

บทที่ 4

ผลการทดลอง

4.1 ค่าระยะจำกัด

ผลการคำนวณหาค่าพลังงานรวมของระบบซิงค์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะที่ระยะจำกัด (R_{cutoff}) แตกต่างกันแสดงดังหัวข้อต่อไปนี้

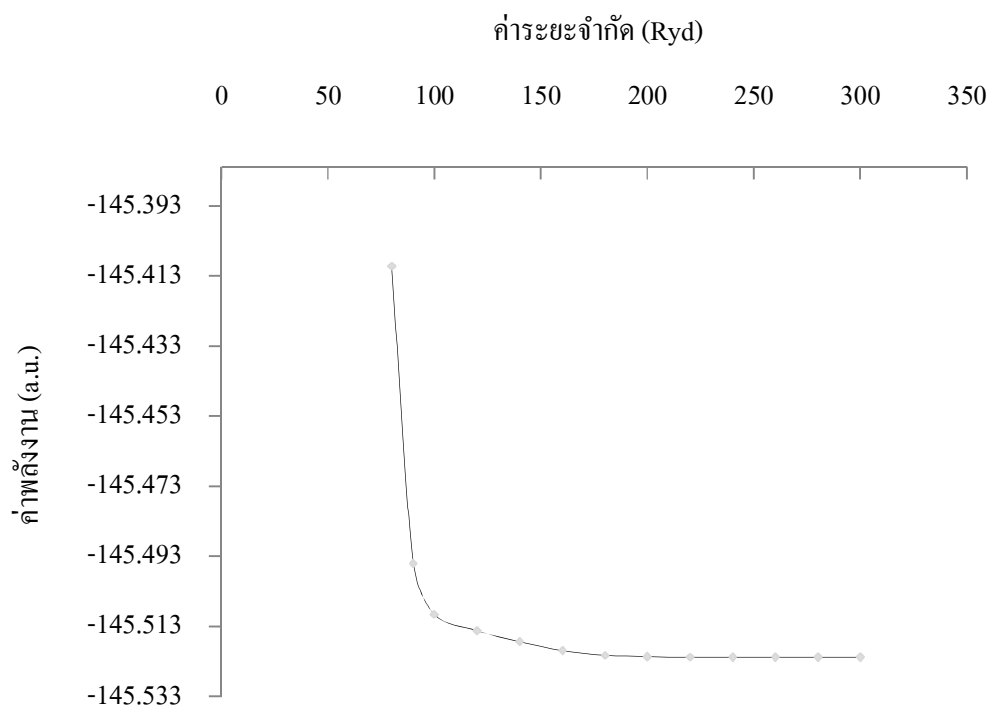
4.1.1 ค่าระยะจำกัดของโครงสร้างซิงค์ออกไซด์

เมื่อทำการคำนวณหาค่าพลังงานของระบบซิงค์ออกไซด์ที่ประกอบด้วยซิงค์ 2 อะตอม และ ออกซิเจน 2 อะตอม ที่ค่าระยะจำกัด 80 90 100 120 180 200 220 240 260 280 และ 300 Ryd ได้ผลการคำนวณดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าพลังงานของระบบที่ไม่มีกรแทนที่โลหะที่ค่าระยะจำกัดต่างๆของฟังก์ชัน ศักย์แบบเทียม PBE

ค่าระยะจำกัด (Ryd)	ค่าพลังงาน (a.u.)	ค่าระยะจำกัด (Ryd)	ค่าพลังงาน (a.u.)
80	-145.409791	200	-145.52133883
90	-145.49471740	220	-145.52146640
100	-145.50921757	240	-145.52150591
120	-145.51385646	260	-145.52151758
140	-145.51696148	280	-145.52151815
160	-145.51961459	300	-145.52151992
180	-145.52092036		

เมื่อนำข้อมูลจากตารางที่ 4.1 ไปสร้างกราฟระหว่างค่าระยะจำกัดและค่าพลังงานของระบบ ได้กราฟแสดงดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 แสดงค่าระยะจำกัดและค่าพลังงานของระบบที่ไม่มีการเจือโลหะที่ค่าระยะจำกัดต่างๆ

จากรูปที่ 4.1 แสดงค่าพลังงานของระบบของซิงค์ออกไซด์ เมื่อคำนวณด้วยฟังก์ชันศักย์เทียมแบบ PBE ที่ค่าระยะจำกัดต่างๆ โดยค่าพลังงานจะลดต่ำลงเมื่อใช้ค่าระยะจำกัดสูงขึ้น ซึ่งจะมีค่าต่ำที่สุดเมื่อค่าระยะจำกัดเข้าใกล้ระยะอนันต์ ซึ่งพบว่าค่าระยะจำกัดมีค่ามากกว่า 180 Ryd ขึ้นไป มีค่าพลังงานรวมของระบบที่ใกล้เคียงกัน คิดเป็นเปอร์เซ็นต์ความแตกต่างเพียง 0.0004 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ช่วงค่าระยะจำกัดมีค่าน้อยกว่า 180 Ryd จะมีค่าพลังงานแตกต่างจากค่าระยะจำกัดที่ 300 Ryd คิดเป็นเปอร์เซ็นต์ความแตกต่าง 0.0013 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงใช้ค่าระยะจำกัดที่ 180 Ryd ในการศึกษาสมบัติต่างๆของซิงค์ออกไซด์

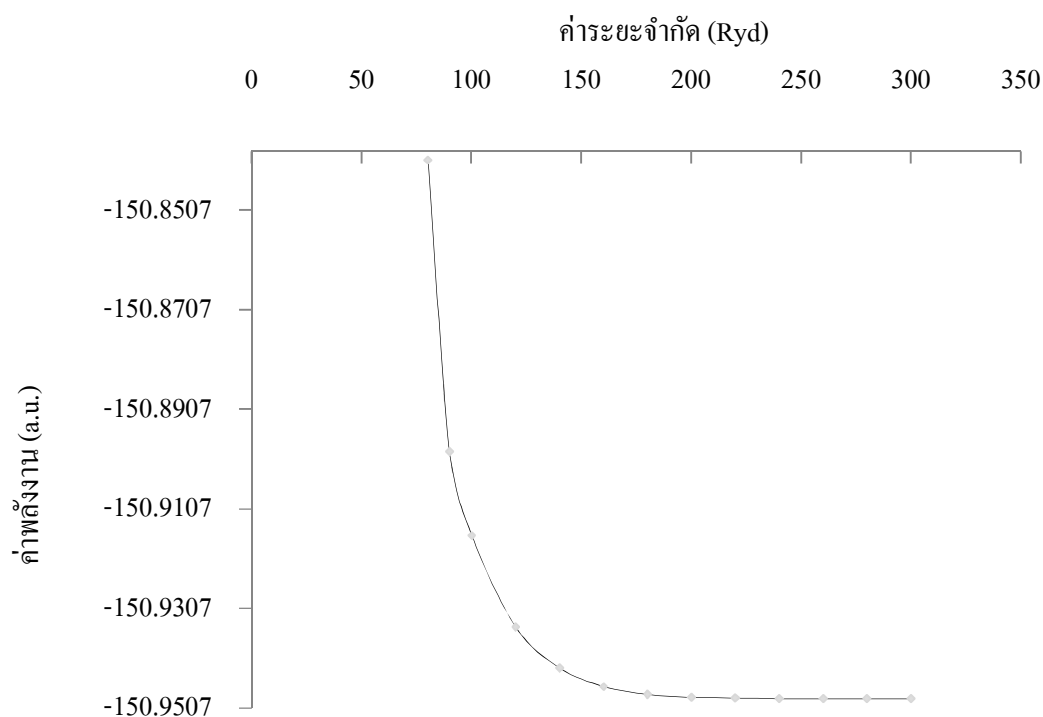
4.1.2 ค่าระยะจำกัดของโครงสร้างซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์

เมื่อทำการเจือซิงค์ออกไซด์ด้วยโคบอลต์ และทำการคำนวณหาค่าพลังงานของระบบที่ประกอบด้วยซิงค์ 1 อะตอม โคบอลต์ 1 อะตอม และ ออกซิเจน 2 อะตอม ที่ค่าระยะจำกัด 60 80 100 120 180 200 220 240 260 280 และ 300 Ryd ได้ผลการคำนวณดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าพลังงานของระบบที่ทำการเจือซิงค์ออกไซด์ด้วยโคบอลต์ ที่ค่าระยะจำกัดต่างๆ ของฟังก์ชันศักย์แบบเทียม PBE

ค่าระยะจำกัด (Ryd)	ค่าพลังงาน (a.u.)	ค่าระยะจำกัด (Ryd)	ค่าพลังงาน (a.u.)
80	-150.84065638	200	-150.94858265
90	-150.89918461	220	-150.94873566
100	-150.91605890	240	-150.94878580
120	-150.93447567	260	-150.94881313
140	-150.94267002	280	-150.94883417
160	-150.94638954	300	-150.94884939
180	-150.94802466		

เมื่อนำข้อมูลจากตารางที่ 4.2 ไปสร้างกราฟระหว่างค่าระยะจำกัดและค่าพลังงานของระบบ ได้กราฟแสดงดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 แสดงค่าระยะจำกัดและค่าพลังงานของระบบเมื่อทำการเจือจางออกไซด์ด้วยโคบอลต์

จากรูปที่ 4.2 แสดงค่าพลังงานของระบบของเชิงซ้อนออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ เมื่อคำนวณด้วยฟังก์ชันศักย์เทียมแบบ PBE ที่ค่าระยะจำกัดต่างๆ โดยค่าพลังงานจะลดต่ำลงเมื่อใช้ค่าระยะจำกัดสูงขึ้น ซึ่งจะมีค่าต่ำที่สุดเมื่อค่าระยะจำกัดเข้าใกล้ระยะอนันต์ ซึ่งพบว่าค่าระยะจำกัดมีค่ามากกว่า 180 Ryd ขึ้นไป มีค่าพลังงานรวมของระบบที่ใกล้เคียงกัน คิดเป็นเปอร์เซ็นต์ความแตกต่างเพียง 0.0005 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ช่วงค่าระยะจำกัดมีค่าน้อยกว่า 180 Ryd จะมีค่าพลังงานแตกต่างจากค่าระยะจำกัดที่ 300 Ryd คิดเป็นเปอร์เซ็นต์ความแตกต่าง 0.0016 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงใช้ค่าระยะจำกัดที่ 180 Ryd ในการศึกษาสมบัติต่างๆ

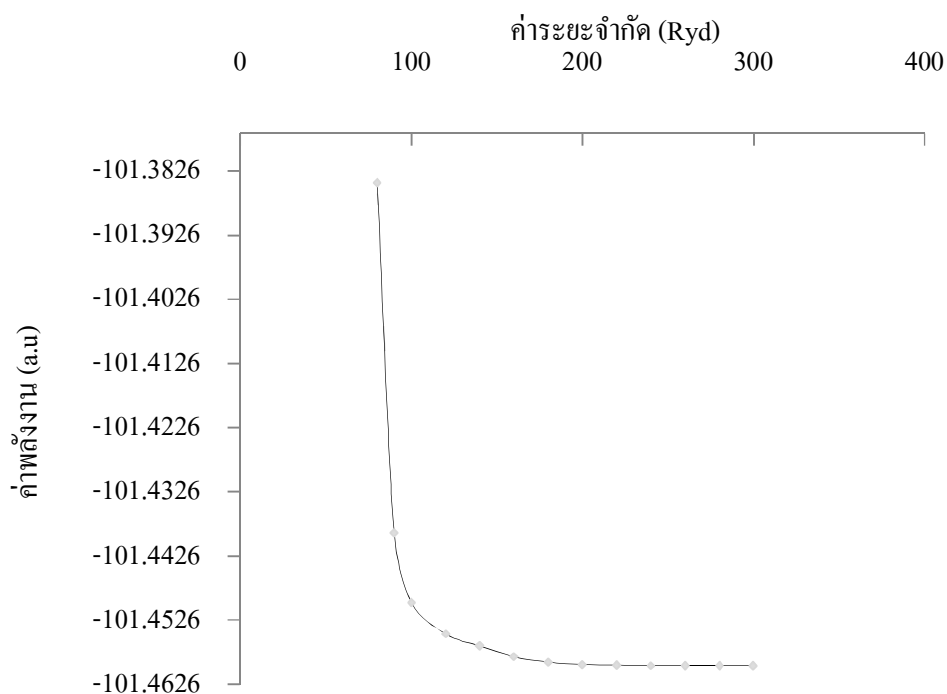
4.1.3 ค่าระยะจำกัดของโครงสร้างเชิงซ้อนที่เจือด้วยแมงกานีส

เมื่อทำการเจือเชิงซ้อนด้วยแมงกานีส และทำการคำนวณหาค่าพลังงานของระบบที่ประกอบด้วยเชิง 1 อะตอม แมงกานีส 1 อะตอม และ ออกซิเจน 2 อะตอม ที่ค่าระยะจำกัด 60 80 100 120 180 200 220 240 260 280 และ 300 Ryd ได้ผลการคำนวณดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าพลังงานของระบบที่ทำการเจือเชิงซ้อนด้วยแมงกานีสที่ค่าระยะจำกัดต่างๆ ของฟังก์ชันศักย์แบบเทียม PBE

ค่าระยะจำกัด (Ryd)	ค่าพลังงาน (a.u.)	ค่าระยะจำกัด (Ryd)	ค่าพลังงาน (a.u.)
80	-101.38443132	200	-101.45945639
90	-101.43895390	220	-101.45957881
100	-101.44981525	240	-101.45962503
120	-101.45462412	260	-101.45963703
140	-101.45658022	280	-101.45963837
160	-101.45819932	300	-101.45964066
180	-101.45909280		

เมื่อนำข้อมูลจากตารางที่ 4.3 ไปสร้างกราฟระหว่างค่าระยะจำกัดและค่าพลังงานของระบบ ได้กราฟแสดงดังรูปที่ 4.3

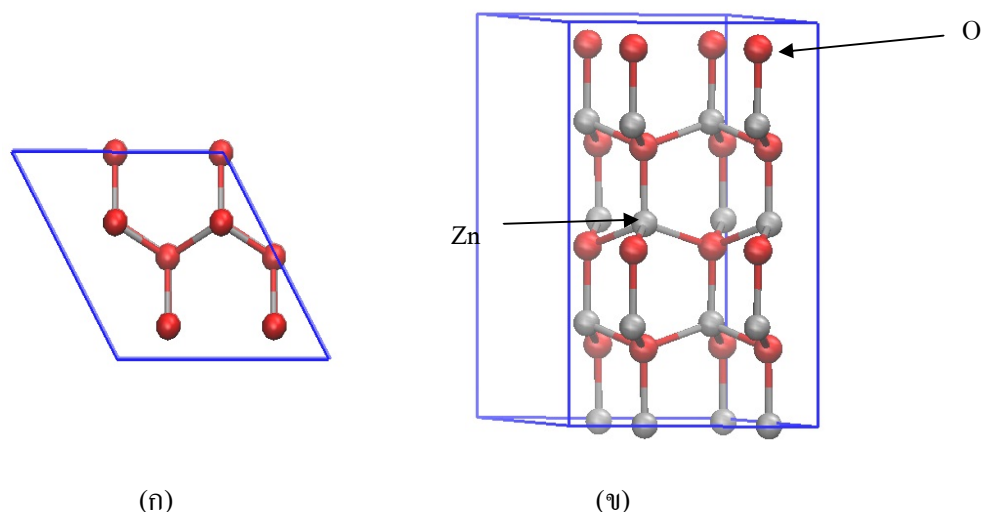


รูปที่ 4.3 แสดงค่าระยะจำกัดและค่าพลังงานของระบบเมื่อทำการเจือจางออกไซด์ด้วยแมงกานีสที่ค่าระยะจำกัดต่างๆ

จากรูปที่ 4.3 แสดงค่าพลังงานของระบบของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีส เมื่อคำนวณด้วยฟังก์ชันศักร์เทียมแบบ PBE ที่ค่าระยะจำกัดต่างๆ โดยค่าพลังงานจะลดต่ำลงเมื่อใช้ค่าระยะจำกัดสูงขึ้น ซึ่งจะมีค่าต่ำที่สุดเมื่อค่าระยะจำกัดเข้าใกล้ระยะอนันต์ ซึ่งพบว่าค่าระยะจำกัดมีค่ามากกว่า 180 Ryd ขึ้นไป มีค่าพลังงานรวมของระบบที่ใกล้เคียงกัน คิดเป็นเปอร์เซ็นต์ความแตกต่างเพียง 0.0005 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ช่วงค่าระยะจำกัดมีค่าน้อยกว่า 180 Ryd จะมีค่าพลังงานแตกต่างจากค่าระยะจำกัดที่ 300 Ryd คิดเป็นเปอร์เซ็นต์ความแตกต่าง 0.0014 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงใช้ค่าระยะจำกัดที่ 180 Ryd ในการศึกษาสมบัติต่างๆ

4.2 โครงสร้างที่เสถียรของซิงค์ออกไซด์

เมื่อทำการคำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรของซิงค์ออกไซด์ที่มีขนาด supercell เท่ากับ $2 \times 2 \times 2$ ซึ่งประกอบไปด้วย ซิงค์ และ ออกซิเจนอย่างละ 16 อะตอม สามารถแสดงโครงสร้างที่เสถียรดังรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 แสดงโครงสร้างที่เสถียรของซิงค์ออกไซด์ (ก) ภาพฉายด้านบน (ข) ภาพฉายด้านข้าง

จากรูปที่ 4.4 พบว่าซิงค์ออกไซด์มีการจัดเรียงโครงสร้างแบบทึบที่สุดแบบหกเหลี่ยมประชิด (Hexagonal closed pack : hcp) ภายในโครงสร้างมีซิงค์อะตอม (Zinc : Zn^{2+}) แทรกอยู่ตรงตำแหน่งกึ่งกลางของโพรงทรงเหลี่ยมสี่หน้าของออกซิเจน (Oxygen : O^{2-}) โดยมีความยาวพันธะระหว่าง Zn-O มีค่าเท่ากับ 1.97 Å ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับการทดลองที่ได้เคยศึกษามา 1.98 Å [25] และคำนวณค่าพลังงานช่องว่างมีค่าเท่ากับ 0.69 eV ซึ่งค่าที่คำนวณได้ไม่ได้ใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการทดลองคือ 3.44 eV [26] จึงทำการคำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรของซิงค์ออกไซด์เพิ่มโดยกำหนดค่า k-point เท่ากับ 2 2 2

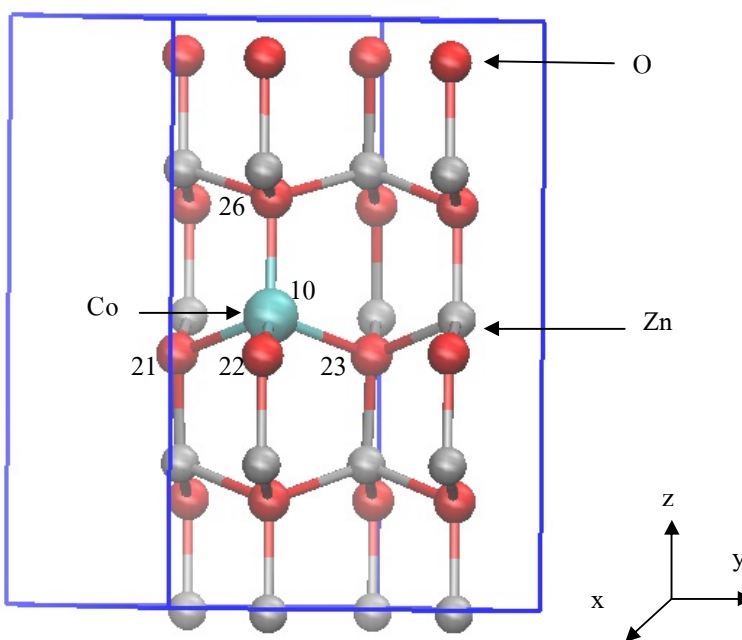
4.3 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะโดยใช้ฟังก์ชันศักย์เทียม

แบบ PBE ซึ่งกำหนดขนาด supercell 2x2x2

4.3.1 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ในปริมาณที่ต่ำโดยไม่กำหนดค่า

k-point

การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ในปริมาณที่ต่ำ ($\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$) เมื่อ $x = 0.06$ ทำได้โดยการคำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์สำหรับการจัดเรียงอิเล็กตรอนของโคบอลต์ในระดับชั้นพลังงาน e_g และ t_{2g} ในสนามของออกซิเจนรูปทรงเหลี่ยมสี่หน้า พบว่าการจัดเรียงเพียงรูปแบบเดียวซึ่งมีค่า multiplicity เท่ากับ 4 โครงสร้างแสดงดังรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 โครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ในปริมาณที่ต่ำ $x = 0.06$

ตารางที่ 4.4 แสดงความยาวพันธะที่เปลี่ยนแปลงไปของซิงค์ออกไซด์เมื่อเจือด้วยโคบอลต์
ในปริมาณที่ต่ำ

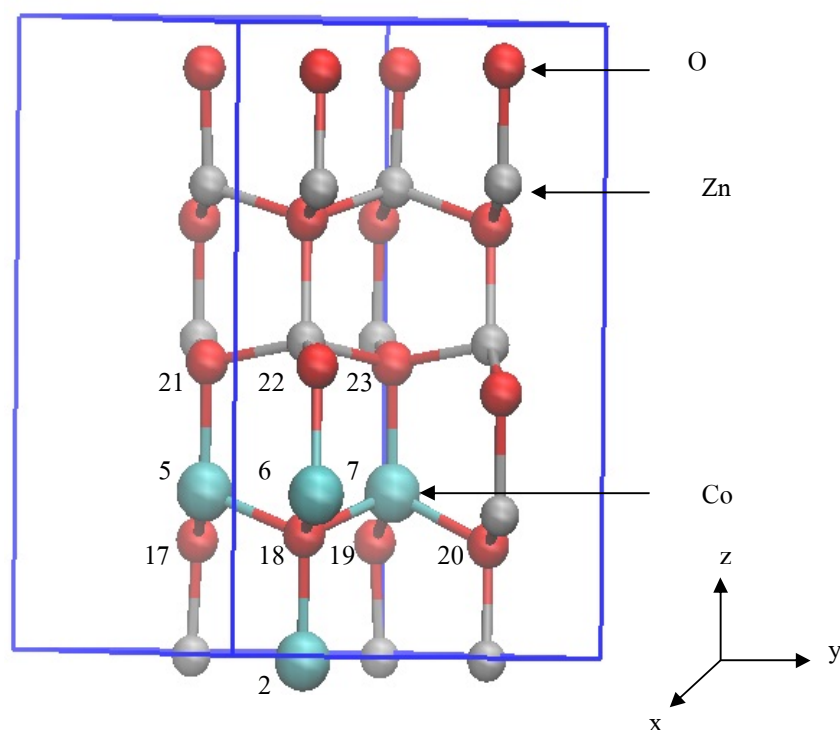
พันธะ	ความยาวพันธะ(Å)		
	ก่อน	หลัง	Δ
Co10-O21	1.97	2.10	0.13
Co10-O22	1.97	2.10	0.13
Co10-O23	1.97	2.10	0.13
Co10-O26	1.97	2.17	0.20
Zn13-O26	1.97	1.94	-0.03
Zn14-O26	1.97	1.94	-0.03
Zn15-O26	1.97	1.94	-0.03
Zn5-O17	1.97	1.94	-0.03
Zn6-O18	1.97	1.94	-0.03
Zn7-O19	1.97	1.94	-0.03

จากรูปที่ 4.5 แสดงโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ในปริมาณที่ต่ำ ($x = 0.06$) ซึ่งประกอบไปด้วยซิงค์ 15 อะตอม ออกซิเจน 16 อะตอม และ โคบอลต์ 1 อะตอม พบว่าการแทนที่ซิงค์ด้วยโคบอลต์ส่งผลให้โครงสร้างมีการเปลี่ยนแปลง โดยที่ความยาวพันธะของ Co-O มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับความยาวพันธะของ Zn-O ใน โครงสร้างซิงค์ออกไซด์ที่บริสุทธิ์ โดยเฉพาะในแนวแกน z ดังแสดงในตารางที่ 4.4 เมื่อคำนวณหาค่าพลังงานช่องว่างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือโคบอลต์มีค่าเท่ากับ 0.66 eV เมื่อเปรียบค่าพลังงานช่องว่างของซิงค์ออกไซด์กับซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ในปริมาณต่ำแล้วพบว่า ค่าพลังงานช่องว่างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์มีค่าลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของ Li, P. และคณะ [27]

4.3.2 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ในปริมาณที่สูงโดยไม่กำหนดค่า

k-point

การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ในปริมาณที่สูง ($\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$) เมื่อ $x = 0.25$ ทำได้โดยการคำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ สำหรับการจัดเรียงอิเล็กตรอนของโคบอลต์ในระดับชั้นพลังงาน e_g และ t_{2g} ในสนามของออกซิเจนรูปทรงเหลี่ยมสี่หน้า พบว่ามีการจัดเรียงเพียงรูปแบบเดียว โดยที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 12 อิเล็กตรอน ซึ่งมีค่า multiplicity เท่ากับ 13 โครงสร้างทั้งสองแสดงดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 โครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ในปริมาณที่สูง $x = 0.25$

ตารางที่ 4.5 แสดงความยาวพันธะที่เปลี่ยนแปลงไปของซิงค์ออกไซด์เมื่อเจือด้วยโคบอลต์
ในปริมาณที่สูง

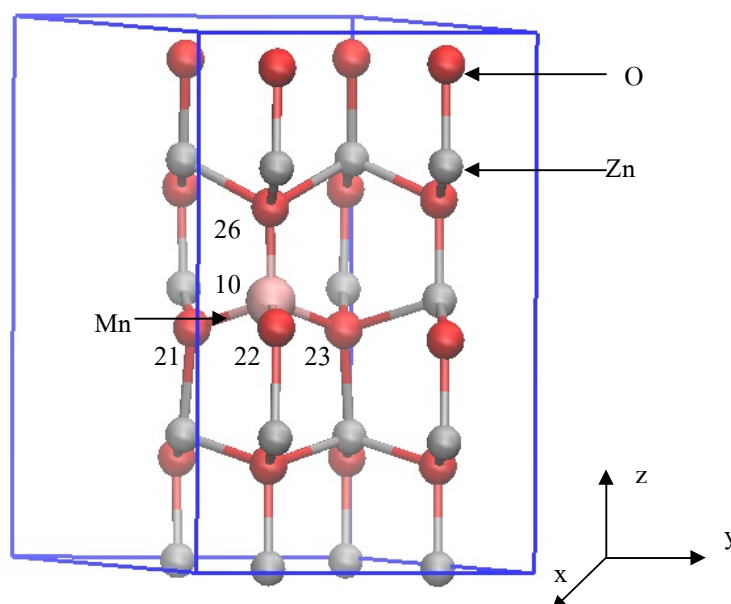
พันธะ	ความยาวพันธะ(Å)		
	ก่อน	หลัง	Δ
Zn1-O17	1.97	1.90	-0.07
Co2-O18	1.97	2.08	0.11
Zn3-O19	1.97	1.92	-0.05
Zn4-O20	1.97	1.90	-0.07
Co5-O17	1.97	2.06	0.09
Co5-O18	1.97	2.03	0.06
Co5-O21	1.97	2.13	0.16
Co6-O18	1.97	2.04	0.07
Co6-O22	1.97	2.12	0.15
Co7-O18	1.97	2.03	0.06
Co7-O19	1.97	2.07	0.10
Co7-O20	1.97	2.07	0.10
Co7-O23	1.97	2.12	0.15
Zn10-O21	1.97	1.93	-0.04
Zn10-O22	1.97	1.93	-0.04
Zn10-O23	1.97	1.93	-0.04
Zn10-O26	1.97	2.02	0.05
Zn13-O29	1.97	1.93	-0.04
Zn14-O30	1.97	1.93	-0.04
Zn15-O31	1.97	1.93	-0.04
Zn16-O32	1.97	1.93	-0.04

จากรูปที่ 4.6 แสดงโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ในปริมาณที่สูง ($x = 0.25$) ซึ่งประกอบไปด้วยซิงค์ 12 อะตอม ออกซิเจน 16 อะตอม และ โคบอลต์ 4 อะตอม พบว่าการการแทนที่ซิงค์ด้วยโคบอลต์ส่งผลให้โครงสร้างมีการเปลี่ยนแปลง โดยเฉพาะในแนวแกน z โดยที่การเปลี่ยนแปลงมีแนวโน้มเดียวกับการแทนที่ด้วยโคบอลต์ 1 ตำแหน่ง ดังแสดงในตารางที่ 4.5 เมื่อคำนวณค่าพลังงานช่องว่างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือโคบอลต์มีค่าเท่ากับ 0.06 eV ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบค่าพลังงานช่องว่างของซิงค์ออกไซด์กับซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ในปริมาณสูงแล้วพบว่า ค่าพลังงานช่องว่างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ในปริมาณที่สูงมีค่าลดลงมากกว่าที่เจือด้วยโคบอลต์ในปริมาณที่ต่ำ ซึ่งสอดคล้องตามผลการทดลอง [27] แต่อย่างไรก็ตามค่าพลังงานช่องว่างที่ได้มีค่าไม่สอดคล้องกับวัสดุกึ่งตัวนำไฟฟ้าซึ่งมีค่าประมาณ 2 - 4 eV

4.3.3 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสในปริมาณที่ต่ำโดยไม่

กำหนดค่า k-point

การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสในปริมาณที่สูง ($Mn_xZn_{1-x}O$) เมื่อ $x = 0.06$ ทำได้โดยการคำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสโดยในงานวิจัยนี้คิดการสปินอิเล็กตรอนของแมงกานีสสองแบบคือ low spin, multiplicity (M) = 2 และ high spin, multiplicity (M) = 6 พบว่าได้โครงสร้างทั้งสองมีลักษณะคล้ายกันแสดงดังรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.7 โครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสในปริมาณที่ต่ำ $x = 0.06$

ตารางที่ 4.6 แสดงความยาวพันธะที่เปลี่ยนแปลงไปของซิงค์ออกไซด์เมื่อเจือด้วยแมงกานีส
ในปริมาณที่ต่ำ

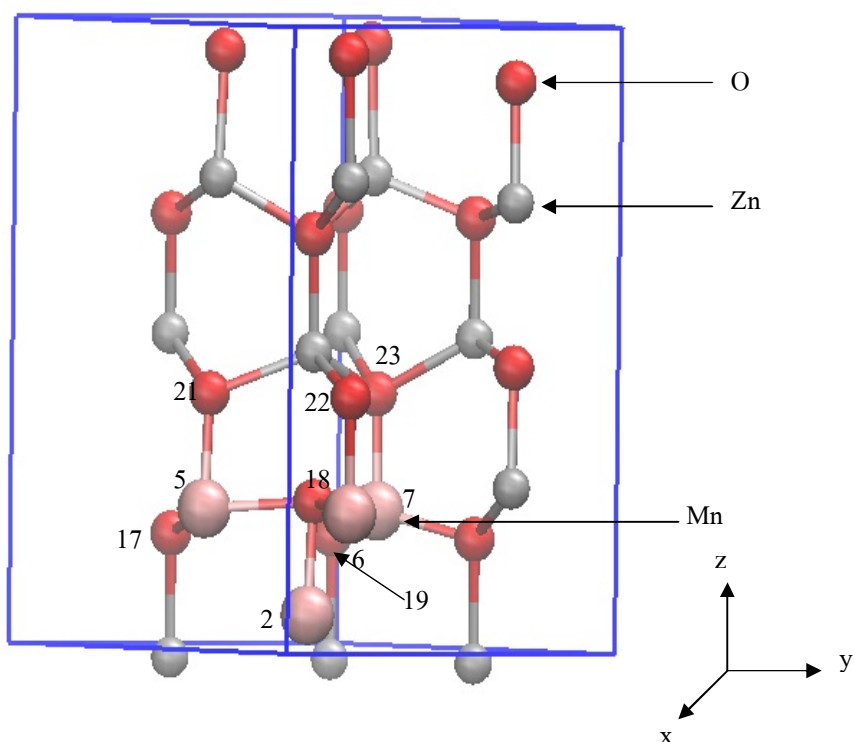
ความยาวพันธะ(Å)	low spin			high spin		
	ก่อน	หลัง	Δ	ก่อน	หลัง	Δ
Mn10-O21	1.97	1.84	-0.13	1.97	1.92	-0.06
Mn10-O22	1.97	1.83	-0.14	1.97	1.92	-0.06
Mn10-O23	1.97	1.83	-0.16	1.97	1.92	-0.06
Mn10-O26	1.97	1.83	-0.14	1.97	1.93	-0.04
Zn13-O26	1.97	2.11	0.14	1.97	2.01	0.03
Zn14-O26	1.97	2.07	0.10	1.97	2.01	0.03
Zn15-O26	1.97	2.11	0.14	1.97	2.03	0.05
Zn5-O21	1.97	2.07	0.10	1.97	2.01	0.04
Zn6-O22	1.97	2.12	0.15	1.97	2.03	0.06
Zn7-O23	1.97	2.06	0.09	1.97	2.00	0.03

จากรูปที่ 4.7 แสดงโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสในปริมาณที่ต่ำ ($x = 0.06$) ซึ่งประกอบไปด้วยซิงค์ 15 อะตอม ออกซิเจน 16 อะตอม และ แมงกานีส 1 อะตอม พบว่าการการแทนที่ซิงค์ด้วยแมงกานีสส่งผลให้โครงสร้างมีการเปลี่ยนแปลง โดยที่ความยาวพันธะของ Mn-O มีความยาวพันธะที่สั้นกว่าของ Co-O และความยาวพันธะของ Zn-O ที่แทนที่ด้วยแมงกานีสมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อเทียบกับการเจือด้วยโคบอลต์โดยเฉพาะในแนวแกน z ดังแสดงในตารางที่ 4.6 เมื่อคำนวณหาค่าพลังงานช่องว่างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือแมงกานีสทั้งสองแบบคือ low spin และ high spin มีค่าเท่ากับ 0.94 eV และ 0.74 eV ตามลำดับ เมื่อเปรียบค่าพลังงานช่องว่างของซิงค์ออกไซด์กับซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสในปริมาณต่ำแล้วพบว่า ค่าพลังงานช่องว่างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องตามผลการทดลองของ Menon, A.S. และคณะ [28] เมื่อทำการพิจารณาพลังงานของระบบ low spin และ high spin พบว่าพลังงานของระบบที่เจือด้วยแมงกานีสโดยคิดการสปินอิเล็กตรอนของแมงกานีสแบบ high spin มีพลังงานของระบบที่มากกว่า low spin สรุปว่าในระบบที่เจือด้วยแมงกานีสปริมาณต่ำการสปินอิเล็กตรอนของแมงกานีสแบบ high spin มีความเสถียรมากกว่า low spin เมื่อพิจารณาจากพลังงานของระบบ

4.3.4 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสในปริมาณที่สูงโดยไม่

กำหนดค่า k-point

การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสในปริมาณที่สูง ($\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$) เมื่อ $x = 0.25$ ทำได้โดยการคำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีส โดยในงานวิจัยนี้พิจารณาสปินอิเล็กตรอนของแมงกานีสสองแบบคือ low spin, multiplicity (M) = 1 และ high spin, multiplicity (M) = 21 พบว่าได้โครงสร้างทั้งสองมีลักษณะคล้ายกันแสดงดังรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 โครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสในปริมาณที่สูง $x = 0.25$

ตารางที่ 4.7 แสดงความยาวพันธะที่เปลี่ยนแปลงไปของซิงค์ออกไซด์เมื่อเจือด้วยแมงกานีส
ในปริมาณที่สูง

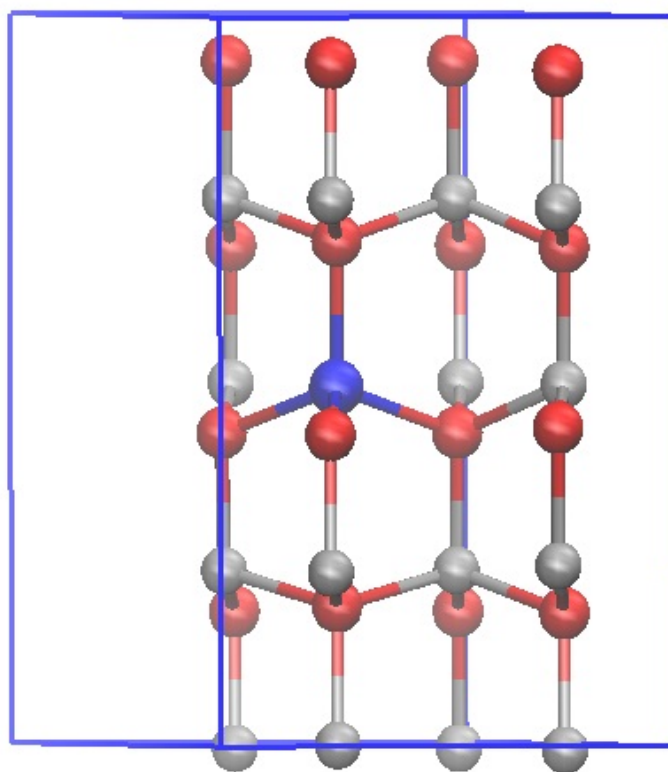
ความยาวพันธะ (Å)	low spin			high spin		
	ก่อน	หลัง	Δ	ก่อน	หลัง	Δ
Zn1-O17	1.97	2.06	0.09	1.97	2.07	0.10
Mn2-O18	1.97	1.89	-0.08	1.97	1.88	-0.09
Zn3-O19	1.97	2.07	0.10	1.97	2.06	0.09
Zn4-O20	1.97	2.07	0.10	1.97	2.07	0.10
Mn5-O17	1.97	1.90	-0.07	1.97	1.91	-0.06
Mn5-O18	1.97	2.03	0.05	1.97	2.02	0.05
Mn5-O21	1.97	1.92	-0.05	1.97	1.93	-0.04
Mn6-O18	1.97	1.99	0.02	1.97	1.99	0.02
Mn6-O22	1.97	1.93	-0.04	1.97	1.95	-0.02
Mn7-O18	1.97	1.98	0.01	1.97	1.99	0.02
Mn7-O19	1.97	1.88	-0.09	1.97	1.88	-0.09
Mn7-O20	1.97	1.90	-0.07	1.97	1.91	-0.06
Mn7-O23	1.97	2.01	0.04	1.97	2.01	0.04
Zn10-O21	1.97	2.05	0.08	1.97	2.05	0.08
Zn10-O22	1.97	2.05	0.08	1.97	2.05	0.08
Zn10-O23	1.97	2.06	0.09	1.97	2.06	0.09
Zn10-O26	1.97	1.96	-0.01	1.97	1.96	-0.01
Zn13-O29	1.97	2.11	0.14	1.97	2.11	0.14
Zn14-O30	1.97	2.11	0.14	1.97	2.11	0.14
Zn15-O31	1.97	2.19	0.22	1.97	2.19	0.22
Zn16-O32	1.97	2.00	0.03	1.97	2.00	0.03

จากรูปที่ 4.8 แสดงโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสในปริมาณที่สูง ($x = 0.25$) ซึ่งประกอบไปด้วยซิงค์ 12 อะตอม ออกซิเจน 16 อะตอม และ แมงกานีส 4 อะตอม พบว่าการการแทนที่ซิงค์ด้วยแมงกานีสส่งผลให้โครงสร้างมีการเปลี่ยนแปลง โดยที่ความยาวพันธะของ Mn-O มีความยาวพันธะที่สั้นกว่าของ Co-O และความยาวพันธะของ Zn-O ที่แทนที่ด้วยแมงกานีสมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับค่าการเจือด้วยโคบอลต์โดยเฉพาะในแนวแกน z นอกจากนี้ยังพบว่าโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์มีการบิดเบี้ยวไปจากเดิมเมื่อเทียบกับโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ที่บริสุทธิ์และซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ ดังแสดงในตารางที่ 4.7 เมื่อคำนวณหาค่าพลังงานช่องว่างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสทั้งสองแบบคือ low spin และ high spin มีค่าเท่ากับ 0.98 eV และ 0.87 eV ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบค่าพลังงานช่องว่างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสในปริมาณที่สูงกับปริมาณที่ต่ำพบว่า ค่าพลังงานช่องว่างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสในปริมาณที่สูงมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นจริงตามผลการทดลอง [28]

4.3.5 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยนิกเกิลในปริมาณที่ต่ำโดยไม่

กำหนดค่า k-point

การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยนิกเกิลในปริมาณที่ต่ำ ($\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$) เมื่อ $x = 0.06$ ทำได้โดยการคำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยนิกเกิล สำหรับการจัดเรียงอิเล็กตรอนของนิกเกิลในระดับชั้นพลังงาน e_g และ t_{2g} ในสนามของออกซิเจนรูปทรงเหลี่ยมสี่หน้า พบว่ามีการจัดเรียงเพียงรูปแบบเดียวซึ่งมีค่า multiplicity เท่ากับ $= 3$ ได้โครงสร้างแสดงดังรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 โครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยนิกเกิลในปริมาณที่ต่ำ $x = 0.06$

ตารางที่ 4.8 แสดงความยาวพันธะที่เปลี่ยนแปลงไปของซิงค์ออกไซด์เมื่อเจือด้วยนิกเกิล
ในปริมาณที่ต่ำ

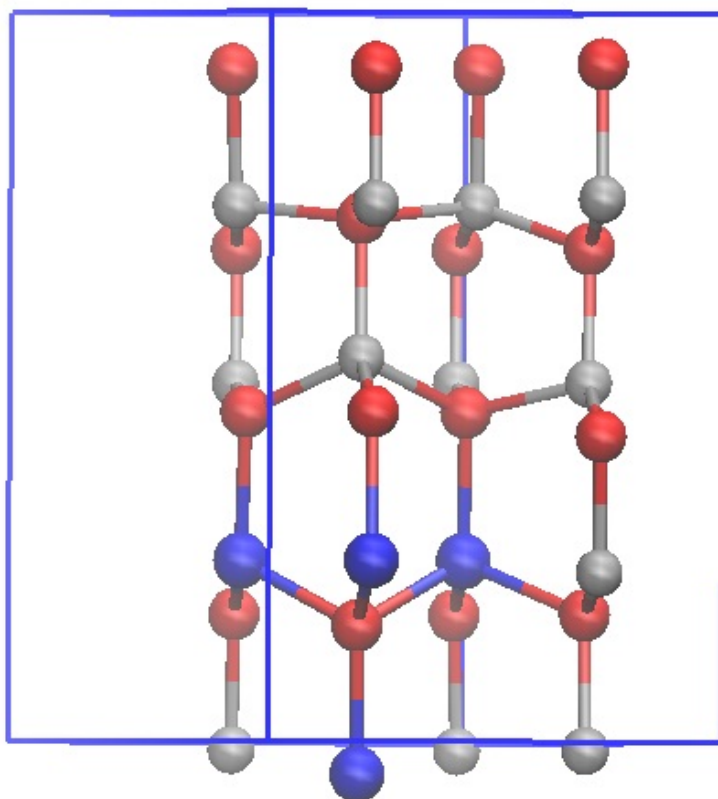
พันธะ	ความยาวพันธะ(Å)		
	ก่อน	หลัง	Δ
Ni10-O21	1.97	2.07	0.09
Ni10-O22	1.97	2.07	0.09
Ni10-O23	1.97	2.07	0.09
Ni10-O26	1.97	2.10	0.13
Zn13-O26	1.97	1.95	-0.02
Zn14-O26	1.97	1.96	-0.01
Zn15-O26	1.97	1.95	-0.02
Zn5-O21	1.97	1.95	-0.02
Zn6-O22	1.97	1.95	-0.02
Zn7-O23	1.97	1.96	-0.01

จากรูปที่ 4.9 แสดงโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยนิกเกิลในปริมาณที่ต่ำ ($x = 0.06$) ซึ่งประกอบไปด้วยซิงค์ 15 อะตอม ออกซิเจน 16 อะตอม และ นิกเกิล 1 อะตอม พบว่าการการแทนที่ซิงค์ด้วยนิกเกิลส่งผลให้โครงสร้างมีการเปลี่ยนแปลง โดยที่ความยาวพันธะของ Ni-O มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับความยาวพันธะของ Zn-O ในโครงสร้างซิงค์ออกไซด์ที่บริสุทธิ์ โดยเฉพาะในแนวแกน z โดยที่ความยาวพันธะที่เปลี่ยนแปลงมีค่าใกล้เคียงกับซิงค์ออกไซด์ที่แทนที่ด้วยโคบอลต์ ดังแสดงในตารางที่ 4.8 เมื่อคำนวณหาค่าพลังงานช่องว่างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือนิกเกิลมีค่าเท่ากับ 0.98 eV

4.3.5 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยนิกเกิลในปริมาณที่สูงโดยไม่

กำหนดค่า k-point

การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยนิกเกิลในปริมาณที่สูง ($\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$) เมื่อ 0.25 ทำได้โดยการคำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยนิกเกิล สำหรับการจัดเรียงอิเล็กตรอนของนิกเกิลในระดับชั้นพลังงาน e_g และ t_{2g} ในสนามของออกซิเจนรูปทรงเหลี่ยมสี่หน้า พบว่ามีการจัดเรียงเพียงรูปแบบเดียวซึ่งมีค่า multiplicity เท่ากับ 9 พบว่าได้โครงสร้างแสดงดังรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.10 โครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยนิกเกิลในปริมาณที่สูง $x = 0.25$

ตารางที่ 4.9 แสดงความยาวพันธะที่เปลี่ยนแปลงไปของซิงค์ออกไซด์เมื่อเจือด้วยนิกเกิล
ในปริมาณที่สูง

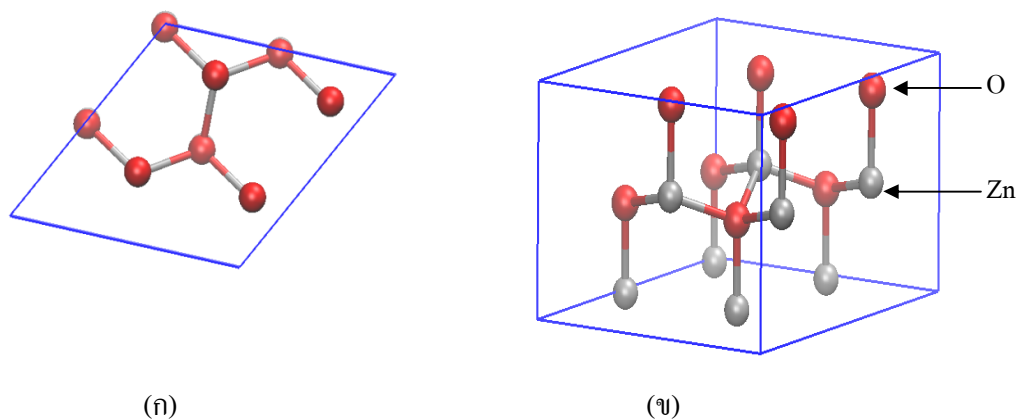
พันธะ	ความยาวพันธะ(Å)		
	ก่อน	หลัง	Δ
Zn1-O17	1.97	1.95	-0.02
Ni2-O18	1.97	2.06	0.09
Zn3-O19	1.97	1.94	-0.03
Zn4-O20	1.97	1.96	-0.01
Ni5-O17	1.97	2.07	0.10
Ni5-O18	1.97	2.06	0.09
Ni5-O21	1.97	2.12	0.15
Ni6-O18	1.97	2.06	0.09
Ni6-O22	1.97	2.12	0.15
Ni7-O18	1.97	2.06	0.09
Ni7-O19	1.97	2.06	0.09
Ni7-O20	1.97	2.06	0.08
Ni7-O23	1.97	2.12	0.15
Zn10-O21	1.97	1.96	-0.01
Zn10-O22	1.97	1.96	-0.01
Zn10-O23	1.97	1.95	-0.02
Zn10-O26	1.97	1.96	-0.01
Zn13-O29	1.97	1.95	-0.02
Zn14-O30	1.97	1.96	-0.01
Zn15-O31	1.97	1.95	-0.02
Zn16-O32	1.97	1.96	-0.01

จากรูปที่ 4.10 แสดงโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยนิกเกิลในปริมาณที่สูง ($x = 0.25$) ซึ่งประกอบไปด้วยซิงค์ 12 อะตอม ออกซิเจน 16 อะตอม และ นิกเกิล 4 อะตอม พบว่าการการแทนที่ซิงค์ด้วยนิกเกิลส่งผลกระทบต่อโครงสร้างโดยเฉพาะในแนวแกน z ซึ่งเป็นแนวโน้มเดียวการแทนที่ด้วยนิกเกิล 1 ตำแหน่ง ดังแสดงในตารางที่ 4.9 เมื่อคำนวณหาค่าพลังงานช่องว่างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือนิกเกิล มีค่าเท่ากับ 1.08 eV

4.4 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะโดยใช้

ขนาด supercell 2x2x1 และมีการกำหนดค่า k-point

เมื่อทำการคำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรของซิงค์ออกไซด์ด้วยฟังก์ชันศักย์เทียมแบบ BLYP และ PBE พบว่าได้โครงสร้างแสดงดังรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.11 แสดง โครงสร้างที่เสถียรของซิงค์ออกไซด์ (ก) ภาพฉายด้านบน (ข) ภาพฉายด้านข้าง

ตารางที่ 4.10 แสดงค่าเซลล์พารามิเตอร์ของโครงสร้างซิงค์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะ
ด้วยฟังก์ชันศักย์เทียมแบบ PBE

ระบบที่ศึกษา	ค่าเซลล์พารามิเตอร์		
	a(Å)	b(Å)	c(Å)
ZnO	3.2516	3.2516	5.2097
ZnO.Co	3.2523	3.2523	5.2109
ZnO.2Co	3.2533	3.2533	5.2131
ZnO.Mn (low spin)	3.2518	3.2519	5.2104
ZnO.Mn (high spin)	3.2522	3.2522	5.2113

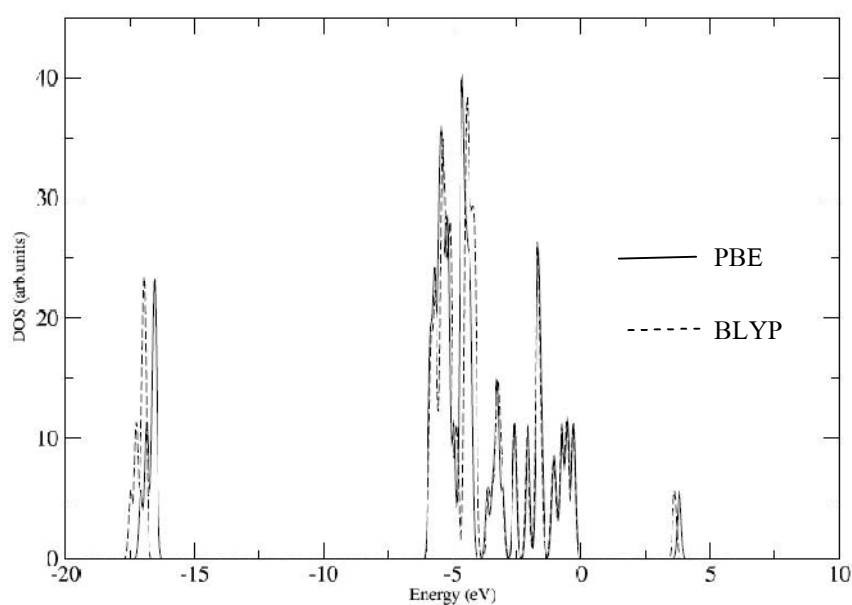
ระบบที่ศึกษา	ค่าเซลล์พารามิเตอร์		
	a(Å)	b(Å)	c(Å)
ZnO.2Mn (low spin)	3.2531	3.2529	5.212
ZnO.2Mn (high spin)	3.2528	3.2528	5.2128
ZnO.Ni	3.2527	3.2527	5.2114
ZnO.2Ni	3.2527	3.2527	5.2118

ตารางที่ 4.11 แสดงค่าเซลล์พารามิเตอร์ของโครงสร้างซิงค์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะ
ด้วยฟังก์ชันศักย์เทียมแบบ BLYP

ระบบที่ศึกษา	ค่าเซลล์พารามิเตอร์		
	a(Å)	b(Å)	c(Å)
ZnO	3.2514	3.2514	5.2093
ZnO.Co	3.2518	3.2517	5.2107
ZnO.2Co	3.2528	3.2528	5.2121
ZnO.Mn (low spin)	3.2518	3.2519	5.2104
ZnO.Mn (high spin)	3.2519	3.2519	5.2107

ระบบที่ศึกษา	ค่าเซลล์พารามิเตอร์		
	a(Å)	b(Å)	c(Å)
ZnO.2Mn (low spin)	3.2524	3.2524	5.2117
ZnO.2Mn (high spin)	3.2525	3.2525	5.2124
ZnO.Ni	-	-	-
ZnO.2Ni	-	-	-

เมื่อทำการจำลองโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์และทำการคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัม พบว่าความยาวพันธะระหว่าง Zn-O ที่คำนวณด้วยฟังก์ชันศักย์เทียม BLYP มีค่าเท่ากับ 1.99 Å สำหรับความยาวพันธะระหว่าง Zn-O ที่คำนวณด้วยฟังก์ชันศักย์เทียม PBE มีค่าเท่ากับ 1.98 Å ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับการทดลองที่ได้เคยศึกษามา 1.98 Å อีกทั้งยังใกล้เคียงกับโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ที่มีขนาด supercell เท่ากับ 2x2x2 นอกจากนี้ค่าพารามิเตอร์ของโครงสร้างที่คำนวณได้แสดงดังตารางที่ 4.10 และ 4.11 และเมื่อคำนวณหาค่าพลังงานช่องว่างโดยการคำนวณตามหลักการของ Khon-Sham พบว่าค่าพลังงานช่องว่างของซิงค์ออกไซด์ที่คำนวณฟังก์ชันศักย์เทียม BLYP และ PBE มีค่าเท่ากับ 3.95 eV และ 3.90 eV ตามลำดับ ซึ่งค่าที่คำนวณได้ใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการทดลองคือ 3.44 eV

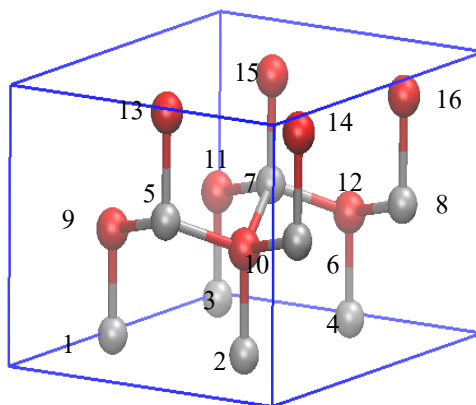


รูปที่ 4.12 แสดงค่า Density of states และค่าพลังงานช่องว่างของซิงค์ออกไซด์

เส้นทึบค่าพลังงานช่องว่างของซิงค์ออกไซด์ที่คำนวณฟังก์ชันศักย์เทียม PBE

เส้นประค่าพลังงานช่องว่างของซิงค์ออกไซด์ที่คำนวณฟังก์ชันศักย์เทียม BLYP

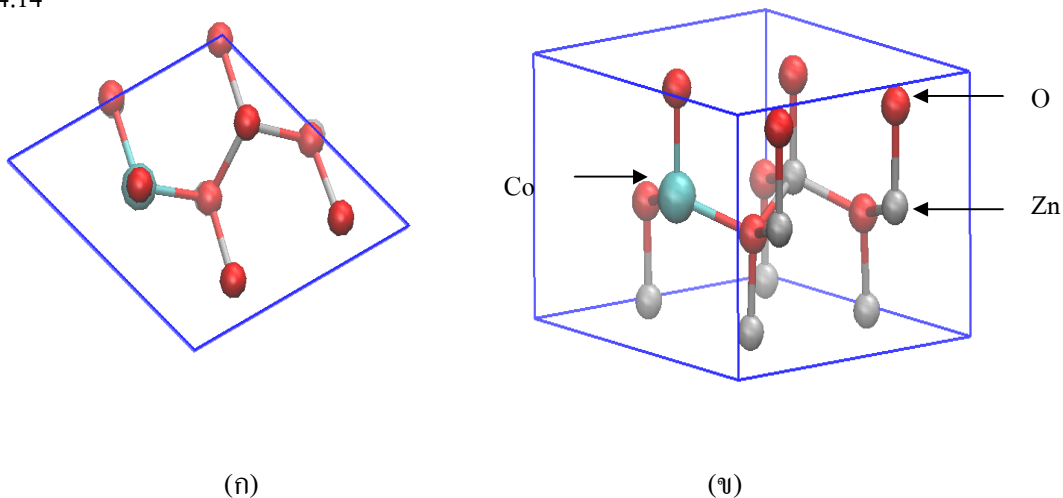
เพื่อช่วยต่อการพิจารณาในหัวข้อต่อไปจึงทำการระบุตัวเลขลงบนไอออนดังแสดงในรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 แสดงการระบุตัวเลขเพื่อให้ง่ายต่อการพิจารณา

4.4.1 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ในปริมาณที่ต่ำ

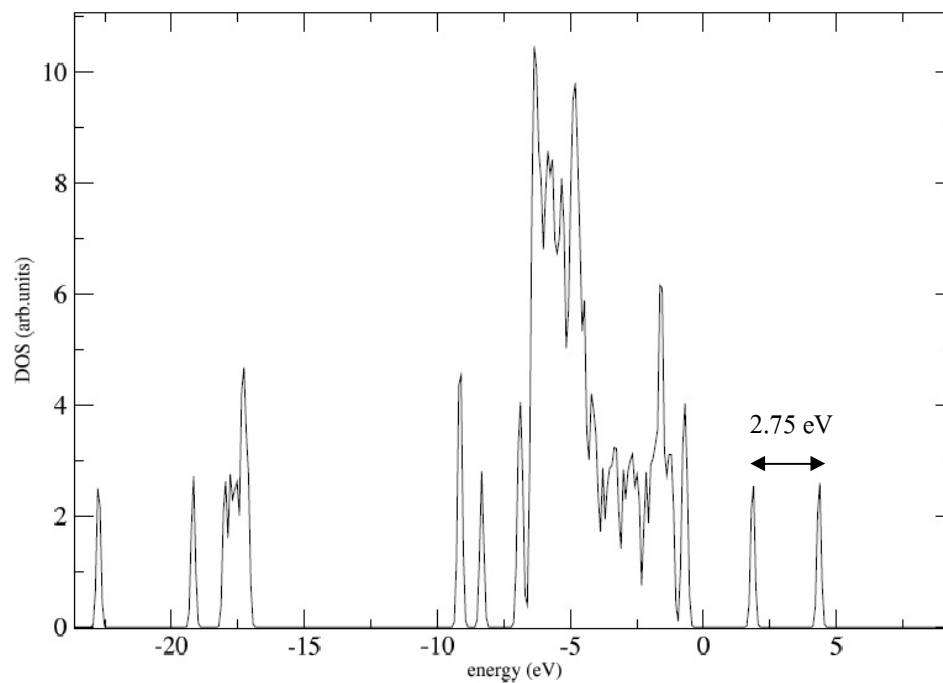
การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ในปริมาณที่ต่ำ ($\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$) เมื่อ $x = 0.125$ ทำได้โดยการคำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ โดยใช้ฟังก์ชันศักย์เทียมแบบ BLYP และ PBE สำหรับการสปินอิเล็กตรอนของโคบอลต์มีเพียงรูปแบบเดียว โดยที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 3 อิเล็กตรอน ซึ่งมีค่า multiplicity เท่ากับ 4 พบว่าโครงสร้างที่คำนวณได้แสดงดังในรูปที่ 4.14



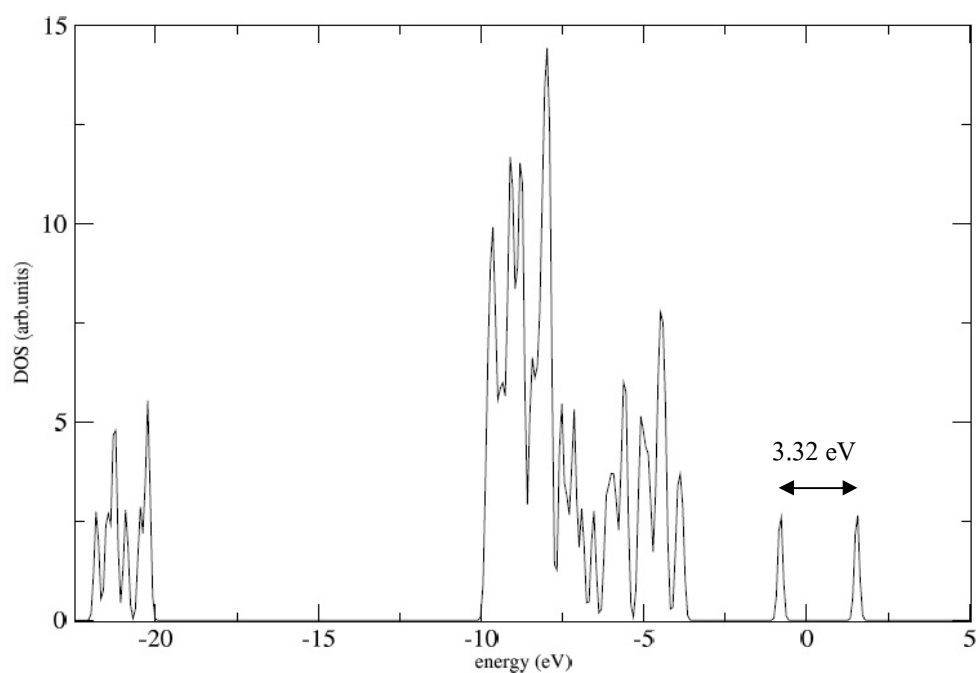
รูปที่ 4.14 โครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ในปริมาณที่ต่ำ $x = 0.125$ (ก) ภาพฉายด้านบน (ข) ภาพฉายด้านข้าง

ตารางที่ 4.12 แสดงความยาวพันธะที่เปลี่ยนแปลงไปของซิงค์ออกไซด์เมื่อเจือด้วยโคบอลต์
ในปริมาณที่ต่ำโดยคิดการสปินอิเล็กตรอนของโคบอลต์ multiplicity (M) = 4

ความยาวพันธะ(Å)	BLYP			PBE		
	ก่อน	หลัง	Δ	ก่อน	หลัง	Δ
Co5-O9	1.99	2.08	0.09	1.98	2.09	0.11
Co5-O13	1.99	2.12	0.13	1.98	2.13	0.15
Co5-O10	1.99	2.09	0.10	1.98	2.09	0.11
Zn1-O9	1.99	1.95	-0.04	1.98	1.95	-0.03
Zn2-O10	1.99	1.95	-0.04	1.98	1.95	-0.03
Zn3-O11	1.99	1.99	0.00	1.98	1.99	0.01
Zn4-O12	1.99	1.95	-0.04	1.98	1.95	-0.03
Zn6-O10	1.99	1.94	-0.05	1.98	1.94	-0.04
Zn6-O14	1.99	1.97	-0.02	1.98	1.97	-0.01
Zn7-O11	1.99	1.98	-0.01	1.98	1.97	-0.01
Zn7-O10	1.99	1.94	-0.05	1.98	1.94	-0.04
Zn7-O12	1.99	1.94	-0.05	1.98	1.94	-0.04
Zn7-O15	1.99	1.97	-0.02	1.98	1.98	0.00
Zn8-O12	1.99	1.94	-0.05	1.98	1.94	-0.04
Zn8-O16	1.99	1.98	-0.01	1.98	1.98	0.00



รูปที่ 4.15 แสดงค่าระหว่างระดับพลังงานและค่า density of state ของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ ในปริมาณที่ต่ำ ($x = 0.125$) โดยใช้ระเบียบวิธีแบบ BLYP

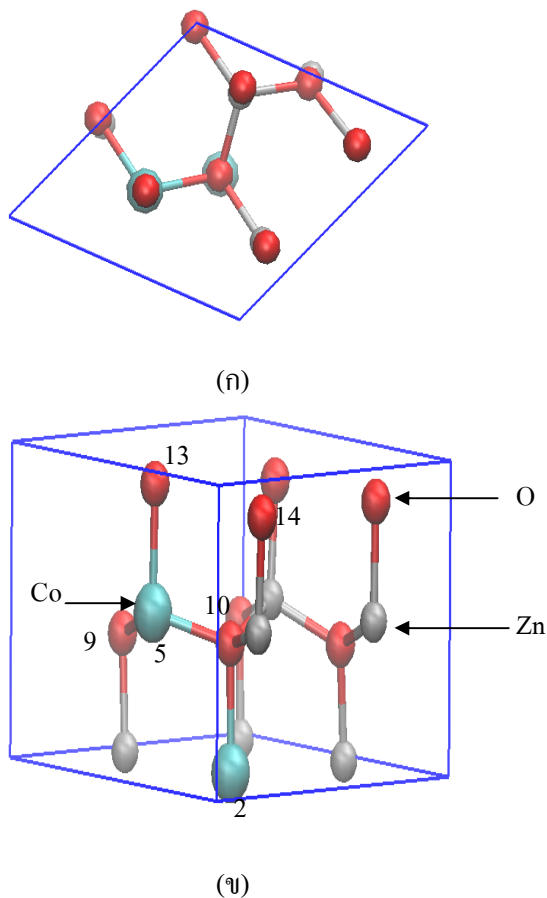


รูปที่ 4.16 แสดงค่าระหว่างระดับพลังงานและค่า density of state ของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ ในปริมาณที่ต่ำ ($x = 0.125$) โดยใช้ระเบียบวิธีแบบ PBE

จากตารางที่ 4.12 พบว่า เมื่อทำการแทนที่ซิงค์ด้วยโคบอลต์แล้วทำให้ความยาวพันธะของ Co-O มีค่ามากกว่าความยาวพันธะเดิมของ Zn-O ซึ่งความยาวพันธะของ Co-O ในแนวแกน z (2.12 Å) มีการเปลี่ยนแปลงมากกว่าในแนวระนาบ xy (2.08 Å) ซึ่งสอดคล้องกับค่าเซลล์พารามิเตอร์ของโครงสร้างที่คำนวณได้ดังตารางที่ 4.10 และ 4.11 ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้อาจเกิดจากการแทนที่ซิงค์ด้วยโคบอลต์ ทำให้ออกซิเจนโดยรอบพยายามปรับโครงสร้างจากทรงเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedral) เป็นทรงเหลี่ยมแปดหน้า (octahedral) ซึ่งเมื่อพิจารณาโครงสร้างผลึกของโคบอลต์ออกไซด์พบว่าเป็นโครงสร้างผลึกแบบ rocksalt อีกทั้ง โครงสร้างของซิงค์ออกไซด์สามารถเปลี่ยน โครงสร้างจาก wurtzite เป็น โครงสร้างแบบ rocksalt ได้หากมีความดันที่เหมาะสม [29] เมื่อคำนวณหาค่าพลังงานช่องว่างของซิงค์ออกไซด์ที่เจอโคบอลต์ทั้งสองฟังก์ชันเทียมคือ PBE และ BLYP จากรูปที่ 4.15 และ 4.16 มีค่าเท่ากับ 3.32 eV และ 2.75 eV ตามลำดับ

4.4.2 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ในปริมาณที่สูง

การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ในปริมาณที่สูง ($\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$) เมื่อ $x = 0.25$ ทำได้โดยการคำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ สำหรับการสปินอิเล็กตรอนของโคบอลต์มีเพียงรูปแบบเดียว โดยที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 6 อิเล็กตรอน ซึ่งมีค่า multiplicity เท่ากับ 7 โครงสร้างทั้งสองแสดงดังรูปที่ 4.17



รูปที่ 4.17 โครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ในปริมาณที่สูง $x = 0.25$ (ก) ภาพทางด้านบน
(ข) ภาพฉายด้านข้าง

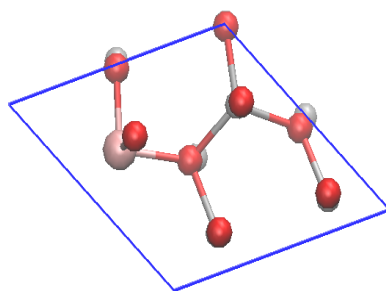
ตารางที่ 4.13 แสดงความยาวพันธะที่เปลี่ยนแปลงไปของซิงค์ออกไซด์เมื่อเจือด้วยโคบอลต์
ในปริมาณที่สูง โดยคิดการสปินอิเล็กตรอนของโคบอลต์ multiplicity (M) = 7

ความยาวพันธะ(Å)	BLYP			PBE		
	ก่อน	หลัง	Δ	ก่อน	หลัง	Δ
Co5-O9	1.99	2.09	0.10	1.98	2.09	0.11
Co5-O13	1.99	2.14	0.15	1.98	2.13	0.15
Co5-O10	1.99	2.05	0.06	1.98	2.05	0.07
Co2-O10	1.99	2.15	0.16	1.98	2.13	0.15
Zn1-O9	1.99	1.94	-0.05	1.98	1.93	-0.05
Zn3-O11	1.99	1.96	-0.03	1.98	1.96	-0.02
Zn4-O12	1.99	1.94	-0.05	1.98	1.94	-0.04
Zn6-O10	1.99	1.92	-0.07	1.98	1.92	-0.06
Zn6-O14	1.99	1.94	-0.05	1.98	1.93	-0.05
Zn7-O10	1.99	1.91	-0.08	1.98	1.91	-0.07
Zn7-O12	1.99	1.96	-0.03	1.98	1.96	-0.02
Zn7-O15	1.99	1.93	-0.06	1.98	1.93	-0.05
Zn7-O11	1.99	1.98	-0.01	1.98	1.98	0.00
Zn8-O12	1.99	1.93	-0.06	1.98	1.94	-0.04
Zn8-O16	1.99	1.95	-0.03	1.98	1.95	-0.03

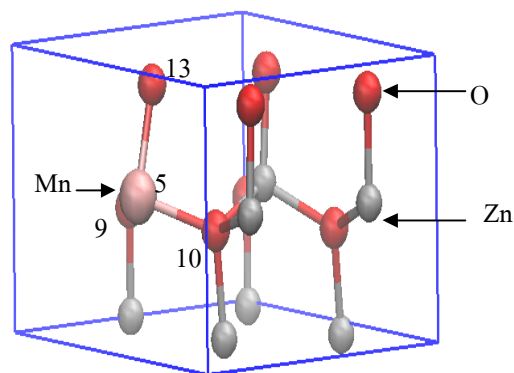
จากตารางที่ 4.13 พบว่า เมื่อทำการแทนที่ซิงค์ด้วยโคบอลต์แล้วทำให้ความยาวพันธะของ Co-O มีค่ามากกว่าความยาวพันธะเดิมของ Zn-O ซึ่งความยาวพันธะของ Co-O ในแนวแกน z (2.14 Å) มีการเปลี่ยนแปลงมากกว่าในแนวระนาบ xy (2.06 Å) ซึ่งสอดคล้องกับค่าเซลล์พารามิเตอร์ของโครงสร้างที่คำนวณได้ดังตารางที่ 4.10 และ ตารางที่ 4.11 โดยที่ค่าเซลล์พารามิเตอร์ของโครงสร้างที่ทำการแทนที่ซิงค์ด้วยโคบอลต์สองตำแหน่งมีการเปลี่ยนแปลงมากกว่าการแทนที่หนึ่งตำแหน่งซึ่งสอดคล้องกับการทดลองที่มีอยู่จริงโดยที่การเปลี่ยนแปลงนี้อาจเกิดจากเหตุผลเดียวกับในหัวข้อ 4.5.1 เมื่อคำนวณหาพลังงานช่องว่างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือโคบอลต์ทั้งสองฟังก์ชันเทียมคือ BLYP และ PBE มีค่าเท่ากับ 0.89 eV และ 0.66 eV ตามลำดับ เมื่อเปรียบค่าพลังงานช่องว่างของซิงค์ออกไซด์กับซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์แล้วพบว่า ค่าพลังงานช่องว่างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์มีค่าลดลง ซึ่งเป็นจริงตามผลการทดลองที่มีอยู่จริง ถึงแม้ว่าค่าที่ได้จะไม่ได้อิงคล้องกับค่าทดลอง นอกจากนี้ค่าพลังงานช่องว่างที่ได้ยังมีค่าต่ำมากเมื่อเปรียบเทียบกับค่าจากการทดลองสำหรับสารกึ่งตัวนำซึ่งมีค่าพลังงานช่องว่างอยู่ในช่วง 2-4 eV แต่ก็ยังสามารถดูแนวโน้มในหัวข้อ 4.3

4.4.3 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสในปริมาณที่ต่ำ

การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสในปริมาณที่ต่ำ ($\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$) เมื่อ $x = 0.125$ ทำได้โดยการคำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีส 1 อะตอมที่ตำแหน่งของ Zn โดยในงานวิจัยนี้คิดการสปินของอิเล็กตรอนสองแบบคือ low spin, multiplicity (M) = 2 และ high spin, multiplicity (M) = 6 โครงสร้างที่เสถียรของทั้งสองระบบมีลักษณะคล้ายกันดังแสดงดังรูปที่ 4.18



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.18 โครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสในปริมาณที่ต่ำ $x = 0.125$ (ก) ภาพฉายด้านบน (ข) ภาพฉายด้านข้าง

ตารางที่ 4.14 แสดงความยาวพันธะที่เปลี่ยนแปลงไปของซิงค์ออกไซด์เมื่อเจือด้วยแมงกานีส
ในปริมาณที่ต่ำ โดยคิดการสปินอิเล็กตรอนของแมงกานีสแบบ low spin,
multiplicity (M) = 2

ความยาวพันธะ(Å)	BLYP			PBE		
	ก่อน	หลัง	Δ	ก่อน	หลัง	Δ
Mn5-O9	1.99	1.98	-0.01	1.98	2.02	0.04
Mn5-O13	1.99	1.94	0.05	1.98	2.02	0.04
Mn5-O10	1.99	1.96	-0.03	1.98	2.03	0.05
Zn1-O9	1.99	2.00	0.01	1.98	2.01	0.03
Zn2-O10	1.99	1.99	0.00	1.98	1.99	0.01
Zn4-O12	1.99	1.98	-0.01	1.98	1.98	0.00
Zn6-O10	1.99	1.98	-0.01	1.98	2.00	0.02
Zn7-O11	1.99	1.97	-0.02	1.98	1.99	0.01
Zn7-O10	1.99	2.00	0.01	1.98	1.98	0.00
Zn7-O12	1.99	2.01	0.02	1.98	2.04	0.06
Zn7-O15	1.99	1.98	-0.01	1.98	1.98	0.00
Zn8-O12	1.99	1.93	-0.06	1.98	2.01	0.03
Zn8-O16	1.99	1.98	-0.01	1.98	1.98	0.00

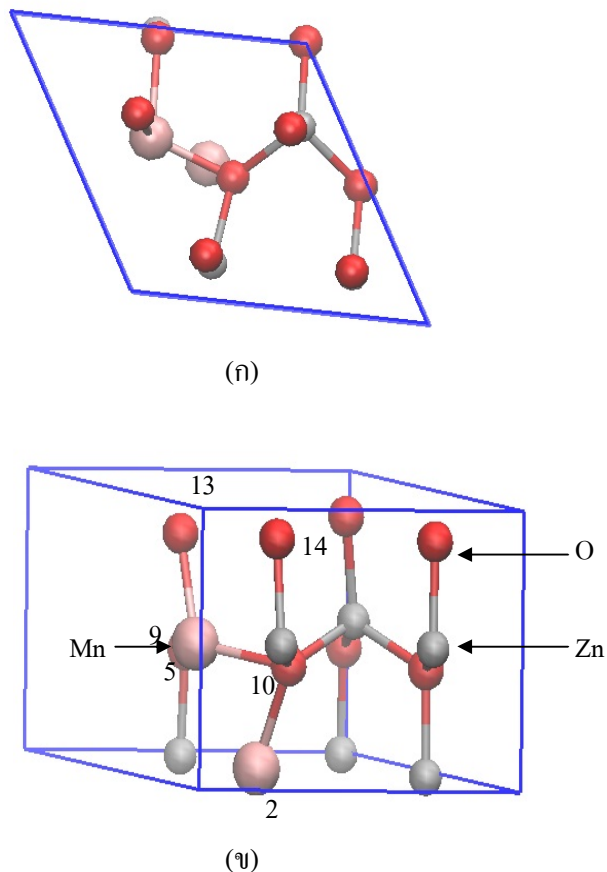
ตารางที่ 4.15 แสดงความยาวพันธะที่เปลี่ยนแปลงไปของซิงค์ออกไซด์เมื่อเจือด้วยแมงกานีส
ในปริมาณที่ต่ำ โดยคิดการสปินอิเล็กตรอนของแมงกานีสแบบ high spin,
multiplicity (M) = 6

ความยาวพันธะ(Å)	BLYP			PBE		
	ก่อน	หลัง	Δ	ก่อน	หลัง	Δ
Mn5-O9	1.99	2.06	0.07	1.98	2.04	0.06
Mn5-O13	1.99	2.05	0.06	1.98	2.05	0.07
Mn5-O10	1.99	2.05	0.06	1.98	2.03	0.05
Zn1-O9	1.99	1.98	-0.01	1.98	1.97	-0.01
Zn2-O10	1.99	1.96	-0.03	1.98	1.96	-0.02
Zn4-O12	1.99	1.97	-0.02	1.98	1.97	-0.01
Zn6-O10	1.99	1.97	-0.02	1.98	1.97	-0.01
Zn7-O11	1.99	1.97	-0.02	1.98	1.97	-0.01
Zn7-O10	1.99	1.96	-0.03	1.98	1.96	-0.02
Zn7-O12	1.99	1.97	-0.02	1.98	1.97	-0.01
Zn7-O15	1.99	1.97	-0.02	1.98	1.97	-0.01
Zn8-O12	1.99	1.96	-0.03	1.98	1.97	-0.01
Zn8-O16	1.99	1.97	-0.02	1.98	1.97	-0.01

จากตารางที่ 4.14 และ 4.15 พบว่า เมื่อทำการแทนที่ซิงค์ด้วยแมงกานีสแล้วทำให้ความยาวพันธะของ Mn-O มีค่ามากกว่าความยาวพันธะเดิมของ Zn-O ซึ่งความยาวพันธะของ Mn-O ในแนวแกน z ($2.05 \text{ \AA}$) มีการเปลี่ยนแปลงมากกว่าในแนวระนาบ xy ($2.04 \text{ \AA}$) ซึ่งสอดคล้องกับค่าพารามิเตอร์ของโครงสร้างที่คำนวณได้ดังตารางที่ 4.10 และ ตารางที่ 4.11 โดยที่ค่าเซลล์พารามิเตอร์ของโครงสร้างที่ทำการแทนที่ซิงค์ด้วยแมงกานีสมีค่าที่เปลี่ยนแปลงมากกว่าเมื่อเทียบกับโคบอลต์ เนื่องจากการแทนที่ซิงค์ด้วยแมงกานีสทำให้เกิดการบิดเบี้ยวของโครงสร้างเป็นผลมาจากขนาดอะตอมของแมงกานีสมีขนาดที่ใหญ่กว่าของซิงค์ในขณะที่โคบอลต์ที่มีขนาดที่ใกล้เคียงกับซิงค์โดยที่การเปลี่ยนแปลงนี้อาจเกิดจากโครงสร้างผลึกของแมงกานีสออกไซด์แตกต่างจากซิงค์ออกไซด์ ซึ่งเป็นเหตุผลเดียวกับในหัวข้อ 4.5.1 เมื่อคำนวณหาค่าพลังงานช่องว่างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสทั้งสองฟังก์ชันสก็ย์เทียมแบบ BLYP และ PBE มีค่าเท่ากับ 1.09 eV (low spin), 1.07 eV (high spin) และ 1.03 eV (low spin), 1.05 eV (high spin) ตามลำดับซึ่งค่าพลังงานช่องว่างที่ได้มีค่าน้อยกว่าซิงค์ออกไซด์บริสุทธิ์ และไม่สอดคล้องกับผลการคำนวณของระบบซิงค์ออกไซด์ที่แทนที่ด้วยแมงกานีสที่ไม่ได้ทำการกำหนดค่า k-point นอกจากนี้ค่าพลังงานช่องว่างที่ได้ยังมีค่าต่ำมากเมื่อเปรียบเทียบกับค่าจากการทดลองสำหรับสารกึ่งตัวนำซึ่งมีค่าพลังงานช่องว่างอยู่ในช่วง $2\text{-}4 \text{ eV}$ ทั้งนี้อาจเกิดจากฟังก์ชันสก็ย์เทียมของแมงกานีสที่ใช้คำนวณไม่สามารถอธิบายพฤติกรรมของฟังก์ชันคลื่นของแมงกานีสในระบบนี้ได้โดยมีงานวิจัยที่คล้ายกันได้ทำการศึกษาสมบัติของแมงกานีสออกไซด์ซึ่งมีการกำหนดค่า k-point พบว่าค่าพลังงานช่องว่างมีค่าต่ำกว่าระบบที่เป็นสารกึ่งตัวนำเมื่อทำการพิจารณาพลังงานรวมของซิงค์ออกไซด์ที่แทนที่ด้วยแมงกานีส โดยคิดการสปินของอิเล็กตรอนแบบ high spin และ low spin พบว่าระบบโดยคิดการสปินอิเล็กตรอนของแมงกานีสแบบ high spin มีพลังงานของระบบต่ำกว่า low spin ทั้งการคำนวณที่ใช้ฟังก์ชันสก็ย์เทียมแบบ BLYP และ PBE สรุปว่าในระบบที่เจือด้วยแมงกานีสปริมาณต่ำการสปินอิเล็กตรอนของแมงกานีสแบบ high spin มีความเสถียรมากกว่า low spin ทั้ง BLYP และ PBE

4.4.4 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสในปริมาณที่สูง

การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสในปริมาณที่สูง ($\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$) เมื่อ $x = 0.25$ ทำได้โดยการคำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสโดยในงานวิจัยนี้คิดการสปินของอิเล็กตรอนสองแบบคือ low spin, multiplicity (M) = 1 และ high spin, multiplicity (M) = 11 พบว่าได้โครงสร้างทั้งสองมีลักษณะคล้ายกันแสดงดังรูปที่ 4.19



รูปที่ 4.19 โครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสในปริมาณที่สูง $x = 0.25$ (ก) ภาพฉายด้านบน (ข) ภาพฉายด้านข้าง

ตารางที่ 4.16 แสดงความยาวพันธะที่เปลี่ยนแปลงไปของซิงค์ออกไซด์เมื่อเจือด้วยแมงกานีส
ในปริมาณที่สูง โดยคิดการสปินอิเล็กตรอนของแมงกานีสแบบ low spin,
multiplicity (M) = 1

ความยาวพันธะ(Å)	BLYP			PBE		
	ก่อน	หลัง	Δ	ก่อน	หลัง	Δ
Mn5-O9	1.99	2.15	0.16	1.98	2.14	0.16
Mn5-O13	1.99	2.05	0.06	1.98	2.05	0.07
Mn5-O10	1.99	1.99	0.00	1.98	1.99	0.01
Mn2-O10	1.99	2.04	0.05	1.98	2.04	0.04
Zn1-O9	1.99	1.98	-0.01	1.98	1.98	0.00
Zn3-O11	1.99	1.98	-0.01	1.98	1.98	0.00
Zn4-O12	1.99	1.99	0.00	1.98	1.99	-0.01
Zn6-O10	1.99	1.99	0.00	1.98	1.99	-0.01
Zn6-O14	1.99	1.97	-0.02	1.98	1.97	-0.01
Zn7-O10	1.99	1.96	-0.03	1.98	1.96	-0.02
Zn7-O12	1.99	1.95	-0.04	1.98	1.95	0.03
Zn7-O15	1.99	1.95	-0.04	1.98	1.95	-0.03
Zn7-O11	1.99	1.95	-0.04	1.98	1.95	-0.03
Zn8-O12	1.99	2.00	0.01	1.98	1.99	0.01
Zn8-O16	1.99	1.98	-0.01	1.98	1.99	0.01

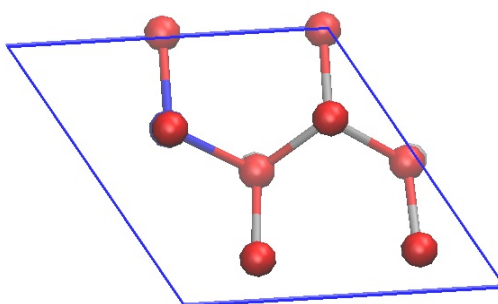
ตารางที่ 4.17 แสดงความยาวพันธะที่เปลี่ยนแปลงไปของซิงค์ออกไซด์เมื่อเจือด้วยแมงกานีส
ในปริมาณที่สูง โดยคิดการสปินอิเล็กตรอนของแมงกานีสแบบ high spin,
multiplicity (M) = 11

ความยาวพันธะ(Å)	BLYP			PBE		
	ก่อน	หลัง	Δ	ก่อน	หลัง	Δ
Mn5-O9	1.99	2.08	0.10	1.98	2.09	0.11
Mn5-O13	1.99	2.12	0.13	1.98	2.12	0.14
Mn5-O10	1.99	2.00	0.02	1.98	2.00	0.02
Mn2-O10	1.99	2.08	0.09	1.98	2.08	0.09
Zn1-O9	1.99	1.93	-0.06	1.98	1.93	-0.05
Zn3-O11	1.99	1.98	-0.01	1.98	1.98	0.00
Zn4-O12	1.99	1.93	-0.06	1.98	1.93	-0.05
Zn6-O10	1.99	1.89	-0.09	1.98	1.89	-0.09
Zn6-O14	1.99	1.92	-0.07	1.98	1.92	-0.06
Zn7-O10	1.99	1.89	-0.09	1.98	1.89	-0.09
Zn7-O12	1.99	1.94	-0.04	1.98	1.94	-0.04
Zn7-O15	1.99	1.93	-0.06	1.98	1.93	-0.05
Zn7-O11	1.99	1.98	0.00	1.98	1.98	0.00
Zn8-O12	1.99	1.98	-0.01	1.98	1.98	0.00

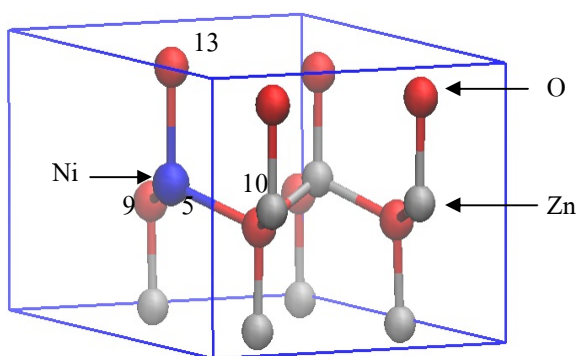
จากตารางที่ 4.16 และ 4.17 พบว่า เมื่อทำการแทนที่ซิงค์ด้วยแมงกานีสแล้วทำให้ความยาวพันธะของ Mn-O มีค่ามากกว่าความยาวพันธะเดิมของ Zn-O ซึ่งสอดคล้องกับการแทนที่ด้วยแมงกานีสในปริมาณต่ำ ($x = 0.125$) โดยความยาวพันธะของ Mn-O ในแนวแกน z (2.13 Å) มีการเปลี่ยนแปลงมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับในแนวระนาบ xy (2.05 Å) ซึ่งสอดคล้องกับค่าเซลล์พารามิเตอร์ของโครงสร้างที่คำนวณได้ดังตารางที่ 4.10 และ ตารางที่ 4.11 โดยที่ค่าเซลล์พารามิเตอร์ของโครงสร้างที่ทำการแทนที่ซิงค์ด้วยแมงกานีสสองตำแหน่งมีการเปลี่ยนแปลงมากกว่าการแทนที่หนึ่งตำแหน่งซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลอง เนื่องจากการแทนที่ซิงค์ด้วยแมงกานีสถึงสองอะตอมทำให้เกิดการบิดเบี้ยวของโครงสร้างมากขึ้น เมื่อคำนวณหาค่าพลังงานช่องว่างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือแมงกานีสทั้งสองฟังก์ชันเทียมคือ BLYP และ PBE มีค่าเท่ากับ 1.17 eV (low spin), 1.24 eV (high spin) และ 1.25 eV (low spin), 1.27 eV (high spin) ตามลำดับ พบว่าค่าพลังงานช่องว่างที่ได้สูงกว่าระบบที่เดิมแมงกานีส 1 อะตอม ($x = 0.125$) แสดงให้เห็นว่าการเจือแมงกานีสในผลึกซิงค์ออกไซด์ในปริมาณมากขึ้นมีแนวโน้มทำให้ค่าพลังงานช่องว่างมีค่าสูงขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม ค่าพลังงานช่องว่างที่คำนวณได้ไม่อยู่ในช่วงของสารกึ่งตัวนำไฟฟ้า เนื่องจากผลึกของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสเป็นสารกึ่งนำไฟฟ้าควรมีค่าช่องว่างพลังงานอยู่ที่ 2-4 eV อาจเกิดจากเหตุผลเดียวในหัวข้อ 4.5.3 นอกจากนี้ยังพบว่าค่าพลังงานช่องว่างที่ได้เป็นแนวโน้มเดียวกับการเจือด้วยแมงกานีสในระบบที่ไม่มีการกำหนดค่า k-point เมื่อทำการพิจารณาพลังงานรวมของระบบทั้งสองระบบ พบว่าระบบที่เจือด้วยแมงกานีสโดยคิดการสปินอิเล็กตรอนของแมงกานีสแบบ high spin มีพลังงานของระบบต่ำกว่า low spin ทั้งการคำนวณที่ใช้ฟังก์ชันศักย์เทียมแบบ BLYP และ PBE สรุปว่าในระบบที่เจือด้วยแมงกานีสปริมาณต่ำการสปินอิเล็กตรอนของแมงกานีสแบบ high spin มีความเสถียรมากกว่า low spin ทั้ง BLYP และ PBE

4.5.5 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยนิกเกิลในปริมาณที่ต่ำ

การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยนิกเกิลในปริมาณที่ต่ำ ($\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$) เมื่อ $x = 0.125$ ทำได้โดยการคำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยนิกเกิล โดยใช้ฟังก์ชันศักย์เทียมแบบ PBE สำหรับการจัดเรียงอิเล็กตรอนของนิกเกิลในระดับชั้นพลังงาน e_g และ t_{2g} ในสนามของออกซิเจน รูปทรงเหลี่ยมสี่หน้า พบว่ามีการจัดเรียงเพียงรูปแบบเดียวซึ่งมีค่า multiplicity เท่ากับ 3 พบว่าโครงสร้างที่คำนวณมีโครงสร้างแสดงดังในรูปที่ 4.20



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.20 โครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยนิกเกิลในปริมาณที่ต่ำ $x = 0.125$ (ก) ภาพฉายด้านบน
(ข) ภาพฉายด้านข้าง

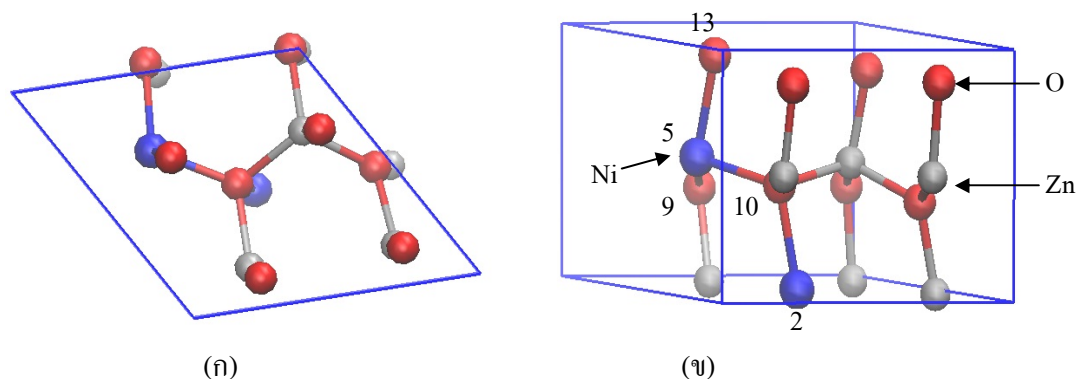
ตารางที่ 4.18 แสดงความยาวพันธะที่เปลี่ยนแปลงไปของซิงค์ออกไซด์เมื่อเจือด้วยนิกเกิลในปริมาณที่ต่ำ โดยคิดการสปินอิเล็กตรอนมีค่า multiplicity (M) = 3 โดยใช้ฟังก์ชันศักย์เทียมแบบ PBE

ความยาวพันธะ(Å)	High spin		
	ก่อน	หลัง	Δ
Ni 5-O9	1.98	2.08	0.10
Ni 5-O13	1.98	2.12	0.14
Ni 5-O10	1.98	2.08	0.10
Ni5-O12	1.98	2.08	0.10
Zn1-O9	1.98	1.96	-0.03
Zn2-O10	1.98	1.96	-0.02
Zn3-O11	1.98	1.97	-0.01
Zn4-O12	1.98	1.95	-0.03
Zn6-O10	1.98	1.96	-0.02
Zn6-O14	1.98	1.97	-0.01
Zn7-O11	1.98	1.97	-0.01
Zn7-O10	1.98	1.94	-0.04
Zn7-O12	1.98	1.96	-0.02
Zn7-O15	1.98	1.97	-0.01
Zn8-O12	1.98	1.95	-0.03
Zn8-O16	1.98	1.97	-0.01

จากตารางที่ 4.18 พบว่า เมื่อทำการแทนที่ซิงค์ด้วยนิกเกิลแล้วทำให้ความยาวพันธะของ Ni-O มีค่ามากกว่าความยาวพันธะเดิมของ Zn-O ซึ่งความยาวพันธะของ Ni-O ในแนวแกน z ($2.13\text{\AA}$) มีการเปลี่ยนแปลงมากกว่าในแนวระนาบ xy ($2.09\text{\AA}$) ซึ่งสอดคล้องกับค่าเซลล์พารามิเตอร์ของโครงสร้างที่คำนวณได้ดังตารางที่ 4.10 โดยที่ค่าเซลล์พารามิเตอร์ของโครงสร้างที่ทำการแทนที่ซิงค์ด้วยนิกเกิลมีค่าที่เปลี่ยนแปลงโดยที่การเปลี่ยนแปลงนี้อาจเกิดจากเหตุผลเดียวกับในหัวข้อ 4.5.1 เนื่องจากเมื่อพิจารณาโครงสร้างผลึกของนิกเกิลออกไซด์พบว่าเป็นโครงสร้างผลึกแบบ rocksalt เมื่อคำนวณหาค่าพลังงานช่องว่างของซิงค์ออกไซด์ที่เจื่อนิกเกิลมีค่าเท่ากับ 3.01 eV (low spin), 2.95 eV (high spin) ตามลำดับ จึงสรุปได้ว่าเมื่อเจื่อนิกเกิลส่งผลให้ค่าพลังงานช่องมีค่าลดลงซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลอง [30]

4.5.6 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจื่อนิกเกิลในปริมาณที่สูง

การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจื่อนิกเกิลในปริมาณที่สูง ($\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$) เมื่อ $x = 0.250$ ทำได้โดยการคำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรของซิงค์ออกไซด์ที่เจื่อนิกเกิล สำหรับการจัดเรียงอิเล็กตรอนของนิกเกิลในระดับชั้นพลังงาน e_g และ t_{2g} ในสนามของออกซิเจนรูปทรงเหลี่ยมสี่หน้า พบว่ามีการจัดเรียงเพียงรูปแบบเดียว โดยที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 4 อิเล็กตรอน ซึ่งมีค่า multiplicity เท่ากับ 5 โดยใช้ฟังก์ชันศักย์เทียมแบบ PBE พบว่าโครงสร้างที่คำนวณมีโครงสร้างแสดงดังในรูปที่ 4.21



รูปที่ 4.21 โครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ที่เจื่อนิกเกิลในปริมาณที่สูง $x = 0.250$ (ก) ภาพฉายด้านบน
(ข) ภาพฉายด้านข้าง

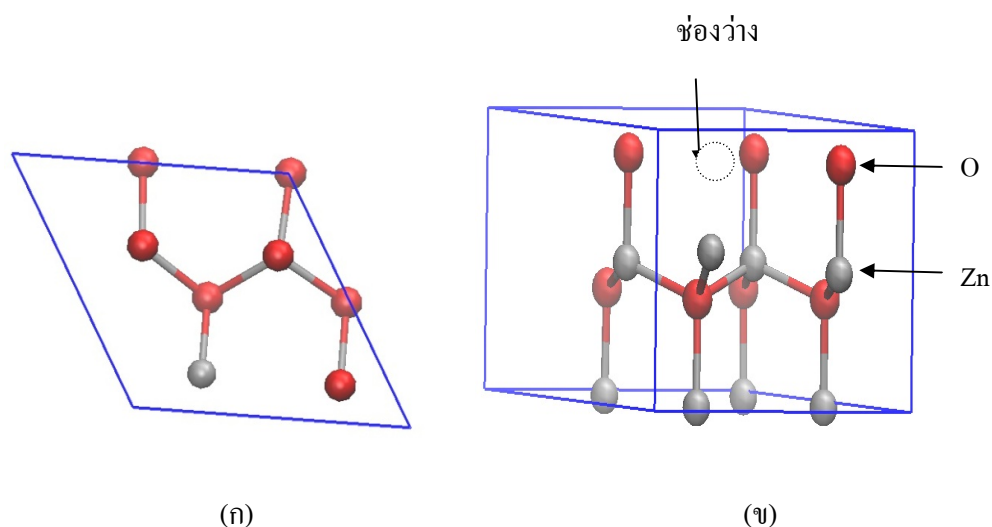
ตารางที่ 4.19 แสดงความยาวพันธะที่เปลี่ยนแปลงไปของซิงค์ออกไซด์เมื่อเจือด้วยนิกเกิลในปริมาณที่สูง โดยคิดการสปินอิเล็กตรอนมีค่า multiplicity (M) = 5 โดยใช้ฟังก์ชันศักย์เทียมแบบ PBE

ความยาวพันธะ(Å)	High spin		
	ก่อน	หลัง	Δ
Ni5-O9	1.98	2.18	0.20
Ni5-O13	1.98	2.16	0.18
Ni5-O10	1.98	2.13	0.15
Ni2-O10	1.98	2.15	0.17
Zn1-O9	1.98	1.93	-0.05
Zn3-O11	1.98	2.03	0.05
Zn4-O12	1.98	2.01	0.03
Zn6-O10	1.98	2.03	0.03
Zn6-O14	1.98	1.97	-0.01
Zn7-O10	1.98	2.01	0.03
Zn7-O12	1.98	2.02	0.04
Zn7-O15	1.98	1.99	0.01
Zn7-O11	1.98	1.97	-0.01
Zn8-O12	1.98	2.01	0.03
Zn8-O16	1.98	2.03	0.05

จากตารางที่ 4.19 พบว่า เมื่อทำการแทนที่ซิงค์ด้วยนิกเกิลแล้วทำให้ความยาวพันธะของ Ni-O มีค่ามากกว่าความยาวพันธะเดิมของ Zn-O ซึ่งความยาวพันธะของ Ni-O ในแนวแกน z ($2.16\text{\AA}$) มีการเปลี่ยนแปลงมากกว่าเมื่อเทียบกับในแนวระนาบ xy ($2.14\text{\AA}$) โดยที่ความยาวพันธะของ Ni-O มีค่าที่ใกล้เคียงกับระบบที่ทำการเจือด้วยโคบอลต์ ซึ่งสอดคล้องกับค่าเซลล์พารามิเตอร์ของโครงสร้างที่คำนวณได้ดังตารางที่ 4.10 โดยที่ค่าเซลล์พารามิเตอร์ของโครงสร้างที่ทำการแทนที่ซิงค์ด้วยนิกเกิลมีค่าที่เปลี่ยนแปลงโดยที่การเปลี่ยนแปลงนี้อาจเกิดจากเหตุผลเดียวกับในหัวข้อ 4.5.1 เนื่องจากเมื่อพิจารณาโครงสร้างผลึกของนิกเกิลออกไซด์พบว่า เป็นโครงสร้างผลึกแบบ rocksalt เมื่อคำนวณหาค่าพลังงานช่องว่างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือนิกเกิลมีค่าเท่ากับ 2.90 eV สามารถสรุปได้ว่าค่าพลังงานช่องว่างมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือของนิกเกิล [30]

4.5.7 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เกิดช่องว่างของออกซิเจน

ผลจากการจำลองโครงสร้างที่เสถียรของซิงค์ออกไซด์ที่เกิดช่องว่างออกซิเจน ด้วยระเบียบวิธี Density-Functional Theory โดยการประมาณค่าฟังก์ชันแลกเปลี่ยนและสหสัมพันธ์ตามแบบของ BLYP และ PBEพบว่าโครงสร้างที่จำลองได้มีโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 4.22



รูปที่ 4.22 แสดงโครงสร้างที่เสถียรของซิงค์ออกไซด์ที่เกิดช่องว่างออกซิเจน (ก) ภาพฉายด้านบน (ข) ภาพฉายด้านข้าง

เมื่อพิจารณาโครงสร้างที่เสถียรของซิงค์ออกไซด์ด้วยโปรแกรม VMD พบว่าความยาวพันธะของ Zn-O มีการเปลี่ยนแปลงไปจากเดิมเล็กน้อย ซึ่งการประมาณค่าทั้งสองฟังก์ชันให้ผลของความยาวพันธะที่เหมือนกันคือ $2.00\text{ \AA}$ โดยการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยนี้ไม่มีผลต่อโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์มากนักเมื่อเทียบกับซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะ เมื่อนำโครงสร้างที่เสถียรไปทำการคำนวณหาค่า

พลังงานช่องว่างด้วยวิธีของ Kohn-Sham พบว่ามีค่าเท่ากับ 2.88 eV (BLYP) และ 2.91 eV (PBE) จึงสามารถสรุปได้ว่าโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์เมื่อเกิดช่องว่างของออกซิเจนส่งผลให้ค่าพลังงานช่องว่างมีค่าลดลงซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลอง [31] นอกจากนี้การเกิดช่องว่างของออกซิเจนยังเป็นที่น่าสนใจในแง่ความเสถียรภาพที่อุณหภูมิต่างๆ เนื่องจากในการคำนวณนี้เป็นการคำนวณที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส จึงทำให้ทางผู้วิจัยมีแนวคิดที่ศึกษาพฤติกรรมของช่องว่างของออกซิเจนที่อุณหภูมิต่างๆ

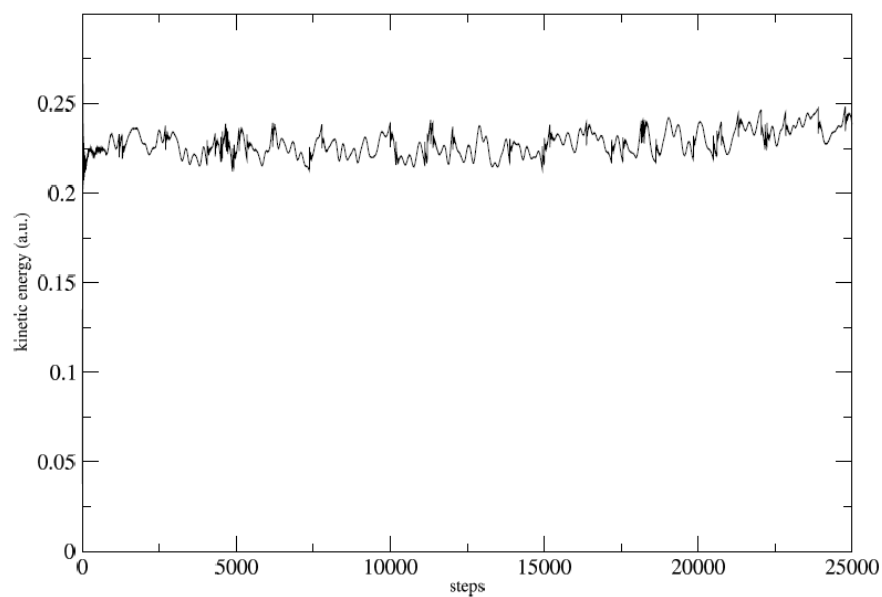
4.6 การศึกษาพลวัตเชิงโมเลกุลของผลึกซิงค์ออกไซด์และผลึกซิงค์ออกไซด์ที่เกิด

ช่องว่าง

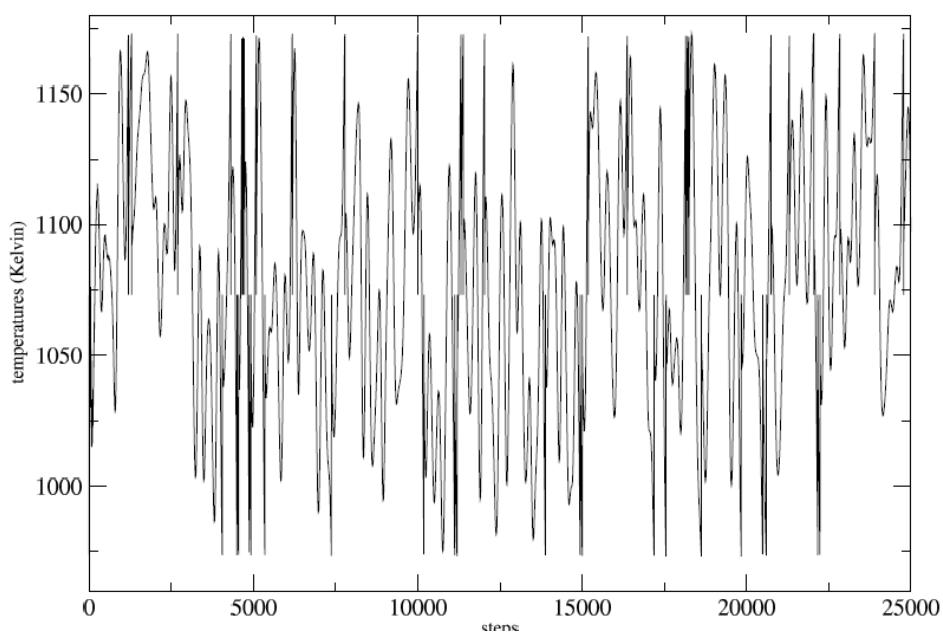
เพื่อลดปัญหาด้าน finite size effect ในการศึกษาพลวัตเชิงโมเลกุลของจึงใช้ขนาดของซิงค์ออกไซด์ที่มีขนาด supercell เท่ากับ $3 \times 3 \times 3$ ซึ่ง 1 supercell ประกอบด้วยซิงค์ และ ออกซิเจนอย่างละ 54 อะตอม โดยมีค่าคงที่ของหน่วยเซลล์ $a = b = 9.75 \text{ \AA}$ และ $c = 15.63 \text{ \AA}$ และทำการจำลองโครงสร้างของผลึกซิงค์ออกไซด์ที่บกพร่องแบบมีช่องว่าง (vacancy) โดยดึงออกซิเจนออกจากโครงสร้าง 1 ตำแหน่งทำให้ supercell ประกอบด้วยซิงค์ 54 อะตอม และ ออกซิเจน 53 อะตอมสำหรับการศึกษาพลวัตเชิงโมเลกุลในงานวิจัยนี้ให้ จำนวนอะตอม ปริมาตร และ อุณหภูมิของระบบคงที่ หรือระบบแบบ canonical ensemble (NVT)

4.6.1 การศึกษาโครงสร้างที่เหมาะสมที่อุณหภูมิต่างๆ

เพื่อศึกษาพลวัตเชิงโมเลกุลของผลึกซิงค์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ที่มีข้อบกพร่องแบบช่องว่าง จึงทำการหาระบบที่มีพลังงานจลน์ที่สอดคล้องกับอุณหภูมิที่ต้องการศึกษา โดยทำการ equilibration ด้วยการสเกลอุณหภูมิเป็นเวลา 9 ps และ equilibration ต่อในอ่างควบคุมอุณหภูมิตามวิธี nose thermostat การ equilibration โดยการสเกลอุณหภูมิทำได้โดยการใส่พลังงานจลน์เริ่มต้นให้สอดคล้องกับอุณหภูมิที่ต้องการกับโครงสร้างที่เสถียรของระบบที่ 0 องศาเคลวินและปล่อยให้อนุภาคของซิงค์และออกซิเจนเคลื่อนที่ไปตามแรงที่มากกระทำ ณ ช่วงเวลาหนึ่งๆโดยที่ระบบจะทำการสเกลพลังงานจลน์เป็นช่วงๆ เมื่อระบบมีพลังงานจลน์หรืออุณหภูมิสูงหรือต่ำกว่าที่กำหนด รูปที่ 4.23 และ 4.24 แสดงตัวอย่างค่าพลังงานจลน์และอุณหภูมิมิขณะทำการ equilibration ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ตำแหน่งที่มีการเปลี่ยนแปลงค่าพลังงานจลน์หรืออุณหภูมิอย่างรวดเร็วแสดงถึงตำแหน่งที่เกิดการสเกลอุณหภูมิ ซึ่งตอนแรกจำนวนครั้งในการสเกลอุณหภูมิมิมีการสเกลที่ถี่และเมื่อผ่านไป 8 ps ความถี่ในการสเกลจะลดลงและพลังงานจลน์แกว่งอยู่ในช่วง 0.125 a.u. จึงหยุดทำการปรับโครงสร้างและนำไป equilibration ต่อใน nose thermostat เป็นระยะเวลา 4 ps จึงนำโครงสร้างที่ได้ไปศึกษาพลวัตเชิงโมเลกุลที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ nose thermostat เพื่อควบคุมอุณหภูมิที่กำหนดแทนการสเกลอุณหภูมิ



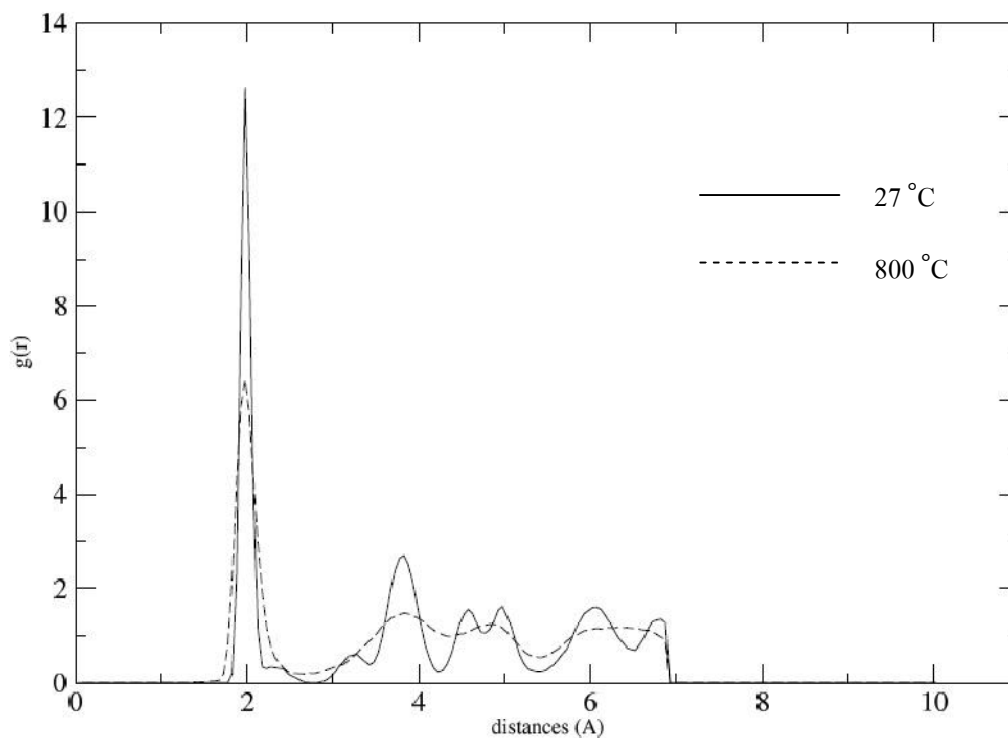
รูปที่ 4.23 แสดงค่าพลังงานจลน์และช่วงเวลาที่คำนวณของระบบที่มีช่องว่างที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.24 แสดงค่าอุณหภูมิและช่วงเวลาที่คำนวณของระบบที่มีช่องว่างที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

4.6.2 การศึกษาพฤติกรรมของอนุภาคที่อุณหภูมิต่างๆ

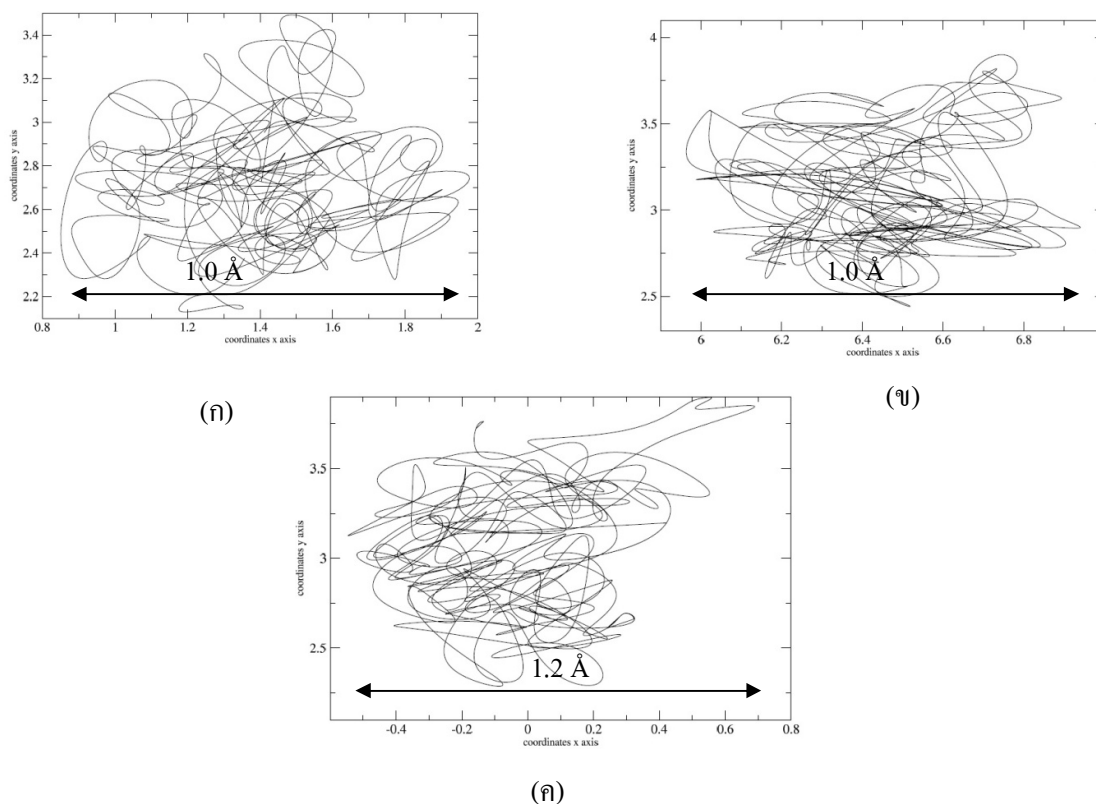
เมื่อทำการศึกษาพฤติกรรมของซิงค์และออกซิเจนที่อุณหภูมิห้องและ 800 องศาเซลเซียส พบว่าตลอดการจำลองอนุภาคซิงค์และออกซิเจนมีการสั่นอยู่รอบตำแหน่งเดิม ภายในโครงสร้างแบบทรงเหลี่ยมสี่หน้าโดยการสั่นของซิงค์และออกซิเจนส่งผลให้โอกาสที่จะพบอนุภาคออกซิเจนรอบๆอนุภาคซิงค์มีค่าเปลี่ยนแปลงดังแสดงในรูปที่ 4.25



รูปที่ 4.25 แสดงค่าฟังก์ชันการกระจายของเรเดียลและระยะห่างระหว่างซิงค์กับออกซิเจนที่ใกล้เคียง
เส้นทึบ (—) เป็นฟังก์ชันการกระจายเรเดียลของซิงค์กับออกซิเจนที่อุณหภูมิห้อง
เส้นประ (---) เป็นฟังก์ชันการกระจายเรเดียลของซิงค์กับออกซิเจนที่ 800 องศาเซลเซียส

ฟังก์ชันการกระจายของเรเดียล (radial distribution function) แสดงถึงความเป็นที่ที่จะพบอนุภาคที่ใกล้เคียงในแต่ละระยะทาง r จากอนุภาคที่พิจารณา โดยรูปที่ 4.25 แสดงความเป็นที่ที่จะพบอนุภาคออกซิเจนเมื่อพิจารณาจากอนุภาคซิงค์อนุภาคออกซิเจนที่ใกล้เคียงที่สุดที่ล้อมรอบอนุภาคซิงค์ที่ระยะห่างเฉลี่ยประมาณ 2.00 Å ซึ่งสอดคล้องกับความยาวพันธะของซิงค์และออกซิเจน (Zn-O) ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียสจากรูปที่ 4.25 ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสพิกของการกระจายมีความกว้างมากขึ้น แสดงให้เห็นถึงความไม่แน่นอนในการระบุตำแหน่งของอนุภาคออกซิเจนใกล้เคียงในลำดับชั้นถัดออกไปเนื่องจากที่อุณหภูมิสูงขึ้นทำให้อนุภาคมีพลังงานจลน์มากขึ้นส่งผลให้อนุภาคสามารถเคลื่อนที่ได้มากขึ้น สำหรับการศึกษาพฤติกรรมของอนุภาคซิงค์และออกซิเจนในโครงสร้างผลึกของ

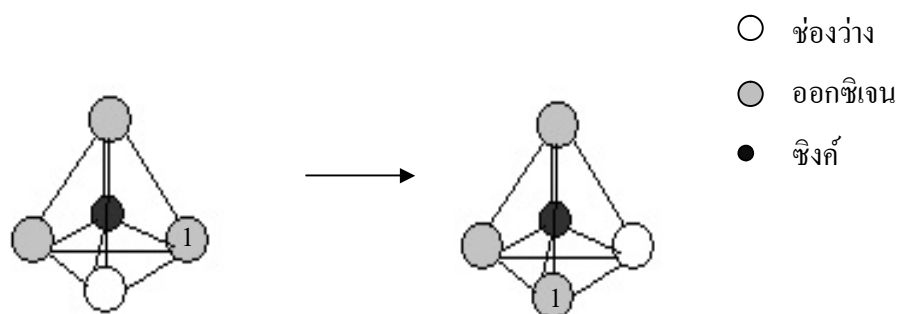
ซิงค์ออกไซด์ที่มีจุดบกพร่องแบบช่องว่าง (vacancy) ที่อุณหภูมิ 27 และ 800 1000 และ 1200 องศาเซลเซียส พบว่าที่อุณหภูมิ 27 และ 800 องศาเซลเซียสการเคลื่อนที่ของซิงค์และออกซิเจนตลอดการจำลองไม่หลุดออกจากโครงสร้างแบบทรงเหลี่ยมสี่หน้าเกิดแค่การสั่นของอนุภาคเท่านั้น โดยที่การสั่นของซิงค์มีระยะขจัดที่น้อยกว่าออกซิเจน และทั้งสองอนุภาคจะมีการสั่นมากที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยที่ตำแหน่งของช่องว่างที่เกิดขึ้นไม่มีการเปลี่ยนตำแหน่งไปจากเดิมเมื่อพิจารณาการสั่นของออกซิเจนที่ใกล้เคียงกับตำแหน่งของช่องว่างเปรียบเทียบกับออกซิเจนตำแหน่งอื่นและออกซิเจนในระบบซิงค์ออกไซด์ที่มีผลึกสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส สามารถแสดงตำแหน่งในการเคลื่อนที่บนระนาบ xy ดังรูปที่ 4.26



รูปที่ 4.26 แสดงตำแหน่งในการเคลื่อนที่ในระนาบ xy ของ (ก) ออกซิเจนในในระบบซิงค์ออกไซด์ที่มีผลึกสมบูรณ์ (ข) ออกซิเจนตำแหน่งอื่น (ค) ออกซิเจนที่ใกล้เคียงกับตำแหน่งของช่องว่างที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

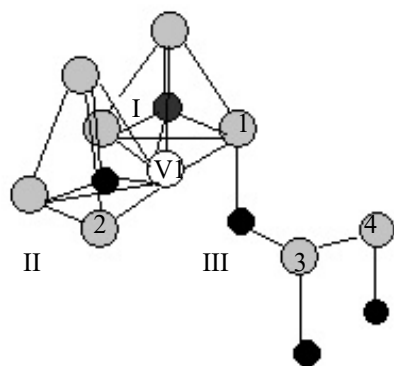
จากรูปที่ 4.26 พบว่าการสั่นของออกซิเจนที่ใกล้เคียงกับตำแหน่งของช่องว่างมีค่าระยะขจัดของการสั่นเท่ากับ 1.2 Å ซึ่งมากกว่าออกซิเจนตำแหน่งอื่น (1.0 Å) ในโครงสร้าง จึงเป็นที่น่าสนใจว่าที่อุณหภูมิสูงขึ้น (มากกว่า 800 องศาเซลเซียส) พฤติกรรมของออกซิเจนที่ใกล้เคียงกับตำแหน่งของช่องว่างมีแนวโน้มเปลี่ยนไปหรือไม่และตำแหน่งของช่องว่างมีการเคลื่อนย้ายที่อุณหภูมิเท่าไร โดยงานวิจัยนี้

ได้ทำการศึกษาเพิ่มเติมที่อุณหภูมิ 1000 และ 1200 องศาเซลเซียส พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของช่องว่างเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.27

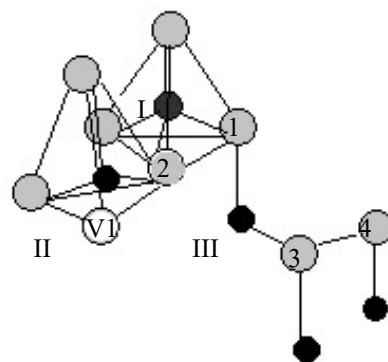


รูปที่ 4.27 แสดงตำแหน่งของช่องว่างที่เกิดการเปลี่ยนตำแหน่งไปจากเดิมที่อุณหภูมิ 1000 °C

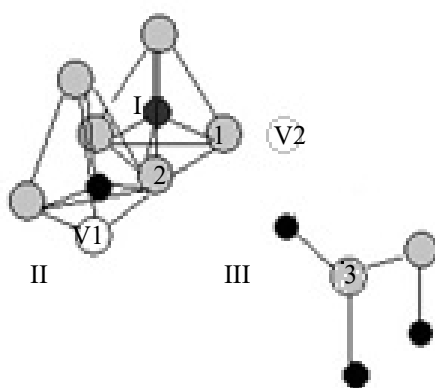
จากรูปที่ 4.26 แสดงถึงการเปลี่ยนตำแหน่งของช่องว่างที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส โดยพบว่าที่เวลาน้อยกว่า 6.4 ps ไอออนของออกซิเจน (O1) เกิดเพียงแค่การสั่นรอบๆ ไอออนของซิงค์เท่านั้น แต่เมื่อเวลามากกว่า 6.4 ps ออกซิเจน (O1) เกิดการหลุดออกจากตำแหน่งเดิมไปแทนที่ตำแหน่งที่เกิดช่องว่าง ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของช่องว่างขึ้นหรือมีการเคลื่อนที่ของตำแหน่งช่องว่าง โดยที่ตลอดการจำลองเป็นเวลา 19.4 ps ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส พบว่ามีการเคลื่อนที่ของช่องว่างเพียง 1 ครั้งสำหรับที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส พบว่าตำแหน่งของช่องว่างที่เกิดขึ้น การเปลี่ยนตำแหน่งไปจากเดิมและมีการเกิดช่องว่างเพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.27



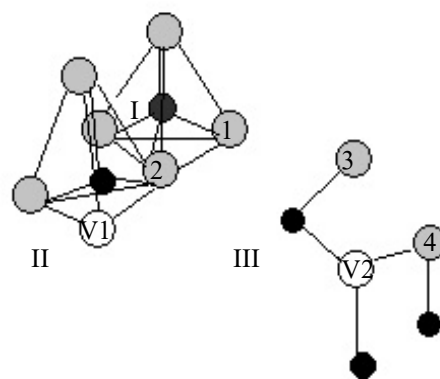
(ก)



(ข)

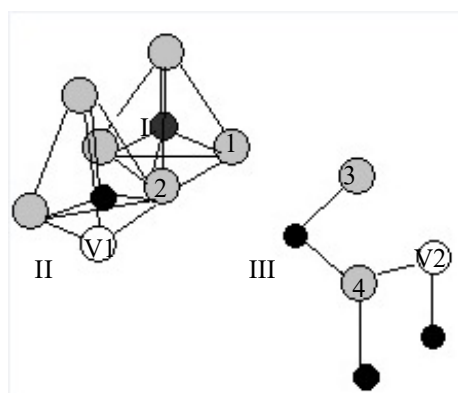


(ค)



(ง)

- ช่องว่าง
- ออกซิเจน
- ซิงค์



(จ)

รูปที่ 4.28 แสดงตำแหน่งของช่องว่างที่เกิดการเปลี่ยนตำแหน่งไปจากเดิมที่อุณหภูมิ 1200 °C

จากรูปที่ 4.28 แสดงถึงการเปลี่ยนตำแหน่งของช่องว่างที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียสพบว่าในช่วงแรกของการคำนวณไอออนของซิงค์และออกซิเจนเกิดเพียงแค่การสั่นเท่านั้น เมื่อเวลาผ่านไปมากกว่า 5 ps ออกซิเจน (O2) เคลื่อนที่มาแทนตำแหน่งของช่องว่างส่งผลให้เกิดช่องว่าง V1 ที่ตำแหน่งเดิมของออกซิเจน O2 และเมื่อเวลาผ่านไป 0.6 ps ออกซิเจน (O1) เคลื่อนที่เข้าใกล้ ZnI มากขึ้นจนสลายพันธะกับ ZnIII ดังรูปที่ 4.28-ค ส่งผลให้เกิดช่องว่างเพิ่มขึ้นที่ตำแหน่ง V2 และ ออกซิเจน O1 เคลื่อนที่ออกจากตำแหน่งของโครงสร้างแบบทรงเหลี่ยมสี่หน้า มาอยู่ระหว่างกลางเกิดเป็นช่องบกพร่องแบบแทรกสอด(interstitial) ในเวลาต่อมาออกซิเจน O3 เคลื่อนที่มาแทนที่ช่องว่าง V2 ทำให้ช่องว่าง V2 เปลี่ยนตำแหน่งมาที่ตำแหน่งเดิมของออกซิเจน O3 และเมื่อเวลา 15.1 ps ออกซิเจน O4 เคลื่อนที่มาแทนที่ช่องว่าง V2 ทำให้ช่องว่าง V2 เปลี่ยนตำแหน่งมาที่ตำแหน่งเดิมของออกซิเจน O4 ดังนั้นตลอดการจำลองเป็นเวลา 19.4 ps เกิดการเคลื่อนย้ายของช่องว่างมากกว่า 3 ครั้ง และเกิดช่องว่างใหม่ในโครงสร้าง