

การคำนวณสัมประสิทธิ์โพซิทีฟอิเล็กทริกสำหรับชั้นเดี่ยวของโบรอนไนไตรด์และโลหะแทรนซิชัน
โคบอลต์โคโรนาโคโรนาโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น

นางสาวนราภรณ์ ตั้งหทัยทิพย์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2556

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

CALCULATION OF PIEZOELECTRIC COEFFICIENTS FOR MONOLAYER OF
BORON NITRIDE AND TRANSITION METAL DICHALCOGENIDES USING
DENSITY FUNCTIONAL THEORY

Miss Naraporn Tunghathaitip

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Physics

Department of Physics

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2013

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การคำนวณสัมประสิทธิ์โพซิซีอิลิกทรักสำหรับชั้นเดี่ยวของโบรอนไนไตรด์และโลหะแทรนซิชันไดซัลโคจีไนต์โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น
โดย	นางสาวนราภรณ์ ตั้งหทัยทิพย์
สาขาวิชา	ฟิสิกส์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.นคร ไพศาลกิตติสกุล
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชิตี บวรรัตนารักษ์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยรับเป็น ส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.รัฐชาติ มงคลนาวิน)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.นคร ไพศาลกิตติสกุล)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชิตี บวรรัตนารักษ์)

..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.สมฤทธิ์ วงศ์มณีโรจน์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุธี บุญช่วย)

นราภรณ์ ตั้ง หทัยทิพย์ : การคำนวณสัมประสิทธิ์ไพเอโซอิเล็กทริกสำหรับชั้นเดี่ยวของ โบรอน ไน ไตร ไรต์ และ โลหะ แทน ซิ ชั้น ไค ซาล์ โค จี ไนต์ โดยใช้ ทฤษฎี ฟังก์ชัน นัล ความหนาแน่น. (CALCULATION OF PIEZOELECTRIC COEFFICIENTS FOR MONOLAYER OF BORON NITRIDE AND TRANSITION METAL DICHALCOGENIDES USING DENSITY FUNCTIONAL THEORY) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : รศ.ดร.นคร ไพศาลกิตติสกุล, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : ผศ.ดร.ชิตี บวรรัตนารักษ์, 70 หน้า.

งานวิจัยนี้ได้ทำการคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์ไพเอโซอิเล็กทริกสำหรับชั้นเดี่ยวของโบรอน ไนไตรด์ (BN) และโลหะแทนซิชั้นไคซาล์โคจีไนต์ (TMDC) ได้แก่ โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2), โมลิบดีนัมไดซีลีไนต์ ($MoSe_2$), โมลิบดีนัมไดเทลลูไรด์ ($MoTe_2$), ทังสเทนไดซัลไฟด์ (WS_2), ทังสเทนไดซีลีไนต์ (WSe_2) และ ทังสเทนไดเทลลูไรด์ (WTe_2) โดยใช้โปรแกรม CASTEP ซึ่งอาศัยทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (DFT) และใช้การประมาณค่าเกรเดียนต์โดยนัยทั่วไป (GGA) เพื่อเป็นการตรวจสอบผลการศึกษาก่อนหน้านี้ที่ว่า วัสดุสองมิติดังกล่าวจะมีสัมประสิทธิ์ไพเอโซอิเล็กทริกสูงกว่าวัสดุปกติที่เป็นสามมิติ ในเบื้องต้นคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซเพื่อตรวจสอบโครงสร้างของวัสดุเทียบกับการศึกษาก่อนหน้า และคำนวณช่องว่างแถบพลังงาน นอกจากนี้ยังได้คำนวณค่าสัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่นและการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันต่อหน่วยพื้นที่ เพื่อนำไปคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์ไพเอโซอิเล็กทริก ผลการคำนวณพบว่า สัมประสิทธิ์ไพเอโซอิเล็กทริกของวัสดุที่เป็นสองมิติบางชนิดข้างต้น มีค่าสูงกว่าวัสดุไพเอโซอิเล็กทริกปกติที่เป็นสามมิติ เช่น ผลึกแอลฟาควอตซ์, ผลึกแกเลียมไนไตรด์ (GaN) และผลึกอะลูมิเนียมไนไตรด์ (AlN) เป็นต้น โดยที่ชั้นเดี่ยวของ $MoTe_2$ มีค่าสัมประสิทธิ์ไพเอโซอิเล็กทริกสูงสุด และชั้นเดี่ยวของ WS_2 มีค่าสัมประสิทธิ์ไพเอโซอิเล็กทริกต่ำสุด ซึ่งพบว่า ค่าสัมประสิทธิ์ไพเอโซอิเล็กทริกมีแนวโน้มเดียวกันกับเลขอะตอมของธาตุซาล์โคจีไนต์ตามตารางธาตุ นอกจากนี้ยังได้ทำการตรวจสอบความถูกต้องของวิธีการคำนวณหาโพลาริเซชัน โดยคำนวณหาค่าโพลาริเซชันสำหรับผลึกของแบเรียมไททานเนต ($BaTiO_3$) และเลดไททานเนต ($PbTiO_3$) ผลการคำนวณพบว่า ค่าโพลาริเซชันสอดคล้องกับการทดลองและการคำนวณก่อนหน้า

ภาควิชา ฟิสิกส์ ลายมือชื่อนิลิต
 สาขาวิชา ฟิสิกส์ ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
 ปีการศึกษา 2556 ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

5572012223 : MAJOR PHYSICS

KEYWORDS : PIEZOELECTRIC COEFFICIENT, DENSITY FUNCTIONAL THEORY, BORON NITRIDE, TRANSITION METAL DICHALCOGENIDES

NARAPORN TUNGHATHAITHIP : CALCULATION OF PIEZOELECTRIC COEFFICIENTS FOR MONOLAYER OF BORON NITRIDE AND TRANSITION METAL DICHALCOGENIDES USING DENSITY FUNCTIONAL THEORY. ADVISOR : ASSOC. PROF. NAKORN PHAISANGITTISAKUL, Ph. D, CO-ADVISOR : ASST. PROF. THITI BOVORN RATANARAKS, Ph. D, 70 pp.

In this research, the piezoelectric coefficients for monolayer of boron nitride (BN), molybdenum disulfide (MoS_2), molybdenum diselenide ($MoSe_2$), molybdenum ditelluride ($MoTe_2$), tungsten disulfide (WS_2), tungsten diselenide (WSe_2), and tungsten ditelluride (WTe_2) were determined. The CASTEP code based on density functional theory (DFT) within the generalized gradient approximation (GGA) is used in the calculation. In order to verify the piezoelectric properties of these materials, the lattice constants and the energy band gaps were calculated. Then, the piezoelectric coefficients were determined from the elastic stiffness constants and the polarization changes per unit area. Our results show that some of these 2D materials have stronger piezoelectric couplings than the 3D piezoelectric materials such as bulk alpha quartz, bulk gallium nitride (GaN) and bulk aluminium nitride (AlN). The monolayer of $MoTe_2$ has the largest piezoelectric coefficient while that of WS_2 was smallest. We found that the piezoelectric coefficients have the same trend as the atomic size of chalcogenide. Moreover, we have calculated the polarization of barium titanate ($BaTiO_3$) and lead titanate ($PbTiO_3$) in which there were both calculated and measured results for verifying our calculation. Our results agree well with the previous study.

Department : Physics Student's Signature

Field of Study : Physics Advisor's Signature

Academic Year : 2013 Co-Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยชิ้นนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ทั้งนี้ต้องขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.นครไพศาลกิตติสกุล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชิตี บวรรัตนารักษ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ท่านได้ชี้แนะแนวทาง ให้คำปรึกษา และให้ความช่วยเหลือทั้งการทำงานวิจัยและการเขียนวิทยานิพนธ์ อีกทั้งยังสอนให้เรียนรู้การทำงานวิจัยที่ดีด้วย

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.รัฐชาติ มงคลนาวิน ประธานกรรมการ อาจารย์ ดร.สมฤทธิ วังสัมพันธ์ วัฒนโรจน์ กรรมการ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุธี บุญช่วย กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย ที่ได้สละเวลาอันมีค่ามาเป็นคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และได้ให้คำแนะนำอันเป็นประโยชน์ต่อการแก้ไข และปรับปรุงวิทยานิพนธ์อีกด้วย

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.อุดมศิลป์ ปิ่นสุข และอาจารย์ทุกท่านในภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้อันมีค่า และมีประโยชน์อย่างยิ่งต่อการทำงานวิจัยชิ้นนี้ รวมถึงให้กำลังใจทั้งเรื่องการเรียนรู้และเรื่องงานวิจัย

ขอขอบพระคุณ คุณแม่และสมาชิกครอบครัวตั้งหทัยทิพย์ทุกคน ที่มอบความรักความอบอุ่น ค่อยเป็นกำลังใจให้เสมอมาในทุก ๆ เรื่อง

ขอขอบคุณ พี่ ๆ ในกลุ่มวิจัยฟิสิกส์สภาวะรุนแรง ที่ได้ให้คำแนะนำและความเชื่อเหลือในการทำงานวิจัย และขอขอบคุณเพื่อน ๆ ทุกคนที่คอยเป็นกำลังใจที่ดีเสมอมา

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาเพื่อเฉลิมฉลองวโรกาสที่พระบาทสมเด็จพระเจ้าอยู่หัวภูมิพลอดุลยเดชทรงเจริญพระชนมายุครบ 72 พรรษา (สำหรับนิตินิติโครงการทุนการศึกษาระดับปริญญาตรีบรมโอรสาธิราชฯ สยามมกุฎราชกุมาร) จากบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง	ญ
สารบัญรูป	ฎ

บทที่

1	บทนำ	1
2	ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	5
2.1	สมการชโรดิงเจอร์สำหรับหลายอนุภาค	5
2.2	ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น	7
2.2.1	ทฤษฎีบทของโฮล์เอ็นแบร์ก-โคห์นและสมการของโคห์น-ฮาม	7
2.2.2	พลังงานรวมของระบบ	10
2.2.3	การประมาณสำหรับพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์	11
2.3	โปรแกรม CASTEP และ Quantum-ESPRESSO	12
2.4	สัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่น	13
2.4.1	ความเค้น	13
2.4.2	ความเครียด	14

บทที่	หน้า
2.4.3 ความยืดหยุ่น	14
2.5 การเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันต่อหน่วยพื้นที่	15
2.6 สัมประสิทธิ์ไพโซโซอิเล็กทริก	16
2.7 การคำนวณสมบัติต่าง ๆ โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น	19
3 รายละเอียดการคำนวณ	21
3.1 การจำลองโครงสร้าง	21
3.1.1 โครงสร้างสำหรับชั้นเดี่ยวของ <i>BN</i> และ <i>TMDC</i>	21
3.1.2 โครงสร้างสำหรับผลึกของ <i>BaTiO₃</i> และ <i>PbTiO₃</i>	22
3.2 วิธีการคำนวณ	23
3.2.1 การคำนวณสำหรับชั้นเดี่ยวของ <i>BN</i> และ <i>TMDC</i>	23
3.2.2 การทดสอบการรู่เข้าของพลังงาน	23
3.2.3 การคำนวณสำหรับผลึกของ <i>BaTiO₃</i> และ <i>PbTiO₃</i>	27
4 ผลการคำนวณ	29
4.1 ค่าคงที่แลตทิซ	29
4.2 ช่องว่างแถบพลังงาน	31
4.3 สัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่น	32
4.4 การเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันต่อหน่วยพื้นที่	34
4.4.1 โพลาริเซชันสำหรับผลึก <i>BaTiO₃</i> และ <i>PbTiO₃</i>	34
4.4.2 โพลาริเซชันสำหรับชั้นเดี่ยวของ <i>BN</i> และ <i>TMDC</i>	36
4.5 สัมประสิทธิ์ไพโซโซอิเล็กทริก	36
4.5.1 สัมประสิทธิ์ไพโซโซอิเล็กทริก e_{11}	36

บทที่	หน้า
4.5.2 สัมประสิทธิ์โพซิซีอ์เล็กทริก d_{11}	38
5 สรุปผลการคำนวณ	43
รายการอ้างอิง	45
ภาคผนวก	48
ก ช่องว่างแถบพลังงาน	49
ข ตำแหน่งอะตอมและประจัญผลสำหรับการคำนวณค่าโพลาไรเซชัน	53
ค การเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันต่อหน่วยพื้นที่	63
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	70

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
3.1	พลังงานรวมเมื่อเปลี่ยนค่าพลังงานคัทออฟ	24
3.2	พลังงานรวมเมื่อเปลี่ยนค่าพลังงานคัทออฟ	26
4.1	ค่าคงที่แลตทิซสำหรับชั้นเดี่ยวของ <i>BN</i> และ <i>TMDC</i>	30
4.2	ความสูงของอะตอมซาล์โคจีนในคัทสำหรับชั้นเดี่ยวของ <i>TMDC</i>	31
4.3	ช่องว่างแถบพลังงานสำหรับชั้นเดี่ยวของ <i>BN</i> และ <i>TMDC</i>	32
4.4	สัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่นสำหรับชั้นเดี่ยวของ <i>BN</i> และ <i>TMDC</i>	33
4.5	ผลต่างของสัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่นสำหรับชั้นเดี่ยวของ <i>BN</i> และ <i>TMDC</i>	34
4.6	สัมประสิทธิ์ไพโซโซอิเล็กทริก e_{11} สำหรับชั้นเดี่ยวของ <i>BN</i> และ <i>TMDC</i> .	41
4.7	สัมประสิทธิ์ไพโซโซอิเล็กทริก d_{11} สำหรับชั้นเดี่ยวของ <i>BN</i> และ <i>TMDC</i> .	42
ข.1	ค่าคงที่แลตทิซของแกน a_0 และแกน b_0 สำหรับชั้นเดี่ยวของ <i>BN</i> และ <i>TMDC</i>	54
ข.2	สัดส่วนตำแหน่งแต่ละอะตอมของ <i>BN</i>	54
ข.3	สัดส่วนตำแหน่งแต่ละอะตอมของ MoS_2	55
ข.4	สัดส่วนตำแหน่งแต่ละอะตอมของ $MoSe_2$	55
ข.5	สัดส่วนตำแหน่งแต่ละอะตอมของ $MoTe_2$	56
ข.6	สัดส่วนตำแหน่งแต่ละอะตอมของ WS_2	56
ข.7	สัดส่วนตำแหน่งแต่ละอะตอมของ WSe_2	57
ข.8	สัดส่วนตำแหน่งแต่ละอะตอมของ WTe_2	57
ข.9	ประจักษ์ผลแต่ละอะตอมของ <i>BN</i>	58
ข.10	ประจักษ์ผลแต่ละอะตอมของ MoS_2	58

ตารางที่	หน้า
ข.11	ประจักษ์ผลแต่ละอะตอมของ $MoSe_2$ 59
ข.12	ประจักษ์ผลแต่ละอะตอมของ $MoTe_2$ 59
ข.13	ประจักษ์ผลแต่ละอะตอมของ WS_2 60
ข.14	ประจักษ์ผลแต่ละอะตอมของ WSe_2 60
ข.15	ประจักษ์ผลแต่ละอะตอมของ WTe_2 61
ข.16	สัดส่วนตำแหน่งอะตอมของโครงสร้างที่มีสมมาตรในทิศตรงข้ามในทิศ z ($u_i(z)$) ตำแหน่งอะตอมของโครงสร้างที่ไม่มีสมมาตรในทิศตรงข้ามในทิศ z ($u_f(z)$) และประจักษ์ผลของผลึก $BaTiO_3$ 61
ข.17	สัดส่วนตำแหน่งอะตอมของโครงสร้างที่มีสมมาตรในทิศตรงข้ามในทิศ z ($u_i(z)$) ตำแหน่งอะตอมของโครงสร้างที่ไม่มีสมมาตรในทิศตรงข้ามในทิศ z ($u_f(z)$) และประจักษ์ผลของผลึก $PbTiO_3$ 62
ค.1	การเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันต่อหน่วยพื้นที่สำหรับชั้นเดี่ยวของ MoS_2 . 64
ค.2	การเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันต่อหน่วยพื้นที่สำหรับชั้นเดี่ยวของ $MoSe_2$. 65
ค.3	การเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันต่อหน่วยพื้นที่สำหรับชั้นเดี่ยวของ $MoTe_2$. 66
ค.4	การเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันต่อหน่วยพื้นที่สำหรับชั้นเดี่ยวของ WS_2 . . 67
ค.5	การเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันต่อหน่วยพื้นที่สำหรับชั้นเดี่ยวของ WSe_2 . 68
ค.6	การเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันต่อหน่วยพื้นที่สำหรับชั้นเดี่ยวของ WTe_2 . 69

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
1.1	ปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกและปรากฏการณ์ผกกลับของไพโซอิเล็กทริก	2
1.2	ลักษณะโครงสร้างที่ไม่มีสมมาตรในทิศตรงข้ามและโครงสร้างที่มีสมมาตรในทิศตรงข้าม	3
2.1	ความสัมพันธ์ระหว่างโคห์น-ชามออร์บิทัล ความหนาแน่นอิเล็กตรอน และ ศักย์ยังผล	9
2.2	การคำนวณ Self-Consistent ของทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น	10
2.3	ความเค้นแนวตั้งฉากและความเค้นเฉือน	13
3.1	แบบจำลองโครงสร้างสำหรับชั้นเดี่ยวของ <i>BN</i> และ <i>TMDC</i>	22
3.2	แบบจำลองโครงสร้างสำหรับผลึกของ <i>BaTiO₃</i> และ <i>PbTiO₃</i>	23
3.3	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวมและพลังงานคัทออฟ	25
3.4	การทดสอบการลู่เข้าของพลังงานเมื่อเปลี่ยนค่าของ k-point	26
4.1	ลักษณะหน่วยเซลล์จากมุมมองด้านบนของชั้นเดี่ยว <i>BN</i>	29
4.2	ช่องว่างแถบพลังงาน	31
4.3	โครงสร้างของ <i>BaTiO₃</i> ที่มีสมมาตรในทิศตรงข้ามและไม่มีสมมาตรในทิศตรงข้าม	35
4.4	โครงสร้างของ <i>PbTiO₃</i> ที่มีสมมาตรในทิศตรงข้ามและไม่มีสมมาตรในทิศตรงข้าม	35
4.5	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันต่อหน่วยพื้นที่กับความเครียดสำหรับชั้นเดี่ยวของ <i>BN</i>	38
4.6	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันต่อหน่วยพื้นที่กับความเครียดสำหรับชั้นเดี่ยวของ <i>MoX₂</i> เมื่อ $X = S, Se, Te$	39

รูปที่	หน้า
4.7	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันต่อหน่วยพื้นที่กับความเครียดสำหรับชั้นเดี่ยวของ WX_2 เมื่อ $X = S, Se, Te$ 40
4.8	กราฟแท่งแสดงความแตกต่างระหว่างค่าสัมประสิทธิ์โพอิโซนิคเล็ทริก e_{11} สำหรับ $TMDC$ ในงานวิจัยนี้เทียบกับงานวิจัยก่อนหน้า 40
4.9	กราฟแท่งแสดงความแตกต่างระหว่างค่าสัมประสิทธิ์โพอิโซนิคเล็ทริก d_{11} สำหรับ $TMDC$ ในงานวิจัยนี้เทียบกับงานวิจัยก่อนหน้า 42
ก.1	ช่องว่างแถบพลังงานสำหรับชั้นเดี่ยวของ BN 49
ก.2	ช่องว่างแถบพลังงานสำหรับชั้นเดี่ยวของ MoS_2 50
ก.3	ช่องว่างแถบพลังงานสำหรับชั้นเดี่ยวของ $MoSe_2$ 50
ก.4	ช่องว่างแถบพลังงานสำหรับชั้นเดี่ยวของ $MoTe_2$ 51
ก.5	ช่องว่างแถบพลังงานสำหรับชั้นเดี่ยวของ WS_2 51
ก.6	ช่องว่างแถบพลังงานสำหรับชั้นเดี่ยวของ WSe_2 52
ก.7	ช่องว่างแถบพลังงานสำหรับชั้นเดี่ยวของ WTe_2 52
ค.1	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันต่อหน่วยพื้นที่กับความเครียดสำหรับชั้นเดี่ยวของ MoS_2 64
ค.2	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันต่อหน่วยพื้นที่กับความเครียดสำหรับชั้นเดี่ยวของ $MoSe_2$ 65
ค.3	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันต่อหน่วยพื้นที่กับความเครียดสำหรับชั้นเดี่ยวของ $MoTe_2$ 66
ค.4	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันต่อหน่วยพื้นที่กับความเครียดสำหรับชั้นเดี่ยวของ WS_2 67
ค.5	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันต่อหน่วยพื้นที่กับความเครียดสำหรับชั้นเดี่ยวของ WSe_2 68

รูปที่

หน้า

- ค.6 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันต่อหน่วยพื้นที่
กับความเครียดสำหรับชั้นเดียวของ WT_{e2} 69

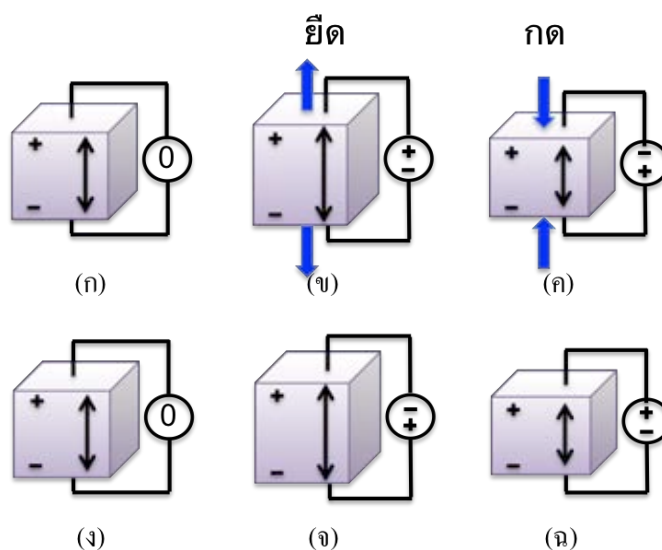
บทที่ 1

บทนำ

ในปัจจุบัน มีการพัฒนาเทคโนโลยีขึ้นมามากมายเพื่อตอบสนองต่อความต้องการของมนุษย์หลาย ๆ เทคโนโลยี จำเป็นต้องใช้พลังงานไฟฟ้า เมื่อมีเทคโนโลยีเพิ่มมากขึ้น ปริมาณการใช้ไฟฟ้าย่อมมากขึ้นด้วย และเป็นที่ทราบกันดีว่าเชื้อเพลิงที่จะนำมาผลิตเป็นพลังงานไฟฟ้ามีปริมาณลดลงเรื่อย ๆ ดังนั้น การศึกษาเกี่ยวกับพลังงานทดแทนจึงเป็นสิ่งที่สำคัญและจำเป็นสำหรับปัจจุบันและอนาคต พลังงานทดแทนที่กล่าวมานั้น ยกตัวอย่างเช่น พลังงานลม พลังงานน้ำ พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานคลื่น พลังงานจากความร้อนใต้พิภพ และพลังงานชีวภาพ เป็นต้น นอกจากการศึกษาลงทุนทดแทนตามที่ได้กล่าวมาแล้วนั้น ยังมีอีกหลายการศึกษาที่คิดค้นหาพลังงานทดแทน การศึกษาเกี่ยวกับปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริก ก็เป็นหนึ่งในการศึกษาเพื่อหาพลังงานทดแทนด้วยเช่นกัน

ปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริก (Piezoelectric effect) เป็นปรากฏการณ์ที่สามารถเปลี่ยนพลังงานกลให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้ การเปลี่ยนพลังงานดังกล่าวสามารถเกิดขึ้นได้เมื่อวัสดุที่มีสมบัติเป็นไพโซอิเล็กทริกถูกอัดหรือยืดออกด้วยแรงกลจนเกิดความเครียด (Strain) กับวัสดุนั้น ประจุไฟฟ้าจะเกิดบนผิวของวัสดุนั้น โดยที่จะเกิดประจุบวกบนผิวด้านหนึ่งและเกิดประจุลบบนผิวด้านตรงข้ามกัน [1] ดังรูปที่ 1.1

เมื่อ รูป (ก) คือวัสดุไพโซอิเล็กทริกในสภาวะปกติ รูป (ข) แสดงการเกิดแรงเคลื่อนไฟฟ้า (voltage) ในทิศตรงข้ามกับความต่างศักย์ที่ขั้ว (poling voltage) เมื่อวัสดุไพโซอิเล็กทริกถูกยืดด้วยแรงกล และรูป (ค) แสดงการเกิดแรงเคลื่อนไฟฟ้าในทิศเดียวกับความต่างศักย์ที่ขั้ว เมื่อวัสดุถูกอัดด้วยแรงกล ปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกเป็นกระบวนการผันกลับได้ (Reversible process) กล่าวคือ เมื่อให้พลังงานไฟฟ้ากับวัสดุไพโซอิเล็กทริก จะทำให้วัสดุนั้นเปลี่ยนแปลงรูปร่างเกิดเป็นพลังงานกลได้ รูป (ง) แสดงวัสดุไพโซอิเล็กทริกในสภาวะปกติ รูป (จ) แสดงการยืดออกของวัสดุไพโซอิเล็กทริกเมื่อใส่ประจุไฟฟ้าขั้วตรงข้ามกับแรงดันขั้ว และรูป (ฉ) แสดงการหดเข้าของวัสดุไพโซอิเล็กทริกเมื่อใส่ประจุไฟฟ้าขั้วเดียวกันกับแรงดันขั้ว การเกิดประจุบนผิวของวัสดุเมื่อมีแรงกลมากระทำกับวัสดุนั้น จะเกิดขึ้นในขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของวัสดุเท่านั้น เมื่อวัสดุกลับสู่สภาพเดิมก็จะไม่เกิดแรงดันไฟฟ้าขึ้น เช่นเดียวกับกระบวนการผันกลับได้ของปรากฏการณ์



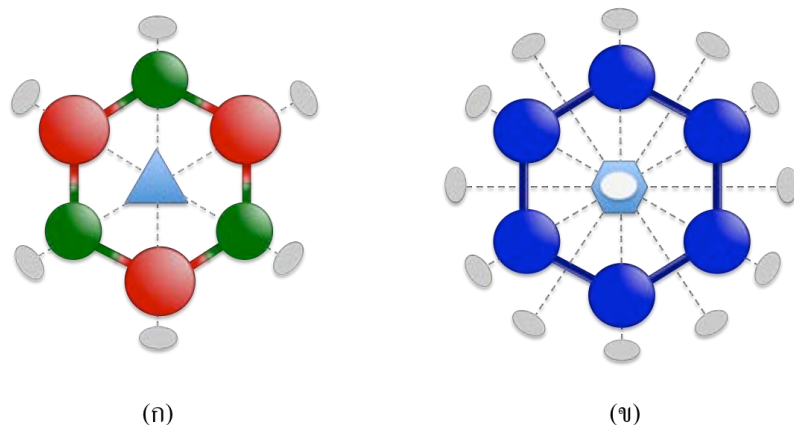
รูปที่ 1.1: ปรากฏการณ์ไพเอโซอิเล็กทริกและปรากฏการณ์ผกผันของไพเอโซอิเล็กทริก

ไพเอโซอิเล็กทริก วัสดุจะเปลี่ยนแปลงรูปร่างตอนที่มีการให้ประจุไฟฟ้าเข้าไปเท่านั้น เมื่อหยุดให้ประจุไฟฟ้า วัสดุก็กลับสู่สภาพปกติเช่นกัน

ในปัจจุบันได้มีการศึกษาเกี่ยวกับไพเอโซอิเล็กทริกอย่างแพร่หลาย มีทั้งการทดลอง [2] และ ทฤษฎี [3, 4] มีการประดิษฐ์อุปกรณ์ที่ใช้หลักการของปรากฏการณ์ไพเอโซอิเล็กทริกเพิ่มมากขึ้น เช่น อุปกรณ์รับรู้ (sensor) [5, 6] อุปกรณ์ควบคุม (controller) เป็นต้น ซึ่งอุปกรณ์เหล่านี้จะถูกนำไปใช้ในอุปกรณ์ที่ใช้ในชีวิตประจำวัน ในรูปของการเก็บสะสมพลังงาน [7] เพื่อนำไปใช้ประโยชน์ต่อไป อุปกรณ์ที่ได้มีการผลิตใช้จริง เช่น รีโมทโทรทัศน์ที่ไม่ต้องใช้แบตเตอรี่ เมื่อกดปุ่มบนรีโมทซึ่งประกอบอุปกรณ์รับรู้ที่ใช้หลักการทางไพเอโซอิเล็กทริก อุปกรณ์รับรู้จะเปลี่ยนพลังงานกลจากการกดไปเป็นพลังงานไฟฟ้า เพื่อใช้แทนแบตเตอรี่ ซึ่งการที่จะประดิษฐ์อุปกรณ์ไพเอโซอิเล็กทริกได้นั้น จำเป็นจะต้องศึกษาสมบัติของวัสดุว่าสามารถเป็นวัสดุไพเอโซอิเล็กทริกได้หรือไม่

สำหรับวัสดุที่สามารถเป็นวัสดุไพเอโซอิเล็กทริกได้นั้น [8] จะต้องเป็นวัสดุที่ไม่นำไฟฟ้า และต้องมีโครงสร้างที่ไม่มีสมมาตรในทิศตรงข้าม (non-centrosymmetric) สำหรับโครงสร้างที่มีสมมาตรในทิศตรงข้าม (centrosymmetric) คือ ลักษณะโครงสร้างที่ทุก ๆ ตำแหน่งในยูนิตเซลล์ (unit cell) ที่มีอะตอมอยู่ (x, y, z) จะมีอะตอมชนิดเดียวกันอยู่ในตำแหน่งตรงข้าม $(-x, -y, -z)$ ซึ่งตัวอย่างลักษณะของโครงสร้างที่ไม่มีสมมาตรในทิศตรงข้ามและโครงสร้างที่มีสมมาตรในทิศตรงข้ามแสดงไว้ในรูปที่ 1.2

จากรูปที่ 1.2 รูป (ก) แสดงโครงสร้างที่ไม่มีสมมาตรในทิศตรงข้าม เพราะเมื่อพิจารณาอะตอมใดอะตอมหนึ่งในโครงสร้าง อะตอมที่อยู่ในตำแหน่งตรงข้ามกับอะตอมนั้นจะเป็นอะตอมคนละ



รูปที่ 1.2: ลักษณะโครงสร้างที่ไม่มีสมมาตรในทิศตรงข้ามและโครงสร้างที่มีสมมาตรในทิศตรงข้าม

ชนิดกัน ซึ่งโพลาริเซชันรวม (total polarization) ของโครงสร้างนี้จะไม่เป็นศูนย์ ส่วนรูป (ข) แสดงโครงสร้างที่มีสมมาตรในทิศตรงข้าม เพราะจะมีอะตอมชนิดเดียวกันอยู่ในตำแหน่งตรงข้ามกัน ซึ่งโพลาริเซชันรวมของโครงสร้างนี้จะป็นศูนย์ ทั้งนี้การเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันต่อหน่วยพื้นที่ (Polarization change per unit area) ก็คือ ขนาดของอิเล็คทริกไดโพลโมเมนต์ต่อหน่วยปริมาตร (Electric dipole moment per unit volume)

เมื่อทราบผลแล้วว่าวัสดุนั้นสามารถเป็นวัสดุไพเอโซอิเล็คทริกได้ สิ่งที่จะต้องศึกษาต่อไปก็คือ ค่าสัมประสิทธิ์ไพเอโซอิเล็คทริกของวัสดุนั้น เนื่องจากค่าดังกล่าวสามารถบอกคุณสมบัติทางไพเอโซอิเล็คทริกว่าดีหรือไม่ ซึ่งเป็นข้อมูลจำเป็นในการประดิษฐ์อุปกรณ์ไพเอโซอิเล็คทริก มีการศึกษาค่าสัมประสิทธิ์ไพเอโซอิเล็คทริกมากมาย ในส่วนของการทดลอง มีการศึกษากับวัสดุทั้งที่เป็นผลึก (crystal) [9] และฟิล์มบาง (thin film) [10, 11] การศึกษาส่วนที่เป็นทฤษฎีก็เช่นด้วยกันมีทั้งที่ศึกษากับวัสดุที่เป็นผลึก [12] และการศึกษาที่วัสดุสองมิติ

Duerloo, Ong และ Reed (2012) [13] ได้ทำการคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์ไพเอโซอิเล็คทริกของโบรอนไนไตรด์ (Boron Nitride, BN) และโลหะทรานซิชันไดซัลไฟด์โคจันด์ (Transition metal DiChalcogenide, TMDC) ซึ่งซัลไฟด์โคจันด์เป็นธาตุประกอบในหมู่ 16 ของตารางธาตุ หรือเรียกว่าหมู่ซัลไฟด์โคจันด์ (chalcogens) สำหรับโครงสร้างที่ใช้ในการคำนวณจะเป็นโครงสร้างชั้นเดียว (monolayer) ทั้งนี้ก็เพราะว่า โครงสร้างของวัสดุเหล่านี้เมื่ออยู่ในลักษณะที่เป็นผลึก จะมีสมมาตรในทิศตรงข้าม แต่สำหรับโครงสร้างที่เป็นชั้นเดียวของวัสดุเหล่านี้จะไม่มีสมมาตรในทิศตรงข้าม ซึ่งเป็นสมบัติของวัสดุที่จะเป็นวัสดุไพเอโซอิเล็คทริกได้ Duerloo และคณะคำนวณโดยอาศัยทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density functional theory, DFT) [14] ด้วยโปรแกรม Quantum-ESPRESSO

ในวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ได้ทำการคำนวณสัมประสิทธิ์โพซิโชนิกสำหรับชั้นเดี่ยวของ BN , MoS_2 , $MoSe_2$, $MoTe_2$, WS_2 , WSe_2 และ WTe_2 โดยใช้โปรแกรมที่แตกต่างกับ Duerloo และคณะ โปรแกรมที่ใช้คือ CASTEP ซึ่งใช้หลักของทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นด้วยเช่นกัน แต่มีวิธีการคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์โพซิโชนิกแตกต่างกัน การคำนวณหาค่าโพซิโชนิกของวัสดุที่ได้กล่าวมานั้น จำเป็นต้องหาค่าคงที่แลตทิซ (lattice constant) เพื่อตรวจสอบโครงสร้างของวัสดุกับผลการคำนวณที่ใช้อ้างอิง [13] และต้องคำนวณค่าของช่องว่างพลังงาน (Energy gap) เพื่อใช้พิจารณาว่า วัสดุที่ศึกษาอยู่นั้น นำไฟฟ้าหรือไม่ นอกจากนี้ ยังได้มีการคำนวณสัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่น (Elastic coefficients) และการเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันต่อหน่วยพื้นที่ เมื่อมีการเปลี่ยนค่าความเครียด เพื่อใช้เป็นข้อมูลในการคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์โพซิโชนิกต่อไป ในส่วนของการจำลอง (simulation) โครงสร้างสำหรับชั้นเดี่ยวของวัสดุที่เลือกมาศึกษาจะใช้โปรแกรม Materials Studio 5.5 และส่วนที่เป็นทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นมีการใช้การประมาณค่าเกรเดียนต์โดยนัยทั่วไป (Generalized Gradient Approximation, GGA) [15] ซึ่งได้แสดงโดยละเอียดไว้ในส่วนของทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง นอกจากนี้ ในวิทยานิพนธ์เล่มนี้ยังได้แสดงรายละเอียดในการคำนวณ ผลการคำนวณ การสรุปและอภิปรายผลการคำนวณด้วย

เนื่องจากการคำนวณหาสัมประสิทธิ์โพซิโชนิกในวัสดุที่เป็นสองมิติ ยังไม่มีผลการทดลองเพื่อนำมาตรวจสอบกับผลที่ได้จากการคำนวณ และวิธีการคำนวณหาโพลาไรเซชันในงานวิจัยนี้ก็แตกต่างกับวิธีการคำนวณในงานวิจัยที่ใช้อ้างอิง [13] ดังนั้นในวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ก็จะแสดงการคำนวณโพลาไรเซชันของวัสดุที่เป็นสามมิติ ทั้งนี้ก็เพราะว่า มีผลการทดลองที่หาโพลาไรเซชันของวัสดุที่เป็นสามมิติอยู่แล้ว [16] และมีการศึกษาที่ใช้วิธีการคำนวณเดียวกันกับงานวิจัยชิ้นนี้ด้วย [17, 18] วัสดุที่เป็นสามมิติที่เลือกในงานวิจัยนี้คือ ผลึกของแบเรียมไททานเตด ($BaTiO_3$) และเลดไททานเตด ($PbTiO_3$) ซึ่ง Shah, Bristowe และ Kolpak (2008) [18] ได้ทำการคำนวณโพลาไรเซชันจากประจุมวล (Born effective charge) และเป็นวิธีการเดียวกันกับงานวิจัยนี้

บทที่ 2

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 สมการชโรดิงเจอร์สำหรับหลายอนุภาค

ในทางทฤษฎี สามารถคำนวณหาพลังงานของระบบที่มีอนุภาคหลายอนุภาค (Many body system) ได้จากการแก้สมการชโรดิงเจอร์ (Schrödinger equation) สำหรับระบบที่ประกอบด้วยอิเล็กตรอนจำนวน N อิเล็กตรอน และ นิวเคลียสจำนวน M นิวเคลียส สามารถเขียนสมการชโรดิงเจอร์ได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \\ = E_{tot}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \end{aligned} \quad (2.1)$$

เมื่อ ψ เป็นฟังก์ชันคลื่น (wave function) ที่ขึ้นกับตำแหน่งของอิเล็กตรอนและตำแหน่งของนิวเคลียสทั้งหมดที่มีอยู่ในระบบ \vec{r}_i คือ ตำแหน่งของอิเล็กตรอนตัวที่ i ในระบบ และ \vec{R}_I คือ ตำแหน่งของนิวเคลียสของอะตอมตัวที่ I ที่มีอยู่ในระบบ ส่วนแฮมิลโทเนียน (Hamiltonian) ของระบบเป็นไปตามสมการข้างล่าง (2.2)

$$\begin{aligned} \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2m_n} \sum_{I=1}^M \nabla_I^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{2} \sum_{I=1}^M \sum_{J>I}^M \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right) \end{aligned} \quad (2.2)$$

โดยที่แฮมิลโทเนียนของระบบนี้จะประกอบด้วยพจน์พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน พจน์พลังงานจลน์ของนิวเคลียส พจน์ต่อมาเป็นพลังงานศักย์ที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส พจน์พลังงานศักย์ที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอนและพจน์สุดท้ายก็คือพลังงานศักย์ที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างนิวเคลียสกับนิวเคลียส m_e คือ มวลของอิเล็กตรอน m_n คือ มวลของนิวเคลียส และ Z คือ จำนวนโปรตอนที่มีอยู่ในนิวเคลียส หากพิจารณา

ฮามิลโทเนียนของระบบ เมื่อนำไปแทนในสมการชโรดิงเจอร์ที่มีฟังก์ชันคลื่นที่ขึ้นอยู่กับตำแหน่งของอนุภาคทุกอนุภาคที่มีอยู่ในระบบแล้ว จะพบว่า การแก้สมการชโรดิงเจอร์เพื่อให้ได้ผลเฉลยแม่นยำ (exact solution) จึงเป็นสิ่งที่ทำได้ยาก และ ณ ปัจจุบันยังไม่สามารถทำได้

วิธีการที่ช่วยให้การแก้สมการชโรดิงเจอร์สำหรับระบบที่ประกอบด้วยหลายอนุภาคสามารถทำได้ง่ายขึ้น ก็คือการใช้การประมาณ ซึ่งการประมาณเพื่อให้แก้สมการที่ซับซ้อนข้างต้น ทำได้โดยแยกการคำนวณระหว่างส่วนที่เป็นอิเล็กตรอนและส่วนที่เป็นนิวเคลียสออกจากกัน เพราะนิวเคลียสมีมวลมาก และเคลื่อนที่ได้ช้ามาก เมื่อเทียบกับอิเล็กตรอน จึงสามารถประมาณได้ว่านิวเคลียสอยู่นิ่ง ไม่เคลื่อนที่จากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน การประมาณนี้เรียกว่า การประมาณของบอร์น-ออปเพนไฮเมอร์ (Born-Oppenheimer approximation) ผลที่ได้จากการใช้การประมาณนี้ทำให้พลังงานในส่วนของนิวเคลียสเป็นค่าคงที่ และจะไม่ตัดพลังงานในส่วนนี้ทิ้ง แต่จะพิจารณาภายหลัง ฮามิลโทเนียนของระบบหลังจากใช้การประมาณเป็นไปตามสมการที่ 2.3

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.3)$$

ในส่วนของสมการชโรดิงเจอร์หลังจากการใช้การประมาณนั้น ฟังก์ชันคลื่นของระบบจะขึ้นอยู่กับตำแหน่งของอิเล็กตรอนเท่านั้น สามารถเขียนสมการชโรดิงเจอร์ใหม่ได้ดังนี้

$$\hat{H}_{elec} \psi_{elec}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E_{elec} \psi_{elec}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.4)$$

เมื่อ ψ_{elec} คือ ฟังก์ชันคลื่นที่ขึ้นอยู่กับตำแหน่งของอิเล็กตรอนจำนวน N อิเล็กตรอนในระบบ และ E_{elec} คือ พลังงานรวมของอิเล็กตรอนจำนวน N อิเล็กตรอนในระบบที่มีอันตรกิริยาระหว่างกัน

แม้ว่าจะใช้การประมาณเพื่อให้สมการชโรดิงเจอร์มีความซับซ้อนน้อยลง แต่การแก้สมการนี้ก็ยังคงทำได้ยาก เนื่องจากฟังก์ชันคลื่นขึ้นอยู่กับตำแหน่งของอิเล็กตรอนทุกตัวที่มีอยู่ในระบบ และอิเล็กตรอนแต่ละตัวยังสามารถเคลื่อนที่ได้อีก 3 พิกัด (coordinate) ดังนั้นจะมีตัวแปรที่ต้องแก้สมการเพื่อหาคำตอบถึง $3N$ ตัวแปร ซึ่งการแก้สมการด้วยวิธีนี้ยังทำได้ยาก

2.2 ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น

ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น เป็นทฤษฎีหนึ่งซึ่งช่วยแก้ปัญหาความซับซ้อนจากการแก้สมการชโรดิงเจอร์ของระบบที่มีหลายอนุภาค ซึ่งทฤษฎีนี้สามารถหาพลังงานรวมที่สถานะพื้น (Ground state energy) ของระบบที่ประกอบด้วยอิเล็กตรอน N อิเล็กตรอนได้ โดยมองว่าพลังงานรวมของระบบเป็นฟังก์ชันนัลที่ขึ้นกับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน โดยที่ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนนั้นจะเป็นฟังก์ชันของตำแหน่งต่าง ๆ ในระบบนั้น ซึ่งจะทำให้ตัวแปรอิสระลดลงเหลือเพียง 3 ตัวแปร ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเกิดจากการอาศัยแนวคิดของทฤษฎีบทของโฮเฮนเบิร์ก-โคห์น (Hohenberg-Kohn theorems) และสมการของโคห์น-ชาม (Kohn-Sham equation)

2.2.1 ทฤษฎีบทของโฮเฮนเบิร์ก-โคห์นและสมการของโคห์น-ชาม

สำหรับทฤษฎีบทของโฮเฮนเบิร์ก-โคห์น [14] จะมีทั้งหมด 2 ทฤษฎีบทด้วยกัน คือ

ทฤษฎีบทที่ 1 กล่าวไว้ว่า พลังงานที่สถานะพื้นจากสมการชโรดิงเจอร์จะเป็นฟังก์ชันนัลเฉพาะของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (electron density) ในทฤษฎีบทนี้ยังได้กล่าวไว้ว่า สำหรับระบบใด ๆ ที่อนุภาคมีอันตรกิริยา (interaction) ต่อกันภายใต้ศักย์ภายนอก (external potential) $V_{ext}(\vec{r})$ ศักย์ภายนอกนั้นจะสามารถหาได้จากความหนาแน่นของอนุภาคที่สถานะพื้น $n_0(\vec{r})$ แบบเดียวเท่านั้น ซึ่งความหนาแน่นของอนุภาคในระบบนี้ก็คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน นั้นหมายความว่า มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนแบบเดียวเท่านั้นที่จะทำให้ได้พลังงานที่สถานะพื้นออกมา จากนิยามของทฤษฎีบทนี้ สามารถเขียนเป็นสมการได้เป็น

$$E = E[n(\vec{r})] \quad (2.5)$$

ทฤษฎีบทที่ 2 กล่าวไว้ว่า ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ทำให้พลังงานของระบบมีค่าต่ำสุด ความหนาแน่นอิเล็กตรอนค่านั้นเป็นความหนาแน่นแท้จริงที่สอดคล้องกับผลเฉลยของสมการชโรดิงเจอร์ ซึ่งสามารถเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$E_0 = E[n_0(\vec{r})] \leq E[n(\vec{r})] \quad (2.6)$$

ซึ่งต่อมาโคห์นและชามได้อาศัยทฤษฎีบทของโฮเฮนเบิร์ก-โคห์น เขียนกระจายพลังงานรวมของระบบ ($E[n(\vec{r})]$) ซึ่งพลังงานรวมของระบบที่โคห์นและชามเขียนขึ้นมา เป็นไปตาม

สมการข้างล่าง โดยพจน์ของพลังงานจะเป็นฟังก์ชันนัลกับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ($n[\vec{r}]$)

$$E[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + U[n(\vec{r})] + E_{XC}[n(\vec{r})] \quad (2.7)$$

เมื่อ $T_s[n(\vec{r})]$ คือ พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่ไม่มีอันตรกิริยาต่อกันในระบบ $U[n(\vec{r})]$ คือ พลังงานศักย์ ซึ่งพลังงานในส่วนนี้จะมีทั้ง พลังงานศักย์ทางไฟฟ้าของอิเล็กตรอนที่มีในระบบ และพลังงานศักย์ที่เกิดจากศักย์ภายนอก ส่วน $E_{XC}[n(\vec{r})]$ คือ พลังงานอันเนื่องมาจากการแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ (Exchange-correlation energy) ของอิเล็กตรอนในระบบ ในส่วนของพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ ไม่สามารถหาผลเฉลยแม่นยำตรงได้ ต้องใช้การประมาณ ซึ่งจะกล่าวถึงการประมาณของพลังงานนี้ภายหลัง

จากสมการที่ 2.7 โคห์นและชามได้ใช้หลักการแปรผัน (variational principle) ในการแก้สมการ ซึ่งสมการที่ได้จะมีรูปแบบคล้ายกับสมการชโรดิงเจอร์ เรียกสมการนี้ว่า *สมการโคห์น-ชาม* มีรูปแบบดังนี้

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.8)$$

เมื่อ $\psi_i(\vec{r})$ คือ โคห์น-ชามออร์บิทัล (Kohn-Sham orbital) ของอิเล็กตรอนตัวที่ i และพจน์ $V_{eff}(\vec{r})$ คือ ศักย์ยังผล (effective potential) โดยศักย์ยังผลสามารถเขียนกระจายได้ดังนี้

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H[n] + V_{XC}[n] \quad (2.9)$$

เมื่อ $V_{ext}(\vec{r})$ คือ ศักย์ภายนอกอันเนื่องมาจากศักย์คูลอมบ์ของนิวเคลียส ส่วน $V_H[n]$ คือ ศักย์ฮาร์ทรี (Hartree potential) ซึ่งเป็นศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน ที่ขึ้นกับฟังก์ชันความหนาแน่นของอิเล็กตรอน และ $V_{XC}[n]$ คือ ศักย์แลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ ของอิเล็กตรอนในระบบซึ่งขึ้นกับฟังก์ชันความหนาแน่นของอิเล็กตรอน

สำหรับวัสดุที่มีโครงสร้างซ้ำคาบ จากการอาศัยทฤษฎีบทของบลอค (Bloch's theorem) รูปแบบของโคห์น-ชามออร์บิทัล จะอยู่ในรูปของผลคูณของคลื่นระนาบ เขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.10)$$

เมื่อ \vec{k} คือ เวกเตอร์คลื่น (wave vector) โดยเงื่อนไขของทฤษฎีบทของบลอค เป็นไปตาม

สมการที่ 2.11

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G}) \quad (2.11)$$

เมื่อ \vec{G} คือ เวกเตอร์ส่วนกลับแลตทิซ (Reciprocal lattice vector) โดย ค่าที่มากที่สุดของเวกเตอร์ส่วนกลับแลตทิซจะขึ้นอยู่กับพลังงานคutoff (cutoff energy, E_{cut}) เป็นไปตามความสัมพันธ์ในสมการข้างล่าง

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 \vec{G}_{max}^2}{2m} \quad (2.12)$$

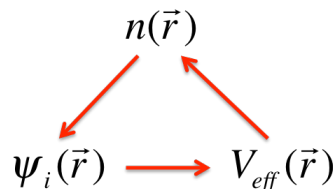
ดังนั้นสามารถเขียนโคห์น-ชามออร์บิทัล สำหรับโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นคาบได้ ในรูปของผลรวมของเซตฐานคลื่นระนาบ ดังนี้

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_j c_j(\vec{k}) e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (2.13)$$

เมื่อ $c_j(\vec{k})$ เป็นค่าคงที่ ส่วนความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสามารถคำนวณได้โดยใช้สมการข้างล่าง

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.14)$$

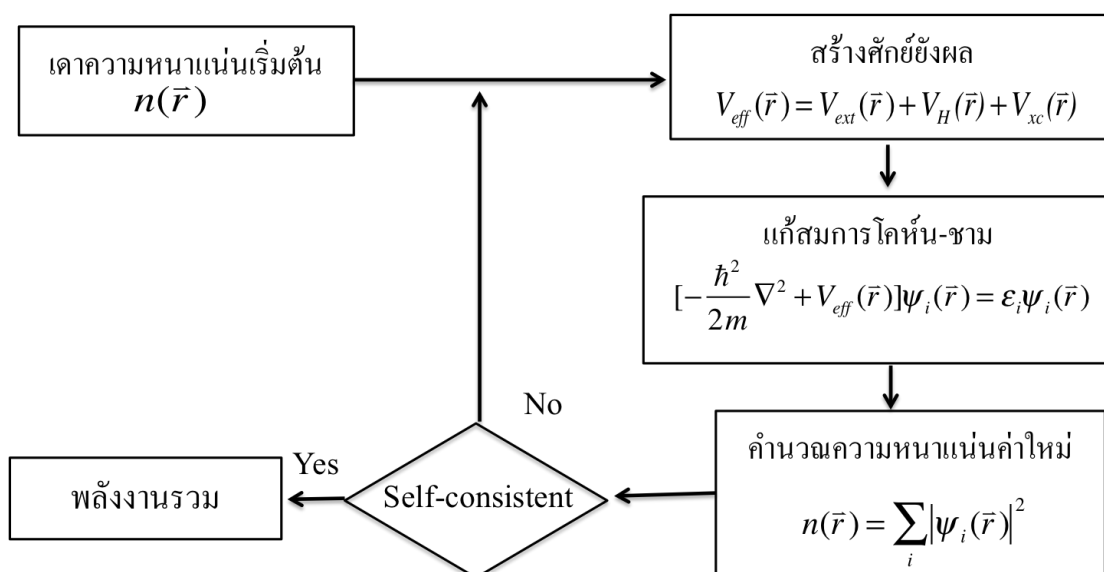
จากสมการที่ 2.8 จะเห็นว่าการแก้สมการโคห์น-ชาม จำเป็นต้องรู้ค่าของศักย์ยังผล $V_{eff}(\vec{r})$ โดยสามารถคำนวณศักย์ยังผลได้จากสมการที่ 2.9 ซึ่งการคำนวณศักย์ยังผลจำเป็นต้องทราบค่าของความหนาแน่นอิเล็กตรอน $n(\vec{r})$ ซึ่งการคำนวณความหนาแน่นอิเล็กตรอนก็จำเป็นต้องทราบค่าโคห์น-ชามออร์บิทัล ตามสมการที่ 2.14 จะเห็นว่าทั้งสามสมการที่กล่าวถึงมีความสัมพันธ์กัน แสดงได้ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1: ความสัมพันธ์ระหว่างโคห์น-ชามออร์บิทัล ความหนาแน่นอิเล็กตรอน และ ศักย์ยังผล

จากความสัมพันธ์ในรูปที่ 2.1 นำไปสู่กระบวนการในการคำนวณหาพลังงานที่สถานะพื้น

ของระบบ ซึ่งจำเป็นต้องมีการเดาค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนขึ้นมาก่อน จากนั้นนำความหนาแน่นอิเล็กตรอนแทนลงในสมการของศักย์ยังผล เมื่อได้ค่าศักย์ยังผลแล้ว ทำการแก้สมการของโคห์น-ฮาม เพื่อหาค่าของ โคห์น-ฮามออร์บิทัล โดยความหนาแน่นของอิเล็กตรอนค่าใหม่สามารถคำนวณได้จากโคห์น-ฮามออร์บิทัลค่านั้น จากนั้นความหนาแน่นของอิเล็กตรอนค่าใหม่จะถูกนำไปแทนในศักย์ยังผลอีกครั้ง เป็นการคำนวณแบบวนซ้ำ จนกว่าค่าพลังงานที่คำนวณได้จากสมการที่ 2.7 มีการลู่เข้า เรียกการคำนวณแบบนี้ว่า Self-consistent ซึ่งแสดงไว้ตามรูป 2.2



รูปที่ 2.2: การคำนวณ Self-Consistent ของทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น

2.2.2 พลังงานรวมของระบบ

การคำนวณหาพลังงานรวมของระบบโดยอาศัยทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น ทำได้โดยการนำความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ถูกต้องซึ่งได้จากการคำนวณแบบ self-consistent แสดงตามรูปที่ 2.2 นำไปแทนในสมการที่ 2.7 ซึ่งพลังงานรวมที่ถูกต้องของระบบนั้น เป็นค่าพลังงานรวมที่มีการลู่เข้า หรือ ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของพลังงานรวมนั่นเอง จากสมการที่ 2.7 สามารถเขียนกระจายพจน์ต่าง ๆ ในรูปอินทิเกรต ได้ดังนี้

$$T_s [n(\vec{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d^3r \quad (2.15)$$

เมื่อ $T_s[n(\vec{r})]$ คือ ผลรวมพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนทุกตัวที่ไม่มีอันตรกิริยาระหว่างกันในระบบ และพจน์ $U[n(\vec{r})]$ สามารถเขียนกระจายได้ดังนี้

$$U[n(\vec{r})] = \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) d^3r \quad (2.16)$$

เมื่อ $U[n(\vec{r})]$ คือ พลังงานศักย์ ซึ่งเป็นพจน์ที่รวมพลังงานศักย์ทางไฟฟ้าของอิเล็กตรอนในระบบ และพลังงานศักย์ภายนอก และพลังงานศักย์ในส่วนนี้จะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน

ส่วน $E_{XC}[n(\vec{r})]$ คือ พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ของระบบ ไม่มีรูปแบบที่ทราบอย่างถูกต้องแน่นอน จะแตกต่างกันไปตามวิธีการประมาณของระบบหลายอนุภาคที่สามารถหาพลังงานรวมได้ ซึ่งรูปแบบของการประมาณจะกล่าวในหัวข้อต่อไป

2.2.3 การประมาณสำหรับพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์

การประมาณแบบความหนาแน่นเฉพาะที่ (Local Density Approximation)

การประมาณแบบความหนาแน่นเฉพาะที่ หรือ LDA เป็นการประมาณที่กำหนดให้พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ในแต่ละตำแหน่งให้มีความเท่ากับพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ของระบบที่ทราบค่าแม่นยำที่มีความหนาแน่นอิเล็กตรอน ณ ตำแหน่งนั้น ซึ่งระบบที่สามารถทราบค่าพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ก็คือระบบของแก๊สอิเล็กตรอน (uniform electron gas) รูปแบบของพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ของการประมาณแบบความหนาแน่นเฉพาะที่ สามารถเขียนได้ดังนี้

$$E_{XC}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})\varepsilon_{XC}(n(\vec{r})) d^3r \quad (2.17)$$

และ

$$\frac{\delta E_{XC}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\partial(n(\vec{r})\varepsilon_{XC}(n(\vec{r})))}{\partial n(\vec{r})} \quad (2.18)$$

โดย Ceperley, Alder - Perdew and Zunger (CA-PZ) [19] ได้นิยามสำหรับ $\varepsilon_{XC}(n(\vec{r}))$ ไว้ดังนี้

$$\varepsilon_{XC}(n(\vec{r})) \equiv \varepsilon_{homo}(n(\vec{r})) \quad (2.19)$$

เมื่อ $\varepsilon_{homo}(n(\vec{r}))$ คือ พจน์ของพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ ต่ออนุภาคอิเล็กตรอนแก๊สที่มีความหนาแน่นสม่ำเสมอ

ประมาณแบบเกรเดียนต์โดยนัยทั่วไป (Generalized Gradient Approximation)

ประมาณแบบเกรเดียนต์โดยนัยทั่วไป หรือ GGA [15] เกิดจากการพัฒนาการประมาณแบบความหนาแน่นเฉพาะที่ โดยเพิ่มส่วนที่เป็นอนุพันธ์ของความหนาแน่นอิเล็กตรอน $\nabla n(\vec{r})$ ไปด้วย ซึ่งรูปแบบพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ จากการใช้การประมาณแบบเกรเดียนต์โดยนัยทั่วไปได้สามารถเขียนได้ดังนี้

$$E_{XC}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) d^3r \quad (2.20)$$

สำหรับพจน์ $\varepsilon_{XC}(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))$ มีด้วยกันหลายฟังก์ชัน ได้แก่ PW91 (Perdew-Wang generalized-gradient approximation) [20], PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof functional) [15] ซึ่งเหมาะกับการศึกษาเกี่ยวกับอันตรกิริยาของโมเลกุลกับผิวของโลหะ และ RPBE (Revised Perdew-Burke-Ernzerhof functional) [21] ซึ่งเป็นการพัฒนามาจาก PBE

2.3 โปรแกรม CASTEP และ Quantum-ESPRESSO

โปรแกรม CASTEP (CAMbridge Serial Total Energy Package) และ Quantum-ESPRESSO (opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization) [22] เป็นโปรแกรมที่ใช้สำหรับศึกษาระบบที่ประกอบด้วยหลายอนุภาค ซึ่งทั้งสองโปรแกรมอาศัยทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (DFT) และใช้เซตฐานหลัก (basis set) เป็นคลื่นระนาบ (plane wave) สำหรับศักย์เทียม (pseudopotential) ซึ่งใช้แทนอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับไอออน ตัวอย่างเช่น อัลตราซอฟท์ (ultrasoft) และ นอร์ม-คอนเซอร์วิง (Norm-conserving) และ การประมาณแบบความหนาแน่นเฉพาะที่ (LDA) หรือ ประมาณแบบเกรเดียนต์โดยนัยทั่วไป (GGA) สำหรับ CASTEP และ Quantum-ESPRESSO ใช้เหมือนกัน ความแตกต่างของการคำนวณสำหรับสองโปรแกรมนี้ อยู่ในส่วนของวิธีการคำนวณ สมบัติต่าง ๆ ของวัสดุ สำหรับงานวิจัยนี้จะคำนวณสัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่นและโพลาริเซชัน ซึ่งวิธีการคำนวณปริมาณทั้งสองสำหรับโปรแกรม CASTEP และ Quantum-ESPRESSO จะแตกต่างกัน ซึ่งจะกล่าวถึงในบทที่ 4

2.4 สัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่น

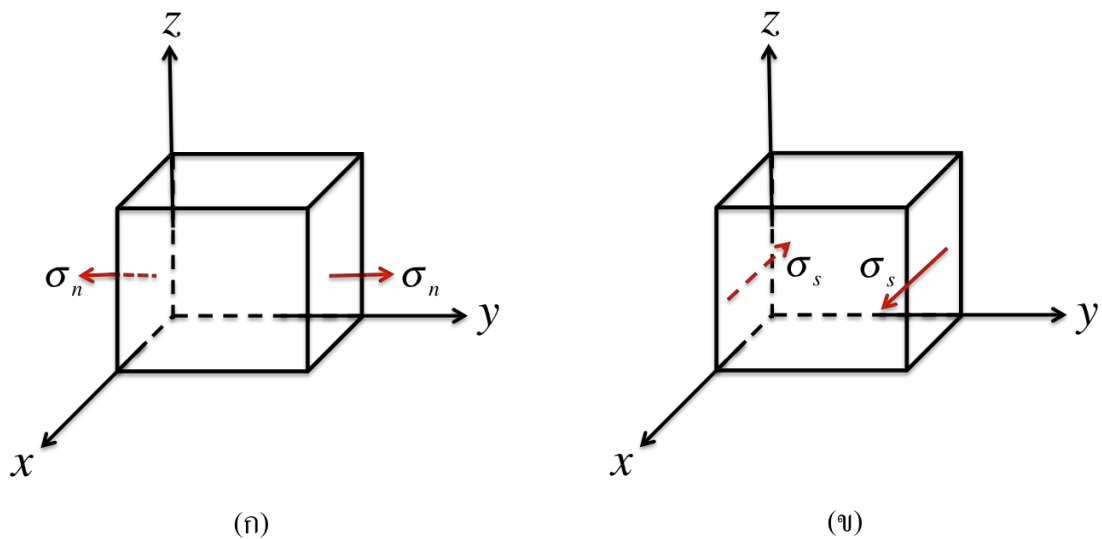
2.4.1 ความเค้น

ความเค้น (stress) เกิดจากแรงภายนอกที่มากระทำกับพื้นที่หน้าตัดของวัสดุ สามารถเขียนอธิบายเป็นสมการได้ดังนี้

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2.21)$$

เมื่อ σ คือ ความเค้น มีหน่วยเป็น นิวตันต่อตารางเมตร (N/m^2) ส่วน F คือ แรงที่กระทำกับผิวของวัสดุ มีหน่วยเป็น นิวตัน (N) และ A คือ พื้นที่หน้าตัด มีหน่วยเป็น ตารางเมตร (m^2)

ความเค้นที่เกิดกับวัสดุมีหลายรูปแบบ ทั้งความเค้นในแนวตั้งฉาก (normal stress) และความเค้นเฉือน (shear stress) โดยความเค้นในแนวตั้งฉากนั้น จะเกิดจากแรงภายนอกที่มากระทำ มีทิศตั้งฉากกับผิวของวัสดุ ทำให้วัสดุผิดรูปไป ตามทิศที่มีแรงมากระทำ ส่วนความเค้นเฉือนนั้น เกิดจากแรงภายนอกที่มากระทำขนานกับผิวของวัสดุ ทำให้วัสดุผิดรูปไปตามแนวระนาบ รูปที่ 2.3 แสดงทิศของความเค้นในแนวตั้งฉาก σ_n และ ความเค้นเฉือน σ_s



รูปที่ 2.3: ความเค้นแนวตั้งฉากและความเค้นเฉือน

รูป (ก) แสดงทิศความเค้นในแนวตั้งฉากกับผิวทั้งสองด้านของวัสดุ ซึ่งมีขนาดเท่ากัน และมีทิศตรงข้าม ส่วนรูป (ข) แสดงทิศของความเค้นเฉือน ซึ่งทิศความเค้นเฉือนจะขนานกับผิวของวัสดุ โดยมีขนาดเท่ากัน และมีทิศตรงข้าม

2.4.2 ความเครียด

ความเครียด (strain) เป็นการผิดรูปของวัสดุที่ตอบสนองต่อความเค้นที่มากระทำ ความเครียดมีด้วยกันสองประเภท คือ ความเครียดในแนวตั้งฉาก และ ความเครียดเฉือน ซึ่งเกิดจากความเค้นทั้งสองประเภท ตามที่ได้กล่าวไว้แล้ว โดยที่ความเครียดเชิงเส้นสามารถอธิบายด้วยสมการได้ดังนี้

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (2.22)$$

เมื่อ ε คือ ความเครียด ΔL คือ ผลต่างของความยาวของวัสดุที่มีความเค้นเทียบกับความยาวเดิมของวัสดุ ส่วน L_0 คือ ความยาวเดิมของวัสดุ

2.4.3 ความยืดหยุ่น

ความยืดหยุ่น (elastic) เป็นคุณสมบัติเฉพาะของแต่ละวัสดุ วัสดุที่มีความยืดหยุ่น สมบูรณ์แบบ (perfectly elastic) จะเกิดความเครียดทันทีทันใดที่มีการให้ความเค้นแก่วัสดุนั้น และความเครียดจะหายไปทันทีทันใดเช่นกันเมื่อไม่มีความเค้นในวัสดุ โดยแรงภายนอกที่กระทำกับวัสดุ แล้วทำให้เกิดความเครียด ซึ่งเป็นสัดส่วนกับความเค้น จะตรงกับนิยามของ กฎของฮุก (Hooke's law) ซึ่งเป็นไปตามสมการด้านล่าง

$$\varepsilon = S\sigma \quad (2.23)$$

เมื่อ S เป็นค่าคงที่ (elastic compliance) โดยสามารถเขียนความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียดในรูปแบบใหม่ได้ดังนี้

$$\sigma = C\varepsilon, \quad C = \frac{1}{S} \quad (2.24)$$

เมื่อ C เป็นค่าคงที่ ซึ่งก็คือ สัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่น (elastic coefficient) มีหน่วยเป็น N/m^2 แต่สำหรับวัสดุที่เป็นสองมิติ ค่าสัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่นจะมีหน่วยเป็น N/m

รูปทั่วไปของความยืดหยุ่น แสดงตามสมการต่อไปนี้

$$\sigma_i = \sum_j C_{ij} \varepsilon_j \quad (2.25)$$

สำหรับค่าของสัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่นจะมีสมมาตรสำหรับความเค้นและความเครียด ซึ่ง

อธิบายได้ด้วยสมการข้างล่าง

$$C_{ij} = C_{ji} \quad (2.26)$$

2.5 การเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันต่อหน่วยพื้นที่

อิเล็กทริกไดโพลโมเมนต์ต่อหน่วยปริมาตร (electric dipole moment per unit volume) หรือ การเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันต่อหน่วยพื้นที่ (polarization change per unit area) สำหรับระบบสองมิติ สามารถคำนวณได้โดยอาศัยประจักษ์ผล (Born effective charge) ตามสมการข้างล่าง [18]

$$P = \frac{1}{A} \sum_i Z_i^* \Delta u_i \quad (2.27)$$

เมื่อ A คือ พื้นที่ของวัสดุในหน่วยเซลล์ Z_i^* คือ ประจักษ์ผลของอะตอมตัวที่ i และ Δu_i คือ ผลต่างของตำแหน่งอะตอมตัวที่ i เทียบกับโครงสร้างที่ไม่มีขั้ว (nonpolar) และมีสมมาตรในทิศตรงข้าม (centrosymmetric) ซึ่ง Δu_i สามารถเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$\Delta u_i = u_i - u_i^0 \quad (2.28)$$

เมื่อ u_i^0 เป็นตำแหน่งอะตอมตัวที่ i ในโครงสร้างที่ไม่มีขั้วและมีสมมาตรในทิศตรงข้าม

ประจักษ์ผล (Born effective charge)

เนื่องจากประจุของอะตอม (atomic charge) ในหน่วยเซลล์ เป็นปริมาณที่ไม่สามารถหาได้โดยตรงจากกลศาสตร์ควอนตัม (quantum mechanics) ดังนั้นการคำนวณประจุของอะตอมจึงเป็นปัญหาสำหรับโปรแกรมที่ศึกษาปริมาณในกลศาสตร์ควอนตัม การนิยามประจักษ์ขึ้นเพื่อแทนประจุที่แท้จริง จึงเป็นวิธีแก้ปัญหาดังกล่าว ซึ่งการนิยามประจุที่ถูกนำไปใช้อย่างแพร่หลายคือ ประจักษ์ผล (Born effective charge) เป็นนิยามโดย Bader [24] ซึ่ง Bader จะพิจารณาจากความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ซึ่งประจักษ์ผลที่ได้กล่าวมานั้นจะปริมาณที่อธิบายด้วยเทนเซอร์ (tensor) การคำนวณค่าของประจักษ์ผลทำได้โดยอาศัยสมการข้างล่าง

$$Z_{i,\alpha\beta}^* = V_0 \left. \frac{\partial P_\beta}{\partial u_{i\alpha}} \right|_{E=0} \quad (2.29)$$

เมื่อ P_β คือ โพลาริเซชันรวมต่อหน่วยเซลล์ ในทิศ β ส่วน $u_{i\alpha}$ คือ การกระจัดของอะตอม

ตัวที่ i ในทิศ α และ V_0 คือปริมาตรของหน่วยเซลล์

2.6 สัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก

เมื่อมีความเค้นมากระทำกับวัสดุ แล้วเกิดเป็นอิเล็กทริกไดโพลโมเมนต์ขึ้นกับวัสดุนั้น ซึ่งมีขนาดแปรผันตรงกับความเค้นที่มากระทำ เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า ปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริก (direct piezoelectric effect) [23] โดยที่วัสดุที่สามารถทำให้เกิดปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกได้ จะเรียกวัดุนั้นว่า วัสดุไพโซอิเล็กทริก ซึ่งขนาดของอิเล็กทริกไดโพลโมเมนต์ต่อหน่วยปริมาตร หรือการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันต่อหน่วยพื้นที่นั้น สามารถเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$P = d\sigma \quad (2.30)$$

เมื่อ d คือ ค่าคงที่ นั่นก็คือ สัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก d

สำหรับกรณีทั่วไป ค่าโพลาริเซชันของผลึกจะเป็นปริมาณเวกเตอร์ (P_i) มีด้วยกัน 3 องค์ประกอบ (component) และสถานะของความเค้นทั่วไป (σ_{ij}) มีด้วยกัน 9 องค์ประกอบ ความเค้นทั่วไปที่กระทำบนวัสดุไพโซอิเล็กทริกในแต่ละส่วนประกอบของโพลาริเซชันจะมีความสัมพันธ์เชิงเส้นกัน ตัวอย่างการเขียนสมการเพื่อหาโพลาริเซชันในแกน x (P_1)

$$\begin{aligned} P_1 = & d_{111}\sigma_{11} + d_{112}\sigma_{12} + d_{113}\sigma_{13} \\ & + d_{121}\sigma_{21} + d_{122}\sigma_{22} + d_{123}\sigma_{23} \\ & + d_{131}\sigma_{31} + d_{132}\sigma_{32} + d_{133}\sigma_{33} \end{aligned} \quad (2.31)$$

โดยสามารถเขียนให้อยู่ในรูปทั่วไปตามสมการข้างล่าง

$$P_i = d_{ijk}\sigma_{jk} \quad (2.32)$$

เมื่อ $i, j, k \in \{1, 2, 3\}$ และ 1, 2 และ 3 แทน x, y และ z ตามลำดับ

เนื่องจากส่วนประกอบความเค้นทั่วไป $\sigma_{jk} = \sigma_{kj}$ ดังนั้นสมการที่ 2.31 สามารถเขียนสมการใหม่ได้ดังนี้

$$\begin{aligned} P_1 = & d_{111}\sigma_{11} + d_{122}\sigma_{22} + d_{133}\sigma_{33} + (d_{112} + d_{121})\sigma_{12} \\ & + (d_{113} + d_{131})\sigma_{13} + (d_{123} + d_{132})\sigma_{23} \end{aligned} \quad (2.33)$$

โดย

$$d_{ijk} = d_{ikj} \quad (2.34)$$

สำหรับปรากฏการณ์ผกกลับของไพโซอิเล็กทริก (converse piezoelectric effect) สามารถเขียนความสัมพันธ์ของสนามไฟฟ้ากับความเครียดได้ดังนี้

$$\varepsilon_{jk} = d_{ijk} E_i \quad (2.35)$$

โดยที่ค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกสำหรับปรากฏการณ์ผกกลับของไพโซอิเล็กทริกนั้นเป็นค่าเดียวกันกับสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกสำหรับปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริก

นอกจากนี้ยังสามารถเขียนความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างโพลาไรเซชันกับความเครียดได้ตามสมการข้างล่าง

$$P_i = e_{ijk} \varepsilon_{jk} \quad (2.36)$$

เมื่อ e_{ijk} คือสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก e จากสมการที่ 2.32 และ 2.36 สามารถหาค่าของสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก d_{ijk} และ e_{ijk} ได้โดยใช้ความสัมพันธ์แมกซ์เวลล์ (Maxwell relations) เป็นไปตามสมการที่ 2.37 และ 2.38 ตามลำดับ

$$d_{ijk} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial \sigma_{jk}} \right)_{E,T} = \left(\frac{\partial \varepsilon_{jk}}{\partial E_i} \right)_{\sigma,T} \quad (2.37)$$

$$e_{ijk} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial \varepsilon_{jk}} \right)_{E,T} = - \left(\frac{\partial \sigma_{jk}}{\partial E_i} \right)_{\varepsilon,T} \quad (2.38)$$

การกล่าวถึงค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกที่ผ่านมา จะใช้สัญกรณ์เทนเซอร์อันดับที่สาม (third-rank tensor notation) ซึ่งจะมีค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกด้วยกัน 27 (3^3) องค์ประกอบ อีกทั้งค่า d_{ijk} หรือ e_{ijk} ยังมีสมมาตรระหว่าง j กับ k อีกด้วย ซึ่งจะทำให้เหลือองค์ประกอบของสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกที่ไม่ขึ้นแก่กันเพียง 18 องค์ประกอบ ซึ่งการใช้สัญกรณ์ใหม่จะทำให้สะดวกในการใช้ค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกยิ่งขึ้น สัญกรณ์แบบใหม่ที่ใช่คือ สัญกรณ์เมทริกซ์ (matrix notation) ตารางด้านล่างจะแสดงการเปลี่ยนตัวเลขในสัญกรณ์เทนเซอร์ให้เป็นตัวเลขในสัญกรณ์เมทริกซ์

จากสมการที่ 2.32, 2.35 และ 2.36 เมื่อเปลี่ยนเป็นสัญกรณ์เมทริกซ์แล้วเขียนเป็นสมการได้ตามลำดับ ดังนี้

$$P_i = d_{ij} \sigma_j \quad (i = 1, 2, 3; j = 1, 2, \dots, 6) \quad (2.39)$$

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

$$\varepsilon_j = d_{ij}E_i \quad (i = 1, 2, 3; j = 1, 2, \dots, 6) \quad (2.40)$$

$$P_i = e_{ij}\varepsilon_j \quad (i = 1, 2, 3; j = 1, 2, \dots, 6) \quad (2.41)$$

การคำนวณในงานวิจัยชิ้นนี้จะศึกษาโครงสร้างที่เป็นชั้นเดี่ยวของ *BN* และ *TMDC* ซึ่งโครงสร้างที่ใช้จำลองของวัสดุทั้งหมดมีสมมาตรแบบ D_{3h} ($6m2$) จากสมมาตรของโครงสร้างมีค่าสัมประสิทธิ์ไพโอโซอิเล็กทริก d ที่ไม่เป็นศูนย์ เป็นไปตามสมการต่อไปนี้

$$\begin{aligned} d_{12} &= -d_{11} \\ \frac{1}{2}d_{26} &= -d_{11} \end{aligned} \quad (2.42)$$

สำหรับค่าสัมประสิทธิ์ไพโอโซอิเล็กทริก e ที่ไม่เป็นศูนย์ มีดังนี้

$$\begin{aligned} e_{12} &= -e_{11} \\ e_{26} &= -e_{11} \end{aligned} \quad (2.43)$$

จากสมการที่ 2.42 และ 2.43 จะเห็นว่า มีค่าสัมประสิทธิ์ไพโอโซอิเล็กทริก d_{11} และ e_{11} เท่านั้นที่จำเป็นต้องคำนวณหา ส่วนค่าสัมประสิทธิ์ไพโอโซอิเล็กทริกอื่น ๆ สามารถคำนวณได้จากค่าสัมประสิทธิ์ไพโอโซอิเล็กทริก d_{11} และ e_{11}

การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์ไพโอโซอิเล็กทริก e_{11} สามารถคำนวณได้ตามสมการต่อไปนี้

$$P_1 = e_{11}\varepsilon_1 \quad (2.44)$$

เมื่อ P คือ การเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันต่อหน่วยพื้นที่ ในทิศ x และ ε_1 คือ ความเครียดในทิศ x ส่วนสัมประสิทธิ์ไพโอโซอิเล็กทริก d สามารถคำนวณได้โดยอาศัยข้อมูลของค่าสัมประสิทธิ์ไพโอโซอิเล็กทริก e และ สัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่น C ซึ่งสัมประสิทธิ์ไพโอโซอิเล็กทริก e และ d จะ

มีความสัมพันธ์กันตามสมการข้างล่าง

$$e_{ij} = \sum_k d_{ik} C_{kj} \quad (2.45)$$

ดังนั้นการคำนวณหาสัมประสิทธิ์โพโซอิลิกทริก d_{11} จึงสามารถคำนวณได้โดยอาศัยสมการที่ 2.46

$$e_{11} = d_{11}(C_{11} - C_{12}) \quad (2.46)$$

โดยค่าสัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่น C_{11} เกิดจากการผิดรูปของวัสดุจากแรงภายนอกที่กระทำในแนวตั้งฉากกับผิวของวัสดุ ส่วนค่าสัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่น C_{12} เกิดจากการผิดรูปของวัสดุจากแรงเฉือน

2.7 การคำนวณสมบัติต่าง ๆ โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนำความหนาแน่น

การคำนวณสมบัติต่าง ๆ โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนำความหนาแน่น จะอาศัยข้อมูลของความหนาแน่นอิเล็กตรอน เพราะเมื่อมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ก็จะทำได้ศักยภาพผล ฮามิลโทเนียน โคห์น-ชาม ออร์บิทัล และพลังงานรวม ตามที่ได้กล่าวมาแล้วในส่วนของทฤษฎีฟังก์ชันนำความหนาแน่น ซึ่งสามารถนำไปคำนวณปริมาณต่าง ๆ ได้ต่อไป สำหรับงานวิจัยนี้จะกล่าวถึงการคำนวณแรง ความเค้น ความเครียด และประจุยังผล ซึ่งเป็นข้อมูลในการคำนวณสำหรับหาสัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่นและโพลาไรเซชัน

สำหรับการคำนวณความเครียด ทำได้โดยการเปลี่ยนความยาวของหน่วยเซลล์ เมื่อความยาวของหน่วยเซลล์เปลี่ยน ก็จะสามารถคำนวณความเครียดได้จากความยาวของหน่วยเซลล์ที่เปลี่ยนแปลงไปต่อความยาวของหน่วยเซลล์เดิม ตามสมการที่ 2.22

และเมื่อความยาวหน่วยเซลล์เปลี่ยน ตำแหน่งของอะตอมที่อยู่ในหน่วยเซลล์ก็จะเปลี่ยนไปด้วย เมื่อตำแหน่งของอะตอมเปลี่ยน จะได้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนค่าใหม่ และจากทฤษฎีฟังก์ชันนำความหนาแน่น จะสามารถคำนวณพลังงานได้ โดยพลังงานนี้จะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน และความหนาแน่นของอิเล็กตรอนก็จะขึ้นอยู่กับตำแหน่งของอิเล็กตรอน (R) ดังนั้นการคำนวณแรง (F) ที่ตำแหน่ง R จะอาศัยข้อมูลของพลังงานที่สถานะพื้น (E) ที่คำนวณได้จากทฤษฎีฟังก์ชันนำความหนาแน่น ตามสมการข้างล่าง

$$F = -\nabla_R \langle E \rangle \quad (2.47)$$

สำหรับการคำนวณความเค้น จะคำนวณตอนที่มีการเปลี่ยนแปลงความยาวหน่วยเซลล์ และมีการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งอะตอมเช่นกันกับการคำนวณแรง โดยจะคำนวณจากการเปลี่ยนแปลงของพลังงานที่ขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน เทียบกับการเปลี่ยนแปลงความเครียด ตามสมการต่อไปนี้

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial E}{\partial \epsilon_{ij}} \quad (2.48)$$

เมื่อ V คือ ปริมาตรของหน่วยเซลล์ ทั้งนี้การเปลี่ยนความยาวของหน่วยเซลล์จะเกิดขึ้นทุกทิศทาง ดังนั้นค่าความเค้น (σ_{ij}) และความเครียด (ϵ_{ij}) จึงเป็นปริมาณเทนเซอร์ ข้อมูลของความเค้นและความเครียดที่ได้นั้น จะใช้ในการคำนวณสัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่นต่อไป

ส่วนการคำนวณ ประจัญผล จากนิยามประจัญผลซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชัน เทียบกับการเปลี่ยนแปลงของตำแหน่งอะตอม ตามที่ได้กล่าวไว้แล้ว (สมการที่ 2.29) โดยการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวสามารถเขียนให้อยู่ในรูปของการเปลี่ยนแปลงของแรงเทียบกับสนามไฟฟ้าได้ ซึ่งแรงก็สามารถหาได้จากทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น ดังนั้นการคำนวณประจัญผลโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น สามารถคำนวณได้ตามสมการข้างล่าง

$$Z_{i,\alpha\beta}^* = \frac{\partial F_{i\alpha}}{\partial \epsilon_\beta} \quad (2.49)$$

เมื่อ $F_{i\alpha}$ คือแรงที่กระทำกับอะตอมตัวที่ i ในทิศ α และ ϵ_β คือ สนามไฟฟ้าในทิศ β

แต่เนื่องจากแรงมีความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงของพลังงาน ดังนั้นการคำนวณประจัญผลยังสามารถเขียนอยู่ในรูปของการเปลี่ยนแปลงพลังงานได้อีกด้วย ซึ่งพลังงานที่กล่าวถึง สามารถคำนวณได้จากทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น ตามสมการต่อไปนี้

$$Z_{i,\alpha\beta}^* = \frac{\partial^2 E}{\partial u_{i\alpha} \partial \epsilon_\beta} \quad (2.50)$$

เมื่อ E คือ พลังงาน ซึ่งขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน และ $u_{i\alpha}$ คือ การกระจัดของอะตอมตัวที่ i ในทิศ α

บทที่ 3

รายละเอียดการคำนวณ

บทนี้จะกล่าวถึงขั้นตอนในการจำลองโครงสร้างสำหรับชั้นเดี่ยวของโบรอนไนไตรด์ ชั้นเดี่ยวของโลหะทรานซิชันไดซัลไฟด์โคบอลต์ ผล็กแบเรียมไททานิตและผลึกเลดไททานิต พร้อมทั้งรายละเอียดของการคำนวณ

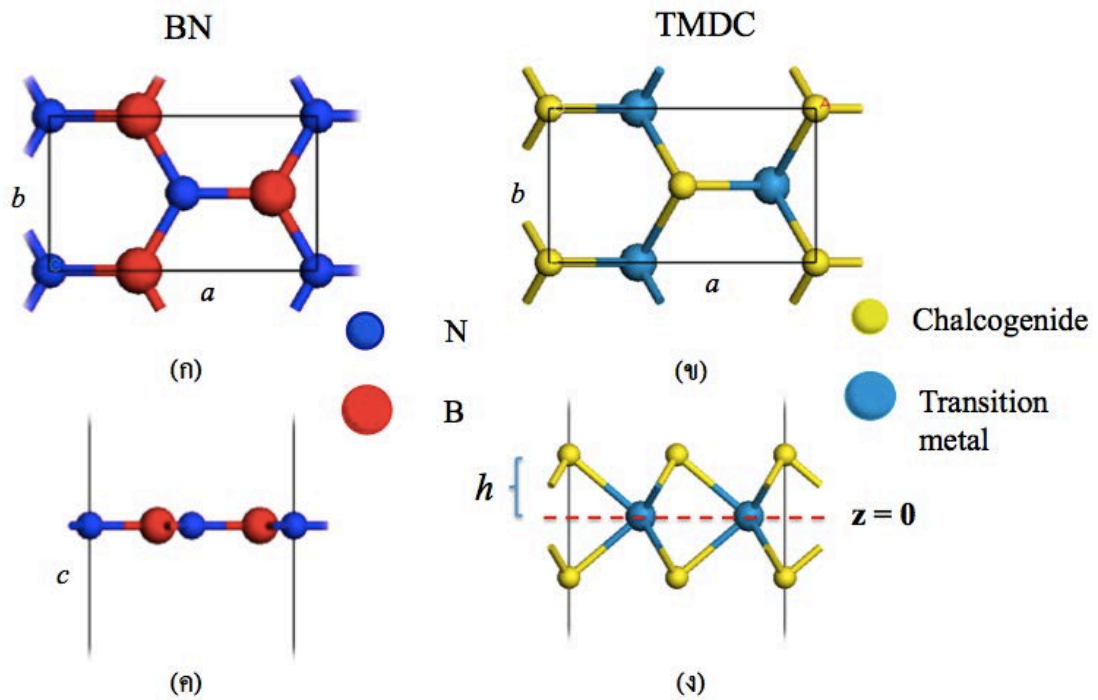
ในส่วนของการจำลองโครงสร้าง จะใช้โปรแกรม Materials Studio 5.5 ซึ่งเป็นโปรแกรมที่ใช้สำหรับจำลองและออกแบบวัสดุ โปรแกรมนี้พัฒนาขึ้นโดยบริษัทที่เชี่ยวชาญด้านการวิจัยซอฟต์แวร์ (software) ที่มีชื่อว่า Accelrys ซอฟต์แวร์จะประกอบด้วยสองส่วน ส่วนแรกจะเป็นส่วนที่เกี่ยวกับการสร้างผลึก และวิเคราะห์ ทำนาย หรือเปลี่ยนโครงสร้างผลึก ส่วนที่สองจะเป็นส่วนการคำนวณสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุ เช่น สมบัติเชิงแสง สมบัติเชิงไฟฟ้า และสมบัติเชิงโครงสร้าง เป็นต้น ส่วนที่ใช้คำนวณสมบัติต่าง ๆ จะใช้ CASTEP ซึ่งจะอาศัยทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น และใช้คลื่นระนาบเป็นมาตรฐานหลัก ในวิทยานิพนธ์นี้จะใช้ CASTEP ในการคำนวณหา ค่าคงที่แลตทิซ ช่องว่างแถบพลังงาน สัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่น และประจุยังผล

3.1 การจำลองโครงสร้าง

3.1.1 โครงสร้างสำหรับชั้นเดี่ยวของ BN และ TMDC

การจำลองโครงสร้างจะเลือกใช้หน่วยเซลล์ออร์ทอโรมบิก (orthorhombic unit cell) ซึ่งลักษณะของหน่วยเซลล์นี้จะมีด้าน $a \neq b \neq c$ และมีมุม $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ และเนื่องจากการคำนวณของทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นจะคำนวณโดยใช้เงื่อนไขความเป็นคาบ (periodic condition) ดังนั้นจึงใช้เพียงหน่วยเซลล์เดียวเพื่อแทนชั้นเดี่ยวของวัสดุ และการที่จะจำลองให้เป็นชั้นเดี่ยวได้นั้นจะต้องกำหนดให้ความยาวในแกน c ให้มีค่ามาก ให้เหมือนโคดเดี่ยวจากการคำนวณโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น ในที่นี้กำหนดความยาวของแกน c เป็น 30 Å ซึ่งเป็นระยะที่ทำให้เกิดความโคดเดี่ยว ลักษณะของหน่วยเซลล์ออร์ทอโรมบิกและการวางอะตอมของโครงสร้างสำหรับชั้นเดี่ยวของโบรอนไนไตรด์และโลหะทรานซิชันไดซัลไฟด์โคบอลต์ แสดงไว้ในรูปที่ 3.1

รูปที่ 3.1 แสดงแบบจำลองโครงสร้างสำหรับชั้นเดี่ยวของโบรอนไนไตรด์และชั้นเดี่ยวของโลหะทรานซิชันไดซัลไฟด์โคบอลต์ รูป (ก) และ (ข) แสดงมุมมองจากด้านบนของโครงสร้างสำหรับ



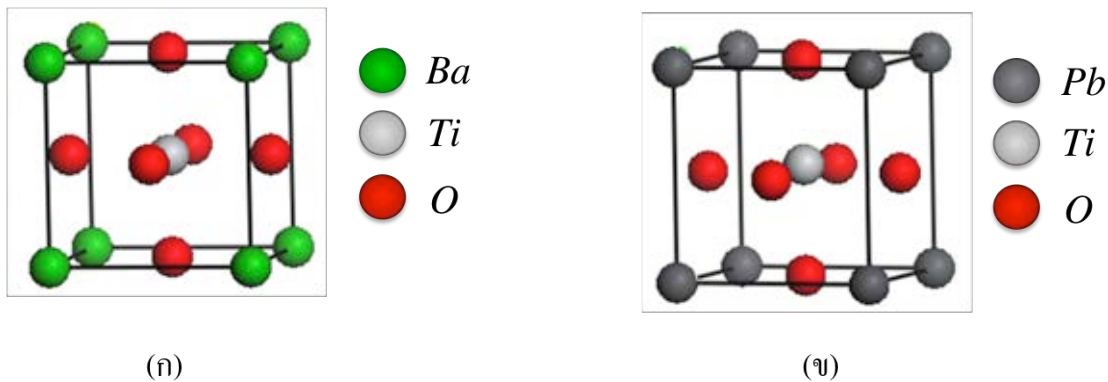
รูปที่ 3.1: แบบจำลองโครงสร้างสำหรับชั้นเดี่ยวของ *BN* และ *TMDC*

ชั้นเดี่ยวของ *BN* และ *TMDC* ตามลำดับ อะตอมสีน้ำเงินเป็นอะตอมไนโตรเจน (*N*) อะตอมสีแดงเป็นอะตอมโบรอน (*B*) อะตอมสีเหลืองเป็นอะตอมซัลโคจีไนด์ (*S, Se, Te*) และ อะตอมสีฟ้าเป็นอะตอมของโลหะทรานซิชัน (*Mo, W*) ถ้าพิจารณาเฉพาะมุมมองด้านบนของโครงสร้างทั้งสอง จะเห็นว่าโครงสร้างทั้งสองไม่แตกต่างกัน แต่เมื่อพิจารณาจากมุมมองด้านข้างของทั้งสองโครงสร้างนี้ จะเห็นความแตกต่าง นั่นคือ โครงสร้างสำหรับชั้นเดี่ยวของโบรอนไนไตรด์จะมีลักษณะเรียบ อะตอมไนโตรเจนและอะตอมโบรอนจะอยู่ในระนาบเดียวกัน แสดงตามรูป (ค) แต่โครงสร้างสำหรับชั้นเดี่ยวของโลหะทรานซิชันไดซัลโคจีไนด์ อะตอมโลหะทรานซิชันและอะตอมซัลโคจีไนด์จะอยู่คนละระนาบ โดยที่อะตอมโลหะทรานซิชันจะวางอยู่ในตำแหน่ง $z = 0$ และอะตอมซัลโคจีไนด์จะวางอยู่ในตำแหน่ง $z = h$ และ $z = -h$ ดังรูป (ง)

3.1.2 โครงสร้างสำหรับผลึกของ *BaTiO₃* และ *PbTiO₃*

การจำลองโครงสร้างจะเลือกใช้หน่วยเซลล์เตตระโกนอล (tetragonal unit cell) ลักษณะของหน่วยเซลล์นี้จะมีด้าน $a = b \neq c$ และมีมุม $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ลักษณะของโครงสร้างสำหรับ *BaTiO₃* และ *PbTiO₃* แสดงดังรูปที่ 3.2

รูป (ก) แสดงโครงสร้างของผลึก *BaTiO₃* อะตอมสีเขียวจะเป็นอะตอมของแบเรียม (*Ba*)



รูปที่ 3.2: แบบจำลองโครงสร้างสำหรับผลึกของ $BaTiO_3$ และ $PbTiO_3$

อะตอมสัปรอนซ์เป็นอะตอมไทเทเนียม (*Ti*) และอะตอมสีแดงคือออกซิเจน (*O*) โดยที่อะตอมของแบเรียมจะอยู่ที่มุมทั้งแปดของหน่วยเซลล์ อะตอมไทเทเนียมจะอยู่ที่กึ่งกลางของหน่วยเซลล์ และอะตอมออกซิเจนจะอยู่ทุกหน้าของหน่วยเซลล์ ส่วนรูป (ข) จะแสดงโครงสร้างของผลึก $PbTiO_3$ โดยอะตอมสีเทาเข้มเป็นอะตอมตะกั่ว (*Pb*) ซึ่งจะอยู่ที่มุมทั้งแปดของหน่วยเซลล์ ส่วนอะตอมไทเทเนียมและออกซิเจนอยู่ในตำแหน่งเดียวกับโครงสร้างผลึก $BaTiO_3$

3.2 วิธีการคำนวณ

3.2.1 การคำนวณสำหรับชั้นเดี่ยวของ *BN* และ *TMDC*

ในส่วนของการคำนวณโดยใช้ CASTEP สำหรับชั้นเดี่ยวของ *BN* และ *TMDC* จะใช้การประมาณค่าเกรเดียนต์โดยนัยทั่วไป (GGA) เลือกใช้ฟังก์ชันแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ของ Perdew, Burke และ Ernzerhof (PBE) ใช้ศักย์เทียมแบบ นอร์ม-คอนเซอเฟวิง (Norm-conserving pseudopotentials) และกำหนด SCF (Self-Consistent Field tolerance) สำหรับการคำนวณในส่วนของคุณสมบัติฟังก์ชันนำความหนาแน่นเป็น $2.0 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$

3.2.2 การทดสอบการลู่เข้าของพลังงาน

เนื่องจากการคำนวณแต่ละครั้ง จำเป็นจะต้องได้ค่าพลังงานต่ำสุดออกมา การทดสอบการลู่เข้าของพลังงาน จะทำให้ได้ค่าพลังงานต่ำสุดในเวลาที่สั้นกว่า ปริมาณที่นำมาพิจารณาเพื่อทดสอบการลู่เข้าของพลังงาน คือ พลังงานคัทออฟ (cutoff energy) และ k-point สำหรับพลังงานคัทออฟ จะเป็นส่วนที่กำหนดค่ามากที่สุดของเวกเตอร์แลตทิซส่วนกลับ ตามความสัมพันธ์ในสมการที่ 2.12 ซึ่ง

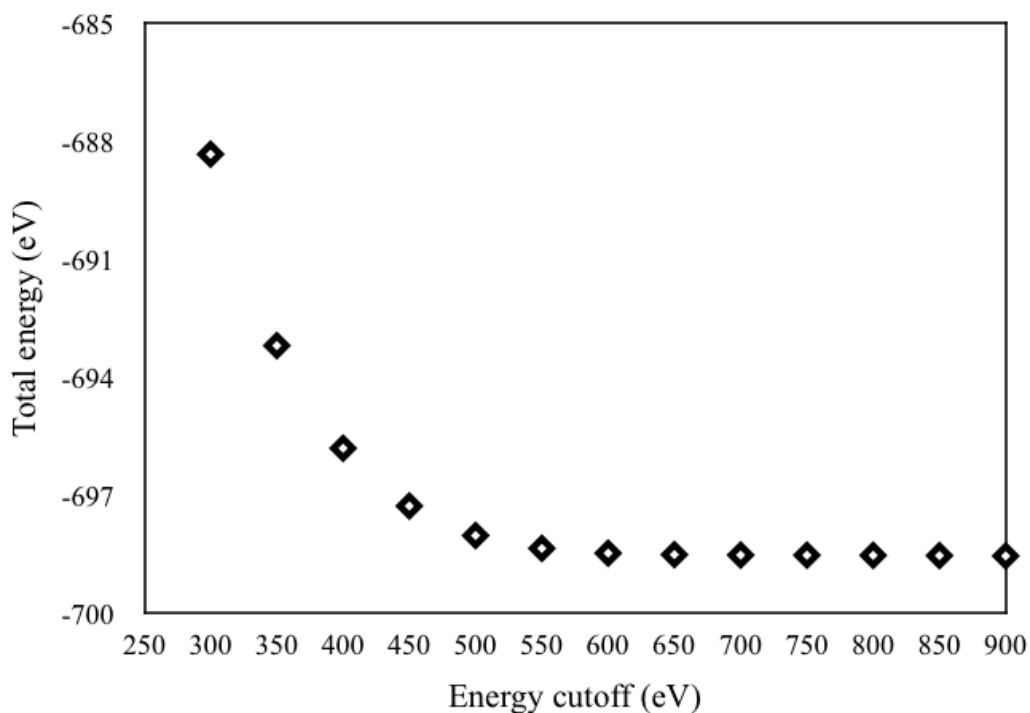
เวกเตอร์แลตทิซส่วนกลับจะสัมพันธ์กับค่าคงที่แลตทิซด้วย ส่วนค่า k-point จะเป็นการกำหนดการแบ่งช่องในการคำนวณ โดยค่าของ k-point จะสัมพันธ์กับส่วนกลับของค่าคงที่แลตทิซ

วิธีการทดสอบทำโดยใช้โครงสร้างสำหรับชั้นเดี่ยวของ BN เป็นตัวแทนของโครงสร้างทั้งหมดเพื่อหาค่าพลังงานคัทออฟและ k-point ที่เหมาะสม เหตุผลที่เลือกโครงสร้างสำหรับชั้นเดี่ยวของ BN ก็เพราะว่าโครงสร้างนี้จะใช้เวลาในการคำนวณน้อยสุด เพราะมีอะตอมอยู่ในหน่วยเซลล์น้อยที่สุด จากนั้นกำหนดค่าพลังงานคัทออฟโดยเริ่มจาก 300 eV แล้วทำการคำนวณหาพลังงานต่ำสุด จากนั้นเพิ่มค่าพลังงานคัทออฟทีละ 50 eV แล้วคำนวณหาพลังงานต่ำสุด ทำไปเรื่อย ๆ จนค่าพลังงานคัทออฟเป็น 900 eV ในการทดสอบหาพลังงานที่เหมาะสม จะกำหนดค่า k-point เป็น $3 \times 5 \times 1$ ซึ่งเป็นค่าที่โปรแกรม CASTEP กำหนดขึ้น โดยคำนวณจากความยาวแต่ละด้าน (a, b, c) ของหน่วยเซลล์ การเลือกค่าพลังงานคัทออฟและ k-point ที่เหมาะสม จะเลือกจากค่าพลังงานคัทออฟและค่า k-point ที่ทำให้พลังงานรวมมีค่าเปลี่ยนแปลงไม่เกินค่าที่กำหนด ซึ่งค่าที่กำหนดไว้ในงานวิจัยนี้คือ 0.1 eV ซึ่งถือเป็นการเปลี่ยนแปลงที่น้อยมากเมื่อเทียบกับพลังงานรวมในระบบ ค่าพลังงานรวมต่ำสุดเมื่อเปลี่ยนค่าพลังงานคัทออฟแสดงในตาราง 3.1 ส่วนรูปที่ 3.3 จะแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวมและพลังงานคัทออฟ

ตารางที่ 3.1: พลังงานรวมเมื่อเปลี่ยนค่าพลังงานคัทออฟ

พลังงานคัทออฟ (eV)	พลังงานรวม (eV)
300	-688.34010
350	-693.20992
400	-695.82297
450	-697.29122
500	-698.04224
550	-698.37061
600	-698.49144
650	-698.52866
700	-698.53944
750	-698.54317
800	-698.54738

จากกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวมและพลังงานคัทออฟ จะเห็นว่าพลังงานเริ่มลู่เข้าที่ค่าพลังงานคัทออฟเป็น 650 eV และเมื่อพิจารณาจากตารางแสดงพลังงานรวมเมื่อเปลี่ยนค่าพลังงานคัทออฟ พบว่าที่พลังงานคัทออฟ 650 eV พลังงานรวมที่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเทียบกับพลังงานรวมที่ใช้พลังงานคัทออฟที่ 600 eV และ 700 eV ไม่ถึง 0.1 eV นอกจากนี้ที่ค่า



รูปที่ 3.3: กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวมและพลังงานคัทออฟ

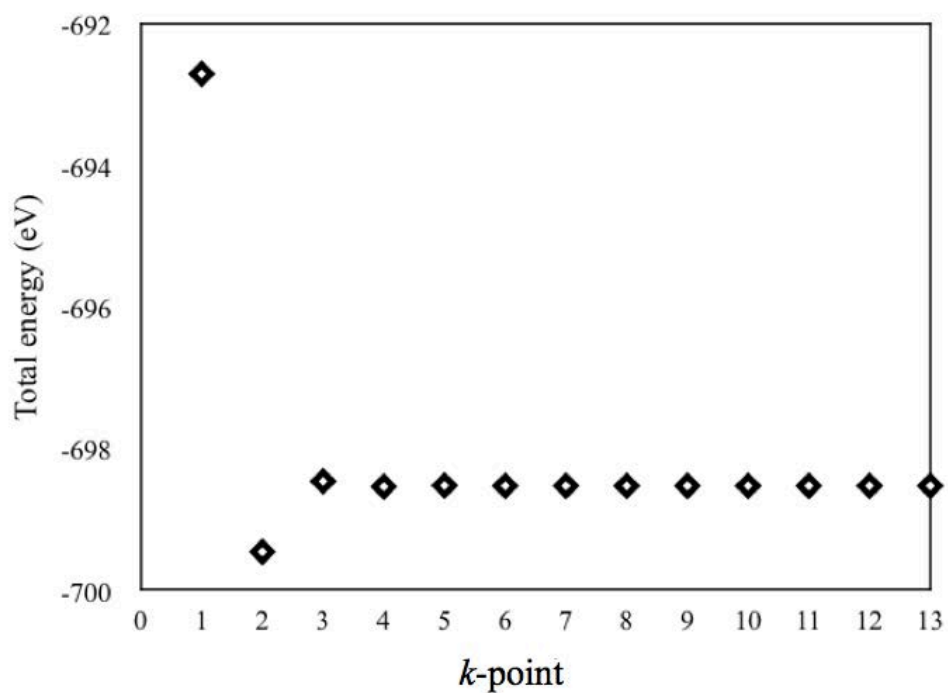
พลังงานคัทออฟ 650 eV ยังใช้เวลาในการคำนวณน้อยกว่าค่าพลังงานคัทออฟที่มีค่ามากกว่าอีกด้วย ดังนั้นจึงเลือกพลังงานคัทออฟ 650 eV เป็นค่าที่เหมาะสมในการคำนวณสำหรับชั้นเดี่ยวของ BN และ TMDC

ส่วนการหา k-point ที่เหมาะสม ก็ใช้วิธีการเดียวกับการหาพลังงานคัทออฟ คือ เปลี่ยนค่า k-point แล้วคำนวณพลังงานรวมออกมา โดยเริ่มจาก k-point เป็น $1 \times 1 \times 1$ แล้วเพิ่มทีละ 1 แต่จะกำหนดให้ค่าในตำแหน่งสุดท้ายของ k-point เป็น 1 เสมอ ทั้งนี้ก็เพราะว่าค่า k-point คือการแบ่งเป็นกริด (grid) เพื่อคำนวณ โดยตัวเลขแต่ละตัวของ k-point จะเป็นการแบ่งส่วนของส่วนกลับของความยาวแต่ละด้านของหน่วยเซลล์ ($1/a, 1/b, 1/c$) ตามลำดับ ดังนั้นถ้าความยาวด้านของหน่วยเซลล์มีค่ามากจะทำให้กริดมีขนาดเล็ก การกำหนดค่า k-point เป็น 1 จึงเพียงพอสำหรับการคำนวณ ซึ่งกริดที่มีขนาดเล็กจะส่งผลให้การคำนวณมีความละเอียดมากกว่ากริดที่มีขนาดใหญ่กว่า ในการเปลี่ยนค่า k-point เพื่อทดสอบการลู่เข้าของพลังงาน จะเลือกกำหนดค่าพลังงานคัทออฟเป็น 650 eV ซึ่งเป็นค่าที่ผ่านการทดสอบแล้ว ตาราง 3.2 จะแสดงค่าพลังงานรวมเมื่อเปลี่ยนค่า k-point และรูปที่ 3.4 จะแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวมและ k-point

จากตารางที่ 3.2 และรูปที่ 3.4 จะเห็นว่าค่าพลังงานรวมเริ่มมีการลู่เข้าที่ k-point เป็น $4 \times 4 \times 1$ คือมีการเปลี่ยนแปลงพลังงานรวมเมื่อเทียบกับการใช้ k-point ใกล้เคียงไม่เกิน 0.1 eV แต่ค่าที่จะ

ตารางที่ 3.2: พลังงานรวมเมื่อเปลี่ยนค่าพลังงานคัทออฟ

ตำแหน่งบนแกน x	k-point	พลังงานรวม (eV)
1	$1 \times 1 \times 1$	-692.71498
2	$2 \times 2 \times 1$	-699.45991
3	$3 \times 3 \times 1$	-698.46467
4	$4 \times 4 \times 1$	-698.53942
5	$5 \times 5 \times 1$	-698.52368
6	$6 \times 6 \times 1$	-698.52871
7	$7 \times 7 \times 1$	-698.52841
8	$8 \times 8 \times 1$	-698.52867
9	$9 \times 9 \times 1$	-698.52857
10	$10 \times 10 \times 1$	-698.52863
11	$11 \times 11 \times 1$	-698.52860
12	$12 \times 12 \times 1$	-698.52859
13	$13 \times 13 \times 1$	-698.52858
14	$14 \times 14 \times 1$	-698.52860



รูปที่ 3.4: การทดสอบการลู่เข้าของพลังงานเมื่อเปลี่ยนค่าของ k-point

เลือกใช้ในการคำนวณคือ k-point เป็น $6 \times 6 \times 1$ เพราะว่ามี การเปลี่ยนแปลงพลังงานรวมน้อยกว่า เมื่อเทียบกับการใช้ k-point ใกล้เคียง และใช้เวลาในการคำนวณไม่แตกต่างจากการใช้ k-point เป็น $4 \times 4 \times 1$ มากนัก ดังนั้นค่าพลังงานคัทออฟและ k-point ที่ใช้ในการคำนวณจะกำหนดให้เป็น 650 eV และ $6 \times 6 \times 1$ ตามลำดับ สำหรับค่าพลังงานคัทออฟและ k-point ที่เลือกกำหนดขึ้นดังกล่าว จะใช้เป็นเงื่อนไขตลอดการคำนวณสำหรับขั้นเดียวของ BN และ TMDC

การคำนวณด้วยวิธีจีโอเมทรีออพทิไมเซชัน

การคำนวณด้วยวิธีจีโอเมทรีออพทิไมเซชัน (geometry optimization) เป็นการปรับเปลี่ยนขนาดของความยาวแลตทิซ และตำแหน่งของอะตอมในหน่วยเซลล์ เพื่อให้พลังงานรวมของระบบมีค่าต่ำสุด เพราะในธรรมชาติอะตอมจะอยู่ในตำแหน่งที่ทำให้พลังงานรวมต่ำสุด ดังนั้นการเลือกใช้วิธีออพทิไมเซชันจึงเป็นวิธีที่สามารถหาโครงสร้างที่เหมาะสมของการจำลองวัสดุได้ หลักการคำนวณของวิธีนี้คือ การลดขนาดของแรงและความเค้นที่คำนวณจนกระทั่งมีขนาดน้อยกว่าค่าที่กำหนดไว้ (convergence tolerances) ซึ่งทำให้ตำแหน่งของอะตอมในหน่วยเซลล์และขนาดของหน่วยเซลล์เปลี่ยนแปลงไป ในส่วนนี้จะใช้ขั้นตอนวิธี BFGS (Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno algorithm) และกำหนดค่าขีดสุดของการเปลี่ยนแปลงพลังงาน (energy change) ให้เป็น 2×10^{-5} eV/atom แรงสูงสุด (maximum force) เป็น 0.05 eV/Å ความเค้นสูงสุด (maximum stress) เป็น 0.1 GPa และการกระจัดสูงสุด (maximum displacement) เป็น 0.002 Å ซึ่งเงื่อนไขที่เลือกกำหนดมานั้น เพียงพอที่จะทำให้ได้โครงสร้างที่ค่อนข้างถูกต้อง สำหรับงานวิจัยนี้ จะใช้การคำนวณด้วยวิธีจีโอเมทรีออพทิไมเซชันในการคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ, สัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่น และ ค่าประจูงยั ผล

3.2.3 การคำนวณสำหรับผลึกของ $BaTiO_3$ และ $PbTiO_3$

สำหรับผลึกของ $BaTiO_3$ และ $PbTiO_3$ จะคำนวณเพื่อค่าโพลาริเซชันโดยอาศัยประจูงยั ผล ทั้งนี้ก็เพราะว่า ในการคำนวณสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกสำหรับขั้นเดียวของ BN และ TMDC จำเป็นจะต้องใช้ค่าโพลาริเซชัน และวิธีการที่ใช้คำนวณค่าโพลาริเซชันในวิทยานิพนธ์เล่มนี้แตกต่างจากเอกสารที่ใช้อ้างอิงหลัก [13] อีกทั้งไม่มีการทดลองเพื่อหาค่าโพลาริเซชันหรือค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกของวัสดุสองมิติ แต่สำหรับวัสดุที่เป็นสามมิตินั้น มีผลการทดลองเพื่อใช้เทียบกับผลที่ได้จากการคำนวณอยู่แล้ว ดังนั้นการคำนวณในส่วนนี้ ทำขึ้นมาเพื่อใช้ในการตรวจสอบความถูกต้องของการคำนวณโดยใช้โปรแกรม CASTEP และการคำนวณโพลาริเซชันด้วยประจูงยั ผล นอกจากจะตรวจสอบผลที่ได้กับผลจากการทดลองแล้ว ในการคำนวณส่วนนี้ยังต้องการตรวจสอบผลกับการคำนวณในงานวิจัยอื่น ๆ ด้วย ในปี ค.ศ. 2008 Shah และคณะ [18] ได้ทำการศึกษาโพลาริเซชันของผลึก $BaTiO_3$ และ $PbTiO_3$ ด้วยโปรแกรม CASTEP และใช้วิธี

การคำนวณโพลาริเซชันจากประจักษ์ผล ซึ่งเป็นวิธีการเดียวกันกับวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ดังนั้นในการตรวจสอบการคำนวณที่ได้กล่าวมาแล้วนั้น จะใช้การศึกษาของ Shah และคณะ เป็นเอกสารอ้างอิง และจะใช้เงื่อนไขในการคำนวณเหมือนกัน นั่นคือ ใช้การประมาณแบบความหนาแน่นเฉพาะที่ (LDA) ของ Perdew และ Zunger เป็นฟังก์ชันแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ กำหนดค่าพลังงานคัทออฟ เป็น 700 eV ใช้ k-point $6 \times 6 \times 6$ ส่วนค่า SCF เป็น 0.02 eV/atom และกำหนดค่าขีดสุดของการเปลี่ยนแปลงพลังงาน เป็น $5 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$ แรงสูงสุด เป็น 0.01 eV/\AA ความเค้นสูงสุด เป็น 0.02 GPa และการกระจัดสูงสุด เป็น $5 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ ในส่วนวิธีจีโอเมทรีออฟทีไมเซชัน

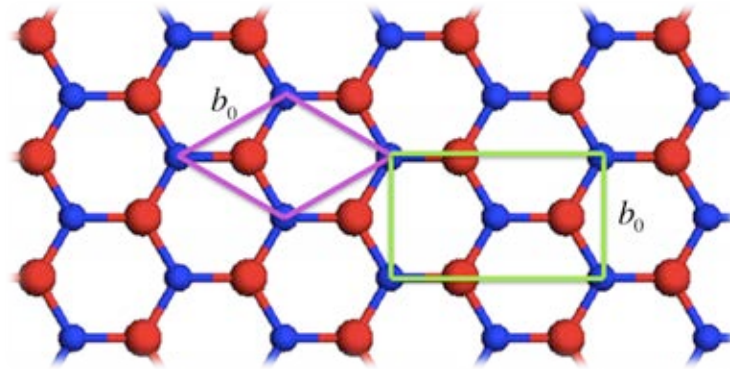
บทที่ 4

ผลการคำนวณ

ในบทนี้จะแสดงผลที่ได้จากการคำนวณและวิเคราะห์ผลที่ได้เทียบกับงานวิจัยอื่น ๆ ซึ่งผลการคำนวณประกอบด้วย ค่าคงที่แลตทิซ (b_0) ช่องว่างแถบพลังงาน (E_{gap}) สัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่น (C_{11}, C_{12}) และสัมประสิทธิ์ไพโซโซอิเล็คทริก (e_{11}, d_{11})

4.1 ค่าคงที่แลตทิซ

การจำลองโครงสร้างของวัสดุเพื่อศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุนั้น จำเป็นต้องตรวจสอบโครงสร้างที่จำลองขึ้นมาก่อนการคำนวณ การตรวจสอบโครงสร้างที่จำลองสามารถทำได้โดยการหาค่าคงที่แลตทิซ (lattice constant) โดยที่ลักษณะของโครงสร้างสำหรับชั้นเดี่ยวของ BN เมื่อมองจากมุมมองด้านบนพบว่ามีลักษณะเหมือนรังผึ้ง คือมีรูปทรงหกเหลี่ยมด้านเท่าต่อกัน แสดงตามรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1: ลักษณะหน่วยเซลล์จากมุมมองด้านบนของชั้นเดี่ยว BN

ในรูปที่ 4.1 ยังแสดงลักษณะหน่วยเซลล์ปฐมฐานเฮกซะโกนอล (hexagonal primitive cell) และหน่วยเซลล์ออร์ทอโรมบิกสำหรับชั้นเดี่ยวของ BN เมื่อพิจารณาจากมุมมองด้านบนแล้ว พบว่ามีลักษณะเหมือนกับชั้นเดี่ยวของ TMDC โดยที่สี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนสีม่วงจะเป็นหน่วยเซลล์ปฐมฐานเฮกซะโกนอล และสี่เหลี่ยมผืนผ้าสีเขียวอ่อนจะเป็นหน่วยเซลล์ออร์ทอโรมบิก เนื่องจาก

หน่วยเซลล์ที่ใช้ในการจำลองเป็นหน่วยเซลล์ออร์ทอโรมบิก ซึ่งขนาดของความยาวในแกน a และ b จะไม่เท่ากัน โดยความยาวในแกน b ของหน่วยเซลล์ออร์ทอโรมบิก จะเท่ากับความยาวแต่ละด้านของหน่วยเซลล์ปฐมฐานเฮกซะโกนอล ดังนั้นค่าคงที่แลตทิซที่คำนวณเพื่อตรวจสอบโครงสร้างที่จำลองขึ้นมา นั้น จึงเลือกนำเสนอเฉพาะค่าคงที่แลตทิซในแกน b เท่านั้น

หลังจากการคำนวณด้วยโปรแกรม CASTEP โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันัลความหนาแน่น ผลของค่าคงที่แลตทิซสำหรับชั้นเดี่ยวของ BN และ $TMDC$ แสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1: ค่าคงที่แลตทิซสำหรับชั้นเดี่ยวของ BN และ $TMDC$

วัสดุ	b_0 (Å) ที่ได้จากงานวิจัยนี้	b_0 (Å) งานวิจัยก่อนหน้า [13]	ผลึก b_0 (Å) งานวิจัยก่อนหน้า [25]
BN	2.15	2.15	2.50 [20]
MoS_2	3.20	3.19	3.16
$MoSe_2$	3.33	3.33	3.29
$MoTe_2$	3.54	3.59	3.52
WS_2	3.18	3.19	3.15
WSe_2	3.30	3.32	3.29
WTe_2	3.52	3.56	-

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าคงที่แลตทิซ b_0 ที่ได้จากการคำนวณโดยใช้โปรแกรม CASTEP เปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการคำนวณโดยใช้โปรแกรม Quantum-ESPRESSO [13] และค่าจากการทดลองสำหรับวัสดุที่เป็นผลึก [25, 26] จากผลในตารางพบว่า การคำนวณค่าคงที่แลตทิซ b_0 ของชั้นเดี่ยว BN และ $TMDC$ สอดคล้องกับผลที่ได้จากการคำนวณโดยใช้โปรแกรมที่แตกต่างกัน และผลที่ได้เมื่อเทียบกับผลการทดลองสำหรับโครงสร้างที่เป็นผลึกของวัสดุเหล่านี้ ก็สอดคล้องเช่นกัน

สำหรับชั้นเดี่ยวของ $TMDC$ ซึ่งอะตอมของโลหะทรานซิชัน (Mo, W) และอะตอมของธาตุกลุ่มซัลโคจีไนด์ (S, Se, Te) อยู่คนละระนาบกัน ดังนั้นจึงต้องตรวจสอบตำแหน่งของอะตอมซัลโคจีไนด์ด้วย โดยตารางที่ 4.2 จะแสดงความสูงของอะตอมซัลโคจีไนด์เทียบกับผลการคำนวณก่อนหน้า [13] ซึ่งผลที่ได้ก็ใกล้เคียงกัน

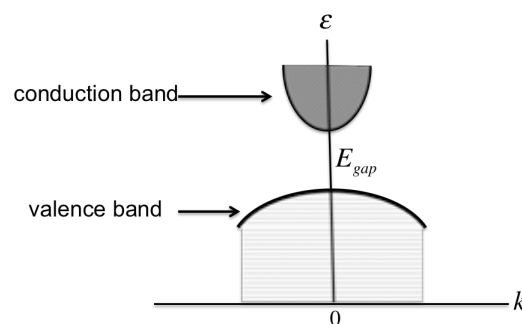
จากการตรวจสอบค่าคงที่แลตทิซและความสูงของอะตอมซัลไฟด์ในค้สำหรับชั้นเดี่ยวของ *BN* และ *TMDC* พบว่าโครงสร้างที่จำลองขึ้นมานั้นสอดคล้องกับผลการทดลอง และการคำนวณก่อนหน้า ดังนั้น จึงสามารถนำโครงสร้างที่จำลองไปใช้คำนวณปริมาณต่าง ๆ ต่อไปได้

ตารางที่ 4.2: ความสูงของอะตอมซัลไฟด์ในค้สำหรับชั้นเดี่ยวของ *TMDC*

วัสดุ	h (Å) ที่ได้จากงานวิจัยนี้	h (Å) งานวิจัยก่อนหน้า [13]
<i>MoS₂</i>	1.58	1.57
<i>MoSe₂</i>	1.67	1.67
<i>MoTe₂</i>	1.79	1.82
<i>WS₂</i>	1.57	1.57
<i>WSe₂</i>	1.66	1.67
<i>WTe₂</i>	1.79	1.82

4.2 ช่องว่างแถบพลังงาน

ช่องว่างแถบพลังงาน (energy band gap) คือ ช่องว่างระหว่างแถบเวเลนซ์ (valence band) และ แถบคอนดักชัน (conduction band) แสดงตามรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2: ช่องว่างแถบพลังงาน

ซึ่งช่องว่างแถบพลังงานจะทำให้อิเล็กทรอนิกส์ไม่สามารถกระโดดจากแถบเวเลนซ์ขึ้นไปยังแถบคอนดักชันได้ สำหรับวัสดุที่มีช่องว่างแถบพลังงานเกิน 1 eV วัสดุนั้นจะไม่สามารถนำไฟฟ้าได้ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งเป็นสมบัติอย่างหนึ่งของวัสดุที่จะเป็นวัสดุโพซิโวลิก ดังนั้นการคำนวณช่องว่างแถบพลังงานของวัสดุจึงเป็นสิ่งจำเป็น เพื่อเป็นการตรวจสอบให้มั่นใจว่าวัสดุนั้นมีสมบัติที่สามารถเป็นวัสดุโพซิโวลิกได้

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าช่องว่างแถบพลังงานสำหรับชั้นเดี่ยวของ *BN* และ *TMDC* เทียบกับค่าช่องว่างแถบพลังงานของแต่ละวัสดุนั้น ในงานวิจัยของ Duerloo และคณะ ผลของค่าช่องว่างแถบพลังงานมีค่าเกิน 1 eV ทุกวัสดุ ซึ่งนั่นหมายความว่า ชั้นเดี่ยวของ *BN* และ *TMDC* สามารถเป็นวัสดุโพซิโวลิกได้ทุกวัสดุ และผลที่ได้ยังมีค่าใกล้เคียงเมื่อเทียบกับงานวิจัยก่อนหน้าด้วย

ตารางที่ 4.3: ช่องว่างแถบพลังงานสำหรับชั้นเดี่ยวของ *BN* และ *TMDC*

วัสดุ	E_{gap} (eV) ที่ได้จากงานวิจัยนี้	E_{gap} (eV) งานวิจัยก่อนหน้า [13]
<i>BN</i>	4.69	4.68
<i>MoS₂</i>	1.69	1.67
<i>MoSe₂</i>	1.47	1.43
<i>MoTe₂</i>	1.17	1.05
<i>WS₂</i>	1.78	1.81
<i>WSe₂</i>	1.55	1.53
<i>WTe₂</i>	1.08	1.05

4.3 สัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่น

สำหรับโปรแกรม CASTEP จะคำนวณสัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่นในขั้นตอนของการคำนวณด้วยวิธีจีโอเมทรีออฟทีไมเซชัน ซึ่งในแต่ละรอบการคำนวณของวิธีจีโอเมทรีออฟทีไมเซชัน จะได้รูปแบบของความเครียดที่เป็นปริมาณเทนเซอร์ (ϵ_i) โดยแต่ละรูปแบบความเครียดจะมีขนาดในแต่ละองค์ประกอบต่างกัน จากนั้นจะคำนวณเทนเซอร์ความเค้น (σ_j) และค่าสัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่น

(C_{ij}) โดยใช้วิธีการปรับเส้นตรง (linear fitting) ตามความสัมพันธ์ในสมการที่ 2.25 ค่าสัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่นจะเป็นปริมาณเทนเซอร์ 6×6

เนื่องจากสัมประสิทธิ์ไพโอโซอิเล็กทริก e_{11} และ d_{11} สัมพันธ์กันโดยอาศัยสมการที่ 2.46 ซึ่งจำเป็นต้องใช้ค่าสัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่น C_{11} และ C_{12} โดยค่าสัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่น C_{11} เกิดจากการผิดรูปของวัสดุจากแรงแนวตั้งฉากกับผิววัสดุ ส่วนค่าสัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่น C_{12} เกิดจากการผิดรูปของวัสดุจากแรงเฉือน

ตารางที่ 4.4: สัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่นสำหรับชั้นเดี่ยวของ *BN* และ *TMDC*

วัสดุ	C_{11} (N/m) งานวิจัยนี้	C_{11} (N/m) งานวิจัยก่อนหน้า [13]	C_{12} (N/m) งานวิจัยนี้	C_{12} (N/m) งานวิจัยก่อนหน้า [13]
<i>BN</i>	286	291	60	62
<i>MoS₂</i>	131	130	40	32
<i>MoSe₂</i>	114	108	35	25
<i>MoTe₂</i>	88	80	28	21
<i>WS₂</i>	143	144	33	31
<i>WSe₂</i>	123	119	26	22
<i>WTe₂</i>	97	89	23	15

ตารางที่ 4.4 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่น C_{11} และ C_{12} สำหรับชั้นเดี่ยวของ *BN* และ *TMDC* ที่ได้จากการคำนวณในงานวิจัยชิ้นนี้ และงานวิจัยของ Duerloo และคณะ ผลการคำนวณในส่วนนี้มีค่าค่อนข้างใกล้เคียงกับงานวิจัยก่อนหน้า สำหรับค่าประสิทธิ์ความยืดหยุ่น C_{11} สำหรับชั้นเดี่ยวของ *MoS₂*, *MoTe₂* และ *WTe₂* เท่านั้นที่มีความแตกต่างจากงานที่ใช้อ้างอิงประมาณ 5%, 9% และ 10% ตามลำดับ ส่วนค่าสัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่นของวัสดุที่เหลือจะมีความแตกต่างไม่ถึง 5% แต่สำหรับค่าสัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่น C_{12} ค่อนข้างมีความแตกต่าง ทั้งนี้เป็นเพราะการคำนวณสัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่นในงานวิจัยนี้และงานวิจัยก่อนหน้า ซึ่งใช้โปรแกรม Quantum-ESPRESSO จะใช้คนละวิธีในการคำนวณ โดยโปรแกรม CASTEP จะคำนวณตามสมการที่ 2.25 แต่สำหรับงานวิจัยก่อนหน้าจะคำนวณจากพลังงานรวมต่อหน่วยพื้นที่ ซึ่งพลังงานรวมจะขึ้นอยู่กับความเครียด ($u(\epsilon_1, \epsilon_2)$) [13] แต่เนื่องจากการหาค่าสัมประสิทธิ์ไพโอโซอิเล็กทริก d_{11} จะใช้ผล

ต่างของค่า C_{11} และ C_{12} ซึ่งผลต่างของทั้งสองค่านี้จะแสดงในตารางที่ 4.5 ซึ่งในตารางจะแสดงผลต่างของค่าสัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่นในงานวิจัยของ Duerloo และคณะ ไว้ด้วย

เมื่อพิจารณาผลต่างของค่าสัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่น ($C_{11} - C_{12}$) ในตารางที่ 4.5 เทียบกับงานวิจัยก่อนหน้า พบว่าค่าผลต่างของสัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่นมีค่าใกล้เคียงกันมาก มีเพียงค่าผลต่างของสัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่นสำหรับชั้นเดี่ยวของ MoS_2 เท่านั้น ที่มีสัดส่วนความแตกต่างเกิน 5 %

ตารางที่ 4.5: ผลต่างของสัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่นสำหรับชั้นเดี่ยวของ BN และ $TMDC$

วัสดุ	$C_{11} - C_{12}$ (N/m) ที่ได้จากงานวิจัยนี้	$C_{11} - C_{12}$ (N/m) งานวิจัยก่อนหน้า [13]
BN	226	229
MoS_2	91	98
$MoSe_2$	79	83
$MoTe_2$	60	59
WS_2	110	113
WSe_2	97	97
WTe_2	74	74

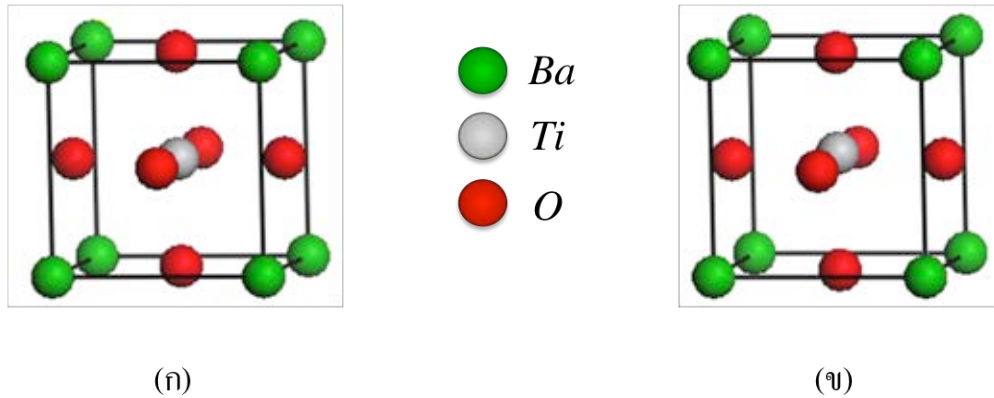
4.4 การเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันต่อหน่วยพื้นที่

4.4.1 โพลาริเซชันสำหรับผลึก $BaTiO_3$ และ $PbTiO_3$

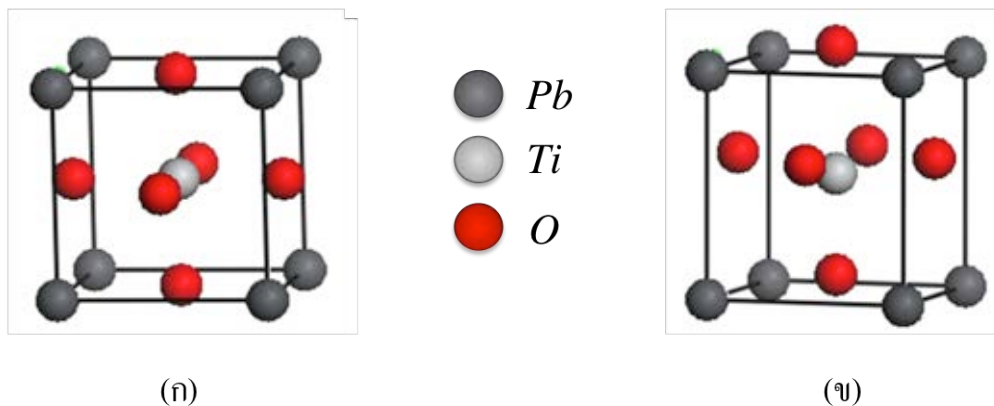
สำหรับการคำนวณโพลาริเซชันของผลึก $BaTiO_3$ และ $PbTiO_3$ จะมีสมการที่เปลี่ยนไปเล็กน้อยจากสมการที่ 2.27 ซึ่งสามารถเขียนสมการได้ดังนี้

$$P = \frac{1}{V} \sum_i Z_i^* \Delta u_i$$

เนื่องจากผลึกมีโครงสร้างที่แตกต่างจากชั้นเดี่ยว สูตรที่ใช้ในการคำนวณจึงต้องเปลี่ยนจากพื้นที่ของชั้นเดี่ยวในหน่วยเซลล์ เป็น ปริมาตรของหน่วยเซลล์ (V) และจากนิยามของ Δu_i ในสูตรข้างต้น นั่นคือ การเปลี่ยนแปลงของตำแหน่งอะตอมของโครงสร้างเทียบกับตำแหน่งอะตอมของโครงสร้างนั้นตอนไม่มีขั้ว (nonpolar) ซึ่งโครงสร้างที่ไม่มีขั้วนั้นก็คือโครงสร้างของผลึกที่มีสมมาตรในทิศตรงข้ามนั่นเอง ฉะนั้น Δu_i สำหรับผลึก $BaTiO_3$ และ $PbTiO_3$ จึงคำนวณได้จาก ตำแหน่งอะตอมในหน่วยเซลล์เตตระโกนอลที่ผ่านวิธีจีโอมेटรีออฟทีไมเซชันแล้ว ลบด้วย ตำแหน่งอะตอมในหน่วยเซลล์ที่เป็นลูกบาศก์ (cubic) ซึ่งหน่วยเซลล์ที่เป็นลูกบาศก์ทำให้โครงสร้างมีสมมาตรในทิศตรงข้าม วิธีนี้ทำให้โพลาริเซชันในทิศ x และ y มีค่าเป็นศูนย์ รูปที่ 4.3 และ 4.4 แสดงโครงสร้างของ $BaTiO_3$ และ $PbTiO_3$ ที่มีสมมาตรในทิศตรงข้ามและไม่มีสมมาตรในทิศตรงข้าม ตามลำดับ



รูปที่ 4.3: โครงสร้างของ $BaTiO_3$ ที่มีสมมาตรในทิศตรงข้ามและไม่มีสมมาตรในทิศตรงข้าม



รูปที่ 4.4: โครงสร้างของ $PbTiO_3$ ที่มีสมมาตรในทิศตรงข้ามและไม่มีสมมาตรในทิศตรงข้าม

สำหรับผลของประจุยังผลและตำแหน่งอะตอมแต่ละอะตอมของผลึก $BaTiO_3$ และ $PbTiO_3$ แสดงไว้ในภาคผนวก ข

ผลของการคำนวณโพลาไรเซชันของผลึก $BaTiO_3$ ได้ค่าเป็น $0.273 C/m^2$ ในขณะที่งานวิจัยของ Shah และคณะ ได้ค่าโพลาไรเซชันของ $BaTiO_3$ เป็น $0.265 C/m^2$ แตกต่างกันประมาณ 3 % ส่วนค่าโพลาไรเซชันของผลึก $PbTiO_3$ คำนวณได้ $1.056 C/m^2$ งานวิจัยก่อนหน้าคำนวณได้ $1.094 C/m^2$ ซึ่งผลที่ได้ต่างกันประมาณ 4 % ซึ่งใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Shah และคณะ สำหรับค่าโพลาไรเซชันของผลึก $BaTiO_3$ เมื่อเทียบกับผลการทดลอง [27] ที่ได้ค่าโพลาไรเซชันเป็น $0.27 C/m^2$ ซึ่งตรงกับผลที่ได้จากการคำนวณในงานวิจัยนี้ ซึ่งเป็นการยืนยันความถูกต้องของวิธีการคำนวณโพลาไรเซชันได้ส่วนหนึ่ง

4.4.2 โพลาไรเซชันสำหรับชั้นเดี่ยวของ BN และ TMDC

สำหรับวิธีการคำนวณโพลาไรเซชันที่ใช้ในวิทยานิพนธ์นี้ จะแตกต่างกับงานวิจัยของ Duerloo และคณะ โดยวิธีที่ Duerloo และคณะ ใช้ในการคำนวณโพลาไรเซชัน คือ วิธีเฟสเรขาคณิต (geometric phase) ของ King-Smith และ Vanderbilt [28, 29] แต่สำหรับงานวิจัยนี้จะคำนวณโพลาไรเซชันจากประจุยังผล [17, 18] โดยใช้สมการที่ 2.27 นั่นคือ

$$P = \frac{1}{A} \sum_i Z_i^* \Delta u_i$$

การคำนวณการเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันสำหรับชั้นเดี่ยวของ BN และ TMDC ในแต่ละความเครียดจะคำนวณเทียบกับโพลาไรเซชันขณะความเครียดเป็นศูนย์ โดยใช้สมการข้างต้น ซึ่งการคำนวณหาค่าโพลาไรเซชันที่ความเครียดใด ๆ จะใช้ประจุยังผลของแต่ละอะตอมที่อยู่ในหน่วยเซลล์ ซึ่งคำนวณจากโปรแกรม CASTEP ของความเครียดนั้น ๆ (Z_i^*) แทนลงในสมการ ส่วนค่า Δu_i จะคำนวณจากตำแหน่งอะตอมของทุกอะตอมที่มีอยู่ในหน่วยเซลล์ที่ความเครียดนั้น ๆ ลบด้วยตำแหน่งอะตอมแต่ละอะตอมในหน่วยเซลล์ที่ความเครียดเป็นศูนย์ [$u_i(\varepsilon_1) - u_i(\varepsilon_1 = 0)$] ซึ่งในงานวิจัยชิ้นนี้ คำนวณการเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันต่อหน่วยพื้นที่ในทิศ x ซึ่งเป็นทิศเดียวกับทิศของความเครียด สำหรับค่าประจุยังผลและตำแหน่งของแต่ละอะตอม ในแต่ละความเครียดแสดงในภาคผนวก ข ส่วนผลการคำนวณการเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันต่อหน่วยพื้นที่ แสดงไว้ในภาคผนวก ค การเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันต่อหน่วยพื้นที่จะถูกนำไปเขียนกราฟเทียบกับความเครียด เพื่อนำไปคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์ไพโซโซอิลิกทริก e_{11} ในหัวข้อต่อไป

4.5 สัมประสิทธิ์ไพโซโซอิลิกทริก

4.5.1 สัมประสิทธิ์ไพโซโซอิลิกทริก e_{11}

การหาสัมประสิทธิ์ไพโซโซอิลิกทริก e_{11} จะอาศัยความสัมพันธ์จากสมการที่ 2.44 ซึ่งก็คือ

$$P_1 = e_{11}\epsilon_1$$

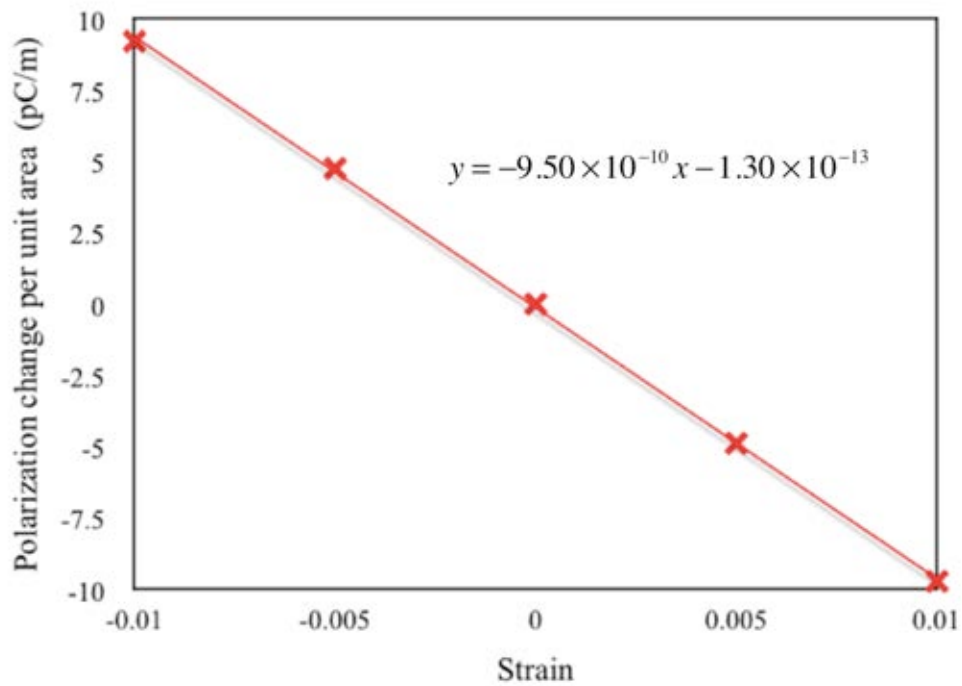
จากสมการข้างต้น ค่าการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันต่อหน่วยพื้นที่ในทิศ x (P_1) มีความสัมพันธ์เชิงเส้นกับความเครียดในทิศเดียวกัน (ϵ_1) ซึ่งความเครียดที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ ทำได้โดยการเปลี่ยนความยาวของแลตทิซให้เปลี่ยนไปจากเดิม ให้มีความเครียดเป็น $-0.01, -0.005, 0.005$ และ 0.01 โดยความเครียดที่มีค่าเป็นลบคือโครงสร้างมีความยาวแลตทิซลดลงจากโครงสร้างเดิม เปรียบเสมือนโครงสร้างของวัสดุถูกบีบอัด และ ความเครียดที่เป็นบวก คือโครงสร้างมีความยาวแลตทิซเพิ่มขึ้นจากโครงสร้างเดิม เปรียบเสมือนโครงสร้างของวัสดุถูกยืดออก เมื่อเขียนกราฟระหว่างปริมาณทั้งสอง ความชันที่ได้จากกราฟคือค่าสัมประสิทธิ์ไพโอโซอิเล็กทริก

รูปที่ 4.5 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันต่อหน่วยพื้นที่กับความเครียดสำหรับชั้นเดี่ยวของ BN รูปที่ 4.6 จะแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันต่อหน่วยพื้นที่กับความเครียดสำหรับชั้นเดี่ยวของ MoX_2 ส่วนรูปที่ 4.7 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันต่อหน่วยพื้นที่กับความเครียดสำหรับชั้นเดี่ยวของ WX_2 เมื่อ X แทน S, Se และ Te สำหรับรายละเอียดของกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันต่อหน่วยพื้นที่กับความเครียด รวมถึงค่าความชันของกราฟ สำหรับชั้นเดี่ยวของ $TMDC$ แสดงในภาคผนวก ค ส่วนค่าสัมประสิทธิ์ไพโอโซอิเล็กทริก e_{11} ที่ได้จากความชันของกราฟของแต่ละชั้นเดี่ยวของวัสดุนั้น จะแสดงในตารางที่ 4.6

จากรูปที่ 4.5 จะเห็นว่ากราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันต่อหน่วยพื้นที่กับความเครียดสำหรับชั้นเดี่ยวของ BN ที่ได้ นั้น เป็นเส้นตรง ซึ่งตรงกับความสัมพันธ์ในสมการที่ 2.44 แต่เนื่องจากความชันที่ได้จากกราฟมีค่าเป็นลบ ซึ่งหมายความว่าค่าของสัมประสิทธิ์ไพโอโซอิเล็กทริก e_{11} เป็นลบนั่นเอง จากความชันในรูปที่ 4.5 จะเห็นว่าได้ค่าของสัมประสิทธิ์ไพโอโซอิเล็กทริก e_{11} สำหรับชั้นเดี่ยวของ BN มีค่าเป็น $-9.50 \times 10^{-10} C/m$ ซึ่งค่าที่ได้นี้ค่อนข้างแตกต่างจากงานวิจัยของ Duerloo และคณะ ที่คำนวณได้ $1.38 \times 10^{-10} C/m$

ส่วนรูปที่ 4.6 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันต่อหน่วยพื้นที่กับความเครียดสำหรับชั้นเดี่ยวของ $MoS_2, MoSe_2$ และ $MoTe_2$ กราฟความสัมพันธ์ที่ได้เป็นเส้นตรงทั้งสามวัสดุเช่นกัน ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์ไพโอโซอิเล็กทริก e_{11} สำหรับชั้นเดี่ยว $MoS_2, MoSe_2$ และ $MoTe_2$ ที่ได้เป็น $4.33 \times 10^{-10}, 5.87 \times 10^{-10}$ และ $8.43 \times 10^{-10} C/m$ ตามลำดับ เมื่อเทียบผลที่คำนวณได้กับงานวิจัยก่อนหน้า พบว่ามีความแตกต่างกันพอสมควร โดยสัดส่วนของความแตกต่างจะเพิ่มมากขึ้น เรียงจาก $MoS_2, MoSe_2$ จนถึง $MoTe_2$ ซึ่งมีสัดส่วนความแตกต่างมากที่สุด

สำหรับรูปที่ 4.7 ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันต่อหน่วยพื้นที่กับความเครียดสำหรับชั้นเดี่ยวของ WS_2, WSe_2 และ WTe_2 ลักษณะของกราฟที่ได้เป็นเส้นตรงสอดคล้องกับสมการแสดงความสัมพันธ์ข้างต้น สำหรับค่าสัมประสิทธิ์ไพโอโซอิเล็กทริก e_{11}

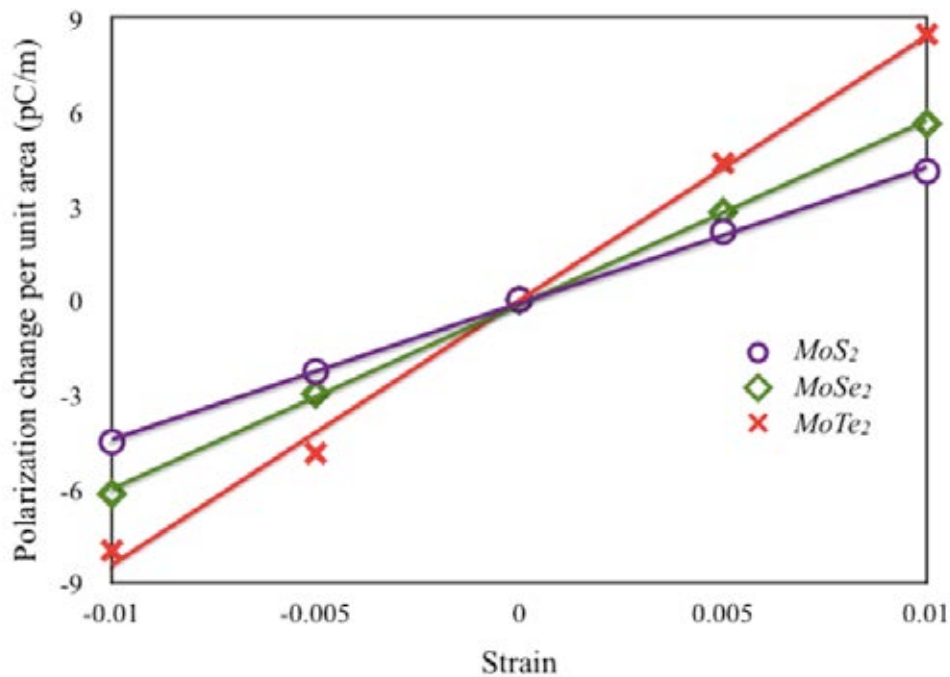


รูปที่ 4.5: กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันต่อหน่วยพื้นที่กับความเครียดสำหรับชั้นเดี่ยวของ BN

สำหรับชั้นเดี่ยว WS_2 , WSe_2 และ WTe_2 มีค่าเป็น 2.59×10^{-10} , 4.13×10^{-10} และ $5.92 \times 10^{-10} C/m$ ตามลำดับ สำหรับค่าสัมประสิทธิ์ไพโอโซอิเล็กทริก e_{11} ของชั้นเดี่ยว WS_2 ก่อนข้างใกล้เคียงกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ ซึ่งคำนวณได้ $2.47 \times 10^{-10} C/m$ แต่สำหรับชั้นเดี่ยว WSe_2 และ WTe_2 สัมประสิทธิ์ไพโอโซอิเล็กทริก e_{11} มีค่าค่อนข้างแตกต่างจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ ซึ่งจะสรุปค่าสัมประสิทธิ์ไพโอโซอิเล็กทริก e_{11} ไว้ในตารางที่ 4.6 ส่วนรูปที่ 4.8 เป็นกราฟแท่งที่แสดงความแตกต่างของค่าสัมประสิทธิ์ไพโอโซอิเล็กทริก e_{11} ที่คำนวณได้ในงานวิจัยนี้เทียบกับงานวิจัยของ Duerloo และคณะ สำหรับชั้นเดี่ยวของ $TMDC$ จากรูป เมื่อพิจารณาวัสดุที่ประกอบธาตุ โมลิบดีนัม จะเห็นว่า ชั้นเดี่ยวของ MoS_2 จะมีความแตกต่างของค่า e_{11} น้อยที่สุด และชั้นเดี่ยวของ $MoTe_2$ จะมีความแตกต่างมากที่สุดเมื่อเทียบกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ เช่นเดียวกับวัสดุที่ประกอบด้วยธาตุทั้งสแตน จะเห็นว่า ชั้นเดี่ยวของ WS_2 มีค่า e_{11} ที่คำนวณได้ในงานวิจัยนี้เทียบกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ ค่อนข้างใกล้เคียงกัน และความแตกต่างจะเพิ่มมากขึ้นสำหรับชั้นเดี่ยวของ WSe_2 และ WTe_2 ตามลำดับ

4.5.2 สัมประสิทธิ์ไพโอโซอิเล็กทริก d_{11}

เนื่องจากสัมประสิทธิ์ไพโอโซอิเล็กทริก e_{11} และ d_{11} มีความสัมพันธ์กันโดยอาศัยค่าสัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่น C_{11} และ C_{12} จากสมการที่ 2.46 นั่นคือ

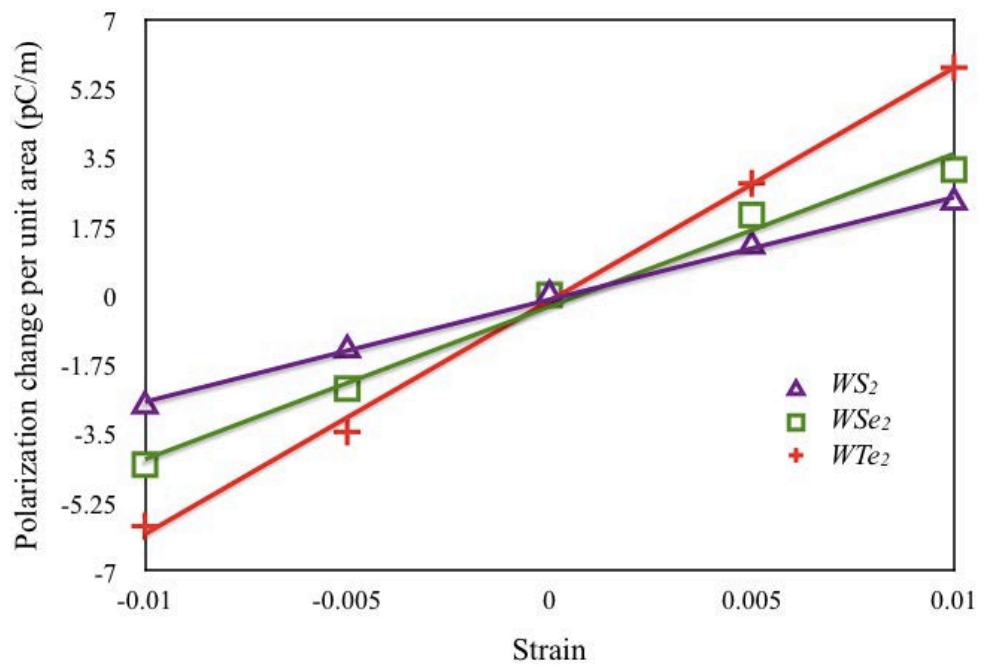


รูปที่ 4.6: กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันต่อหน่วยพื้นที่กับความเครียดสำหรับชั้นเดี่ยวของ MoX_2 เมื่อ $X = S, Se, Te$

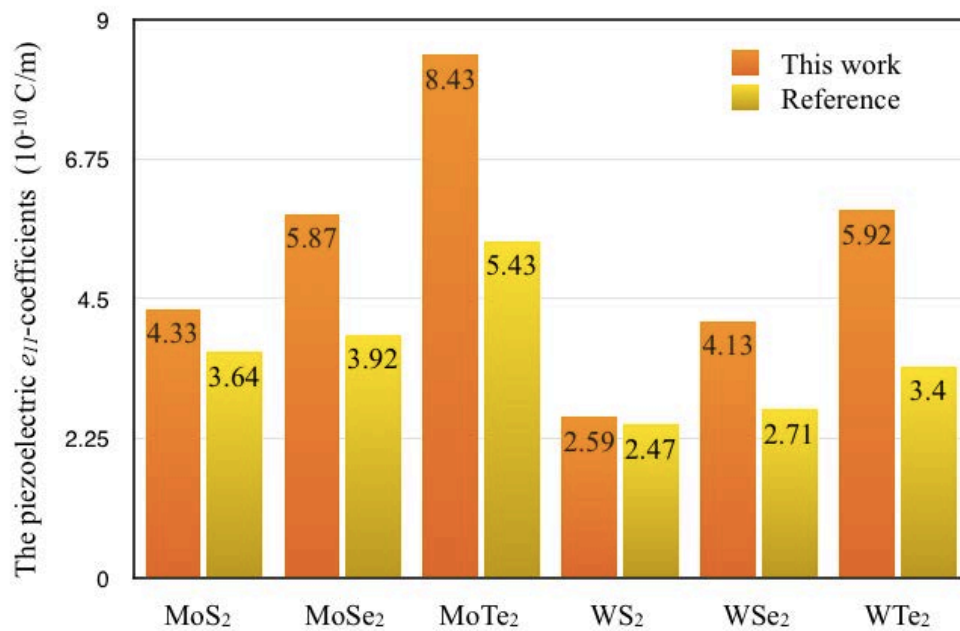
$$e_{11} = d_{11}(C_{11} - C_{12})$$

ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์ไพเอโซอิเล็กทริก e_{11} และ สัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่น C_{11} และ C_{12} นั้น ได้คำนวณไว้แล้ว ดังนั้นจึงสามารถหาสัมประสิทธิ์ไพเอโซอิเล็กทริก d_{11} ได้โดยอาศัยสมการข้างต้น ตารางที่ 4.7 แสดงสัมประสิทธิ์ไพเอโซอิเล็กทริก d_{11} สำหรับชั้นเดี่ยวของ BN และ $TMDC$ ที่คำนวณได้ในงานวิจัยนี้ และผลจากงานวิจัยของ Duerloo และคณะ ส่วนรูปที่ 4.9 เป็นกราฟแท่งที่แสดงความแตกต่างของค่าสัมประสิทธิ์ไพเอโซอิเล็กทริก d_{11} สำหรับชั้นเดี่ยวของ $TMDC$ ที่คำนวณได้จากงานวิจัยนี้เทียบกับงานวิจัยก่อนหน้า จากกราฟแท่งดังกล่าว จะเห็นได้ว่า ค่า d_{11} ที่คำนวณได้จากงานวิจัยนี้ สำหรับชั้นเดี่ยวของ MoS_2 และ WS_2 จะค่อนข้างมีความใกล้เคียงกับงานวิจัยก่อนหน้า สำหรับชั้นเดี่ยวของ $MoSe_2$ และ WSe_2 ค่าสัมประสิทธิ์ d_{11} ในงานวิจัยนี้กับงานวิจัยก่อนหน้าจะมีความแตกต่างเพิ่มมากขึ้น ส่วนชั้นเดี่ยวของ $MoTe_2$ และ WTe_2 จะมีความแตกต่างมากที่สุด ซึ่งเป็นแนวโน้มเดียวกันกับความแตกต่างของสัมประสิทธิ์ไพเอโซอิเล็กทริก e_{11} ของงานวิจัยนี้เทียบกับงานวิจัยก่อนหน้า

จากผลการคำนวณจะเห็นว่า ค่าสัมประสิทธิ์ไพเอโซอิเล็กทริก d_{11} ที่ได้จากงานวิจัยนี้ มีความแตกต่างจากงานวิจัยก่อนหน้า ทั้งนี้เนื่องจากการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์ไพเอโซอิเล็กทริก d_{11} นั้น เกิดจากการใช้ค่าสัมประสิทธิ์ไพเอโซอิเล็กทริก e_{11} และ ผลต่างของสัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่น C_{11}



รูปที่ 4.7: กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันต่อหน่วยพื้นที่กับความเครียดสำหรับชั้นเดี่ยวของ WX_2 เมื่อ $X = S, Se, Te$



รูปที่ 4.8: กราฟแท่งแสดงความแตกต่างระหว่างค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก e_{11} สำหรับ $TMDC$ ในงานวิจัยนี้เทียบกับงานวิจัยก่อนหน้า

ตารางที่ 4.6: สัมประสิทธิ์โพซิโวลิตริก e_{11} สำหรับชั้นเดี่ยวของ BN และ $TMDC$

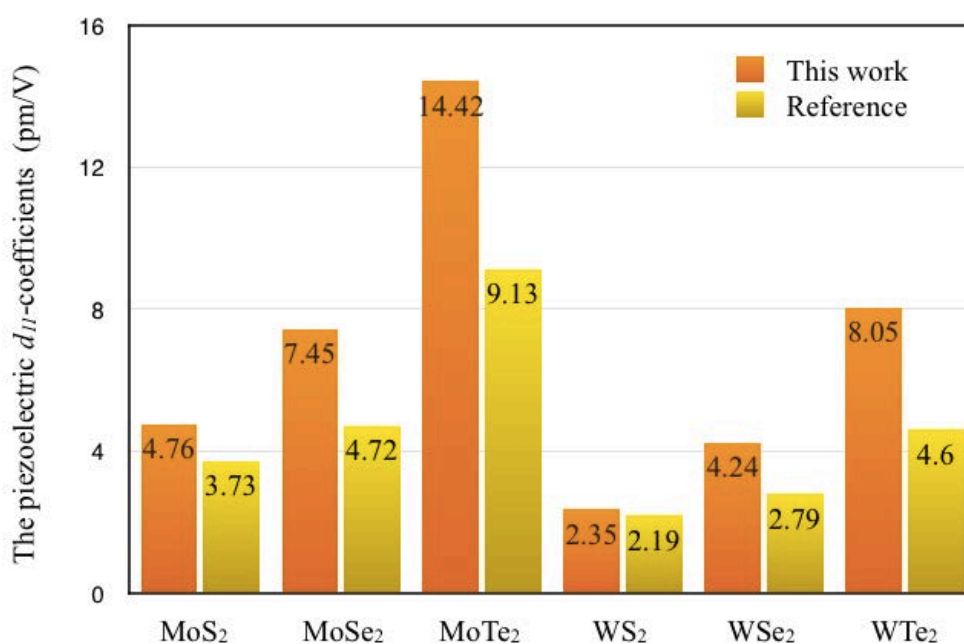
วัสดุ	e_{11} ($10^{-10}C/m$) ที่ได้จากงานวิจัยนี้	e_{11} ($10^{-10}C/m$) งานวิจัยก่อนหน้า [13]
BN	-9.50	1.38
MoS_2	4.33	3.64
$MoSe_2$	5.87	3.92
$MoTe_2$	8.43	5.43
WS_2	2.59	2.47
WSe_2	4.13	2.71
WTe_2	5.92	3.40

และ C_{12} ซึ่งมีความแตกต่างจากงานวิจัยดังกล่าวอยู่แล้ว อีกทั้งยังไม่สามารถตรวจสอบผลที่ได้จากการคำนวณ เพราะว่ายังไม่มีผลการทดลองเพื่อหาค่าสัมประสิทธิ์โพซิโวลิตริกสำหรับชั้นเดี่ยวของ BN และ $TMDC$ จึงไม่สามารถสรุปได้ว่า ผลการคำนวณของงานวิจัยชิ้นไหนที่มีความผิดพลาดมากกว่ากัน ทั้งนี้การคำนวณหาสัมประสิทธิ์โพซิโวลิตริกสำหรับวัสดุที่มีโครงสร้างเป็นผลึกในงานวิจัยก่อนหน้า [12] ซึ่งศึกษาผลึกของ GaN ผลที่ได้จากการคำนวณนั้นมีความแตกต่างจากผลการทดลองถึง 20 %

อย่างไรก็ตาม ผลของค่าสัมประสิทธิ์โพซิโวลิตริกสำหรับชั้นเดี่ยวของ $TMDC$ ที่ได้จากการคำนวณนั้น ในเบื้องต้นพบว่ามีค่าสูงกว่าสัมประสิทธิ์โพซิโวลิตริกของวัสดุปกติที่เป็นสามมิติ นอกจากนี้ ค่าสัมประสิทธิ์โพซิโวลิตริกที่ได้นั้น ยังมีแนวโน้มเดียวกันกับเลขอะตอมของธาตุในกลุ่มซัลโคจีไนด์ นั่นคือถ้าพิจารณาชั้นเดี่ยวของ MoS_2 , $MoSe_2$ และ $MoTe_2$ ค่าสัมประสิทธิ์โพซิโวลิตริกของชั้นเดียวดังกล่าวจะเรียงจากน้อยไปมาก ตามลำดับ ซึ่งตรงกับเลขอะตอมของซัลโคจีไนด์ในตารางธาตุ ที่เรียงจากน้อยไปมาก (S^{16} , Se^{34} , Te^{52}) เช่นกัน สำหรับค่าสัมประสิทธิ์โพซิโวลิตริกสำหรับชั้นเดี่ยวของ WS_2 , WSe_2 และ WTe_2 ก็เรียงจากน้อยไปมาก ตามเลขอะตอมของซัลโคจีไนด์เช่นกัน ซึ่งแนวโน้มที่ได้มานั้นตรงกับแนวโน้มในงานวิจัยก่อนหน้า

ตารางที่ 4.7: สัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก d_{11} สำหรับชั้นเดี่ยวของ *BN* และ *TMDC*

วัสดุ	d_{11} (pm/V) ที่ได้จากงานวิจัยนี้	d_{11} (pm/V) งานวิจัยก่อนหน้า [13]
<i>BN</i>	-4.21	0.60
<i>MoS₂</i>	4.76	3.73
<i>MoSe₂</i>	7.45	4.72
<i>MoTe₂</i>	14.42	9.13
<i>WS₂</i>	2.35	2.19
<i>WSe₂</i>	4.24	2.79
<i>WTe₂</i>	8.05	4.60



รูปที่ 4.9: กราฟแท่งแสดงความแตกต่างระหว่างค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก d_{11} สำหรับ *TMDC* ในงานวิจัยนี้เทียบกับงานวิจัยก่อนหน้า

บทที่ 5

สรุปผลการคำนวณ

ในวิทยานิพนธ์นี้ ศึกษาสัมประสิทธิ์โพซิโชนิก e_{11} และ d_{11} ด้วยโปรแกรม CASTEP โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (DFT) ใช้การประมาณค่าเกรเดียนต์โดยนัยทั่วไป (GGA) และใช้ศักย์เทียมแบบนอนอร์ม-คอนเซอเฟวริง (Norm-conserving pseudopotentials) ในการคำนวณค่าคงที่แลตทิซ ช่องว่างแถบพลังงาน สัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่น และประจุยังผล สำหรับชั้นเดี่ยวของ BN , MoS_2 , $MoSe_2$, $MoTe_2$, WS_2 , WSe_2 และ WTe_2 นอกจากนี้ยังใช้โปรแกรม CASTEP และทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น โดยการใช้การประมาณค่าแบบความหนาแน่นเฉพาะที่ (LDA) สำหรับคำนวณค่าประจุยังผลเพื่อหาโพลาริเซชันของผลึก $BaTiO_3$ และ $PbTiO_3$ อีกด้วย

ผลการคำนวณในส่วน of ค่าคงที่แลตทิซและช่องว่างแถบพลังงาน เมื่อเทียบกับงานวิจัยก่อนหน้าซึ่งใช้คนละโปรแกรมและใช้ศักย์เทียมที่แตกต่างกัน พบว่าได้ผลการคำนวณใกล้เคียงกัน สำหรับผลการคำนวณสัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่น C_{11} และ C_{12} มีค่าแตกต่างกับงานวิจัยก่อนหน้าเกิน 5% สำหรับชั้นเดี่ยวของ $MoSe_2$, $MoTe_2$ และ WTe_2 ซึ่งเป็นผลมาจากการใช้โปรแกรมที่แตกต่างกัน ฉะนั้นวิธีการในการคำนวณจึงแตกต่างกันไปด้วย แต่เมื่อพิจารณาจากผลต่างระหว่าง C_{11} และ C_{12} ซึ่งใช้ข้อมูลในการคำนวณสัมประสิทธิ์โพซิโชนิก d_{11} พบว่า ผลต่างระหว่าง C_{11} และ C_{12} มีความใกล้เคียงกับผลต่างของค่าทั้งสองของงานวิจัยที่ใช้อ้างอิง

ในส่วน of ผลการคำนวณสำหรับผลึก $BaTiO_3$ และ $PbTiO_3$ เพื่อทดสอบวิธีการคำนวณโพลาริเซชันจากประจุยังผลนั้น พบว่าผลของโพลาริเซชันที่คำนวณได้ของผลึก $BaTiO_3$ และ $PbTiO_3$ ต่างกับงานวิจัยของ Shah และคณะประมาณ 3% และ 4% ตามลำดับ และผลที่ได้ก็ยิ่งใกล้เคียงกับผลจากการทดลองอีกด้วย ซึ่งแสดงว่าวิธีการคำนวณโพลาริเซชันจากประจุยังผลนั้นค่อนข้างมีความถูกต้อง

ส่วน of การคำนวณโพลาริเซชัน สำหรับงานวิจัยของ Duerloo และคณะ จะใช้วิธีการเฟสเรขาคณิต (geometric phase) ของ King-Smith และ Vanderbilt แต่ในงานวิจัยชิ้นนี้ จะใช้วิธีการคำนวณโพลาริเซชันที่แตกต่างกัน คือจะคำนวณโพลาริเซชันจากประจุยังผล ซึ่งการหาค่าโพลาริเซชันที่เปลี่ยนไปต่อหน่วยพื้นที่เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความเครียด จะใช้ในการคำนวณหาสัมประสิทธิ์โพซิโชนิก e_{11} เป็นผลทำให้สัมประสิทธิ์โพซิโชนิก e_{11} ที่ได้จากการคำนวณ

นี้ค่อนข้างแตกต่างกับงานวิจัยของ Duerloo และคณะ โดยเฉพาะสัมประสิทธิ์โพซิโชนิก e_{11} ของ BN แต่สำหรับชั้นเดี่ยว WS_2 ต่างกันประมาณ 6% ส่วนสัมประสิทธิ์โพซิโชนิก d_{11} ซึ่งเกิดจากการนำ ค่าสัมประสิทธิ์โพซิโชนิก e_{11} และสัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่น มาคำนวณ ยิ่งทำให้สัดส่วนความแตกต่างเพิ่มมากขึ้น แต่สำหรับค่าที่ได้นั้นสามารถยืนยันได้ว่า ค่าสัมประสิทธิ์โพซิโชนิกสำหรับวัสดุสองมิตินั้นมีค่าสูงกว่าวัสดุที่มีโครงสร้างเป็นผลึก

นอกจากนี้ยังพบว่าค่าโพซิโชนิกสำหรับชั้นเดี่ยวของ $TMDC$ มีแนวโน้มเดียวกันกับเลขอะตอมของธาตุในหมู่ซัลโคจีไนด์ในตารางธาตุ นั่นคือเมื่อเลขอะตอมของซัลโคจีไนด์เพิ่มขึ้น (S^{16}, Se^{34}, Te^{52}) ค่าสัมประสิทธิ์โพซิโชนิกสำหรับชั้นเดี่ยวของวัสดุที่อะตอมซัลโคจีไนด์ ก็จะมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย ในงานวิจัยชิ้นนี้พบว่า ค่าสัมประสิทธิ์โพซิโชนิกสำหรับชั้นเดี่ยวของ $MoTe_2$ มีค่าสูงสุด และลดลงตามเลขอะตอมที่ลดลงของธาตุซัลโคจีไนด์ ส่วนชั้นเดี่ยวของ WS_2 จะมีค่าสัมประสิทธิ์โพซิโชนิกต่ำสุด แนวโน้มที่ได้มานั้นตรงกับแนวโน้มของ Duerloo และคณะ

การศึกษาค่าสัมประสิทธิ์โพซิโชนิกในงานวิจัยชิ้นนี้ ไม่เพียงแต่ต้องการตรวจสอบสมมติฐานที่ว่า วัสดุสองมิติจะมีค่าสัมประสิทธิ์โพซิโชนิกมากกว่าวัสดุที่อยู่ในโครงสร้างที่เป็นสามมิติ แต่ยังเป็น การตรวจสอบผลของการคำนวณก่อนหน้าด้วย เนื่องจากยังไม่มีผลการทดลองเพื่อหาสัมประสิทธิ์โพซิโชนิกสำหรับวัสดุสองมิติ และจากผลการคำนวณที่ได้ในงานวิจัยนี้กับงานวิจัยก่อนหน้าที่มีความแตกต่างกัน ทำให้เป็นสิ่งที่น่าสนใจที่จะทำการทดลองเพื่อหาค่าของสัมประสิทธิ์โพซิโชนิกของวัสดุสองมิติเหล่านี้ต่อไป

รายการอ้างอิง

- [1] Vatansever D, Siores E, Shah T. Alternative Resources for Renewable Energy: Piezoelectric and Photovoltaic Smart Structures[online]. 2012. Available from: <http://dx.doi.org/10.5772/50570>[2013, November 10]
- [2] Velazquez JM, Baskaran S, Gaikwad AV, Ngo-Duc TT, He XT, Oye MM, et al. Effective Piezoelectric Response of Substrate-Integrated ZnO Nanowire Array Devices on Galvanized Steel. *Acs Appl Mater Inter*. 2013;5(21):10650-7.
- [3] Zhang CL, Chen WQ, Zhang C. Two-dimensional theory of piezoelectric plates considering surface effect. *Eur J Mech a-Solid*. 2013;41:50-7.
- [4] Zhang CL, Zhu J, Chen WQ, Zhang C. Two-dimensional theory of piezoelectric shells considering surface effect. *Eur J Mech a-Solid*. 2014;43:109-17.
- [5] Zhou J, Fei P, Gao YF, Gu YD, Liu J, Bao G, et al. Mechanical-electrical triggers and sensors using piezoelectric microwires/nanowires. *Nano Lett*. 2008;8(9):2725-30.
- [6] Horowitz SB, Mathias AD, Fox JR, Cortes JP, Sanghadasa M, Ashley P. Effects of scaling and geometry on the performance of piezoelectric microphones. *Sensor Actuat a-Phys*. 2012;185:24-32.
- [7] Rocha JG, Goncalves LM, Rocha PF, Silva MP, Lanceros-Mendez S. Energy Harvesting From Piezoelectric Materials Fully Integrated in Footwear. *Ieee T Ind Electron*. 2010;57(3):813-9.
- [8] Nye JF. Physical properties of crystals, their representation by tensors and matrices. Oxford,: Clarendon Press; 1957. 322 p. p.
- [9] Ledbetter H, Ogi H, Nakamura N. Elastic, anelastic, piezoelectric coefficients of monocystal lithium niobate. *Mech Mater*. 2004;36(10):941-7.
- [10] Cao CB, Chan HLW, Choy CL. Piezoelectric coefficient of InN thin films prepared by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 2003;441(1-2):287-91.

- [11] Huang Z, Leighton G, Wright R, Duval F, Chung HC, Kirby P, et al. Determination of piezoelectric coefficients and elastic constant of thin films by laser scanning vibrometry techniques. *Sensor Actuat a-Phys.* 2007;135(2):660-5.
- [12] Shimada K. First-principles determination of piezoelectric stress and strain constants of wurtzite III-V nitrides. *Jpn J Appl Phys 2.* 2006;45(12-16):L358-L60.
- [13] Duerloo KAN, Ong MT, Reed EJ. Intrinsic Piezoelectricity in Two-Dimensional Materials. *J Phys Chem Lett.* 2012;3(19): 2871-6.
- [14] Sholl DS, Steckel JA. *Density functional theory : a practical introduction.* Hoboken, N.J.: Wiley; 2009. xii, 238 p. p.
- [15] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett.* 1996;77(18):3865-8.
- [16] Zhong W, Kingsmith RD, Vanderbilt D. Giant Lo-to Splitting Sin Perovskite Ferroelectrics. *Phys Rev Lett.* 1994;72(22):3618-21.
- [17] Nakhmanson SM, Rabe KM, Vanderbilt D. Polarization enhancement in two- and three-component ferroelectric superlattices. *Appl Phys Lett.* 2005;87(10).
- [18] Shah SH, Bristowe PD, Kolpak AM, Rappe AM. First principles study of three-component SrTiO₃/BaTiO₃/PbTiO₃ ferroelectric superlattices. *J Mater Sci.* 2008;43(11):3750-60.
- [19] Perdew JP, Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B,* 1981;23, 5048-5079.
- [20] Perdew JP, Chevary JA, Vosko SH, Jackson KA, Pederson MR, Singh DJ, Fiolhais C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Phys. Rev. B,* 1992;46, 6671-6687.
- [21] Hammer B, Hansen LB, Norskov JK. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals, *Phys. Rev. B,* 1999;59, 7413-7421.
- [22] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, Ceresoli D, Chiarotti GL, Cococcioni M, Dabo I, et al. QUANTUM ESPRESSO: A Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials. *J. Phys. Condens. Matter;* 2009;21, 395502.

- [23] Nye JF. Physical properties of crystals, their representation by tensors and matrices. Oxford,; Clarendon Press; 1957. 322 p. p.
- [24] Bader RFW, Nguyendang TT, Tal Y. A topological theory of molecular structure. Rep. Prog. Phys. 1981;44:893.
- [25] Wilson JA, Yoffe A. Transition Metal Dichalcogenides Discussion and Interpretation of Observed Optical, Electrical and Structural Properties. Adv. Phys. 1969;18:193-334.
- [26] Rease RS. An X-Ray Study of Boron Nitride. Acta Crystallogr. 1952;5:356-361.
- [27] Wieder HH. Electrical Behavior of Barium Titanate Single Crystals at Low Temperatures. Phys Rev. 1955;99:1161.
- [28] King-Smith RD, Vanderbilt D. Theory of polarization of crystalline solids. Physical review B, Condensed matter. 1993;47(3):1651-4.
- [29] Rabe KM, Ahn CH, Triscone J-M. Physics of ferroelectrics : a modern perspective. Berlin ; New York: Springer; 2007. xii, 388 p. p.

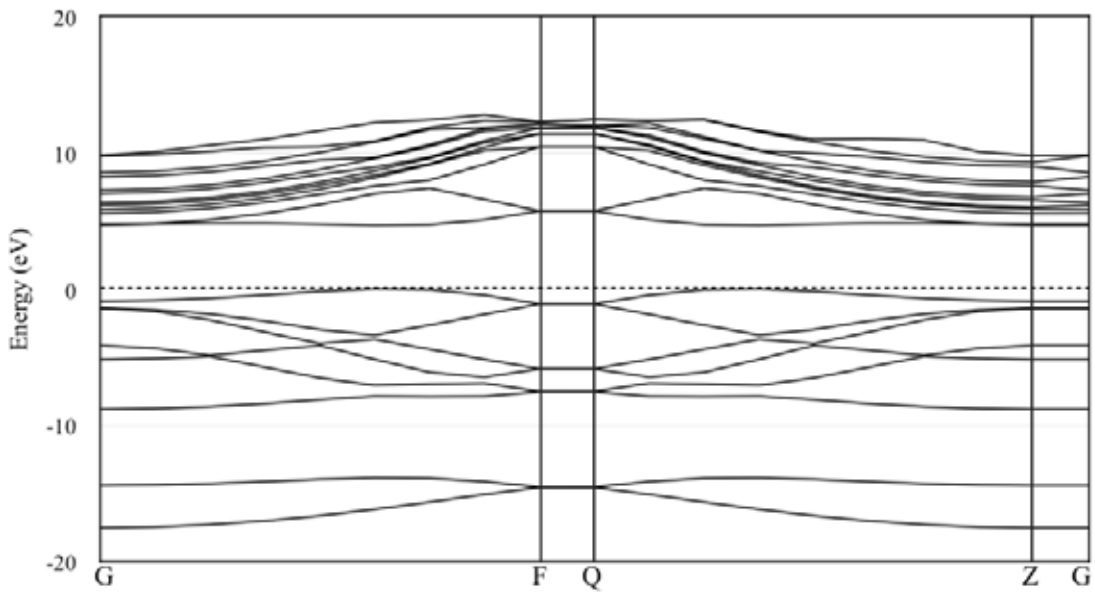
ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

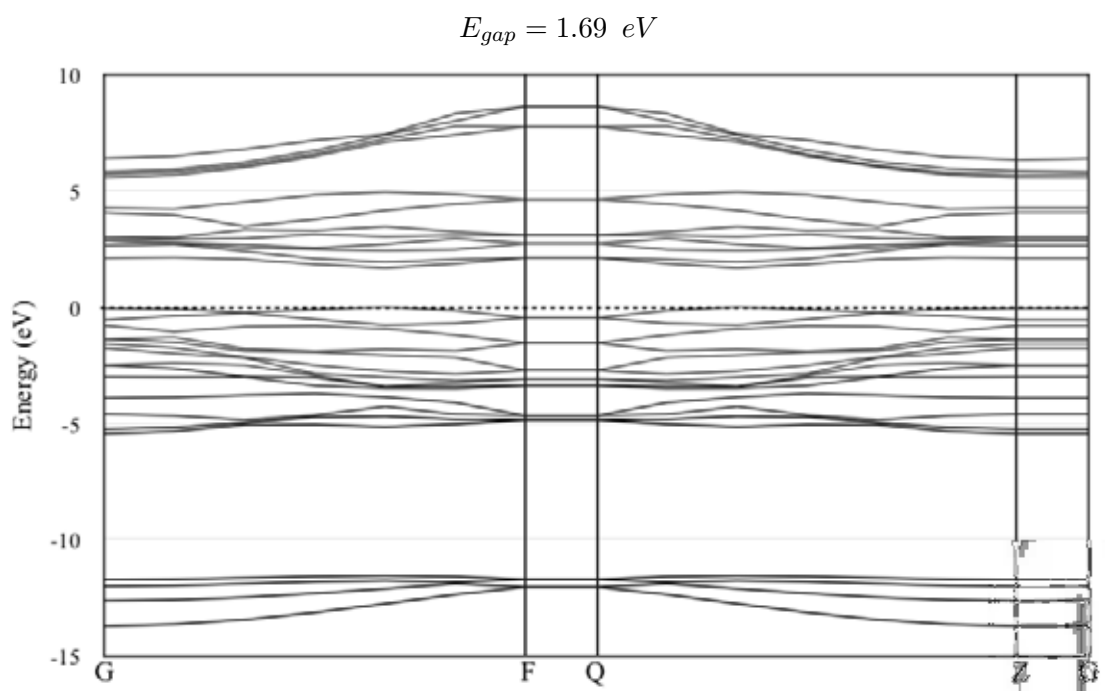
ช่องว่างแถบพลังงาน

บทนี้จะแสดงลักษณะของช่องว่างแถบพลังงานที่คำนวณได้ในงานวิจัยนี้ สำหรับชั้นเดี่ยวของ *BN* และ *TMDC* ซึ่งลักษณะของช่องว่างแถบพลังงานของวัสดุแต่ละชนิดจะไม่เหมือนกัน โดยรูป ก.1 - ก.7 จะเป็นลักษณะของช่องว่างแถบพลังงานของชั้นเดี่ยวของ *BN*, *MoS₂*, *MoSe₂*, *MoTe₂*, *WS₂*, *WSe₂* และ *WTe₂* ตามลำดับ

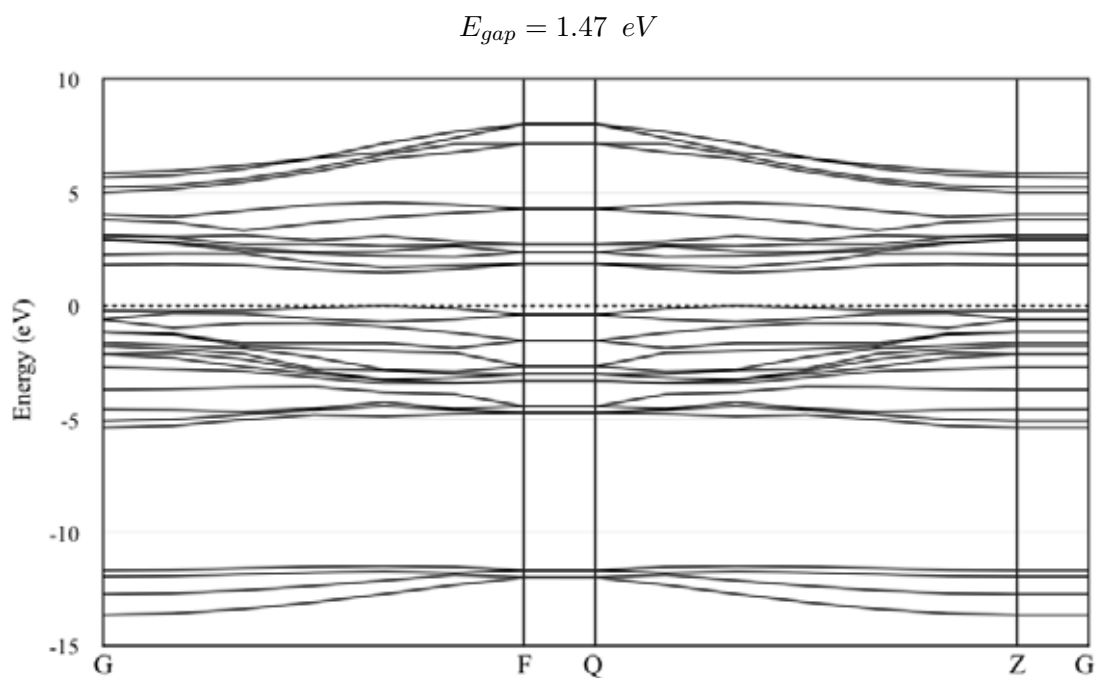
$$E_{gap} = 4.69 \text{ eV}$$



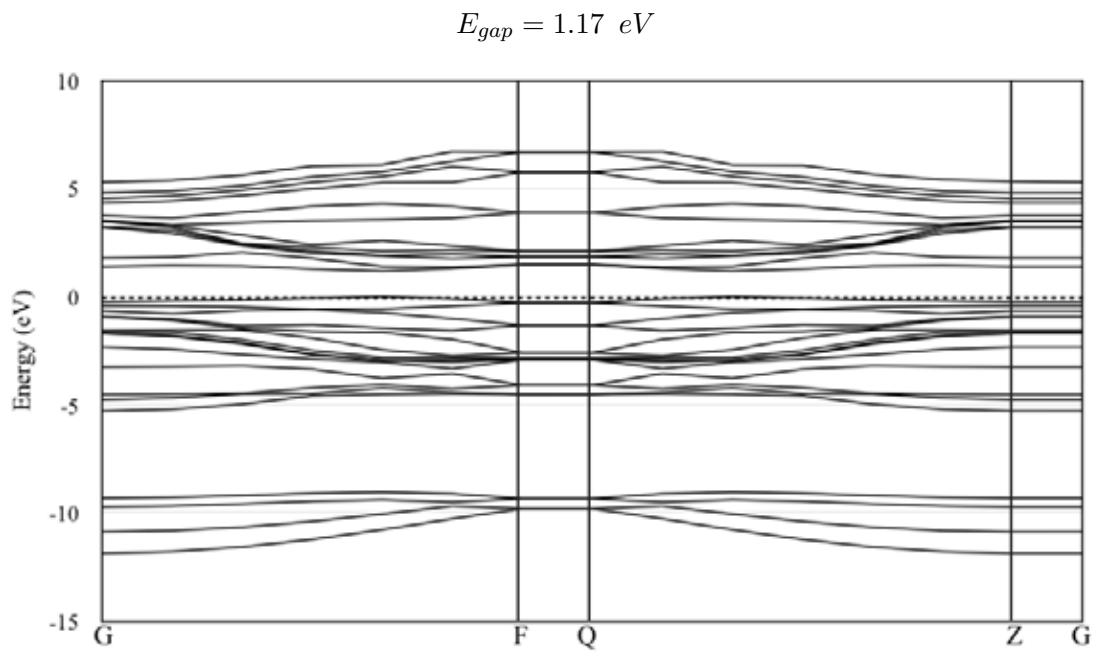
รูปที่ ก.1: ช่องว่างแถบพลังงานสำหรับชั้นเดี่ยวของ *BN*



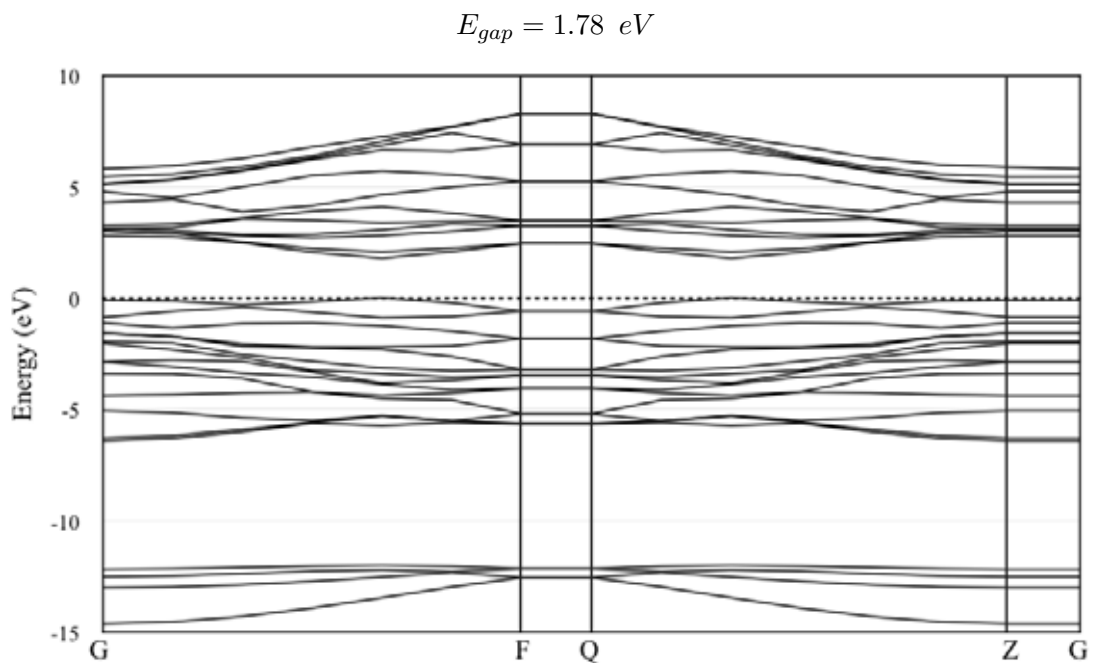
รูปที่ ก.2: ช่องว่างแถบพลังงานสำหรับชั้นเดี่ยวของ MoS_2



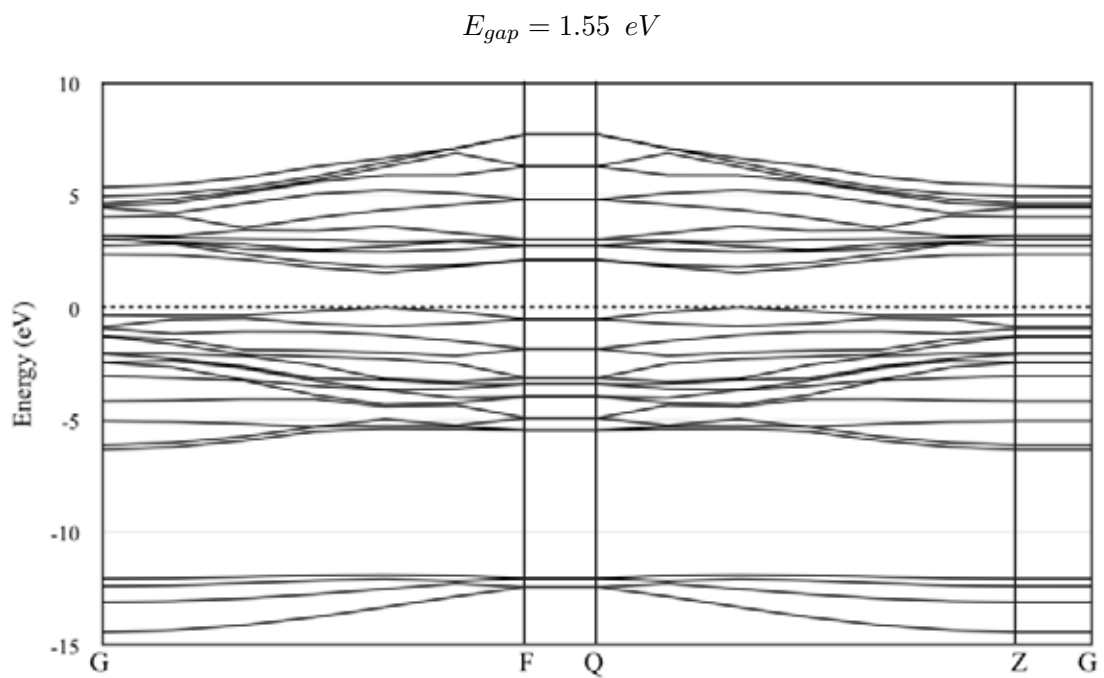
รูปที่ ก.3: ช่องว่างแถบพลังงานสำหรับชั้นเดี่ยวของ $MoSe_2$



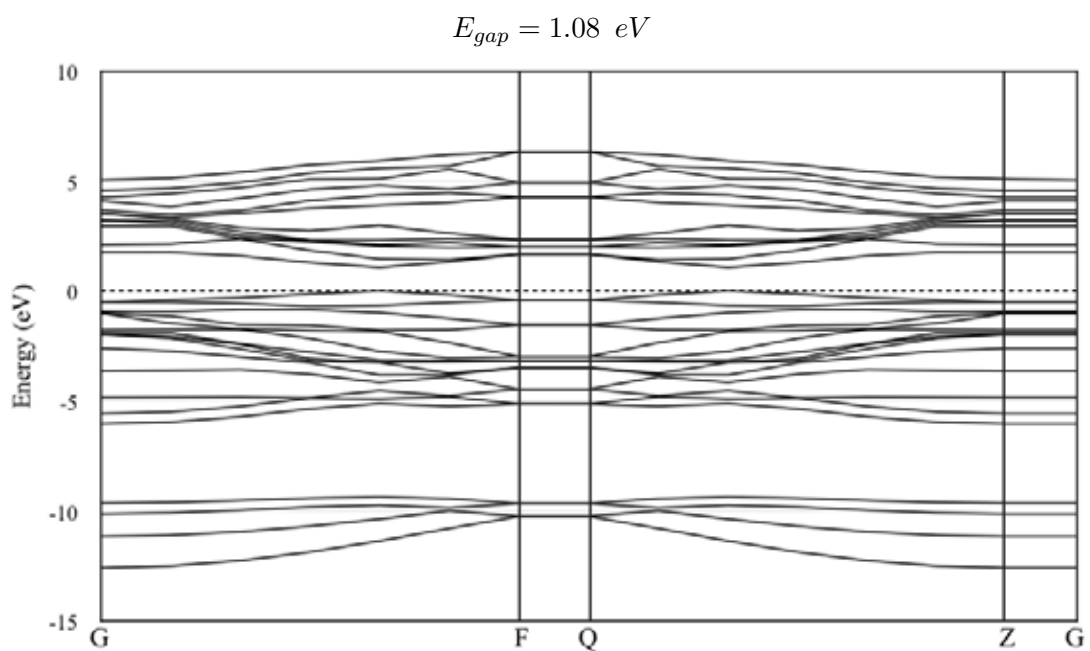
รูปที่ ก.4: ช่องว่างแถบพลังงานสำหรับชั้นเดี่ยวของ $MoTe_2$



รูปที่ ก.5: ช่องว่างแถบพลังงานสำหรับชั้นเดี่ยวของ WS_2



รูปที่ ก.6: ช่องว่างแถบพลังงานสำหรับชั้นเดี่ยวของ WSe_2



รูปที่ ก.7: ช่องว่างแถบพลังงานสำหรับชั้นเดี่ยวของ WTe_2

ภาคผนวก ข

ตำแหน่งอะตอมและประจุยังผลสำหรับ การคำนวณค่าโพลาไรเซชัน

การคำนวณการเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันต่อหน่วยพื้นที่ ตามสมการที่ 2.27 จำเป็นจะต้องใช้ข้อมูลของตำแหน่งอะตอมและค่าประจุยังผลของแต่ละอะตอม เนื่องจากโครงสร้างมีความเครียดในทิศ x จึงศึกษาเฉพาะการเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันในทิศ x ดังนั้น ในส่วนนี้จะแสดงข้อมูลของตำแหน่งอะตอมในหน่วยเซลล์และค่าประจุยังผล (Z_{xx}^*) ของแต่ละอะตอมที่ความเครียดต่าง ๆ

โดยข้อมูลของตำแหน่งแต่ละอะตอมเป็นสัดส่วน (fraction) ของหน่วยเซลล์ในทิศ x ฉะนั้น จำเป็นต้องนำข้อมูลดังกล่าวคูณกับค่าคงที่แลตทิซในทิศ x ก่อนนำไปคำนวณ ในตารางที่ ข.1 จะแสดงค่าคงที่แลตทิซในแกน a ซึ่งอยู่ในทิศ x เพื่อใช้เป็นข้อมูลในการคำนวณระยะที่เปลี่ยนไปของแต่ละอะตอม (Δu_i) โดยค่าคงที่แลตทิซที่แสดงในตารางนี้ เป็นค่าคงที่แลตทิซของหน่วยเซลล์ ในขณะที่โครงสร้างไม่มีความเครียด ($\varepsilon = 0$) สำหรับค่าคงที่แลตทิซที่ความเครียดต่าง ๆ สามารถคำนวณได้ด้วยสมการข้างล่าง

$$a = \varepsilon a_0 + a_0$$

นอกจากนี้ในตารางที่ ข.1 ยังแสดงความยาวของแกน b เพื่อใช้เป็นข้อมูลในการคำนวณพื้นที่ของชั้นเดี่ยวแต่ละชนิด (A) สำหรับพื้นที่ของหน่วยเซลล์ที่ความเครียดต่าง ๆ สามารถคำนวณโดยเปลี่ยนค่าความยาวในแกน a โดยกำหนดให้ความยาวในแกน b คงที่ (b_0)

ตารางที่ ข.2 - ข.8 จะแสดงสัดส่วนของอะตอมแต่ละอะตอมในแกน a สำหรับชั้นเดี่ยวของ BN , MoS_2 , $MoSe_2$, $MoTe_2$, WS_2 , WSe_2 และ $MoTe_2$ ตามลำดับ

ตารางที่ ข.9 - ข.15 แสดงประจุยังผล (Z_{xx}^*) สำหรับชั้นเดี่ยวของ BN , MoS_2 , $MoSe_2$, $MoTe_2$, WS_2 , WSe_2 และ $MoTe_2$ ตามลำดับ ในส่วนของค่าประจุยังผลที่แสดงในตารางจะเป็นจำนวนเท่าของประจุอิเล็กตรอน ($-1.602 \times 10^{-19} C$)

สำหรับการคำนวณโพลาไรเซชันของผลึก $BaTiO_3$ และ $PbTiO_3$ จะใช้ข้อมูลของตำแหน่งอะตอมในทิศ z และประจุยังผลในทิศ z เท่านั้น เพราะโครงสร้างของผลึกทั้งสอง จะใช้หน่วยเซลล์

ตารางที่ ข.1: ค่าคงที่แลตทิซของแกน a_0 และแกน b_0 สำหรับชั้นเดี่ยวของ BN และ $TMDC$

วัสดุ	a_0 (Å)	b_0 (Å)
BN	4.34700	2.51000
MoS_2	5.54740	3.20267
$MoSe_2$	5.75946	3.32507
$MoTe_2$	6.12209	3.53515
WS_2	5.51038	3.18092
WSe_2	5.71172	3.29680
WTe_2	6.10405	3.52383

ตารางที่ ข.2: สัดส่วนตำแหน่งแต่ละอะตอมของ BN

ความเครียด	-0.01	-0.005	0	0.005	0.01
B_1	0.337790	0.335492	0.333333	0.331107	0.328902
B_2	0.837848	0.835523	0.833200	0.831038	0.828900
N_1	0.003956	0.001937	0.000000	-0.001977	-0.003939
N_2	0.503661	0.501846	0.499890	0.497965	0.496061

เตตระโกนอล ซึ่งแกน $a = b \neq c$ ซึ่งการคำนวณ Δu จำเป็นต้องเทียบตำแหน่งอะตอมกับโครงสร้างที่ไม่มีข้อ และมีสมมาตรในทิศตรงข้าม นั่นคือโครงสร้างที่เป็นลูกบาศก์ ดังนั้นจึงมีการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งอะตอมเฉพาะแกน c หรือ ทิศ z เท่านั้น ตารางที่ ข.16 และ ข.17 สัดส่วนแสดงตำแหน่งอะตอมของโครงสร้างที่มีสมมาตรในทิศตรงข้ามในทิศ z ($u_i(z)$) ตำแหน่งอะตอมของโครงสร้างที่ไม่มีสมมาตรในทิศตรงข้ามในทิศ z ($u_f(z)$) และประจุยังผลของผลึก $BaTiO_3$ และ $PbTiO_3$ ตามลำดับ

ตารางที่ ข.3: สัดส่วนตำแหน่งแต่ละอะตอมของ MoS_2

ความเครียด	-0.01	-0.005	0	0.005	0.01
Mo_1	0.336962	0.335133	0.333303	0.331506	0.329681
Mo_2	0.837452	0.835267	0.833317	0.831360	0.829326
S_1	0.003435	0.001663	-0.000009	-0.001718	-0.003333
S_2	0.003435	0.001663	-0.000009	-0.001718	-0.003331
S_3	0.503599	0.501881	0.499998	0.498195	0.496403
S_4	0.503601	0.501881	0.500000	0.498196	0.496403

ตารางที่ ข.4: สัดส่วนตำแหน่งแต่ละอะตอมของ $MoSe_2$

ความเครียด	-0.01	-0.005	0	0.005	0.01
Mo_1	0.837608	0.835454	0.833306	0.831168	0.829161
Mo_2	0.336956	0.335127	0.333301	0.331470	0.329649
Se_1	0.503529	0.501803	0.499999	0.498221	0.496529
Se_2	0.503527	0.501801	0.499999	0.498219	0.496531
Se_3	0.003433	0.001651	-0.000002	-0.001628	-0.003361
Se_4	0.003433	0.001651	-0.000002	-0.001628	-0.003361

ตารางที่ ข.5: สัดส่วนตำแหน่งแต่ละอะตอมของ $MoTe_2$

ความเครียด	-0.01	-0.005	0	0.005	0.01
Mo_1	0.838213	0.835243	0.833226	0.831021	0.828779
Mo_2	0.336840	0.335088	0.333257	0.331470	0.329711
Te_1	0.003037	0.001529	-0.000020	-0.001274	-0.003376
Te_2	0.503534	0.501905	0.499935	0.497796	0.496563
Te_3	0.503534	0.501906	0.499935	0.497797	0.496564
Te_4	0.003038	0.001529	-0.000020	-0.001274	-0.003377

ตารางที่ ข.6: สัดส่วนตำแหน่งแต่ละอะตอมของ WS_2

ความเครียด	-0.01	-0.005	0	0.005	0.01
W_1	0.336943	0.335087	0.333317	0.331534	0.329719
W_2	0.837529	0.835384	0.833313	0.831236	0.829195
S_1	0.003488	0.001826	0.000002	-0.001744	-0.003385
S_2	0.003488	0.001826	0.000002	-0.001744	-0.003385
S_3	0.503527	0.501690	0.499991	0.498277	0.496510
S_4	0.503524	0.501689	0.499990	0.498277	0.496509

ตารางที่ ข.7: สัดส่วนตำแหน่งแต่ละอะตอมของ WSe_2

ความเครียด	-0.01	-0.005	0	0.005	0.01
W_1	0.837701	0.835226	0.833232	0.831115	0.828923
W_2	0.336833	0.335011	0.333278	0.331499	0.329724
Se_1	0.003411	0.001474	-0.000027	-0.001714	-0.003387
Se_2	0.003411	0.001473	-0.000027	-0.001715	-0.003387
Se_3	0.503420	0.502007	0.499928	0.498175	0.496495
Se_4	0.503419	0.502009	0.499928	0.498174	0.496496

ตารางที่ ข.8: สัดส่วนตำแหน่งแต่ละอะตอมของ WTe_2

ความเครียด	-0.01	-0.005	0	0.005	0.01
W_1	0.340718	0.337707	0.333296	0.334324	0.332636
W_2	0.842002	0.840228	0.833296	0.835119	0.832639
Te_1	0.006971	0.005266	0.000002	0.001463	0.000330
Te_2	0.006975	0.005265	0.000002	0.001463	0.000329
Te_3	0.506850	0.505399	0.500003	0.502505	0.500333
Te_4	0.506853	0.505398	0.500003	0.502505	0.500333

ตารางที่ ข.9: ประจักษ์ผลแต่ละอะตอมของ BN

ความเครียด	-0.01	-0.005	0.005	0.01
$Z_{B_1}^*$	2.69375	2.70426	2.70443	2.70334
$Z_{B_2}^*$	2.68406	2.68885	2.70398	2.70332
$Z_{N_1}^*$	-2.69923	-2.70285	-2.70424	-2.70335
$Z_{N_2}^*$	-2.67858	-2.69026	-2.70417	-2.70331

ตารางที่ ข.10: ประจักษ์ผลแต่ละอะตอมของ MoS_2

ความเครียด	-0.01	-0.005	0.005	0.01
$Z_{Mo_1}^*$	-1.49947	-1.48993	-1.41108	-1.37165
$Z_{Mo_2}^*$	-1.52114	-1.46330	-1.40873	-1.37810
$Z_{S_1}^*$	0.75216	0.73246	0.70704	0.69232
$Z_{S_2}^*$	0.75236	0.73252	0.70691	0.69242
$Z_{S_3}^*$	0.75821	0.74427	0.70275	0.68255
$Z_{S_4}^*$	0.75788	0.74398	0.70311	0.68246

ตารางที่ ข.11: ประจักษ์ผลแต่ละอะตอมของ $MoSe_2$

ความเครียด	-0.01	-0.005	0.005	0.01
$Z_{Mo_1}^*$	-2.22786	-2.18441	-2.11191	-2.07533
$Z_{Mo_2}^*$	-2.20730	-2.17900	-2.11645	-2.08634
$Z_{Se_1}^*$	1.11286	1.09414	1.05425	1.03652
$Z_{Se_2}^*$	1.11275	1.09398	1.05439	1.03625
$Z_{Se_3}^*$	1.10487	1.08778	1.05979	1.04445
$Z_{Se_4}^*$	1.10469	1.08751	1.05993	1.04444

ตารางที่ ข.12: ประจักษ์ผลแต่ละอะตอมของ $MoTe_2$

ความเครียด	-0.01	-0.005	0.005	0.01
$Z_{Mo_1}^*$	-3.67022	-3.58509	-3.52252	-3.48687
$Z_{Mo_2}^*$	-3.59925	-3.60505	-3.52797	-3.50034
$Z_{Te_1}^*$	1.81541	1.78643	1.77328	1.75268
$Z_{Te_2}^*$	1.81925	1.80883	1.75208	1.74071
$Z_{Te_3}^*$	1.81944	1.80834	1.75192	1.74105
$Z_{Te_4}^*$	1.81536	1.78654	1.77320	1.75276

ตารางที่ ข.13: ประจักษ์ผลแต่ละอะตอมของ WS_2

ความเครียด	-0.01	-0.005	0.005	0.01
$Z_{W_1}^*$	-0.92575	-0.90462	-0.85642	-0.83231
$Z_{W_2}^*$	-0.94106	-0.91285	-0.84933	-0.81656
$Z_{S_1}^*$	0.46385	0.45370	0.42748	0.41476
$Z_{S_2}^*$	0.46394	0.45376	0.42755	0.41463
$Z_{S_3}^*$	0.46940	0.45500	0.42530	0.40968
$Z_{S_4}^*$	0.46961	0.45501	0.42541	0.40981

ตารางที่ ข.14: ประจักษ์ผลแต่ละอะตอมของ WSe_2

ความเครียด	-0.01	-0.005	0.005	0.01
$Z_{W_1}^*$	-1.56537	-1.51971	-1.46349	1.42638
$Z_{W_2}^*$	-1.54830	-1.53194	-1.46298	1.43874
$Z_{Se_1}^*$	0.77379	0.75542	0.73554	0.72086
$Z_{Se_2}^*$	0.77393	0.75537	0.73536	0.72118
$Z_{Se_3}^*$	0.78285	0.77030	0.72779	0.71144
$Z_{Se_4}^*$	0.78310	0.77055	0.72778	0.71164

ตารางที่ ข.15: ประจักษ์ผลแต่ละอะตอมของ WT_{e2}

ความเครียด	-0.01	-0.005	0.005	0.01
$Z_{W_1}^*$	-2.90996	-2.84446	-2.77820	-2.74528
$Z_{W_2}^*$	-2.88656	-2.86844	-2.78771	-2.74561
$Z_{Te_1}^*$	1.43719	1.41851	1.38159	1.37300
$Z_{Te_2}^*$	1.43682	1.41859	1.38161	1.37256
$Z_{Te_3}^*$	1.46132	1.43785	1.40123	1.37269
$Z_{Te_4}^*$	1.46118	1.43795	1.40148	1.37265

ตารางที่ ข.16: สัดส่วนตำแหน่งอะตอมของโครงสร้างที่มีสมมาตรในทิศตรงข้ามในทิศ z ($u_i(z)$) ตำแหน่งอะตอมของโครงสร้างที่ไม่มีสมมาตรในทิศตรงข้ามในทิศ z ($u_f(z)$) และประจักษ์ผลของผลึก $BaTiO_3$

วัสดุ	$u_i(z)$	$u_f(z)$	Z_{zz}^*
<i>Ti</i>	0.50000	0.51372	6.12370
<i>Ba</i>	0	0	2.83643
<i>O</i> ₁	0.50000	0.48592	-2.02571
<i>O</i> ₂	0.50000	0.48592	-2.02572
<i>O</i> ₃	0	-0.02152	-4.90871

* $a = b = 3.91099 \text{ \AA}$, $c = 3.96421 \text{ \AA}$

ตารางที่ ข.17: สัดส่วนตำแหน่งอะตอมของโครงสร้างที่มีสมมาตรในทิศตรงข้ามในทิศ z ($u_i(z)$) ตำแหน่งอะตอมของโครงสร้างที่ไม่มีสมมาตรในทิศตรงข้ามในทิศ z ($u_f(z)$) และประจัญผลของผลึก $PbTiO_3$

วัสดุ	$u_i(z)$	$u_f(z)$	Z_{zz}^*
<i>Ti</i>	0.50000	0.50061	5.26718
<i>Pb</i>	0	0	3.43644
<i>O</i> ₁	0.50000	0.61611	-2.21002
<i>O</i> ₂	0.50000	0.61611	-2.21001
<i>O</i> ₃	0	0.11675	-4.28360

* $a = b = 3.78902 \text{ \AA}$, $c = 4.46461 \text{ \AA}$

ภาคผนวก ค

การเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันต่อหน่วยพื้นที่

ในบทนี้จะประกอบด้วยตารางแสดงการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันต่อหน่วยพื้นที่ในแต่ละความเครียด และกราฟความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันต่อหน่วยพื้นที่กับความเครียด สำหรับชั้นเดี่ยว *TMDC* ซึ่งเมื่อพิจารณาจากสมการ

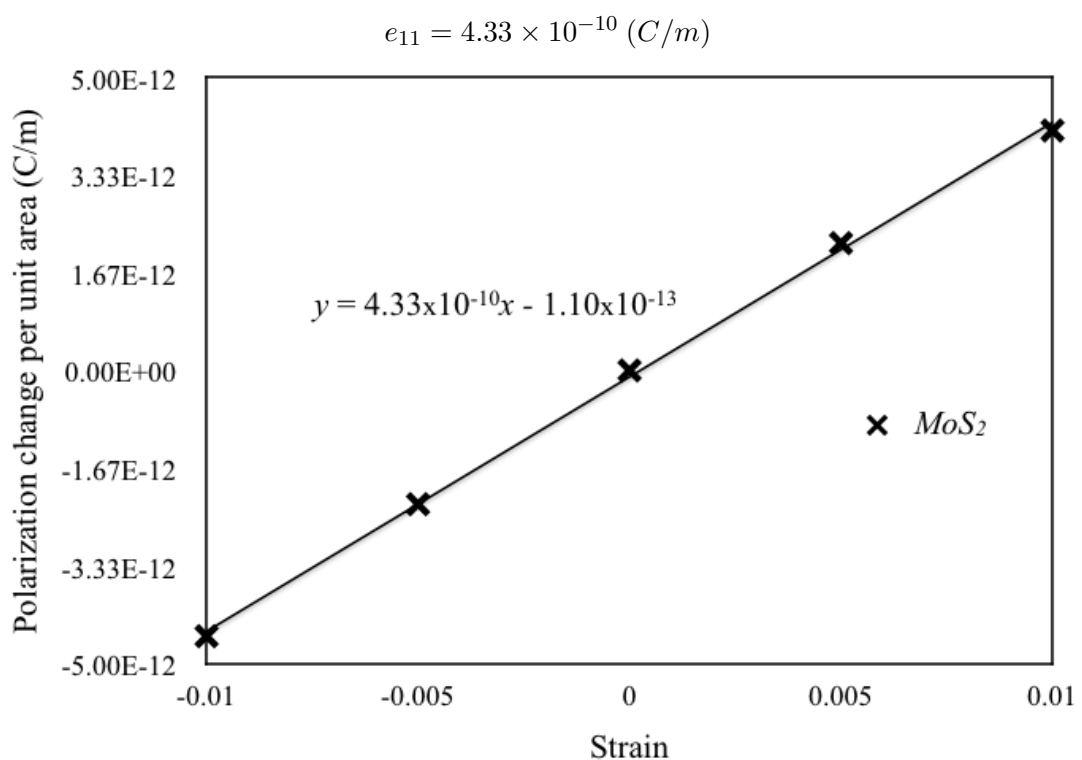
$$P_1 = e_{11}\varepsilon_1$$

จะเห็นว่า การเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันต่อหน่วยพื้นที่ในทิศ x จะมีความสัมพันธ์เชิงเส้นกับความเครียดในทิศเดียวกัน โดยมีค่าคงที่เป็นสัมประสิทธิ์ไพเอโซอิเล็กทริก e_{11} นั่นคือ ถ้าเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสองค่านี้ สัมประสิทธิ์ไพเอโซอิเล็กทริก e_{11} ก็คือ ความชันที่ได้จากกราฟนั่นเอง

ตารางที่ ค.1 - ค.6 แสดงค่าการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันต่อหน่วยพื้นที่ในแต่ละความเครียด และ รูปที่ ค.1 - ค.6 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันต่อหน่วยพื้นที่กับความเครียด สำหรับชั้นเดี่ยวของ MoS_2 , $MoSe_2$, $MoTe_2$, WS_2 , WSe_2 และ WTe_2 ตามลำดับ โดยการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันต่อหน่วยพื้นที่ที่แสดงในตารางนั้น เป็นค่าที่เปลี่ยนแปลงเทียบกับโพลาริเซชันต่อหน่วยพื้นที่ที่ความเครียดเป็นศูนย์ ($\varepsilon = 0$)

ตารางที่ ค.1: การเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันต่อหน่วยพื้นที่สำหรับชั้นเดี่ยวของ MoS_2

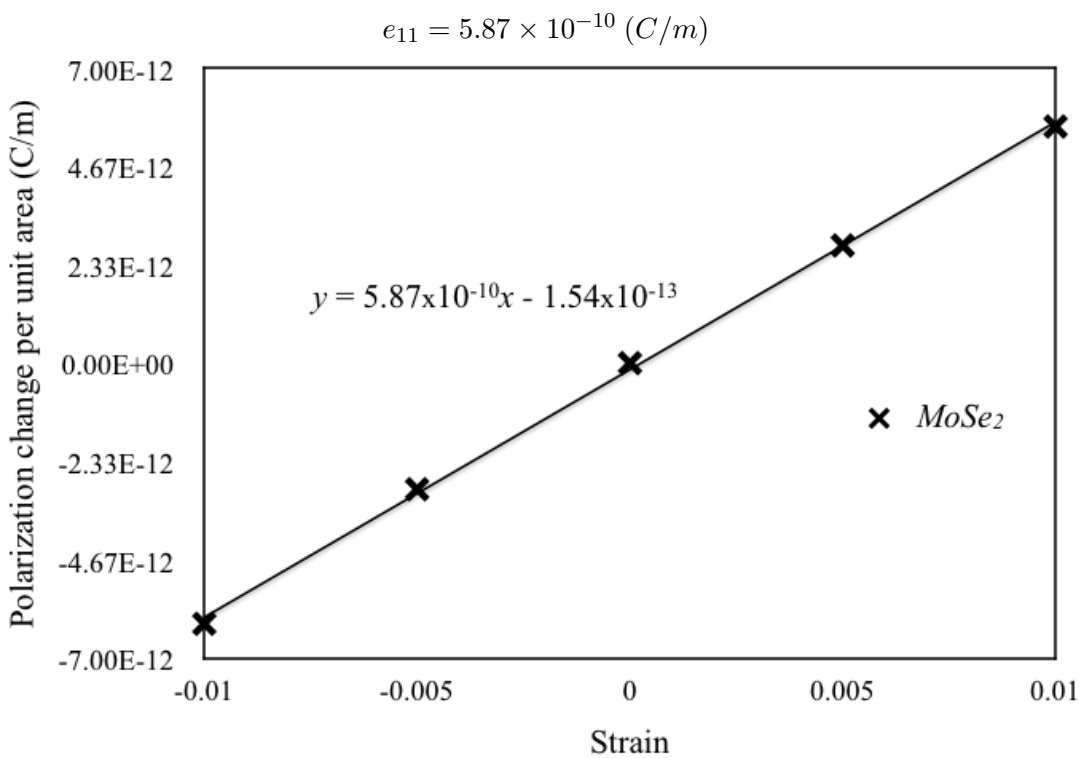
ความเครียด	P_1 (pC/m)
-0.01	-4.532
-0.005	-2.277
0	0
0.005	2.172
0.01	4.092



รูปที่ ค.1: กราฟความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันต่อหน่วยพื้นที่กับความเครียดสำหรับชั้นเดี่ยวของ MoS_2

ตารางที่ ค.2: การเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันต่อหน่วยพื้นที่สำหรับชั้นเดี่ยวของ $MoSe_2$

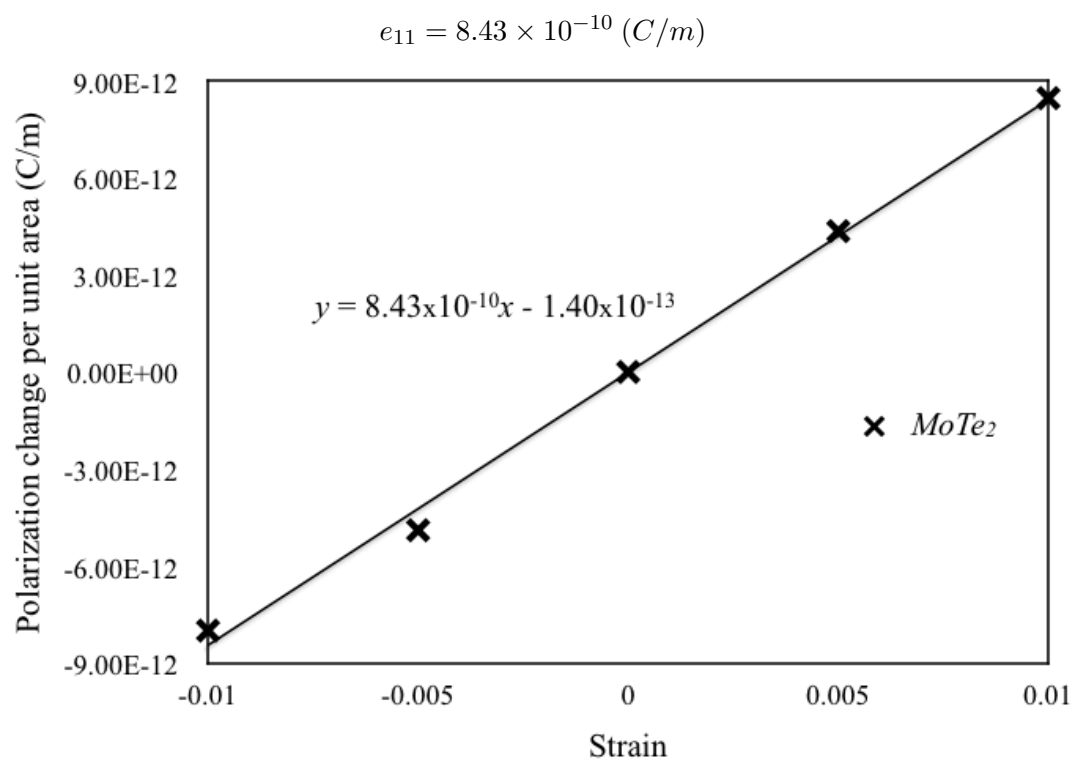
ความเครียด	P_1 (pC/m)
-0.01	-6.175
-0.005	-2.988
0	0
0.005	2.794
0.01	5.614



รูปที่ ค.2: กราฟความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันต่อหน่วยพื้นที่กับความเครียดสำหรับชั้นเดี่ยวของ $MoSe_2$

ตารางที่ ค.3: การเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันต่อหน่วยพื้นที่สำหรับชั้นเดี่ยวของ $MoTe_2$

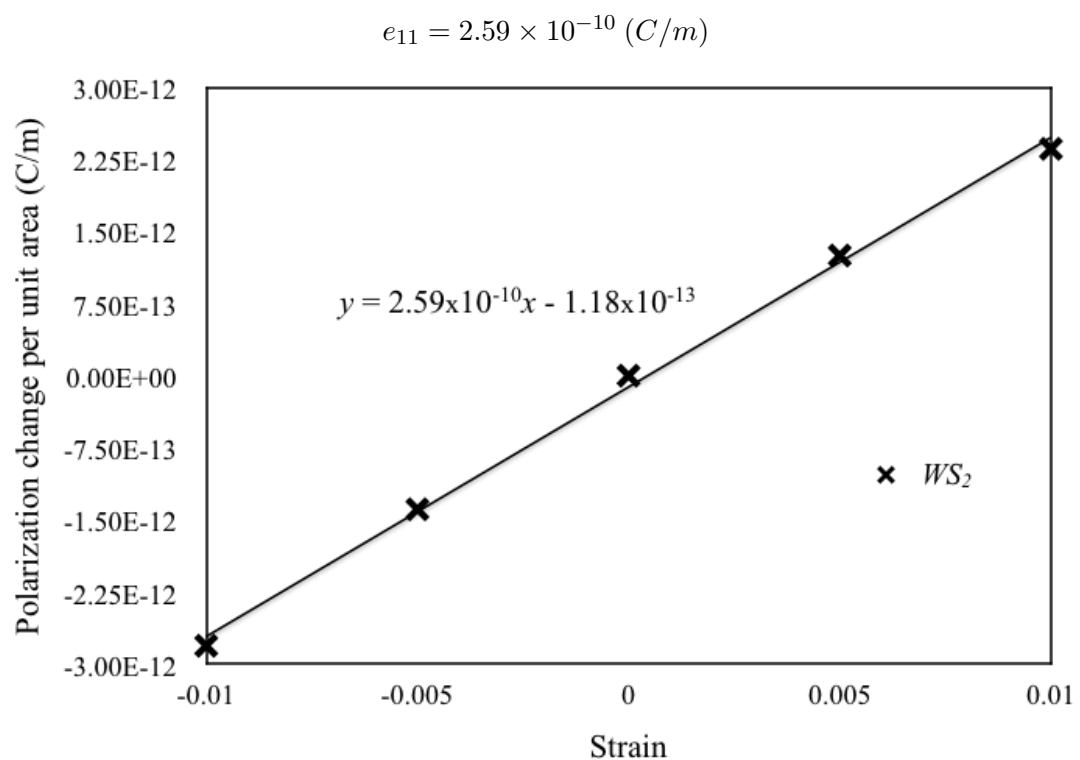
ความเครียด	P_1 (pC/m)
-0.01	-7.988
-0.005	-4.891
0	0
0.005	4.353
0.01	8.459



รูปที่ ค.3: กราฟความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันต่อหน่วยพื้นที่กับความเครียดสำหรับชั้นเดี่ยวของ $MoTe_2$

ตารางที่ ค.4: การเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันต่อหน่วยพื้นที่สำหรับชั้นเดี่ยวของ WS_2

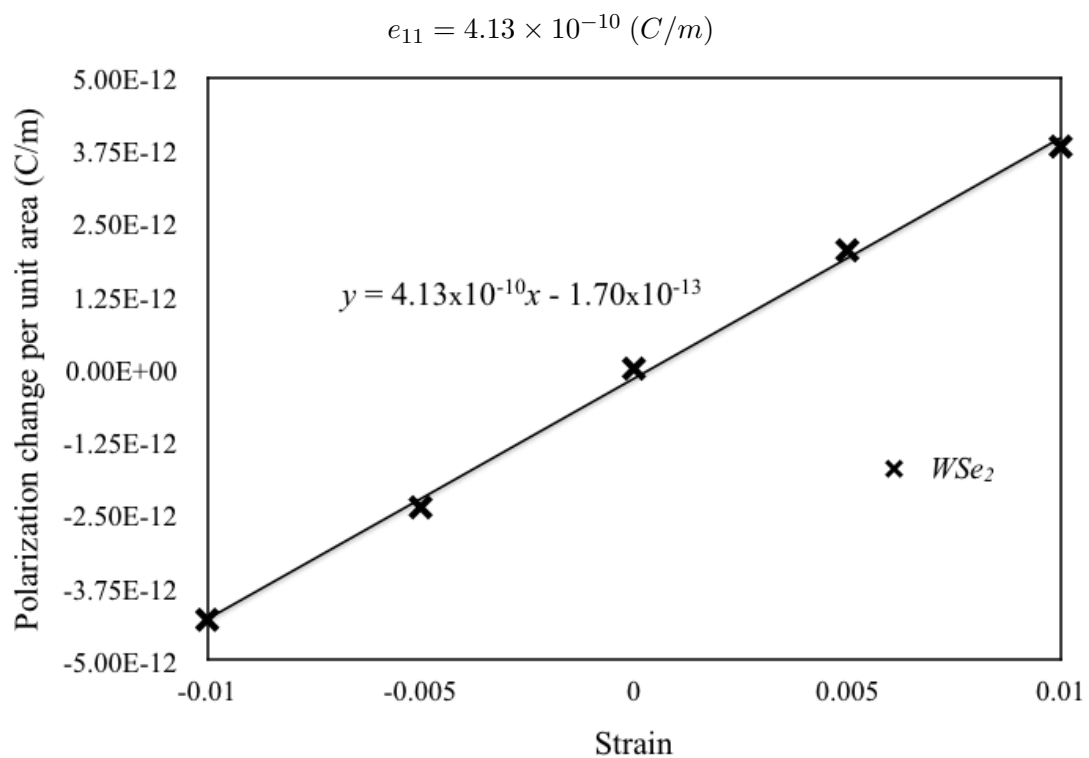
ความเครียด	P_1 (pC/m)
-0.01	-2.811
-0.005	-1.394
0	0
0.005	1.246
0.01	2.358



รูปที่ ค.4: กราฟความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันต่อหน่วยพื้นที่กับความเครียดสำหรับชั้นเดี่ยวของ WS_2

ตารางที่ ค.5: การเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันต่อหน่วยพื้นที่สำหรับชั้นเดี่ยวของ WSe_2

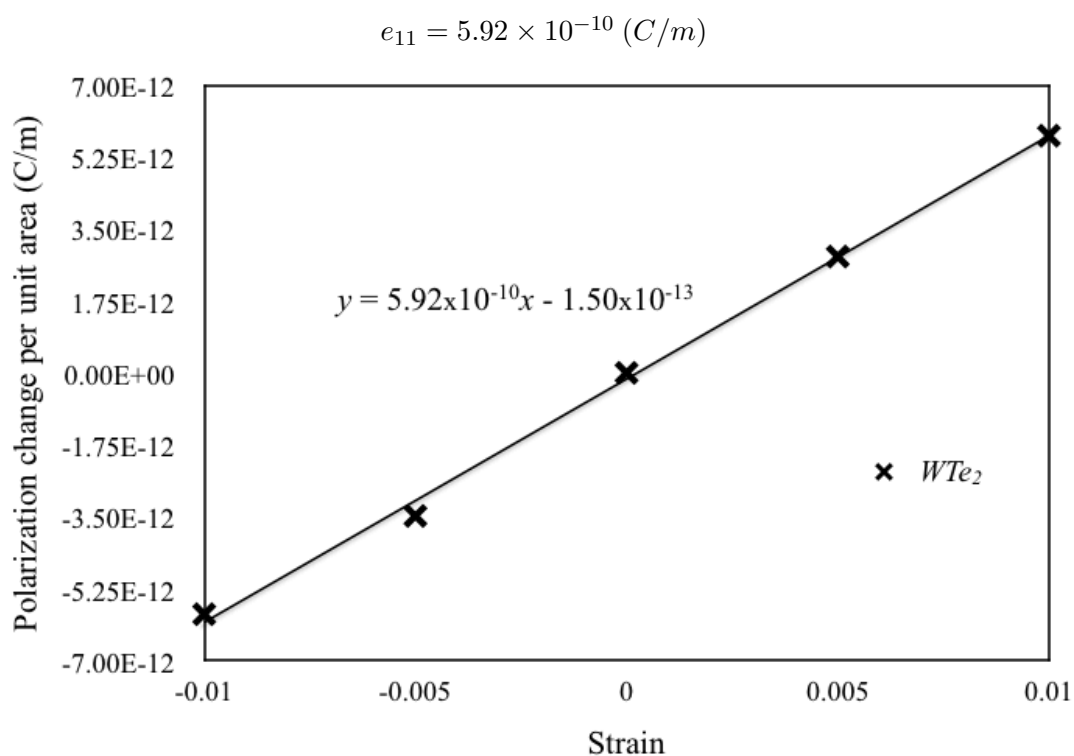
ความเครียด	P_1 (pC/m)
-0.01	-4.306
-0.005	-2.383
0	0
0.005	2.026
0.01	3.814



รูปที่ ค.5: กราฟความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันต่อหน่วยพื้นที่กับความเครียดสำหรับชั้นเดี่ยวของ WSe_2

ตารางที่ ค.6: การเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันต่อหน่วยพื้นที่สำหรับชั้นเดี่ยวของ WTe_2

ความเครียด	P_1 (pC/m)
-0.01	-5.868
-0.005	-3.482
0	0
0.005	2.829
0.01	5.773



รูปที่ ค.6: กราฟความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันต่อหน่วยพื้นที่กับความเครียดสำหรับชั้นเดี่ยวของ WTe_2

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวนราภรณ์ ตั้งหทัยทิพย์ เกิดเมื่อวันที่ 22 กรกฎาคม พ.ศ. 2532 ภูมิลำเนาอยู่ที่อำเภอท่าชนะ จังหวัดสุราษฎร์ธานี สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี หลักสูตรวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จากจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2554

การนำเสนอผลงาน

N. Tunghathaihip, T. Bovornratanaraks and N. Phaisangittisakul. "Calculation of piezo-electric coefficients for monolayer of boron nitride and transition metal dichalcogenides using density functional theory" Siam Physics Congress 2014. Nakhon Ratchasima, Thailand (26-29 March 2014)

ผลงานทางวิชาการที่ได้ตีพิมพ์

N. Tunghathaihip, T. Bovornratanaraks and N. Phaisangittisakul. "Calculation of piezo-electric coefficients for monolayer of boron nitride and transition metal dichalcogenides using density functional theory" SPC-2014 journal, Thai Journal of Physics, Series 10.

ทุนการศึกษา

ทุนอุดหนุนการศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา จากบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เพื่อเฉลิมฉลองวโรกาสที่พระบาทสมเด็จพระเจ้าอยู่หัวภูมิพลอดุลยเดชทรงเจริญพระชนมายุครบ 72 พรรษา (สำหรับนิตินิตโครงการทุนการศึกษาสมเด็จพระบรมโอรสาธิราชฯ สยามมกุฎราชกุมาร)