานจลน์ที่เหมาะสมกับระบบ ณ อุณหภูมินั้นๆ โดยกำหนดค่า EMASS = 800 และ timestep = 4 ซึ่งการทำ equilibration จะทำการสเกลอุณหภูมิและปล่อยให้โครงสร้างปรับตัว ถ้าอุณหภูมิของระบบเกินช่วงที่กำหนดไว้ระบบจะทำการสเกลอุณหภูมิมาที่อุณหภูมิเริ่มต้น ทำการสเกลจนกระทั่งจำนวนครั้งในสเกลน้อย จึงหยุดทำการปรับโครงสร้างและนำโครงสร้างไปทำการ equilibration ต่อใน nose thermostat จนได้โครงสร้างที่เหมาะสม แล้วนำไปศึกษาพลวัตเชิงโมเลกุลที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ nose thermostat ควบคุมอุณหภูมิ

3.6.2 การศึกษาพลวัตเชิงโมเลกุลของซิงค์ออกไซด์ที่เกิดช่องว่าง

ในการศึกษาพลวัตเชิงโมเลกุลของซิงค์ออกไซด์ที่เกิดช่องว่าง งานวิจัยนี้ใช้ขนาดของ supercell เท่ากับ $3 \times 3 \times 3$ ของเซลล์ primitive ทั้งแกน x แกน y และ แกน z ซึ่ง 1 supercell ประกอบด้วยซิงค์ 54 อะตอม ออกซิเจน 53 อะตอม ดังแสดงในรูปที่ 3.11



รูปที่ 3.11 แสดงโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ที่เกิดช่องว่างที่ใช้ในการศึกษาพลวัตเชิง

โมเลกุล (ก) ภาพด้านบน (ข) ภาพด้านข้าง

สำหรับการศึกษาพลวัตเชิงโมเลกุลงานวิจัยนี้ได้เลือกศึกษาระบบที่กำหนดให้ จำนวนอะตอม ปริมาตร และ อุณหภูมิของระบบคงที่ ซึ่งเรียกว่า canonical ensemble โดยขั้นตอนแรกทำการ optimization โครงสร้างของซิงค์ออกไซด์เพื่อให้ได้โครงสร้างที่เสถียรที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลวิน แล้วจึงนำไปทำการ equilibration ของโครงสร้างที่อุณหภูมิต่างๆ (27°C , 800°C , 1000°C และ 1200°C) โดยให้พลังงานจลน์ที่เหมาะสมกับระบบ ณ อุณหภูมินั้นๆ โดยกำหนดค่า $\text{EMASS} = 800$ และ $\text{timestep} = 4$ ซึ่งการทำ equilibration จะทำการสเกลอุณหภูมิและปล่อยให้โครงสร้างปรับตัว ถ้าอุณหภูมิของระบบเกินช่วงที่กำหนดไว้ ระบบจะทำการสเกลอุณหภูมิมาที่อุณหภูมิเริ่มต้น ทำการสเกลจนกระทั่งจำนวนครั้งในสเกลน้อย จึงหยุดทำการปรับโครงสร้างและนำโครงสร้างไปทำการ equilibration ต่อใน nose thermostat จนได้โครงสร้างที่เหมาะสม แล้วนำไปศึกษาพลวัตเชิงโมเลกุลที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ nose thermostat ควบคุมอุณหภูมิ