

การศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและค่าช่องว่างแถบพลังงานของซิงค์ออกไซด์
และซิงค์ออกไซด์ที่มีข้อบกพร่องแบบจุด

นายชานินทร์ สุขอยู่ วท.บ. (เคมี)

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

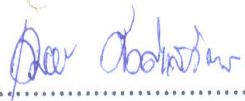
ปีการศึกษา 2556

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



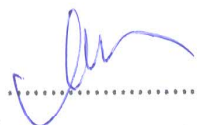
(ดร. ชวัลต วงศ์สุข)

ประธานกรรมการวิทยานิพนธ์



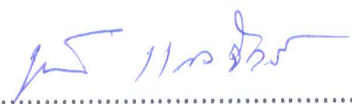
(ดร. เอมอร ศักดิ์แสงวิจิตร)

กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์



(รศ. กรวลิย์ พันธุ์แพ)

กรรมการ



(ผศ.ดร. เบญจางค์ แสงจักร์)

กรรมการ

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและค่าช่องว่างแถบพลังงานของซิงค์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ที่มีข้อบกพร่องแบบจุด
หน่วยกิต	12
ผู้เขียน	นาย ชานินทร์ สุขอยู่
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.เอมอร ศักดิ์แสงวิจิตร
หลักสูตร	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	เคมี
ภาควิชา	เคมี
คณะ	วิทยาศาสตร์
ปีการศึกษา	2556

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาโครงสร้างและค่าช่องว่างแถบพลังงานของผลึกซิงค์ออกไซด์และผลึกซิงค์ออกไซด์ที่มีข้อบกพร่องแบบจุดด้วยการเติมโลหะเจือปนหรือช่องว่าง (vacancy) ในโครงสร้าง ด้วยการคำนวณตามระเบียบวิธี Density-Functional Theory (DFT) และใช้ฟังก์ชันศักย์เทียมแบบ BLYP และ PBE ด้วยโปรแกรม CPMD โครงสร้างที่เสถียรจากการจำลองของซิงค์ออกไซด์มีสมมาตรแบบ C_{6v} โดยมีค่าเซลล์พารามิเตอร์ $a = b = 3.25 \text{ \AA}$ และ $c = 5.20 \text{ \AA}$ เมื่อทำการแทนที่ซิงค์ด้วยไอออนของโลหะเจือปนส่งผลให้ค่าเซลล์พารามิเตอร์มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ค่าช่องว่างพลังงานผลึกซิงค์ออกไซด์ ($E_{g,ZnO}$) ที่ได้จากการคำนวณมีค่าเท่ากับ 3.9 eV เมื่อพิจารณาค่าพลังงานช่องว่างของซิงค์ออกไซด์ที่มีข้อบกพร่องแบบช่องว่างและซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ หรือนิกเกิล พบว่าค่าพลังงานช่องว่างมีค่าลดลง ($E_{g,ZnO} > E_{g,Co} > E_{g,Ni} > E_{g,vacan}$) ในขณะที่ค่าพลังงานช่องว่างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น โดยผลการคำนวณนี้สอดคล้องกับผลจากการทดลองและการคำนวณในงานวิจัยอื่น ในการศึกษาพฤติกรรมของช่องว่างออกซิเจนด้วยเทคนิคพลวัตเชิงโมเลกุลมา พบว่าช่องว่างออกซิเจนเริ่มมีการเคลื่อนย้ายตำแหน่งเมื่ออุณหภูมิมากกว่า $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$

คำสำคัญ: ระเบียบวิธี DFT/ โปรแกรม CPMD/ ผลึกซิงค์ออกไซด์

Thesis Title	Study on Structures and Band-Gap Energies of Zinc Oxide and Zinc Oxide with Point Defects
Thesis Credits	12
Candidate	Mr. Chanin Sukyoo
Thesis Advisor	Dr. Aimorn Saksaengwijit
Program	Master of Science
Field of Study	Chemistry
Department	Chemistry
Faculty	Science
Academic Year	2013

Abstract

The structures and band-gap energies of ZnO and ZnO with intrinsic point defects were studied by means of the Density-Functional Theory (DFT) with the norm-conserving plane-wave function implemented in CPMD program. PBE and BLYP versions of the pseudopotential with semi-core states and nonlinear core correction were used to simulate Zn and impurity metal ions (Co^{2+} , Mn^{2+} and Ni^{2+}). The optimized structure of ZnO had the symmetry of C_{6v} with the cell parameters $a = b = 3.25 \text{ \AA}$ and $c = 5.20 \text{ \AA}$. The substitutional defects at Zn occupation site with the impurity ions yielded the slight increase in the lattice parameters. The calculated band gap energy for bulk ZnO ($E_{g,\text{ZnO}}$) was 3.90 eV. The oxygen vacancy and substitutional defects by doping Co^{2+} or Ni^{2+} conducted the decrease in band-gap energy of ZnO ($E_{g,\text{ZnO}} > E_{g,\text{Co}} > E_{g,\text{Ni}} > E_{g,\text{vacan}}$), while Mn^{2+} substitution tended to increase the band-gap energy. These are in agreement with the experimental results and the previous calculations. A molecular dynamics technique has been used to study the behavior of oxygen vacancy. It was found that oxygen vacancy started to migrate when the temperature was above 1000 °C.

Keyword: Density-Functional theory/ CPMD program/ Zinc Oxide

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ ดร.เอมอร ศักดิ์แสงวิจิตร เป็นอย่างสูง ที่ได้ให้ความกรุณาสละเวลาอันมีค่าของท่านรับเป็นอาจารย์ที่ปรึกษางานวิจัยนี้ พร้อมทั้งให้ข้อมูลที่ใช้ในการศึกษางานวิจัย ให้คำแนะนำและแนวทางในการแก้ไขปัญหาต่างๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างดำเนินงานวิจัย รวมทั้งความช่วยเหลือในทุกๆ ด้าน ขอขอบพระคุณ ดร.ชัชวาล วงศ์ชูสุข รศ.กรวลัย พันธุ์แพ และ ผศ.ดร.เบญจรงค์ แสงจักร์ ที่ได้ให้ความกรุณามาเป็นกรรมการในการสอบงานวิจัยนี้ ขอขอบพระคุณคุณพ่อ คุณแม่ ที่คอยช่วยสนับสนุนและเป็นกำลังใจที่สำคัญตลอดมา ขอขอบคุณเพื่อนๆ น้องๆ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ ทุก ๆ ท่าน ที่ได้ให้ความช่วยเหลือในด้านต่างๆ จนงานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีและขอบคุณอาจารย์ภาควิชาคณิตศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ที่อนุญาตให้ใช้คอมพิวเตอร์ของภาควิชาในการคำนวณ

ประโยชน์อันใดที่เกิดจากงานวิจัยนี้ย่อมเป็นผลมาจากความกรุณาของทุกท่านที่กล่าวข้างต้น ผู้วิจัยใคร่ขอขอบพระคุณอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
กิตติกรรมประกาศ	ง
สารบัญ	จ
รายการตาราง	ฉ
รายการประกอบรูปภาพ	ฎ
รายการสัญลักษณ์	ฏ

บทที่

1. บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์	3
1.3 ขอบเขตของการศึกษา	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
1.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2. ทฤษฎี	8
2.1 ระบบผลึก	8
2.1.1 โครงสร้างผลึก	8
2.1.2 การจัดกลุ่มแลตทิซ	10
2.2 ซิงค์ออกไซด์	12
2.3 เคมีคอมพิวเตอร์ (computational chemistry)	14
2.4 กลศาสตร์คลื่น	15
2.5 สมการไชโรดิงเงอร์	15
2.6 การประมาณค่าบอร์น-ออปเพนไฮเมอร์ (Born – Oppenheimer Approximation)	17
2.7 Hartree-Fock method	18
2.8 Density-Functional Theory (DFT)	23
2.8.1 The local Density Approximation (LDA)	25
2.8.2 The generalized gradient approximation (GGA)	26

หน้า

2.9 Plane wave	26
3.0 ศักย์เทียม (pseudopotential)	27
3.1 พลวัตเชิงโมเลกุล (Molecular Dynamic)	29
3.วิธีการทดลอง	31
3.1 โครงสร้างของซิงค์ออกไซด์	31
3.1.1 โครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ 4 หน่วยเซลล์	32
3.1.2 โครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ 8 หน่วยเซลล์	34
3.2 การหาค่าระยะจำกัด	34
3.3 การหาโครงสร้างที่เสถียรของซิงค์ออกไซด์	34
3.4 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เกิดความไม่สมบูรณ์ของผลึกแบบจุด	35
3.4.1 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะในปริมาณที่ต่ำโดย ไม่กำหนดค่า k-point	35
3.4.2 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเจือปนในปริมาณที่สูง โดยไม่กำหนดค่า k-point	37
3.5 หาโครงสร้างที่เสถียรของซิงค์ออกไซด์โดยใช้ขนาด supercell เท่ากับ 2x2x1	38
3.5.1 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเจือปนในปริมาณที่ต่ำ ตามฟังก์ชันศักย์เทียมทั้งสองชนิดคือ PBE และ BLYP และ กำหนดค่า k-point	39
3.6 การศึกษาวัตโมเลกุลของซิงค์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ที่เกิดช่องว่าง	40
3.6.1 การศึกษาพลวัตเชิงโมเลกุลของซิงค์ออกไซด์	40
3.6.2 การศึกษาพลวัตเชิงโมเลกุลของซิงค์ออกไซด์ที่เกิดช่องว่าง	41
4. ผลการทดลอง	42
4.1 ค่าระยะจำกัด	42
4.1.1 ค่าระยะจำกัดของโครงสร้างซิงค์ออกไซด์	42
4.1.2 ค่าระยะจำกัดของโครงสร้างซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์	44
4.1.3 ค่าระยะจำกัดของโครงสร้างซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีส	46
4.2 โครงสร้างที่เสถียรของซิงค์ออกไซด์	48
4.3 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะ โดยใช้ฟังก์ชันศักย์เทียม แบบ PBE ซึ่งกำหนดขนาด supercell 2x2x2	49

	หน้า
4.3.1 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ในปริมาณที่ต่ำโดยไม่กำหนดค่า k-point	49
4.3.2 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ในปริมาณที่สูงโดยไม่กำหนดค่า k-point	51
4.3.3 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสในปริมาณที่ต่ำโดยไม่กำหนดค่า k-point	53
4.3.4 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสในปริมาณที่สูงโดยไม่กำหนดค่า k-point	55
4.3.5 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยนิกเกิลในปริมาณที่ต่ำโดยไม่กำหนดค่า k-point	58
4.3.6 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยนิกเกิลในปริมาณที่สูงโดยไม่กำหนดค่า k-point	60
4.4 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะโดยใช้ขนาด Supercell 2x2x1 และมีการกำหนดค่า k-point	62
4.4.1 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ในปริมาณที่ต่ำ	65
4.4.2 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ในปริมาณที่สูง	69
4.4.3 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสในปริมาณที่ต่ำ	72
4.4.4 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสในปริมาณที่สูง	76
4.4.5 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยนิกเกิลในปริมาณที่ต่ำ	80
4.4.6 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยนิกเกิลในปริมาณที่สูง	82
4.4.7 การศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เกิดช่องว่างของออกซิเจน	84
4.5 การศึกษาพลวัตเชิงโมเลกุล	86
4.5.1 การศึกษาโครงสร้างที่เหมาะสมที่อุณหภูมิต่างๆ	86
4.5.2 การศึกษาพฤติกรรมของอนุภาคที่อุณหภูมิต่างๆ	88
5. สรุปผลการทดลอง	93
เอกสารอ้างอิง	94
ภาคผนวก	98
ประวัติผู้วิจัย	115

รายการตาราง

ตาราง	หน้า
1.1 แลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างซิงค์ออกไซด์	2
1.2 ความสามารถในการนำไฟฟ้าของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแคลเดียม ในปริมาณที่แตกต่างกัน	4
2.1 แสดงกลุ่มแลตทิซโครงสร้างระบบผลึก (crystal structure)	11
4.1 แสดงค่าพลังงานของระบบที่ไม่มีการแทนที่โลหะที่ค่าระยะจำกัดต่างๆของฟังก์ชัน ศักย์แบบเทียม PBE	42
4.2 แสดงค่าพลังงานของระบบที่ทำการเจือซิงค์ออกไซด์ด้วยโคบอลต์ ที่ค่าระยะจำกัดต่างๆของ ฟังก์ชันศักย์แบบเทียม PBE	44
4.3 แสดงค่าพลังงานของระบบที่ทำการเจือซิงค์ออกไซด์ด้วยแมงกานีสที่ค่าระยะจำกัดต่างๆของ ฟังก์ชันศักย์แบบเทียม PBE	46
4.4 แสดงความยาวพันธะที่เปลี่ยนแปลงไปของซิงค์ออกไซด์เมื่อเจือด้วยโคบอลต์ ในปริมาณที่ต่ำ	50
4.5 แสดงความยาวพันธะที่เปลี่ยนแปลงไปของซิงค์ออกไซด์เมื่อเจือด้วยโคบอลต์ ในปริมาณที่สูง	52
4.6 แสดงความยาวพันธะที่เปลี่ยนแปลงไปของซิงค์ออกไซด์เมื่อเจือด้วยแมงกานีส ในปริมาณที่ต่ำ	54
4.7 แสดงความยาวพันธะที่เปลี่ยนแปลงไปของซิงค์ออกไซด์เมื่อเจือด้วยแมงกานีส ในปริมาณที่สูง	56
4.8 แสดงความยาวพันธะที่เปลี่ยนแปลงไปของซิงค์ออกไซด์เมื่อเจือด้วยนิกเกิล ในปริมาณที่ต่ำ	59
4.9 แสดงความยาวพันธะที่เปลี่ยนแปลงไปของซิงค์ออกไซด์เมื่อเจือด้วยนิกเกิล ในปริมาณที่สูง	61
4.10 แสดงค่าพารามิเตอร์ของโครงสร้างซิงค์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะด้วย ฟังก์ชันศักย์เทียมแบบ PBE	63
4.11 แสดงค่าพารามิเตอร์ของโครงสร้างซิงค์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะด้วย ฟังก์ชันศักย์เทียมแบบ BLYP	63
4.12 แสดงความยาวพันธะที่เปลี่ยนแปลงไปของซิงค์ออกไซด์เมื่อเจือด้วยโคบอลต์ ในปริมาณที่ต่ำ โดยคิดการสปินอิเล็กตรอนของโคบอลต์แบบ, multiplicity (M) = 4	66

ตาราง	หน้า
4.13 แสดงความยาวพันธะที่เปลี่ยนแปลงไปของซิงค์ออกไซด์เมื่อเจือด้วยโคบอลต์ ในปริมาณที่สูง โดยคิดการสปินอิเล็กตรอนของโคบอลต์แบบ multiplicity (M) = 7	70
4.14 แสดงความยาวพันธะที่เปลี่ยนแปลงไปของซิงค์ออกไซด์เมื่อเจือด้วยแมงกานีส ในปริมาณที่ต่ำ โดยคิดการสปินอิเล็กตรอนของแมงกานีสแบบ low spin, multiplicity (M) = 2	73
4.15 แสดงความยาวพันธะที่เปลี่ยนแปลงไปของซิงค์ออกไซด์เมื่อเจือด้วยแมงกานีส ในปริมาณที่ต่ำ โดยคิดการสปินอิเล็กตรอนของแมงกานีสแบบ high spin, multiplicity (M) = 6	74
4.16 แสดงความยาวพันธะที่เปลี่ยนแปลงไปของซิงค์ออกไซด์เมื่อเจือด้วยแมงกานีส ในปริมาณที่สูง โดยคิดการสปินอิเล็กตรอนของแมงกานีสแบบ low spin, multiplicity (M) = 1	77
4.17 แสดงความยาวพันธะที่เปลี่ยนแปลงไปของซิงค์ออกไซด์เมื่อเจือด้วยแมงกานีส ในปริมาณที่สูง โดยคิดการสปินอิเล็กตรอนของแมงกานีสแบบ high spin, multiplicity (M) = 11	78
4.18 แสดงความยาวพันธะที่เปลี่ยนแปลงไปของซิงค์ออกไซด์เมื่อเจือด้วยนิกเกิลในปริมาณที่ต่ำ โดยคิดการสปินอิเล็กตรอนของนิกเกิลแบบ low spin, multiplicity (M) = 1 และ high spin, multiplicity (M) = 3 โดยใช้ฟังก์ชันศักย์เทียมแบบ PBE	81
4.19 แสดงความยาวพันธะที่เปลี่ยนแปลงไปของซิงค์ออกไซด์เมื่อเจือด้วยนิกเกิลในปริมาณที่ต่ำ โดยคิดการสปินอิเล็กตรอนของนิกเกิลแบบ low spin, multiplicity (M) = 1 และ high spin, multiplicity (M) = 5 โดยใช้ฟังก์ชันศักย์เทียมแบบ PBE	83

รายการรูปประกอบ

รูป	หน้า
1.1 แสดงโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์	2
1.2 แสดงผลที่ได้จากการวัดที่ความยาวคลื่น 200-900 นาโนเมตร และ การหาค่าพลังงานแถบต้องห้าม	5
1.3 แสดงผลการทดลองที่ได้จากการเจือซิงค์ออกไซด์ด้วยอะลูมิเนียมปริมาณ 2% 3% และ 5%	5
1.4 ความสามารถในการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้องของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสในปริมาณที่แตกต่างกันและผ่านการอบประสานที่อุณหภูมิ 1100°C 1200°C และ 1300°C	6
1.5 แสดงค่าพลังงานแถบต้องห้ามของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์	7
1.6 แสดงค่าช่องว่างพลังงานของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะลูมิเนียม โดยการหา density of state	7
2.1 แสดงแกนสมมติและมุมภายในผลึกในการศึกษาโครงสร้างผลึก	8
2.2 แสดงความไม่สมบูรณ์ของผลึกแบบ vacancy และ interstitials	9
2.3 แสดง impurity atom	10
2.4 การเกิด Frenkel imperfection และ Schotky imperfection	10
2.5 แสดงโครงสร้างแบบ wurtzite ของ ZnO	12
2.6 แสดงคู่อิเล็กตรอนในพันธะโควาเลนต์ของผลึกซิลิกอน	13
2.7 แสดงคู่อิเล็กตรอนและ โฮลในพันธะโควาเลนต์ของผลึกซิลิกอน	14
2.8 แสดงศักย์เทียบและฟังก์ชันคลื่นเทียบ	28
2.9 แสดงแผนผังการคำนวณทางพลศาสตร์ระดับโมเลกุล	29
3.1 แสดงขนาดกล่องของโครงสร้างซิงค์ออกไซด์	31
3.2 แสดงการจำลองโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ 1 หน่วยเซลล์	32
3.3 แสดงการสร้างโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ 4 หน่วยเซลล์	33
3.4 แสดงโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ 8 หน่วยเซลล์	35
3.5 แสดงตำแหน่งที่จะทำการแทนที่ซิงค์ด้วยโลหะเจือปนโดยที่ $x = 0.06$	36
3.6 แสดงตำแหน่งที่จะทำการแทนที่ซิงค์ด้วยโลหะเจือปนโดยที่ $x = 0.25$	37
3.7 แสดงโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ 4 หน่วยเซลล์	38
3.8 แสดงตำแหน่งที่จะทำการแทนที่ซิงค์ด้วยโลหะเจือปนโดยที่ $x = 0.125$	39
3.9 แสดงตำแหน่งที่จะทำการแทนที่ซิงค์ด้วยโลหะเจือปนโดยที่ $x = 0.25$	40
3.10 แสดงโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ที่ใช้ในการศึกษาพลวัตเชิงโมเลกุล	40
3.11 แสดงโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ที่เกิดช่องว่างที่ใช้ในการศึกษาพลศาสตร์เชิงโมเลกุล	41

รูป	หน้า
4.1 แสดงค่าระยะจำกัดและค่าพลังงานของระบบที่ไม่มีการเจือโลหะที่ค่าระยะจำกัดต่างๆ	43
4.2 แสดงค่าระยะจำกัดและค่าพลังงานของระบบเมื่อทำการเจือซึ่งค้อออกไซด์ด้วยโคบอลต์	45
4.3 แสดงค่าระยะจำกัดและค่าพลังงานของระบบเมื่อทำการเจือซึ่งค้อออกไซด์ด้วยแมงกานีสที่ค่าระยะจำกัดต่างๆ	47
4.4 แสดงโครงสร้างที่เสถียรของซึ่งค้อออกไซด์	48
4.5 โครงสร้างของซึ่งค้อออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ในปริมาณที่ต่ำ $x = 0.06$	49
4.6 โครงสร้างของซึ่งค้อออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ในปริมาณที่สูง $x = 0.25$	51
4.7 โครงสร้างของซึ่งค้อออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสในปริมาณที่ต่ำ $x = 0.06$	53
4.8 โครงสร้างของซึ่งค้อออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสในปริมาณที่สูง $x = 0.25$	55
4.9 โครงสร้างของซึ่งค้อออกไซด์ที่เจือด้วยนิกเกิลในปริมาณที่ต่ำ $x = 0.06$	58
4.10 โครงสร้างของซึ่งค้อออกไซด์ที่เจือด้วยนิกเกิลในปริมาณที่สูง $x = 0.25$	60
4.11 แสดงโครงสร้างที่เสถียรของซึ่งค้อออกไซด์	62
4.12 แสดงค่าระหว่างค่าพลังงานช่องว่างและค่า Density of states ของซึ่งค้อออกไซด์	64
4.13 แสดงการระบุตัวเลขเพื่อให้ง่ายต่อการพิจารณา	65
4.14 โครงสร้างของซึ่งค้อออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ในปริมาณที่ต่ำ $x = 0.125$	65
4.15 แสดงค่าระหว่างระดับพลังงานและค่า density of state ของซึ่งค้อออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ในปริมาณที่ต่ำ ($x = 0.125$) โดยใช้ระเบียบวิธีแบบ BLYP	67
4.16 แสดงค่าระหว่างระดับพลังงานและค่า density of state ของซึ่งค้อออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ในปริมาณที่ต่ำ ($x = 0.125$) โดยใช้ระเบียบวิธีแบบ PBE	67
4.17 โครงสร้างของซึ่งค้อออกไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์ในปริมาณที่สูง $x = 0.25$	69
4.18 โครงสร้างของซึ่งค้อออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสในปริมาณที่ต่ำ $x = 0.125$	72
4.19 โครงสร้างของซึ่งค้อออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสในปริมาณที่สูง $x = 0.25$	76
4.20 โครงสร้างของซึ่งค้อออกไซด์ที่เจือด้วยนิกเกิลในปริมาณที่ต่ำ $x = 0.125$	80
4.21 โครงสร้างของซึ่งค้อออกไซด์ที่เจือด้วยนิกเกิลในปริมาณที่สูง $x = 0.25$	82
4.22 แสดงโครงสร้างที่เสถียรของซึ่งค้อออกไซด์ที่เกิดช่องว่างออกซิเจน	84
4.23 แสดงค่าพลังงานจลน์และช่วงเวลาที่คำนวณของระบบที่มีช่องที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	87
4.24 แสดงค่าอุณหภูมิและช่วงเวลาที่คำนวณของระบบที่มีช่องที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	87
4.25 แสดงค่าฟังก์ชันการกระจายของเรเดียลและระยะห่างระหว่างซึ่งค้อกับออกซิเจนที่ใกล้เคียง	88
4.26 แสดงตำแหน่งในการเคลื่อนที่ในระนาบ xy	89

รูป	หน้า
4.27 แสดงตำแหน่งของช่องว่างที่เกิดการเปลี่ยนตำแหน่งไปจากเดิมที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส	90
4.28 แสดงตำแหน่งของช่องว่างที่เกิดการเปลี่ยนตำแหน่งไปจากเดิมที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส	91
ข.1 แสดงค่าระยะเวลากับอุณหภูมิในการทำ equilibration ของซิงค์ออกไซด์ ณ อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส	104
ข.2 แสดงค่าระยะเวลากับอุณหภูมิในการทำ equilibration ของซิงค์ออกไซด์ ณ อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส	104
ข.3 แสดงค่าระยะเวลากับอุณหภูมิในการทำ equilibration ของซิงค์ออกไซด์ ณ อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	105
ข.4 แสดงค่าระยะเวลากับอุณหภูมิในการทำ equilibration ของซิงค์ออกไซด์ ณ อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	105
ข.5 แสดงค่าระยะเวลากับพลังงานจลน์ในการทำ nose-thermostat ของซิงค์ออกไซด์ที่มีช่องว่าง ณ อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส	106
ข.6 แสดงค่าระยะเวลากับอุณหภูมิในการทำ nose-thermostat ของซิงค์ออกไซด์ที่มีช่องว่าง ณ อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส	106
ข.7 แสดงค่าระยะเวลากับพลังงานจลน์ในการทำ nose-thermostat ของซิงค์ออกไซด์ ณ อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	107
ข.8 แสดงค่าระยะเวลากับอุณหภูมิในการทำ nose-thermostat ของซิงค์ออกไซด์ ณ อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	107
ข.9 แสดงค่าระยะเวลากับพลังงานจลน์ในการทำ equilibration ของซิงค์ออกไซด์ที่มีช่องว่าง ณ อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส	108
ข.10 แสดงค่าระยะเวลากับอุณหภูมิในการทำ equilibration ของซิงค์ออกไซด์ที่มีช่องว่าง ณ อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส	108
ข.11 แสดงค่าระยะเวลากับพลังงานจลน์ในการทำ equilibration ของซิงค์ออกไซด์ที่มีช่องว่าง ณ อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส	109
ข.12 แสดงค่าระยะเวลากับอุณหภูมิในการทำ equilibration ของซิงค์ออกไซด์ที่มีช่องว่าง ณ อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส	109
ข.13 แสดงค่าระยะเวลากับพลังงานจลน์ในการทำ equilibration ของซิงค์ออกไซด์ที่มีช่องว่าง ณ อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส	110

รูป	หน้า
ข.14 แสดงค่าระยะเวลากับอุณหภูมิในการทำ equilibration ของซิงค์ออกไซด์ที่มีช่องว่าง ณ อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส	110
ข.15 แสดงค่าระยะเวลากับพลังงานจลน์ในการทำ nose thermostat ของซิงค์ออกไซด์ที่มีช่องว่าง ณ อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส	111
ข.16 แสดงค่าระยะเวลากับอุณหภูมิในการทำ nose thermostat ของซิงค์ออกไซด์ที่มีช่องว่าง ณ อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส	111
ข.17 แสดงค่าระยะเวลากับพลังงานจลน์ในการทำ nose thermostat ของซิงค์ออกไซด์ที่มีช่องว่าง ณ อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	112
ข.18 แสดงค่าระยะเวลากับอุณหภูมิในการทำ nose thermostat ของซิงค์ออกไซด์ที่มีช่องว่าง ณ อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	112
ข.19 แสดงค่าระยะเวลากับค่าพลังงานจลน์ในการทำ nose thermostat ของซิงค์ออกไซด์ที่มีช่องว่าง ณ อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส	113
ข.20 แสดงค่าระยะเวลากับอุณหภูมิในการทำ nose thermostat ของซิงค์ออกไซด์ที่มีช่องว่าง ณ อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส	113
ข.21 แสดงค่าระยะเวลากับพลังงานจลน์ในการทำ nose thermostat ของซิงค์ออกไซด์ที่มีช่องว่าง ณ อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส	114
ข.22 แสดงค่าระยะเวลากับอุณหภูมิในการทำ nose thermostat ของซิงค์ออกไซด์ที่มีช่องว่าง ณ อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส	114

รายการสัญลักษณ์

a.u.	=	atomic unit
BLYP	=	ฟังก์ชัน exchange coordination ของ Becke-Lee-Yang-Parr
PBE	=	ฟังก์ชัน exchange coordination ของ Perdew-Burke-Ernzerhof
CPMD	=	Car-Parrinello Molecular Dynamics
DFT	=	Density-Functional Theory
DOS	=	Density of state
eV	=	electron volt
h	=	Plank's constant มีค่า 6.62×10^{-34} Js
HOMO	=	Highest Occupied Molecular Orbital
ICSD	=	Inorganic Crystal Structure Database
LDA	=	Local Density Approximation
LUMO	=	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
Ryd.	=	Rydberg
SCF	=	Self Consistent Field
R_{Cutoff}	=	ระยะจำกัด
Å	=	Angstroms
Ψ	=	wavefunction
Ψ'	=	Trial wavefunction
$\hat{H}$	=	Hamiltonian operator
$\hat{T}$	=	kinetic energy operator
$\hat{V}$	=	potential energy operator
$\rho(r)$	=	electron density

ค่าคงที่ในระบบ

ค่าคงที่	สัญลักษณ์	ค่าที่กำหนดไว้
ความยาว, Bohr	$a_0 = 4\pi\epsilon_0/m_e e^2$	5.292×10^{-11} m
พลังงาน, Hartree	$E_h = \hbar^2/m_e a_0^2$	4.359×10^{-18} J

