โครงการ

การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การศึกษาผลของการจัดเรียงอะตอมต่อสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ โดยใช้แบบจำลองทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

Effect of Atomic Configuration on Electronic Property of Layered $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ Alloys by Density Functional Theory Simulation

ชื่อนิสิต นายชญานนท์ อรรถปักษ์ **เลขประจำตัว** 5933415523

ภาควิชา ฟิสิกส์

ปีการศึกษา 2562

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ชื่อโครงการ: การศึกษาผลของการจัดเรียงอะตอมต่อสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ โดยใช้แบบจำลองทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

ชื่อนิสิต: นายชญานนท์ อรรถปักษ์ **รหัสประจำตัวนิสิต:** 5933415523

ภาควิชา: ฟิสิกส์

ปีการศึกษา: 2562

อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ: รศ. ดร. ธิติ บวรรัตนารักษ์

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม: อ. ดร. อรรณพ เอกธาราวงศ์

โครงการนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ภาคการศึกษาปลาย ปีการศึกษา 2562

คณะกรรมการสอบได้รับรองรายงานฉบับนี้แล้ว

รังสิมา ชาญพนา ..... ประธานกรรมการ
(อาจารย์ ดร. รังสิมา ชาญพนา)

ธิติ เตชธนพัฒน์ ..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธิติ เตชธนพัฒน์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(รองศาสตราจารย์ ดร. ธิติ บวรรัตนารักษ์)

อรรณพ เอกธาราวงศ์ ..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(อาจารย์ ดร. อรรณพ เอกธาราวงศ์)

ชื่อโครงการ: การศึกษาผลของการจัดเรียงอะตอมต่อสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ โดยใช้แบบจำลองทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น
ชื่อนิสิต: นายชญานนท์ อรรถปักษ์ **รหัสประจำตัวนิสิต:** 5933415523
ภาควิชา: ฟิสิกส์
ปีการศึกษา: 2562
อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ: รศ. ดร. ธิติ บวรรัตนารักษ์
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม: อ. ดร. อรรณพ เอกธาราวงศ์

บทคัดย่อ

วัสดุสองมิติของโลหะทรานซิชันไดแชลโคเจไนด์ (TMDs) จากโมลิบดีนัมและทังสเตนได้รับความสนใจจากคุณสมบัติการเป็นวัสดุกึ่งตัวนำ ซึ่งมีสมบัติแตกต่างจากผลึกสามมิติและเหมาะสำหรับการนำมาใช้งานทางอิเล็กทรอนิกส์ การประกอบกันเป็นวัสดุแบบชั้นผสมเป็นหนึ่งในวิธีการปรับปรุงและพัฒนาสมบัติของวัสดุสองมิติดังกล่าวให้สามารถนำมาประยุกต์ใช้งานได้ดีกว่าอุปกรณ์ในปัจจุบัน สำหรับงานวิจัยนี้เลือกศึกษาผลของรูปแบบการจัดเรียงอะตอมต่อสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุแบบชั้นผสมจากโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) และทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2) โดยการใช้แบบจำลองด้วยคอมพิวเตอร์จากทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (DFT) ผลการศึกษาพบว่ารูปแบบการจัดเรียงมีผลต่อพลังงานรวมของระบบในอันดับ 10 meV/f.u. ส่งผลให้มีทั้งรูปแบบการจัดเรียงที่เสถียรและรูปแบบการจัดเรียงที่ไม่เสถียร สามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวมของระบบกับรูปแบบการจัดเรียงได้ด้วยวิธีการขยายแบบกลุ่ม (Cluster expansion ; CE) ส่วนผลของการจัดเรียงต่อโครงสร้างแถบพลังงานพบว่าวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ ยังคงเป็นวัสดุกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างแถบพลังงานแบบตรงแต่ขนาดของช่องว่างแถบพลังงานสามารถมีค่าได้ตั้งแต่ 1.62 eV ถึง 1.98 eV แตกต่างกันไปตามอัตราส่วนของการผสมและรูปแบบการจัดเรียงซึ่งส่งผลต่อช่องว่างแถบพลังงานในอันดับ 10^{-1}eV หรืออันดับเดียวกันกับอัตราส่วนของการผสม รูปแบบการจัดเรียงจึงเป็นอีกปัจจัยสำคัญที่ต้องคำนึงถึงในการศึกษาวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ ที่อุณหภูมิมากกว่า 0 K เนื่องจากแต่ละรูปแบบการจัดเรียงมีค่าช่องว่างแถบพลังงานที่แตกต่างกันมากแต่หากมีพลังงานของการเกิดที่แตกต่างกันแค่เพียงเล็กน้อย

คำสำคัญ: รูปแบบการจัดเรียงอะตอม, วัสดุแบบชั้นผสม, โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์, ทังสเตนไดซัลไฟด์

Title: Effect of Atomic Configuration on Electronic Property of Layered $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ Alloys by Density Functional Theory Simulation
Name: Mr. Chayanon Atthapak **Student's Code:** 5933415523
Major: Physics
Academic year: 2019
Adviser: Assoc. Prof. Dr. Thiti Bovornratanaraks
Co-adviser: Dr. Annop Ektarawong

Abstract

Two-dimensional transition metal dichalcogenides (TMDs) in particular molybdenum disulfide (MoS_2) and tungsten disulfide (WS_2) have been attractive to many material scientists and engineers, as they exhibit unique structures and physical properties, different from three-dimensional bulk counterparts. As a result, two-dimensional TMDs are promising candidates for developing electronic devices. Since alloying of MoS_2 and WS_2 to form layered $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ alloys is one of the methods to efficiently fine-tune the properties of the materials to improve their performance as part of electronic devices. This project aims at investigating how the electronic properties of layered $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ alloys are influenced by the configuration of transition metal atoms (Mo and W) by performing computational simulations based on density functional theory (DFT). The results showed that the atomic configuration affects the total energy of the system on the order of 10 meV/f.u. resulting in variation in the total energy of $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ monolayers for a given alloy composition. The relationship between the total energy of the alloy system and the atomic configuration of the alloy constituents can be interpreted by the effective cluster interactions, derived from the cluster expansion method (CE). The simulations further reveal that $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ monolayers are the direct-bandgap semiconductors regardless of the alloy composition. The calculated bandgap varies 1.62 eV to 1.98 eV, depending not only on the concentration but also on the atomic configuration of the alloy constituent's effect on the order of 10^{-1}eV. Therefore, the atomic configuration of Mo and W atoms is one of the key factors, which must be considered in studying the electronic properties of layered $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ alloys at temperatures greater than 0 K, as each arrangement has very different bandgap but with slightly different the formation energy.

Keyword: Atomic configuration, Layered alloys, Molybdenum disulfide, Tungsten disulfide

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัย “การศึกษาผลของการจัดเรียงอะตอมต่อสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ โดยใช้แบบจำลองทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น” สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีตามวัตถุประสงค์ของโครงการ ด้วยความอนุเคราะห์ ความช่วยเหลือและคำแนะนำอันเป็นประโยชน์อย่างยิ่งจากบุคคลหลายท่าน ผู้จัดทำโครงการต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ผู้จัดทำโครงการขอขอบคุณรองศาสตราจารย์ ดร. ธิติ บวรรัตนารักษ์ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการและอาจารย์ ดร. อรรณพ เอกธาราวงศ์ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการร่วม สำหรับคำปรึกษา คำแนะนำ ตลอดจนการตรวจสอบและชี้แนะแนวทางการแก้ไขโครงการเสมอมา ขอขอบคุณรองศาสตราจารย์ ดร. อุดมศิลป์ ปิ่นสุข อาจารย์ผู้สอนรายวิชา 2304499 โครงงานวิทยาศาสตร์ สำหรับการติดตามดูแลและคำแนะนำตลอดการดำเนินงานโครงการนี้ ขอขอบคุณ อาจารย์ ดร. รังสิมา ชาญพนา ประทานกรรมการสอบโครงการและผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธิติ เตชธนพัฒน์ กรรมการสอบโครงการ สำหรับคำแนะนำในการปรับปรุงแก้ไขโครงการ ขอขอบคุณสมาชิกในกลุ่มวิจัย ECPRL สำหรับความช่วยเหลือตลอดการดำเนินงานโครงการ และขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำหรับทุนสนับสนุนการดำเนินการโครงการนี้

ผู้จัดทำโครงการขอขอบคุณ Prof. Ryo Maezono และสมาชิกในกลุ่ม Maezono and Hongo Laboratory ที่สถาบันวิจัย Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST) สำหรับคำแนะนำและความอนุเคราะห์ในการใช้ทรัพยากรทางคอมพิวเตอร์อันเป็นประโยชน์อย่างยิ่งสำหรับการศึกษา และขอขอบคุณทุนพัฒนาและส่งเสริมผู้มีความสามารถพิเศษทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (พสวท.) สำหรับทุนสนับสนุนในการดำเนินการศึกษาวิจัย ณ ต่างประเทศ

สุดท้ายนี้ผู้จัดทำโครงการขอขอบคุณเพื่อนๆ ครอบครัวและผู้มีส่วนเกี่ยวข้องที่อาจไม่ได้กล่าวถึง ณ ที่นี้ สำหรับคำแนะนำและการสนับสนุนที่ดีเสมอมา

นายชญานนท์ อรรถปักษ์
นิสิตผู้จัดทำโครงการ

สารบัญ

หน้าที่

บทคัดย่อ(ภาษาไทย) ก
บทคัดย่อ(ภาษาอังกฤษ) ข
กิตติกรรมประกาศ ค
สารบัญ ง
สารบัญตาราง ฉ
สารบัญรูปภาพ ช

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการเสนอโครงการ 1
1.1.1 สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุสองมิติ 1
1.1.2 วัสดุสองมิติของโลหะทรานซิชันไดแชลโคเจไนด์ 1
1.1.3 การจัดเรียงอะตอมในโครงสร้างแบบชั้นผสม 3
1.1.4 การสร้างแบบจำลองของระบบ 3
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ 4
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ 4
1.3.1 ประโยชน์ต่อตัวนิสิตเอง 4
1.3.2 ประโยชน์ต่อผู้อื่น 4

บทที่ 2 ทฤษฎี

2.1 ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น 5
2.1.1 ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน 5
2.1.2 ทฤษฎีบทโฮเฮนเบิร์กและโคห์น 6
2.1.3 สมการโคห์น-ชาม 7
2.1.4 กระบวนการแก้สมการโคห์น-ชาม 9
2.1.5 พลังงานคัทออฟและจำนวนจุดในปริภูมิส่วนกลับ 10
2.2 ฟังก์ชันความสัมพันธ์ของกลุ่มสำหรับโครงสร้างอัลลอย 11
2.2.1 วิธีการคำนวณพลังงานของการเกิดจากการขยายแบบกลุ่ม 12

บทที่ 3 แผนการดำเนินการศึกษา

3.1 แผนการศึกษา 13
3.2 แผนระยะเวลาที่ศึกษา 14

บทที่ 4 ผลและอภิปรายผลการศึกษา

4.1 การศึกษาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) และทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2) แบบผิวชั้นเดียว 15
4.1.1 เงื่อนไขการจำลองที่เหมาะสมกับระบบ 15
4.1.1.1 พลังงานคัทออฟ 16
4.1.1.2 จำนวนจุดในปริภูมิส่วนกลับ 18
4.1.1.3 ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ c 20
4.1.2 ผลการจำลองโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) และทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2) แบบผิวชั้นเดียว 22
4.1.2.1 โครงสร้างและพลังงานรวมต่อหน่วยเซลล์ของระบบ 22
4.1.2.2 โครงสร้างแถบพลังงานและช่องว่างแถบพลังงาน 24

4.2 การศึกษารูปแบบหน่วยเซลล์สำหรับการจำลองวัสดุแบบชั้นผสม 26
4.2.1 การจำลองวัสดุแบบชั้นผสมด้วยหน่วยเซลล์ขนาดใหญ่ 26
4.2.1.1 ผลการจำลองวัสดุแบบชั้นผสมด้วยหน่วยเซลล์ขนาดใหญ่ 27
4.2.2 การจำลองวัสดุแบบชั้นผสมด้วยหน่วยเซลล์ขนาดใหญ่แบบพื้นฐาน 28
4.2.2.1 ผลการจำลองวัสดุแบบชั้นผสมด้วยหน่วยเซลล์ขนาดใหญ่แบบพื้นฐาน 28
4.3 การศึกษาวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ 30
4.3.1 การจำแนกรูปแบบการจัดเรียงอะตอมโดยฟังก์ชันความสัมพันธ์ของกลุ่ม 30
4.3.2 ผลการจำลองวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ 33
4.3.2.1 โครงสร้างและพลังงานรวมต่อหน่วยเซลล์ของระบบ 33
4.3.2.2 ช่องว่างแถบพลังงาน 34
4.3.2.3 ตำแหน่งขอบแถบพลังงาน 35
4.3.3 วิเคราะห์ผลการศึกษา 36

บทที่ 5 สรุปผลและข้อเสนอแนะ
5.1 สรุปผลการศึกษา 40
5.2 ข้อเสนอแนะ 40

บรรณานุกรม 41
ภาคผนวก 43

สารบัญตาราง

หน้าที่

3.1 แผนระยะเวลาที่ศึกษา 14
4.1 โครงสร้างหน่วยเซลล์เริ่มต้นของ MoS_2 และ WS_2 แบบผิวชั้นเดียว 16
4.2 เงื่อนไขที่เหมาะสมของการจำลองระบบ MoS_2, WS_2 และ $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ แบบผิวชั้นเดียว 21
4.3 โครงสร้างหน่วยเซลล์หลังการหาเงื่อนไขการจำลองที่เหมาะสมของ MoS_2 และ WS_2 แบบผิวชั้นเดียว 21
4.4 โครงสร้างหน่วยเซลล์หลังการผ่อนคลายแบบจำลองของ MoS_2 และ WS_2 แบบผิวชั้นเดียว 22
4.5 เปรียบเทียบผลโครงสร้างของ MoS_2 และ WS_2 แบบผิวชั้นเดียว 23
4.6 เปรียบเทียบผลช่องว่างแถบพลังงานของ MoS_2 และ WS_2 แบบผิวชั้นเดียว 25
4.7 เปรียบเทียบผลของ $Mo_{0.5}W_{0.5}S_2$ ซุปเปอร์เซลล์ขนาด 2×2×1 กับ MoS_2 และ WS_2 แบบผิวชั้นเดียว 27
4.8 เปรียบเทียบผลของ $Mo_{0.5}W_{0.5}S_2$ รูปแบบที่หน่วยเซลล์ขนาดเล็กที่สุด 28
4.9 จำนวนรูปแบบการจัดเรียงจำแนกตามจำนวนอะตอมต่อหน่วยเซลล์ 31
4.10 จำนวนรูปแบบการจัดเรียงจำแนกตามอัตราส่วนของการผสม 31
ภาคผนวก 1 ค่าฟังก์ชันความสัมพันธ์ของกลุ่มรูปแบบการจัดเรียงอะตอมที่ 1 ถึง 20 44
ภาคผนวก 2 ค่าฟังก์ชันความสัมพันธ์ของกลุ่มรูปแบบการจัดเรียงอะตอมที่ 21 ถึง 40 45
ภาคผนวก 3 ค่าฟังก์ชันความสัมพันธ์ของกลุ่มรูปแบบการจัดเรียงอะตอมที่ 41 ถึง 53 46
ภาคผนวก 4 ค่าจำนวนสมมาตรของกลุ่ม (multiplicity) และระยะห่างระหว่างคู่ความสัมพันธ์ 47
ภาคผนวก 5 ค่าสัมประสิทธิ์ของความสัมพันธ์แบบกลุ่มของวิธีการขยายแบบกลุ่ม 47

สารบัญรูปภาพ

หน้าที่

1.1 โครงสร้างของ MoS_2, $MoSe_2$, $MoTe_2$, WS_2, WSe_2 และ WTe_2 ผลึกสามมิติ 2
1.2 โครงสร้างของ MoS_2 และ WS_2 แบบผิวชั้นเดียว 2
1.3 ตัวอย่างรูปแบบการจัดเรียงของโครงสร้างของวัสดุสองมิติแบบอัลลอย $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ 3
2.1 การมองนิวเคลียสและอิเล็กตรอนที่อยู่ในสถานะกักขังรวมอยู่ในรูปของศักย์เทียม 5
4.1 การสร้างหน่วยเซลล์ (primitive unit cell) ของ MoS_2 และ WS_2 แบบผิวชั้นเดียว 15
4.2 การลู่เข้าของพลังงานรวมจากการปรับพลังงานคัทออฟของฟังก์ชันคลื่น (ecutwfc) 17
4.3 การลู่เข้าของพลังงานรวมจากการปรับพลังงานคัทออฟของความหนาแน่นประจุและศักย์ (ecutrho) 18
4.4 การลู่เข้าของพลังงานรวมจากการปรับจำนวนจุดในปริภูมิส่วนกลับ (k-point) 19
4.5 การลู่เข้าของพลังงานรวมจากการปรับค่าแลตทิซพารามิเตอร์ c 20
4.6 รูปประกอบการเปรียบเทียบผลระยะของโครงสร้างของ MoS_2 และ WS_2 แบบผิวชั้นเดียว 23
4.7 จุดแลตทิซของโครงสร้างแบบ hexagonal สองมิติในปริภูมิจริงและในปริภูมิส่วนกลับ 24
4.8 โครงสร้างแถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะ (DOS) ของ MoS_2 แบบผิวชั้นเดียว 24
4.9 โครงสร้างแถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะ (DOS) ของ WS_2 แบบผิวชั้นเดียว 25
4.10 การวางแนวแถบพลังงานของ MoS_2 และ WS_2 แบบผิวชั้นเดียว 25
4.11 ซุปเปอร์เซลล์สำหรับจำลองระบบแบบอัลลอย $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ 26
4.12 ซุปเปอร์เซลล์ขนาด 2×2×1 สำหรับจำลองระบบแบบอัลลอย $Mo_{0.5}W_{0.5}S_2$ 26
4.13 เปรียบเทียบโครงสร้างแถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะ (DOS) ของ MoS_2 แบบผิวชั้นเดียว 27
WS_2 แบบผิวชั้นเดียว และ $Mo_{0.5}W_{0.5}S_2$ แบบ supercell 2×2×1 hexagonal
4.14 เปรียบเทียบหน่วยเซลล์ของโครงสร้างแบบอัลลอย $Mo_{0.5}W_{0.5}S_2$ แบบ supercell 2×2×1 hexagonal 28
กับแบบ primitive supercell orthorhombic
4.15 โครงสร้างแถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะ (DOS) ของ $Mo_{0.5}W_{0.5}S_2$ 29
แบบ primitive supercell orthorhombic
4.16 การพิจารณาความสัมพันธ์แบบคู่สำหรับแต่ละอะตอมในหน่วยเซลล์อันดับที่ 1 ถึง 10 30
4.17 ตัวอย่างโครงสร้างหน่วยเซลล์ 3 ลักษณะ 32
4.18 พลังงานของการเกิดของวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ ทั้ง 53 รูปแบบ จากการจำลองโดย DFT 33
4.19 ช่องว่างแถบพลังงานของ $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ ทั้ง 53 รูปแบบ จากการจำลองโดย DFT 34
4.20 ตำแหน่งขอบแถบพลังงานของ $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ ทั้ง 53 รูปแบบ จากการจำลองโดย DFT 35
4.21 พลังงานของการเกิดของวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ ทั้ง 53 รูปแบบ จากวิธีการขยายแบบกลุ่ม (CE) 37
4.22 ค่าสัมประสิทธิ์ของความสัมพันธ์แบบคู่ 10 อันดับ จากการวิธีการขยายแบบกลุ่ม (CE) 38
4.23 การวางแนวแถบพลังงานของวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ รูปแบบที่มีพลังงานรวมของระบบต่ำสุด 38
บนเส้น Convex hull
4.24 ช่องว่างแถบพลังงานและตำแหน่งขอบแถบพลังงานของ $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ รูปแบบที่มีพลังงานรวม 39
ของระบบต่ำสุดบนเส้น Convex hull

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการเสนอโครงการ

1.1.1 สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุสองมิติ

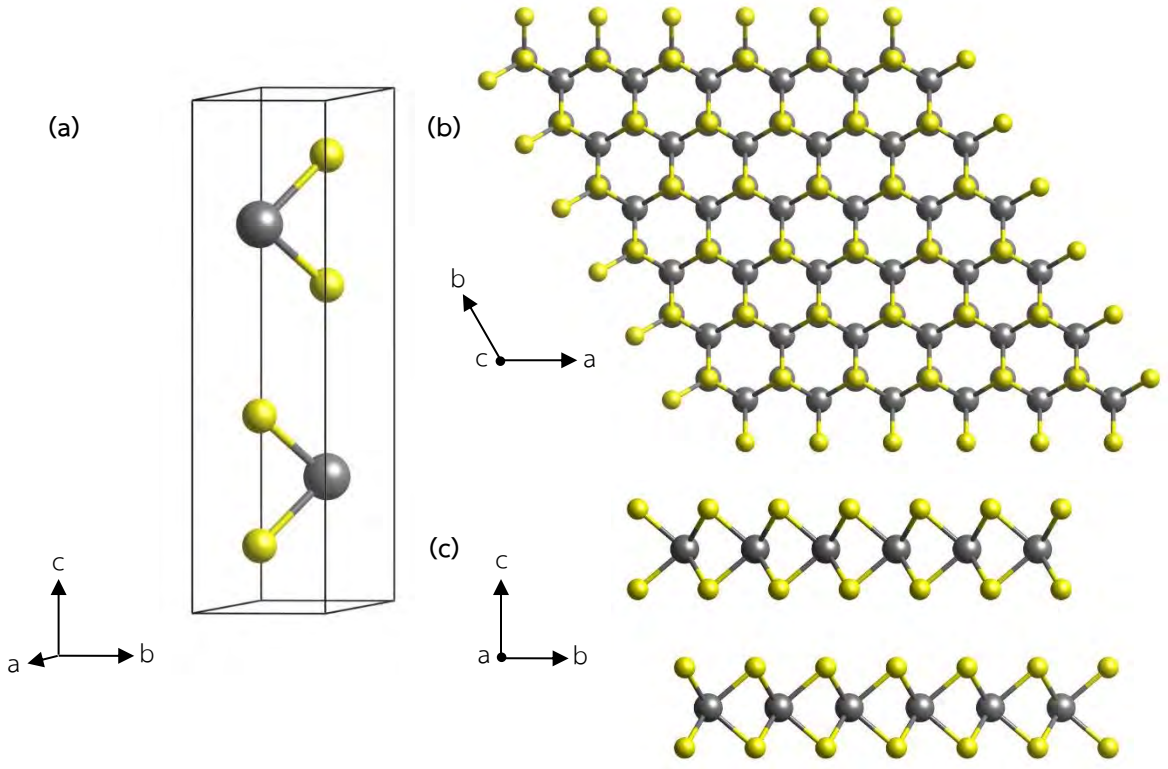
วัสดุสองมิติได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในช่วงทศวรรษที่ผ่านมานับตั้งแต่การสังเคราะห์กราฟีนได้สำเร็จครั้งแรกในปี 2004 [1] เนื่องจากโครงสร้างอันเป็นเอกลักษณ์และคุณสมบัติที่แตกต่างจากผลึกสามมิติ ตัวอย่างเช่น ความแข็งแรงในแนวระนาบจากพันธะโควาเลนต์ การเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวต่อปริมาตรจากความบางระดับอังสตรอม (Å) สมบัติทางแสงและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ที่เปลี่ยนแปลงไป เป็นต้น [2] ด้วยเหตุนี้จึงทำให้วัสดุสองมิติเหมาะแก่การใช้งานทางอิเล็กทรอนิกส์ซึ่งต้องการความคงทน แข็งแรง ยืดหยุ่นและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ที่เหมาะสมแต่ต้องมีขนาดเล็ก วัสดุสองมิติจึงมีส่วนช่วยสร้างความเปลี่ยนแปลงแก่อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์หลากหลายชนิดตลอดช่วงระยะเวลาที่ผ่านมา

สำหรับการใช้งานทางอิเล็กทรอนิกส์แล้วการมีช่องว่างแถบพลังงานที่เหมาะสมเป็นสิ่งสำคัญ หากแต่วัสดุสองมิติแต่ละชนิดมีค่าแถบพลังงานที่จำเพาะ ตัวอย่างเช่น กราฟีน 0 eV เฮกซะโกนอลโบรอนไนไตรด์ (hBN) 4.7 eV โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) 1.6 eV และทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2) 1.8 eV เป็นต้น [3] จากการศึกษาก่อนหน้าพบว่า มีการพัฒนาวัสดุแบบชั้นโดยการเลือกชนิดของวัสดุสองมิติที่แตกต่างกันมาประกอบกันเป็นโครงสร้างที่เรียกว่าสารกึ่งตัวนำโครงสร้างซับซ้อน (Heterostructure) การจัดเรียงชั้นในรูปแบบต่างกัน (Stacking Sequence) [4-6] หรือการปรับคุณสมบัติภายใต้เงื่อนไขความดันและอุณหภูมิสูง (Extreme conditions) [7] ซึ่งส่งผลต่อสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์และช่องว่างแถบพลังงาน แต่การปรับค่าช่องว่างแถบพลังงานในวัสดุแบบชั้นไม่สามารถให้ช่องว่างแถบพลังงานแบบตรงได้ มีความซับซ้อนและความหนาที่มากขึ้น รวมถึงปัญหาการไม่เสถียรในธรรมชาติ จึงนำไปสู่ความน่าสนใจในการปรับช่องว่างแถบพลังงานโดยการผสมภายในชั้นหรือเรียกว่าเป็นวัสดุสองมิติแบบอัลลอย ซึ่งวัสดุสองมิติในกลุ่มโลหะทรานซิชันไดแชลโคเจไนด์ (TMDs) ได้รับการยืนยันว่าสามารถเชื่อมโยงกันได้และมีความเสถียร [8-9] สามารถประกอบกันเป็นโครงสร้างวัสดุสองมิติแบบอัลลอยได้และทำให้ได้วัสดุสองมิติที่มีโครงสร้างแถบพลังงานเปลี่ยนแปลงไปจากวัสดุที่นำมาประกอบกัน มีงานวิจัยได้ทำการศึกษาพบว่าสามารถสังเคราะห์โครงสร้างอัลลอยเหล่านี้ได้และให้ค่าช่องว่างแถบพลังงานเปลี่ยนไปขึ้นกับอัตราส่วนการผสม [3,8-11]

1.1.2 วัสดุสองมิติของโลหะทรานซิชันไดแชลโคเจไนด์

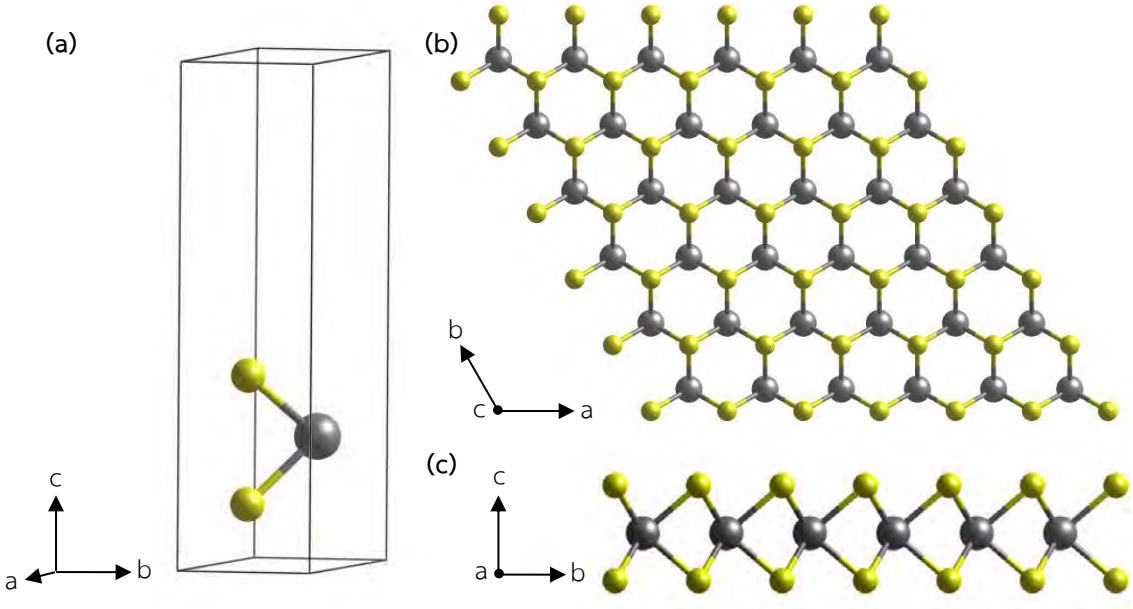
โลหะทรานซิชันไดแชลโคเจไนด์ (Transition Metal Dichalcogenides ; TMDs) คือสารประกอบแบบ MX_2 เมื่อ M คือ ธาตุโลหะทรานซิชัน (ส่วนใหญ่อยู่ในหมู่ IVB-VIIB) และ X คือธาตุแชลโคเจน (S, Se หรือ Te) TMDs มีโครงสร้างคล้ายกราไฟต์ ระหว่าง M และ X ยึดติดกันด้วยพันธะโควาเลนต์เชื่อมต่อกันเป็นชั้น ระหว่างชั้นดึงดูดกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ซึ่งเป็นแรงอ่อนๆ ที่มีโครงสร้างโดยทั่วไปแบบ trigonal prismatic (2H) หรือ octahedral (1T) ซึ่งแตกต่างกันที่การเรียงตัวของชั้นที่ซ้อนทับกันและจำนวนชั้นในหนึ่งหน่วยเซลล์ [12]

โลหะทรานซิชันไดแชลโคเจไนด์ (TMDs) สามารถมาจากการประกอบกันของธาตุและโครงสร้างที่หลากหลายทำให้สารประกอบในกลุ่ม TMDs มีโครงสร้างแถบพลังงานและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ที่หลากหลายเช่นกัน TMDs สามารถมีสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์เป็นได้ทั้งโลหะ กึ่งโลหะ และฉนวน โดย TMDs จาก MoS_2, $MoSe_2$, $MoTe_2$, WS_2, WSe_2 และ WTe_2 ที่มีโครงสร้างแบบ 2H เสถียรในธรรมชาติและเป็นสารกึ่งโลหะ โครงสร้างแสดงดังรูปที่ 1.1 เมื่อลดจำนวนชั้นลงสู่การเป็นวัสดุสองมิติ ช่องว่างแถบพลังงานมีการเปลี่ยนแปลงจากช่องว่างแถบพลังงานแบบไม่ตรงเป็นช่องว่างแถบพลังงานแบบตรงและมีค่าช่องว่างแถบพลังงานที่แตกต่างกัน [4,6,12-13] จึงเหมาะแก่การนำมาประกอบกันเป็นโครงสร้างวัสดุสองมิติแบบอัลลอยเพื่อปรับค่าช่องว่างแถบพลังงานดังกล่าว



รูปที่ 1.1 แสดงโครงสร้างแบบ trigonal prismatic (2H) ของ MoS_2, $MoSe_2$, $MoTe_2$, WS_2, WSe_2 และ WTe_2 ผลึกสามมิติ โดยอะตอมสีเทาแทน Mo หรือ W และอะตอมสีเหลืองแทน S, Se หรือ Te (a) แสดงหน่วยเซลล์ (primitive unit cell) มี 2 อะตอมจาก Mo หรือ W และ 4 อะตอมจาก S, Se หรือ Te (Bravais Lattice ; hexagonal) (b) แสดงโครงสร้างเมื่อมองตามทิศแกน c และ (c) แสดงโครงสร้างเมื่อมองตามทิศแกน a

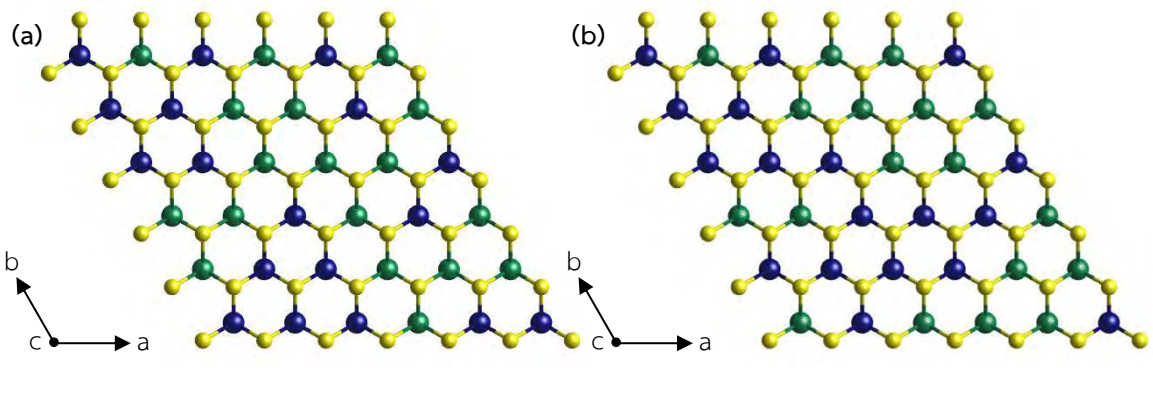
สำหรับงานวิจัยนี้เลือกศึกษาวัสดุสองมิติของโลหะทรานซิชันไดแชลโคเจไนด์ (TMDs) จากโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) และทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2) เนื่องจากเป็นวัสดุสองมิติกึ่งตัวนำที่มีค่าช่องว่างแถบพลังงานแตกต่างกันพอสมควรแต่ลักษณะโครงสร้างเหมือนกัน มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a ใกล้เคียงกันมาก (ประมาณ 3.15 Å สำหรับผลึกสามมิติ [3,5,7] และประมาณ 3.18 Å สำหรับชั้นสองมิติ [6,13]) ทำให้สามารถประกอบกันในผิวชั้นเดียวเป็นวัสดุสองมิติแบบอัลลอยได้ โครงสร้างของวัสดุสองมิติ MoS_2 และ WS_2 แสดงดังรูป



รูปที่ 1.2 แสดงโครงสร้างแบบ hexagonal ของ MoS_2 และ WS_2 แบบผิวชั้นเดียว โดยอะตอมสีเทาแทน Mo หรือ W และอะตอมสีเหลืองแทน S (a) แสดงหน่วยเซลล์ของ MoS_2 และ WS_2 มี 1 อะตอมจาก Mo หรือ W และ 2 อะตอมจาก S (Bravais Lattice ; hexagonal) (b) แสดงโครงสร้างเมื่อมองตามทิศแกน c และ (c) แสดงโครงสร้างเมื่อมองตามทิศแกน a

1.1.3 การจัดเรียงอะตอมในโครงสร้างแบบชั้นผสม

เมื่อวัสดุสองมิติของโลหะทรานซิชันไดแชลโคเจไนด์ (TMDs) จากโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) และทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2) ประกอบกันในผิวชั้นเดียวเป็นวัสดุสองมิติแบบอัลลอย $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ สามารถทำให้โครงสร้างแถบพลังงานเปลี่ยนแปลงไป นอกจากอัตราส่วนของการผสมแล้วเป็นที่น่าสนใจว่าแต่ละอัตราส่วนมีรูปแบบการจัดเรียงอะตอมได้หลากหลายรูปแบบ หากแต่รูปแบบการจัดเรียงเหล่านั้นจะสามารถถูกจำแนกความแตกต่างได้อย่างไร รูปแบบการจัดเรียงอะตอมจะส่งผลต่อระบบของวัสดุสองมิติแบบอัลลอยอย่างไร และส่งผลต่อสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์หรือไม่ หรือถ้าหากส่งผลแล้ว ส่งผลมากน้อยเพียงใดเมื่อเทียบกับผลจากอัตราส่วนของการผสม ตัวอย่างวัสดุสองมิติแบบอัลลอย $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ เมื่อผสมด้วยอัตราส่วนเดียวกันแต่มีการจัดเรียงอะตอมแตกต่างกัน แสดงดังรูป



รูปที่ 1.3 แสดงโครงสร้างของวัสดุสองมิติแบบอัลลอย $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ อัตราส่วนของการผสม x เท่ากับ 0.5 โดยอะตอมสีเขียวแทน Mo อะตอมสีน้ำเงินแทน W และอะตอมสีเหลืองแทน S (a) ตัวอย่างรูปแบบการจัดเรียงอะตอมรูปแบบที่ 1 (b) ตัวอย่างรูปแบบการจัดเรียงอะตอมรูปแบบที่ 2

จากรูปที่ 1.3 วัสดุสองมิติแบบอัลลอย $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ เมื่อผสมด้วยอัตราส่วนเดียวกันสามารถมีการจัดเรียงอะตอมได้หลากหลายรูปแบบจากการสลับตำแหน่งของ Mo และ W ซึ่งยังคงมีโครงสร้างเช่นเดิม การจำแนกรูปแบบการจัดเรียงและการศึกษาผลของการจัดเรียงอะตอมที่มีต่อช่องว่างแถบพลังงานจึงเป็นส่วนสำคัญให้สามารถทำนายค่าช่องว่างแถบพลังงานจากรูปแบบการจัดเรียง การหารูปแบบการจัดเรียงที่สามารถเป็นตัวแทนของการสุ่มตามธรรมชาติที่เกิดขึ้นเมื่อทำการสังเคราะห์จริง [14-15] สู่ความเข้าใจผลของการจัดเรียงอะตอมต่อสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ ซึ่งนั่นจะเป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่อการนำไปประยุกต์ใช้งานในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ให้มีประสิทธิภาพได้ดีกว่าอุปกรณ์ที่มีอยู่ในปัจจุบัน

1.1.4 การสร้างแบบจำลองของระบบ

สำหรับการศึกษาระบบของวัสดุสถานะของแข็งแล้วจำเป็นต้องมีแบบจำลองในการแก้ปัญหา เพื่อลดความซับซ้อนในการคำนวณซึ่งส่งผลต่อระยะเวลาและปัจจัยทางทรัพยากรในการคำนวณ เนื่องจากเป็นปัญหาของระบบหลายอนุภาคซึ่งนั่นหมายถึงการแก้สมการที่มีตัวแปรมหาศาล (ปริมาณมากถึงอันดับเลขอาโวกาโดรในระดับมหาภาค) และนอกจากนั้นแล้วยังจำเป็นต้องใช้วิธีการทางคอมพิวเตอร์และทรัพยากรทางคอมพิวเตอร์ที่มีประสิทธิภาพสูง

เพื่อศึกษาระบบจากทางทฤษฎีควบคู่ไปกับการศึกษาจากการทดลอง ในบางระบบนั้นการศึกษาโดยวิธีการใช้แบบจำลองด้วยคอมพิวเตอร์อาจทำได้ง่ายกว่าและประหยัดต้นทุนมากกว่าในการศึกษา วิธีการใช้แบบจำลองด้วยคอมพิวเตอร์จึงเป็นวิธีการสำคัญสำหรับงานทางวัสดุสถานะของแข็ง หนึ่งในวิธีการที่ลดความซับซ้อน มีประสิทธิภาพและได้รับการยอมรับ (รางวัลโนเบลในปีคศ.1998) ถูกใช้ในการศึกษาและพัฒนาระบบวัสดุสถานะของแข็งตลอดสองทศวรรษที่ผ่านมาคือทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Density Functional Theory ; DFT) [16] วิธีการนี้คือการใช้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและพิจารณาอนุภาคเทียมแทนการพิจารณาอิเล็กตรอนแต่ละอนุภาค สำหรับรายละเอียดจะกล่าวถึงในบทถัดไป

วัสดุสองมิติแบบอัลลอย $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ เป็นระบบวัสดุสถานะของแข็งเช่นกัน หากพิจารณาเฉพาะอิเล็กตรอนวงนอก (Mo 14 อนุภาค W 14 อนุภาค และ S 6 อนุภาค) นั่นคือมี 26 อนุภาคในหนึ่งหน่วยเซลล์เมื่อยังไม่ผสมกันเป็นอัลลอย และมากขึ้นเมื่อผสมกันเป็นวัสดุสองมิติแบบอัลลอย ตัวอย่างเช่น หน่วยเซลล์ขนาด 4×4×1 ของหน่วยเซลล์เดิมมี 48 อะตอม ซึ่งมีอิเล็กตรอนวงนอกรวม 416 อนุภาค จึงจำเป็นต้องใช้วิธีการใช้แบบจำลองด้วยคอมพิวเตอร์จากทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (DFT) เพื่อศึกษาระบบนี้ ประกอบกับอาศัยฟังก์ชันความสัมพันธ์ของกลุ่มสำหรับโครงสร้างอัลลอย [17] เพื่อช่วยในการจำแนกรูปแบบการจัดเรียงอะตอมและเชื่อมโยงความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติที่ได้จากการจำลองกับรูปแบบการจัดเรียงอะตอม สำหรับรายละเอียดจะกล่าวถึงในบทถัดไปเช่นกัน

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. เพื่อปรับค่าช่องว่างแถบพลังงานจากการผสมของวัสดุสองมิติโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) และทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2) เป็นวัสดุสองมิติแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$
2. เพื่อศึกษาผลของอัตราส่วนการผสมและการจัดเรียงอะตอมภายในชั้นต่อสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.3.1 ประโยชน์ต่อตัวนิสิตเอง

1. เพิ่มพูนความรู้ความเข้าใจในกลศาสตร์ควอนตัม ฟิสิกส์ของสถานะของแข็ง ฟิสิกส์สถิติ และทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (DFT)
2. ฝึกฝนและพัฒนาทักษะในการทำงานวิจัย การศึกษาค้นคว้าด้วยตนเอง การเขียนโปรแกรม การใช้ภาษา การนำเสนอรวมทั้งการบริหารจัดการตนเอง

1.3.2 ประโยชน์ต่อผู้อื่น

1. ความสามารถในการปรับค่าช่องว่างแถบพลังงานจากการผสมของวัสดุสองมิติโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์และทังสเตนไดซัลไฟด์ ทำให้ได้สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ที่เหมาะสมกับการประยุกต์ใช้งานและพัฒนาอุปกรณ์ที่แตกต่างกัน
2. ทราบถึงผลของอัตราส่วนและการจัดเรียงอะตอมภายในชั้นต่อสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ เพื่อเพิ่มเติมองค์ความรู้ในระบบสถานะของแข็งของสารกึ่งตัวนำแบบชั้น

บทที่ 2
ทฤษฎี

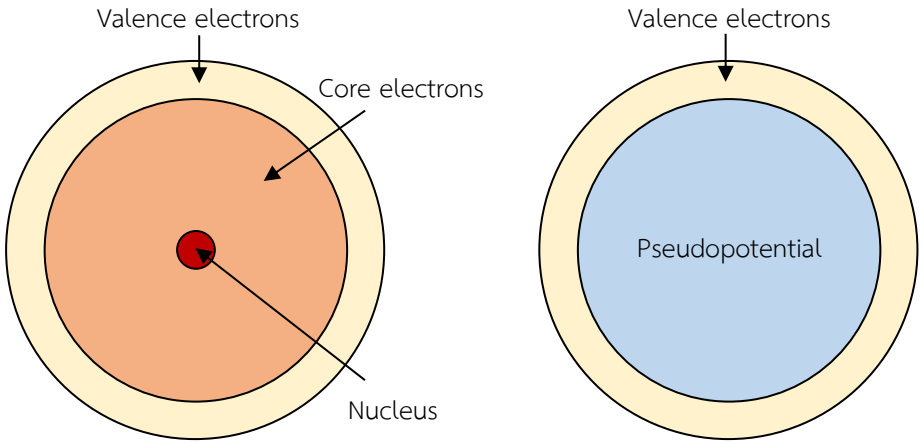
2.1 ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น [16]

2.1.1 ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน

จากปัญหาที่กล่าวในบทก่อนหน้าคือสำหรับระบบที่มีอนุภาคในปริมาณมหาศาล การใช้สมการชเรอดิงเงอร์จากนั้นแก้สมการเชิงอนุพันธ์ย่อยในระบบสามมิติที่มีอิเล็กตรอนจำนวนมากหรือระเบียบวิธีอาศัยปฐมธาตุ (First-principles methods) จะต้องในทรัพยากรทางคอมพิวเตอร์ที่สูงมากๆ หรือบางระบบอาจไม่สามารถทำได้เลยในปัจจุบัน การประยุกต์ใช้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจึงเป็นการลดตัวแปรมหาศาลในเหลือเพียงความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ขึ้นกับตำแหน่งเท่านั้น ซึ่งลดความซับซ้อนของระบบลงจากการแก้ปัญหาโดยตรงมาก สามารถแก้ปัญหาและหาฟังก์ชันคลื่นของระบบได้

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_i) = E\Psi(\vec{r}_i) \tag{2.1}$$

โดยทั่วไปพบว่าฟังก์ชันคลื่นที่ใช้อธิบายอนุภาคในระบบที่มีความเป็นคาบ เช่น ผลึกของแข็ง มีความต่อเนื่องและเป็นคลื่นระนาบ (Plane wave ; PW) จากสมการที่ 2.1 $\hat{H}$ คือตัวดำเนินการเฮมิลโตเนียน E คือพลังงานค่าไอเกนและ Ψ คือฟังก์ชันคลื่นที่ขึ้นกับตำแหน่งของอิเล็กตรอนวงนอกแต่ละอนุภาคในระบบ ส่วนนิวเคลียสและอิเล็กตรอนที่อยู่ในสถานะกักขังจะถูกรวมเป็นไอออนและรวมอยู่ในรูปของศักย์เทียม (Pseudopotential ; PP) จากการประมาณค่าของบอร์น-โอนเพนไฮเมอร์ (Born-Oppenheimer approximation) ที่ว่าพลังงานจากพลังงานจลน์ของนิวเคลียสและพลังงานศักย์ระหว่างนิวเคลียสเป็นค่าที่ไม่ขึ้นกับระบบอิเล็กตรอนนอกจากนี้ยังไม่คำนึงถึงผลจากแรงโน้มถ่วง สัมพัทธภาพและเวลา



รูปที่ 2.1 แสดงการมองนิวเคลียสและอิเล็กตรอนที่อยู่ในสถานะกักขังรวมเป็นไอออนและผลจากไอออนอยู่ในรูปของศักย์เทียม

การประยุกต์ใช้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเริ่มต้นจากแนวคิดอำพนของโอกาส

$$P(\vec{r}) = \left|\Psi(\vec{r})\right|^2 \tag{2.2}$$

และสมมติให้อิเล็กตรอนไม่มีอันตรกิริยาต่อกัน จะเขียนความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในรูปของฟังก์ชันคลื่นที่ถูกอธิบายในรูปของโคห์น-ชามออบิทัล ϕ_i ได้ดังสมการ

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} \left|\phi_i(\vec{r})\right|^2 \tag{2.3}$$

ซึ่งจำนวนของอิเล็กตรอนจากการรวมความหนาแน่นของอิเล็กตรอนทุกบริเวณจะต้องมีค่าเท่ากับจำนวนอิเล็กตรอนทั้งหมด

$$\int_{-\infty}^{\infty} n(\vec{r})d\vec{r} = N \tag{2.4}$$

ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในระบบวัสดุเกิดจากการซ้อนเกยกันของความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่มาจากแต่ละอะตอม ซึ่งสามารถประมาณได้จากความหนาแน่นอิเล็กตรอนของแต่ละอะตอม และนำไปสู่การหาฟังก์ชันคลื่น พลังงานของระบบ และสมบัติอื่นๆ ต่อไป

2.1.2 ทฤษฎีบทโฮเฮนเบิร์กและโคห์น [18]

สองทฤษฎีบทที่สำคัญของทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (DFT)

1. **บทบาทของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน**

   สำหรับสถานะพื้นที่อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์ (0 K) สามารถคำนวณความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจากศักย์ภายนอก (ศักย์จากนิวเคลียส) ได้ เนื่องจากศักย์ภายนอกกับพลังงานภายใน (พลังงานจลน์และศักย์ระหว่างอิเล็กตรอน) เป็นอิสระจากกัน และกลับกันสามารถคำนวณหาศักย์ภายนอกจากความหนาแน่นของอิเล็กตรอน นั่นคือมีเพียงความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและศักย์ภายนอกรูปแบบเดียวเท่านั้นที่สอดคล้องซึ่งกันและกัน นอกจากนี้ยังสามารถคำนวณหาพลังงานภายในจากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนได้เช่นกัน นั่นทำให้สามารถหาฟังก์ชันคลื่น พลังงานของระบบ และสมบัติอื่นๆ ได้จากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่สถานะพื้น

2. **พลังงานที่สถานะพื้น**

   จากหลักการแปรผัน (Variational principle) พลังงานที่สถานะพื้นคือพลังงานต่ำที่สุดเท่าที่เป็นไปได้ของระบบ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสามารถประมาณจากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจากแต่ละอะตอมที่ซ้อนเกยกัน และปรับความหนาแน่นสู่พลังงานต่ำที่สุดซึ่งนั่นคือพลังงานสถานะพื้นและความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่สถานะพื้นนั่นเอง

$$E\left[n(\vec{r})\right] = E_{In}\left[n(\vec{r})\right] + E_{Ex}\left[n(\vec{r})\right] \geq E_{gs} \tag{2.5}$$

เมื่อ E_{In} คือ พลังงานภายใน E_{Ex} คือ พลังศักย์ภายนอก และ E_{gs} คือ พลังงานรวมที่สถานะพื้น

2.1.3 สมการโคห์น-ชาม [19]

จากทฤษฎีบทโฮเฮนเบิร์กและโคห์น สู่ความสัมพันธ์ของฟังก์ชันนอลพลังงานกับความหนาแน่นอิเล็กตรอน เป็นสมการโคห์น-ชาม (Kohn-Sham equations) ที่ตัวดำเนินการเฮมิลโตเนียนจะทำให้พลังงานอยู่ในรูปของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ดังสมการ (ในที่นี้จะพิจารณาในหน่วยอะตอมเพื่อให้สมการควอนตัมอยู่ในรูปอย่างง่าย)

$$\hat{H}_{KS} = \hat{E}_K^{non} + U_{Ex} + U_H + U_{xc} = \hat{E}_K^{non} + U_{eff} \tag{2.6}$$

โดยพจน์แรกของสมการที่ 2.6 คือพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนในระบบที่ไม่มีอันตรกิริยาระหว่างกัน (Kinetic energy)

$$\hat{E}_K^{non} = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 \tag{2.7}$$

ส่วนพลังงานจลน์จากผลของความสัมพันธ์ระหว่างอิเล็กตรอนจะรวมอยู่ในพจน์พลังงานแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์

พจน์ที่ 2 ของสมการที่ 2.6 คือพลังงานศักย์ภายนอก (External energy) หรือมาจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส พจน์ที่ 3 คือพลังงานศักย์ฮาร์ทรี (Hartree energy) มาจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับความหนาแน่นอิเล็กตรอนเฉลี่ย (Mean field) ซึ่งยังไม่ใช่อันตรกิริยาระหว่างกันของอิเล็กตรอนแต่เป็นเพียงพลังงานเนื่องจากศักย์คูลอมบ์แบบกลศาสตร์คลาสสิก และพจน์สุดท้ายคือ พลังงานแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ (Exchange-correlation energy) ซึ่งเป็นการรวมผลทางควอนตัมทั้งหมดและเป็นพจน์ที่เป็นปัญหาใหญ่ของวิธีการนี้ ปัจจุบันมีฟังก์ชันนอลต่างๆ มากมายที่ถูกพัฒนาขึ้นมาสำหรับประมาณพลังงานแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์นี้

เพื่อขยายความเพิ่มเติมความเข้าใจพลังงานแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ กล่าวได้ว่าเป็นพลังงานที่มีผลมาจากสปินของอิเล็กตรอน อิเล็กตรอนที่มีสปินเหมือนกันจะอยู่ในออบิทัลต่างกันตามหลักการกีดกันของเพาลีซึ่งหมายถึงการมีแรงผลักระหว่างกันอิเล็กตรอนที่สปินเหมือนกันจะเคลื่อนที่หนีจากกัน (Exchange) ส่วนอิเล็กตรอนที่มีสปินตรงข้ามกันสามารถอยู่ในออบิทัลเดียวกันได้เหมือนมีแรงดูดระหว่างกันแม้ผลจากแรงคูลอมบ์จะผลักออกจากกัน (Correlation) ซึ่งทั้งสองปรากฏการณ์นี้ล้วนส่งผลต่อความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในแต่ละบริเวณ การประมาณฟังก์ชันนอลความหนาแน่นสำหรับพลังงานแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์แบ่งออกเป็น 2 แบบหลักคือ แบบความหนาแน่นเฉพาะที่ (Local density approximation ; LDA) [19] และแบบกึ่งความหนาแน่นเฉพาะที่หรือเรียกว่าแบบผลต่างทั่วไป (Generalized gradient approximation ; GGA) [20] การประมาณแบบ LDA ประมาณโดยการสมมุติพลังงานแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ที่ตำแหน่งใดๆ มีค่าเท่ากับพลังงานแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ที่ทราบจากอิเล็กตรอนแก๊สแสดงดังสมการ

$$E_{xc}^{LDA}\left[n(\vec{r})\right] = \int n(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{\hom}(n(\vec{r}))d\vec{r} \tag{2.8}$$

เมื่อ $\varepsilon_{xc}^{\hom}(n(\vec{r}))$ คือพลังงานแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ของอิเล็กตรอนแก๊สที่มีความหนาแน่นสม่ำเสมอ ส่วนการประมาณแบบ GGA เป็นการประมาณที่พัฒนามาจาก LDA โดยมีการเพิ่มการพิจารณาถึงอนุพันธ์ของความหนาแน่นอิเล็กตรอนด้วย แสดงดังสมการ

$$E_{xc}^{GGA}\left[n(\vec{r})\right] = \int n(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{GGA}(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))d\vec{r} \tag{2.9}$$

สำหรับโครงการนี้ใช้การประมาณฟังก์ชันนอลความหนาแน่นสำหรับพลังงานแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ PBE (Perdew,Burke, and Ernzerhof 1996) [21] ซึ่งเป็นแบบ GGA

พลังงานศักย์ทั้งสามพจน์ในสมการที่ 2.6 คือพลังงานศักย์ที่เกิดขึ้นจริง (Effective potential) แต่เมื่อพจน์สุดท้ายยังคงเป็นการประมาณดังนั้นในการคำนวณพลังงานศักย์ทั้งสามพจน์นี้จะถูกรวมเรียกว่าศักย์เทียม (Pseudopotential ; PP) นั่นเอง โดยพลังค่าไอเกนที่จะได้จากตัวดำเนินการพลังงานศักย์ทั้งสามพจน์นี้คือ

$$\begin{aligned} E_{pp}\left[n(\vec{r})\right] &= \int \phi^{*}(\vec{r})U_{Ex}(\vec{r})\phi(\vec{r})d\vec{r} + \int \phi^{*}(\vec{r})U_{H}(\vec{r})\phi(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}^{PBE}\left[n(\vec{r})\right] \\ &= \int U_{Ex}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2}\int\int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|}d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}^{PBE}\left[n(\vec{r})\right] \\ &= E_{Ex}\left[n(\vec{r})\right] + E_{H}\left[n(\vec{r})\right] + E_{xc}^{PBE}\left[n(\vec{r})\right] \end{aligned} \quad (2.10)$$

จะพบว่าพลังงานทุกพจน์อยู่ในรูปฟังก์ชันนอลความหนาแน่นของอิเล็กตรอนดังกล่าวข้างต้น

สำหรับสมการชเรอดิงเงอร์สามารถหาพลังงานได้จากค่าไอเกนดังสมการที่ 2.1 และสมการคลื่นมีสมบัติความเป็นบรรทัดฐาน (Normality) เมื่อพิจารณาสมการโคห์น-ชาม ใช้หลักการแปรผัน (Variational principle) ด้วยตัวคูณลากรองจ์ (Lagrnge multiplier ; λ) สามารถทำให้หาค่าพลังงานในรูปคล้ายสมการคลื่นชโรดิงเงอร์ได้

$$\hat{H}_{KS}\phi_{i}(\vec{r}) = \varepsilon_{i}\phi_{i}(\vec{r}) \quad (2.11)$$

โดยโคห์น-ชามออบิทัล ϕ_{i} ในสมการที่ 2.11 และถูกกล่าวถึงไปแล้วในสมการที่ 2.3 เป็นตัวแทนของการหาพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนในระบบที่ไม่มีอันตรกิริยาระหว่างกัน

$$E_{K}^{non} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\phi_{i}^{*}(\vec{r})\vec{\nabla}_{i}^{2}\phi_{i}(\vec{r}) \quad (2.12)$$

และทำให้อิเล็กตรอนมีระบบพลังงานเป็นชั้นๆ ในระบบทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น เหมือนเป็นฟังก์ชันคลื่นที่อธิบายอิเล็กตรอนสองตัวที่บรรจุอยู่ซึ่งต้องมีสปินตรงข้ามกัน โดยแต่ละออบิทัลอิสระต่อกันคือต้องมีสมบัติการตั้งฉาก (Orthogonality) ส่วนพลังงานค่าไอเกนโคห์น-ชามออบิทัล ε_{i} ในสมการที่ 2.11 คือพลังงานค่าไอเกนของแต่ละออบิทอล

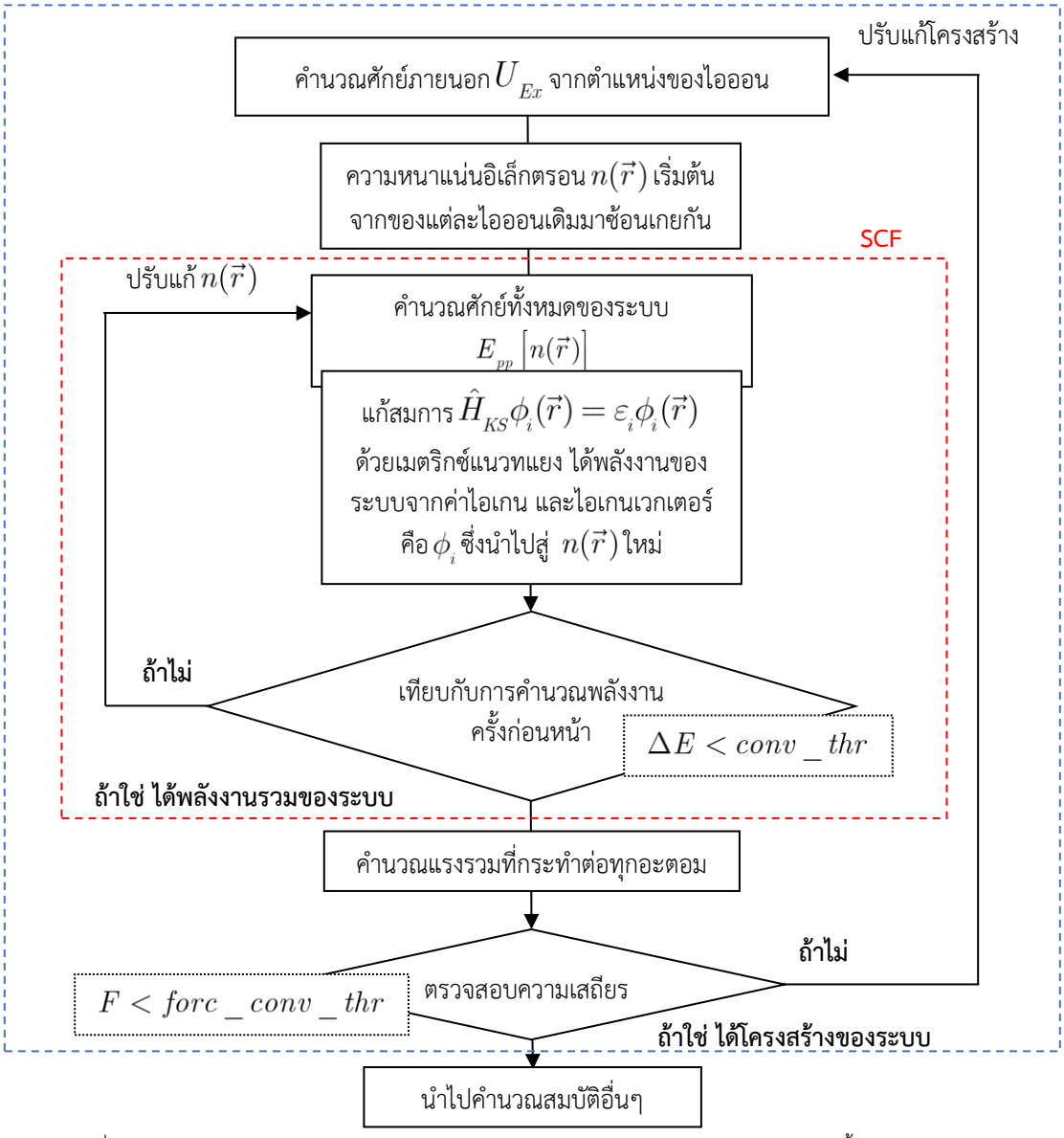
นั่นทำให้พลังงานรวมของระบบ โครงสร้างแถบพลังงาน (Band structure) และความหนาแน่นของสถานะ (Density of state ; DOS) ที่คำนวณได้เป็นของอิเล็กตรอนในระบบที่ไม่มีอันตรกิริยาระหว่างกันซึ่งให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสอดคล้องกับศักย์ภายนอกของระบบที่สถานะพื้น ไม่ใช่พลังงานจริงของอิเล็กตรอนในระบบ แต่สามารถนำมาใช้อธิบายสมบัติต่างๆ ของระบบได้สอดคล้องกับผลการทดลองและได้รับการยอมรับ

2.1.4 กระบวนการแก้สมการโคห์น-ชาม [19]

ถึงตอนนี้สมการโคห์น-ชามสามารถทำให้ปัญหาของระบบวัสดุสถานะของแข็งซึ่งมีอิเล็กตรอนหลายอนุภาคอยู่ในรูปฟังก์ชันนอลความหนาแน่นของอิเล็กตรอนแล้ว ก่อนจะเริ่มกระบวนการแก้สมการโคห์น-ชาม ต้องเข้าใจก่อนว่าตอนนี้โคห์น-ชามออบิทัล ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน และโคห์น-ชามเฮมิลโตเนียนมีความสัมพันธ์กันดังนี้

$$\phi_i(\vec{r}) \rightarrow n(\vec{r}) \rightarrow \hat{H}_{KS}\left[n(\vec{r})\right] \qquad (2.13)$$

โดยทิศทางลูกศรหมายถึงสามารถคำนวณสิ่งนั้นจากสิ่งก่อนหน้าได้ เรียกวิธีการนี้ว่าวิธีการเซลฟ์คอนซิสแตนฟิลด์ (Self-consistent field ; SCF) โดยจะใช้ประกอบกับหลักการแปรผัน (Variational principle) คือพลังงานที่สถานะพื้นต้องเป็นพลังงานที่ต่ำที่สุด และการคำนวณเมตริกซ์แนวทแยงซ้ำ (Iterative diagonalization) สรุปกระบวนการแก้สมการโคห์น-ชาม ดังรูปที่ 2.2 ซึ่งกระบวนการทั้งหมดจะถูกคำนวณด้วยโปรแกรม Quantum ESPRESSO (QE) และในบทถัดไปจะเรียกว่าการจำลองโครงสร้าง ในที่นี้โครงสร้างหมายถึงตำแหน่งอะตอมหรือไอออนในปริภูมิจริงและการคำนวณพลังงานรวมของระบบหมายถึงวิธีการ SCF จนได้พลังงานและความหนาแน่นสถานะพื้นของโครงสร้างนั้น



รูปที่ 2.2 แสดงการกระบวนการแก้สมการโคห์น-ชาม ด้วยโปรแกรม Quantum ESPRESSO ทั้งแบบคำนวณพลังงานรวมของระบบ (SCF) และผ่อนคลายระบบเพื่อหาโครงสร้าง (Relax)

สมบัติที่นำไปคำนวณหลังจากได้โครงสร้างจากการผ่อนคลายระบบแล้วของโครงการนี้คือสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ แสดงในรูปของโครงสร้างแถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะ โดยผลความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่สถานะพื้นทำให้เฮมิลโตเนียนในสมการที่ 2.6 สมบูรณ์แล้ว สามารถนำมาคำนวณระดับพลังงานที่อธิบายในปริภูมิส่วนกลับของแต่ละเวกเตอร์คลื่น $\vec{k}$ ได้ดังสมการ

$$\left\langle \phi_k \left| H_{KS} \right| \phi_k \right\rangle = E_k \tag{2.14}$$

2.1.5 พลังงานคัทออฟและจำนวนจุดในปริภูมิส่วนกลับ

โคห์น-ชามออบิทัลหรือฟังก์ชันคลื่นในสมการโคห์น-ชามที่ถูกแก้ด้วยวิธีการ SCF โดยโปรแกรม QE สำหรับผลึกของแข็งจะอยู่ในรูปของผลคูณของคลื่นระนาบ (Plane wave ; PW) ประกอบกับทฤษฎีบทของบลอค (Bloch's theorem) ฟังก์ชันคลื่นต้องให้ผลเป็นไปตามสมการ

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G}) \tag{2.15}$$

เมื่อ $\vec{G}$ คือ เวกเตอร์ของโครงผลึกในปริภูมิส่วนกลับ (Reciprocal lattice vector) สามารถแสดงลักษณะของฟังก์ชันคลื่นได้ดังสมการ

$$\phi_k(\vec{r}) = \sum_G c_G(\vec{k})\, e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \tag{2.16}$$

เมื่อ $c_G(\vec{k})$ คือ สัมประสิทธิ์ของแต่ละพจน์ ซึ่งคือส่วนที่ถูกปรับแก้ของฟังก์ชันคลื่นในกระบวนการ SCF นั่นเอง ในการคำนวณจึงจำเป็นต้องมีการกำหนดขอบเขตจำนวนของ $\vec{G}$ ที่จะพิจารณา (แสดงถึงจำนวนพจน์ของโคห์น-ชามออบิทัล) ซึ่งนิยามโดยพลังงานคัทออฟ

$$\frac{\hbar^2 \left|\vec{k} + \vec{G}\right|^2}{2m} \leq E_{cut} \tag{2.17}$$

และจำนวนของจุดในปริภูมิส่วนกลับ $\vec{k}$ ที่จะพิจารณา (แสดงถึงจำนวนโคห์น-ชามออบิทัล) ซึ่งเป็น $\vec{k}$ ตัวแทน (Brillouin zone sampling) ตามระเบียบวิธีของมองฮอสท์-แพ็ค (Monkhorst-pack method) [22]

2.2 ฟังก์ชันความสัมพันธ์ของกลุ่มสำหรับโครงสร้างอัลลอย [9, 17]

สำหรับโครงสร้างอัลลอย (ในที่นี้เป็นสองมิติ) คือวัสดุที่มีธาตุมากกว่าหนึ่งชนิดสามารถอยู่ในตำแหน่งเดียวกันของโครงสร้างนั้น การจำลองโครงสร้างอัลลอยจำเป็นต้องสร้างหน่วยเซลล์ที่มีขนาดใหญ่เพื่อให้สามารถประกอบกันด้วยอัตราส่วนตามต้องการได้โดยอัตราส่วนที่ต่ำยิ่งต้องใช้หน่วยเซลล์ที่มีขนาดใหญ่และแต่ละอัตราส่วนจะสามารถมีการจัดเรียงอะตอมได้หลากหลายรูปแบบดังกล่าวในบทที่ 1.1.3

การคำนวณวิธีการจัดเรียงทุกรูปแบบที่เป็นไปได้ คำนวณจากผลคูณของจำนวนรูปแบบที่เป็นไปได้ของแต่ละสิ่งสำหรับโครงการนี้ จำนวนรูปแบบที่เป็นไปได้คือ 2 จากธาตุโมลิบดีนัม (Mo) และทังสเตน (W) คูณกันเป็นจำนวนเท่ากับจำนวนอะตอมที่เป็นโมลิบดีนัม (Mo) หรือทังสเตน (W) ซึ่งในที่นี้จะเรียกรวมว่าอะตอม M ในหนึ่งหน่วยเซลล์ จำนวนวิธีการจัดเรียงรวมทุกอัตราส่วนการผสมควรมีค่าเป็น 2^N เมื่อ N คือจำนวนอะตอม M ในหนึ่งหน่วยเซลล์ เช่น สำหรับหน่วยเซลล์ขนาด 2×2×1 (มีจำนวนอะตอม M 4 อะตอม) จะมีวิธีการจัดเรียง 16 วิธี หรือสำหรับหน่วยเซลล์ขนาด 4×4×1 (มีจำนวนอะตอม M 16 อะตอม) จะมีวิธีการจัดเรียงมากถึง 65,536 วิธี ซึ่งจำนวนวิธีการจัดเรียงที่กล่าวนี้มากเกินความเป็นจริง

เนื่องจากการจำลองวัสดุสองมิติด้วยหน่วยเซลล์ซึ่งมีสมบัติความเป็นคาบในสองมิติ อีกทั้งหน่วยเซลล์ของ $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ เป็นโครงสร้างแบบหกเหลี่ยมซึ่งมีรูปแบบสมมาตรเฉพาะ วิธีการจัดเรียงที่แตกต่างกันหลายรูปแบบเมื่อพิจารณาในหน่วยเซลล์แท้จริงแล้วอาจเป็นรูปแบบเดียวกันเมื่อพิจารณาเป็นโครงสร้างวัสดุสองมิติ

หนึ่งในวิธีการที่จะหาจำนวนวิธีการจัดเรียงอะตอมได้คือการใช้ฟังก์ชันความสัมพันธ์ของกลุ่มสำหรับโครงสร้างอัลลอย (Cluster correlation function) ซึ่งมีหลายชนิด เช่น แบบคู่ (Pairs) แบบสาม (Triplets) และอื่นๆ โดยโครงการนี้จะใช้ฟังก์ชันความสัมพันธ์แบบคู่ (Pairs correlation function) แนวคิดเริ่มมาจากการพิจารณาการกระจายตัวของอะตอมทั้งสองชนิด ซึ่งคือโมลิบดีนัม (Mo) และทังสเตน (W) จำแนกการที่ธาตุชนิดเดียวกันอยู่ด้วยกัน (Mo-Mo หรือ W-W) ว่าเป็นการรวมกลุ่ม (Cluster) และการที่ธาตุชนิดต่างกันอยู่ด้วยกัน (Mo-W) ว่าเป็นการผสมอย่างมีระเบียบ (Order) จึงมีตัวแปรกำหนดความต่าง (Assigning occupation variables ; AOV) ให้สำหรับธาตุทั้งสองแทนด้วย σ (ในที่นี้ให้ AOV ของ Mo เป็น -1 และของ W เป็น 1) ได้ว่าผลคูณ AOV ของธาตุที่เหมือนกันจะเป็น 1 (Cluster) และของธาตุที่ต่างกันจะเป็น -1 (Order) ตามแนวคิดที่กล่าวข้างต้น การพิจารณาความสัมพันธ์แบบคู่จะเป็นการพิจารณาอะตอมแต่ละตัว (i) กับอะตอมแต่ละตัวรอบๆ ที่ระยะห่างเท่ากัน (j) เฉลี่ยทุก i และทุก j โดยการพิจารณาระหว่างตัวที่อยู่ติดกันจะเรียกว่าความสัมพันธ์แบบคู่อันดับที่ 1 ถัดไปเป็นอันดับที่ 2 และ 3 ตามลำดับ แทนอันดับด้วย α ได้ว่าฟังก์ชันความสัมพันธ์แบบคู่สำหรับแต่ละอันดับเป็นดังสมการ

$$\xi_\alpha(\vec{\sigma}) = \left\langle \prod_i \sigma_i \right\rangle = \left\langle \sum_{j=1}^{M} \frac{\sigma_i \sigma_j}{M} \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{M} \frac{\sigma_i \sigma_j}{M} \tag{2.18}$$

เมื่อ $\vec{\sigma} = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, ...)$ คือเวกเตอร์ของผลคูณ AOV ทุกคู่ในแต่ละอันดับ M คือจำนวนอะตอม j ทั้งหมดรอบอะตอม i ในแต่ละอันดับและ N คือจำนวนอะตอม i ทั้งหมดในหน่วยเซลล์ ปริมาณที่ได้นี้จะมีค่าตั้งแต่ -1 ถึง 1 เป็นปริมาณที่จะแตกต่างกันเมื่อมีรูปแบบการจับกลุ่มที่ต่างกันเท่านั้น รูปแบบการจัดเรียงเดียวกันจะมีค่า $\xi_\alpha(\vec{\sigma})$ แต่ละอันดับค่าเดียวกัน โดยการมีค่าใกล้ 1 หมายถึงระบบมีแนวโน้มรวมกลุ่มหรือไม่ผสมกัน (Cluster) และมีค่าใกล้ -1 หมายถึงระบบมีแนวโน้มผสมกัน (Order) และรูปแบบการจัดเรียงที่มี $\xi_\alpha(\vec{\sigma})$ แต่ละอันดับเป็น $(2x-1)^k$ คือรูปแบบการจัดเรียงโครงสร้างเสมือนสุ่มแบบพิเศษ (Special Quasirandom Structures ; SQS) เมื่อ x คืออัตราส่วนการผสมและ k คือจำนวนรูปแบบการจับคู่ภายในหน่วยเซลล์ (Site) ซึ่งคือรูปแบบการจัดเรียงที่ทำให้สามารถทำเป็นหน่วยเซลล์แต่ให้ผลเทียบเคียงการผสมกันแบบสุ่มตามธรรมชาติได้ โดยอาจต้องมีขนาดของหน่วยเซลล์ที่ใหญ่ในระดับหนึ่งซึ่งไม่ได้ศึกษาในโครงการนี้

2.2.1 วิธีการคำนวณพลังงานของการเกิดจากการขยายแบบกลุ่ม

พลังงานของการเกิดคือผลต่างของพลังงานระหว่างรูปแบบโครงสร้างอัลลอยและโครงสร้างที่ไม่ประกอบกันเป็นอัลลอย สำหรับระบบที่อุณหภูมิ 0 K แล้ว การที่พลังงานของการเกิดมีค่าเป็นบวกหมายถึงโครงสร้างอัลลอยไม่เสถียรและในทางตรงกันข้ามหากมีค่าเป็นลบหมายถึงโครงสร้างอัลลอยดังกล่าวมีความเสถียร พลังงานของการเกิดสำหรับโครงสร้างวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$E_{formation} = E(Mo_xW_{(1-x)}S_2) - xE(MoS_2) - (1-x)E(WS_2) \tag{2.19}$$

หรือได้ว่า พลังงานรวมของระบบโครงสร้างอัลลอยรูปแบบใดๆ สามารถคำนวณได้จาก

$$E(Mo_xW_{(1-x)}S_2) = E_0(x) + E_{formation} \tag{2.20}$$

เมื่อ $E_0(x)$ คือพลังงานรวมของโครงสร้างทั้งสองในแต่ละอัตราส่วน x และ $E_{formation}$ คือพลังงานที่ขึ้นอยู่กับรูปแบบของการประกอบกัน

การที่ฟังก์ชันความสัมพันธ์ของกลุ่ม $\xi_\alpha(\vec{\sigma})$ สามารถใช้จำแนกรูปแบบการจัดเรียงได้ จึงมีวิธีการคำนวณพลังงานของการเกิดจากการขยายแบบกลุ่ม (Cluster expansion ; CE) โดยใช้ผลรวมของผลคูณระหว่างฟังก์ชันความสัมพันธ์ของกลุ่ม $\xi_\alpha(\vec{\sigma})$ กับสัมประสิทธิ์ของความสัมพันธ์ของกลุ่มในแต่ละอันดับ α แสดงดังสมการ

$$E^{CE}_{formation}(\vec{\sigma}) = \sum_\alpha m_\alpha V_\alpha \xi_\alpha(\vec{\sigma}) \tag{2.21}$$

เมื่อ m_α คือจำนวนสมมาตรของกลุ่ม (multiplicity) และ V_α คือสัมประสิทธิ์ของความสัมพันธ์ของกลุ่มในแต่ละอันดับ α (Effective cluster interaction ; ECI)

จากวิธีการนี้ทำให้สามารถคำนวณพลังงานของการเกิดได้หากทราบฟังก์ชันความสัมพันธ์ของกลุ่ม $\xi_\alpha(\vec{\sigma})$ จำนวนสมมาตรของกลุ่ม m_α และสัมประสิทธิ์ V_α ซึ่งค่าของ $\xi_\alpha(\vec{\sigma})$ และ m_α สามารถคำนวณได้โดยตรงจากรูปแบบการจัดเรียงอะตอมของโครงสร้าง ส่วนการหาค่าสัมประสิทธิ์ V_α จำเป็นต้องใช้ข้อมูลความสัมพันธ์ระหว่างของพลังงานการเกิดกับฟังก์ชันความสัมพันธ์ของกลุ่ม $\xi_\alpha(\vec{\sigma})$ อาจกล่าวได้ว่าวิธีการนี้เป็นการทำนายแนวโน้มจากข้อมูลพลังงานของการเกิดและความความสัมพันธ์ของกลุ่ม ซึ่งความแม่นยำขึ้นกับจำนวนข้อมูลและจำนวนอันดับของความสัมพันธ์ของกลุ่มที่พิจารณา

บทที่ 3
แผนการดำเนินการศึกษา

3.1 แผนการศึกษา

1. ศึกษาพื้นฐานของวัสดุสองมิติ โลหะทรานซิชันไดแชลโคเจไนด์ (TMDs) โดยเฉพาะโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) และทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2)
   1.1. ศึกษาโครงสร้างทั้งแบบผลึกสามมิติและแบบชั้นในสองมิติ
   1.2. ศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์และการประยุกต์ใช้งาน
2. ศึกษาการสร้างแบบจำลองวัสดุสองมิติด้วยวิธีการทางคอมพิวเตอร์
   2.1. ศึกษาทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (DFT)
   2.2. ศึกษาการใช้โปรแกรม (QE, CASTEP, VESTA) ทั้งการเขียน การคำนวณ และการวิเคราะห์ผล
   2.3. ศึกษาเงื่อนไขและฟังก์ชันนอลที่เหมาะสมกับระบบ
3. หาเงื่อนไขการจำลองที่เหมาะสมกับระบบจากจำลองวัสดุสองมิติผิวชั้นเดียวของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์(MoS_2) และทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2)
   3.1. จำลองหน่วยเซลล์จากข้อมูลแลตทิซพารามิเตอร์และตำแหน่งอะตอม
   3.2. ปรับค่าเงื่อนไข พลังงานคัทออฟของฟังก์ชันคลื่น (ecutwfc) พลังงานคัทออฟของความหนาแน่นประจุและศักย์ (ecutrho) จำนวนจุดในปริภูมิส่วนกลับ (k-point) แลตทิซพารามิเตอร์ c ที่เหมาะสมกับระบบเพื่อให้แบบจำลองมีประสิทธิภาพเหมาะสมกับเวลาและทรัพยากรคอมพิวเตอร์
4. จำลองวัสดุสองมิติผิวชั้นเดียวของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) และทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2)
   4.1. ผ่อนคลายแบบจำลอง ปรับค่าแลตทิซพารามิเตอร์และตำแหน่งอะตอม ให้ระบบลู่เข้าสู่สมดุล
   4.2. คำนวณโครงสร้างแถบพลังงาน ช่องว่างแถบพลังงาน และความหนาแน่นของสถานะ
   4.3. เปรียบเทียบผลการคำนวณกับงานวิจัยอื่นและผลการทดลอง
5. ศึกษาการสร้างแบบจำลองระบบขนาดใหญ่ สำหรับการจำลองวัสดุสองมิติอัลลอย
   5.1. ศึกษาการจำลองหน่วยเซลล์ขนาดใหญ่
   5.2. ศึกษาฟังก์ชันความสัมพันธ์ของกลุ่มสำหรับโครงสร้างอัลลอย เพื่อจำแนกความแตกต่างของการจัดเรียงอะตอมสำหรับโครงสร้างอัลลอย
6. จำลองวัสดุสองมิติอัลลอยผิวชั้นเดียวอัตราส่วน x เท่ากับ 0.5
   6.1. จำลองหน่วยเซลล์อัตราส่วน x เท่ากับ 0.5 ขนาด 2×2×1 และ 4×4×1 จากหน่วยเซลล์เริ่มต้นในข้อ 3.1 โดยตั้งค่าเงื่อนไขเช่นเดียวกับข้อ 3.2 ทุกการจัดเรียงที่เป็นไปได้
   6.2. ผ่อนคลายแบบจำลอง ปรับค่าแลตทิซพารามิเตอร์และตำแหน่งอะตอม ให้ระบบลู่เข้าสู่สมดุล
   6.3. คำนวณโครงสร้างแถบพลังงาน ช่องว่างแถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะ
   6.4. วิเคราะห์ผลของการจัดเรียงที่มีพลังงานต่อหน่อยเซลล์ โครงสร้างแถบพลังงาน ช่องว่างแถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะ
7. จำลองวัสดุสองมิติอัลลอยผิวชั้นเดียวอัตราส่วน x อื่นๆ
   7.1. จำลองหน่วยเซลล์อัตราส่วนอื่นๆ (0.25, 0.75 และนอกเหนือจากนี้ขึ้นกับระยะเวลาที่ใช้) ของเซลล์ขนาด 2×2×1 และ 4×4×1 จากหน่วยเซลล์เริ่มต้นในข้อ 3.1 โดยตั้งค่าเงื่อนไขเช่นเดียวกับข้อ 3.2 ทุกการจัดเรียงที่เป็นไปได้
   7.2. ผ่อนคลายแบบจำลอง ปรับค่าแลตทิซพารามิเตอร์และตำแหน่งอะตอม ให้ระบบลู่เข้าสู่สมดุล
   7.3. คำนวณโครงสร้างแถบพลังงาน ช่องว่างแถบพลังงาน และความหนาแน่นของสถานะ
   7.4. เปรียบเทียบผลการคำนวณระหว่างอัตราส่วนการผสมและการจัดเรียงอะตอมที่แตกต่างกัน

8. วิเคราะห์ผลและอภิปรายผลของความสัมพันธ์ทั้งหมดที่มีต่อโครงสร้างแถบพลังงาน, ช่องว่างแถบพลังงาน, ความหนาแน่นของสถานะและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ที่เปลี่ยนแปลงไปรวมถึงการนำไปประยุกต์ใช้งาน
9. เขียนรูปเล่มรายงานการศึกษา

3.2 แผนระยะเวลาที่ศึกษา

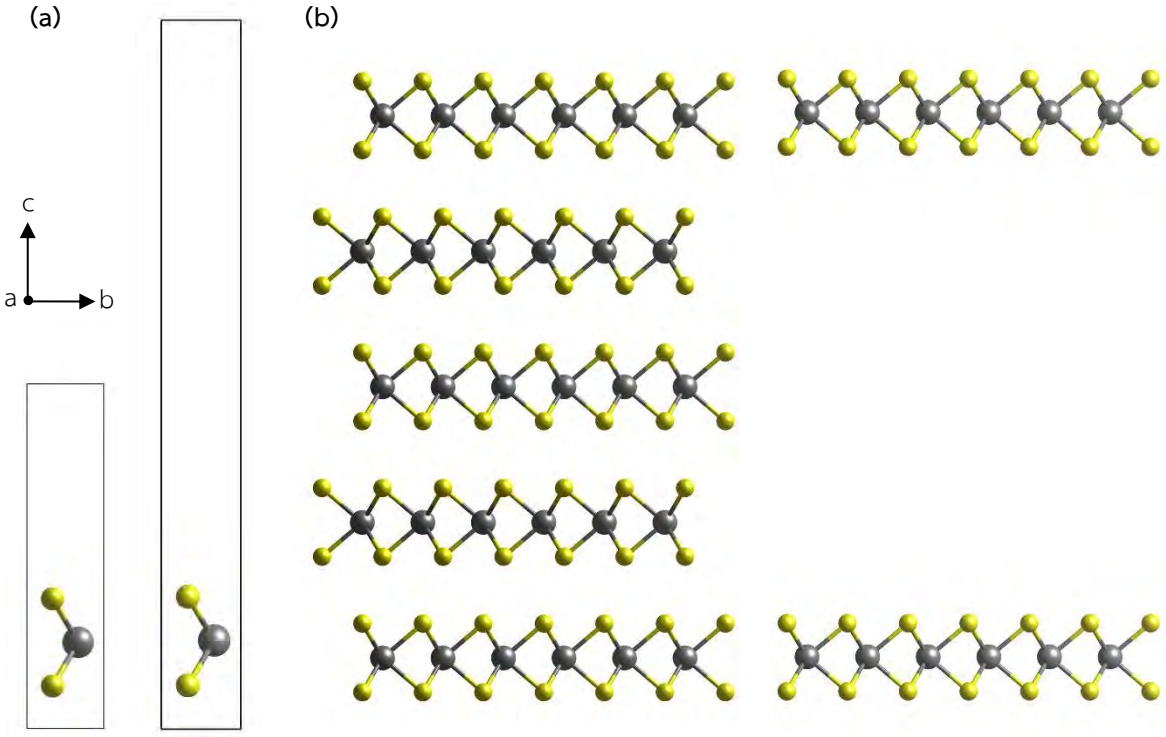
การดำเนินงาน	พ.ศ.2562							พ.ศ.2563		
	มิ.ย.	ก.ค.	ส.ค.	ก.ย.	ต.ค.	พ.ย.	ธ.ค.	ม.ค.	ก.พ.	มี.ค.
1. ศึกษาพื้นฐานของวัสดุสองมิติ โดยเฉพาะโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) และทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2)	←	→								
2.ศึกษาการสร้างแบบจำลองวัสดุสองมิติด้วยคอมพิวเตอร์	←	→								
3.หาเงื่อนไขการจำลองที่เหมาะสมกับระบบ		←	→							
4.จำลองวัสดุสองมิติผิวชั้นเดียวของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์และทังสเตนไดซัลไฟด์			←	→						
5.ศึกษาการสร้างระบบขนาดใหญ่และฟังก์ชันความสัมพันธ์ของกลุ่มสำหรับโครงสร้างอัลลอย				←	→					
6.จำลองวัสดุสองมิติอัลลอยผิวชั้นเดียวอัตราส่วน 0.5				←	→					
7.จำลองวัสดุสองมิติอัลลอยผิวชั้นเดียวอัตราส่วนอื่นๆ						←	→			
8. วิเคราะห์และอภิปรายผลของความสัมพันธ์ทั้งหมดรวมถึงการนำไปประยุกต์ใช้งาน					←	→				
9.เขียนรูปเล่มรายงานการศึกษา					←	→				

บทที่ 4
ผลและอภิปรายผลการศึกษา

4.1 การศึกษาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) และทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2) แบบผิวชั้นเดียว

4.1.1 เงื่อนไขการจำลองที่เหมาะสมกับระบบ

การจำลองระบบของวัสดุสองมิติอัลลอย ต้องเริ่มต้นจากการหาเงื่อนไขที่เหมาะสมกับระบบของวัสดุสองมิติทั้งสองก่อนประกอบกันเป็นอัลลอยและจำลองระบบทั้งสองก่อน โครงสร้างเริ่มแรกใช้โครงสร้างของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) และทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2) แบบ trigonal prismatic (2H) ผลึกสามมิติจากเว็บไซต์ https://www.materialsproject.org จากนั้นลดจำนวนชั้นเหลือหนึ่งชั้นในหน่วยเซลล์ (primitive unit cell) และเพิ่มแลตทิซพารามิเตอร์ c ขึ้นเป็นสองเท่าเพื่อให้ระยะระหว่างชั้นมากกว่าระยะของแรงแวนเดอร์วาลส์ (ระยะที่เสถียรคือระยะห่างระหว่างชั้นตามธรรมชาติของโครงสร้างผลึกสามมิติ) ซึ่งเท่ากับเพิ่มระยะห่างเป็น 4 เท่าของระยะของแรงแวนเดอร์วาลส์ จนสามารถอนุมานได้ว่าไม่มีอันตรกิริยาระหว่างชั้นและถือเป็นโครงสร้างแบบผิวชั้นเดียวหรือวัสดุสองมิติ แสดงดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 แสดงการสร้างหน่วยเซลล์ (primitive unit cell) ของ MoS_2 และ WS_2 แบบผิวชั้นเดียว โดยอะตอมสีเทาแทน Mo หรือ W และอะตอมสีเหลืองแทน S (a) เปรียบเทียบขนาดของหน่วยเซลล์ (primitive unit cell) จากโครงสร้างแบบผลึกสามมิติที่ลดจำนวนชั้นเหลือหนึ่งชั้นในหน่วยเซลล์ (ซ้าย) กับขนาดหน่วยเซลล์ (primitive unit cell) แบบผิวชั้นเดียว (ขวา) (b) เปรียบเทียบระยะห่างระหว่างชั้นของโครงสร้างแบบผลึกสามมิติ 2H (ซ้าย) กับโครงสร้างแบบผิวชั้นเดียว (ขวา) ซึ่งมีระยะห่างกันจนไม่มีอันตรกิริยาระหว่างชั้นกัน

ทำให้ได้โครงสร้างเริ่มต้นของหน่วยเซลล์ (primitive unit cell) โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) และทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2) แสดงดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 แสดงโครงสร้างหน่วยเซลล์ (primitive unit cell) เริ่มต้นของ MoS_2 และ WS_2 แบบผิวชั้นเดียว

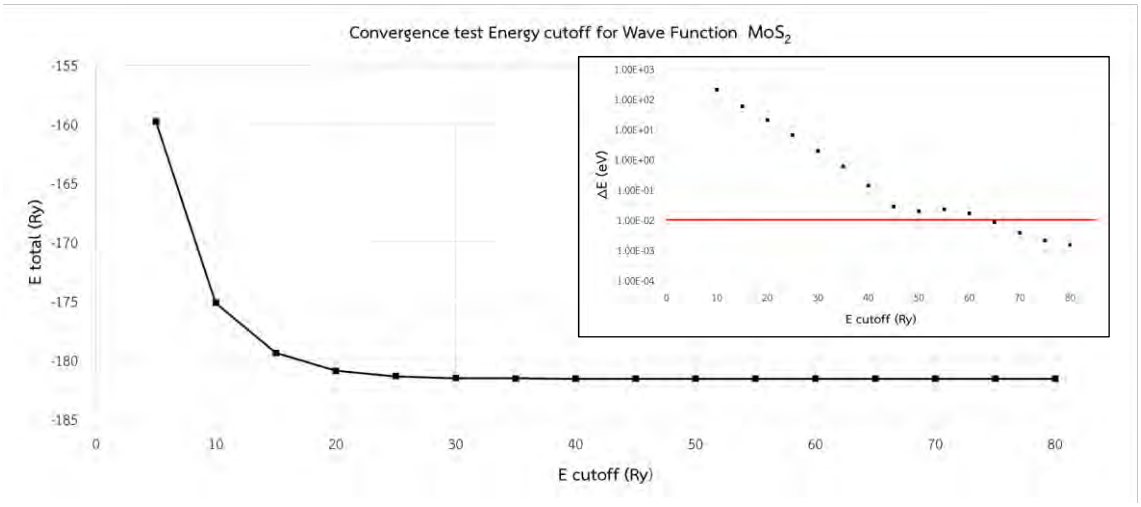
MoS_2	**แลตทิซพารามิเตอร์แบบ hexagonal**			
	a = 3.19036 Å		c = 29.75801 Å	
	ธาตุ	**ตำแหน่งอะตอม**		
	Mo	0.333333	0.666667	0.125000
	S1	0.666667	0.333333	0.072413
	S2	0.666667	0.333333	0.177587
WS_2	**แลตทิซพารามิเตอร์แบบ hexagonal**			
	a = 3.13924 Å		c = 28.40480 Å	
	ธาตุ	**ตำแหน่งอะตอม**		
	W	0.333333	0.666667	0.125000
	S1	0.666667	0.333333	0.069621
	S2	0.666667	0.333333	0.180380

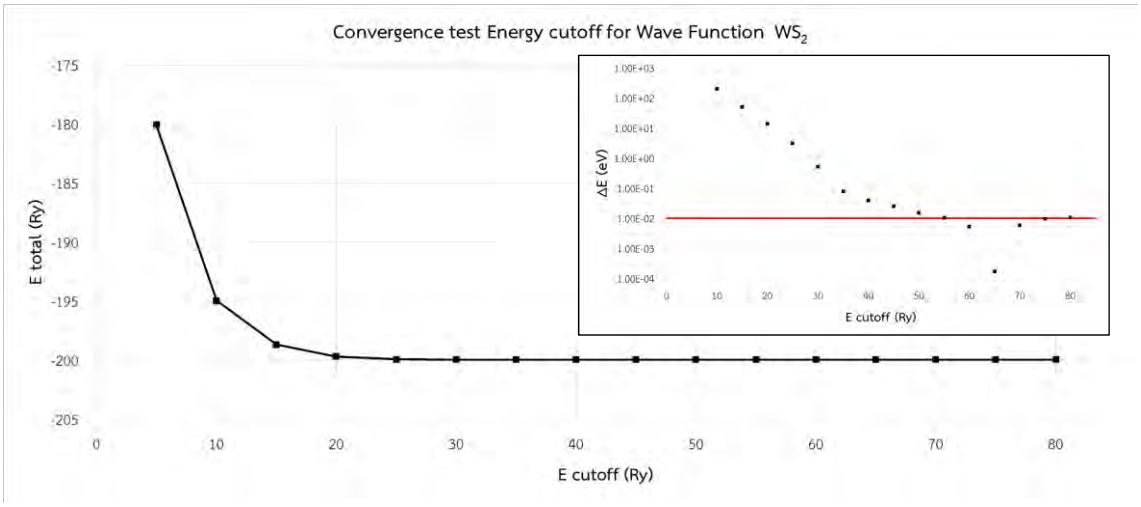
สร้างแบบจำลองจากโครงสร้างโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) และทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2) แบบผิวชั้นเดียว ด้วยโปรแกรม Quantum ESPRESSO (QE) ซึ่งคำนวณโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (DFT) และศักย์เทียม แบบอัลตราซอฟต์ (Ultrasoft Pseudo Potential ; USPP) และฟังก์ชันนอลแบบ PBE ซึ่งไม่คำนึงถึงผลจากแรงแวนเดอร์วาลส์เนื่องจากมีผลน้อยกว่ามากๆ เมื่อเทียบกับพันธะโควาเลนต์สำหรับการคำนวณพลังงานรวมภายในชั้น คำนวณพลังงานรวมของระบบต่อหน่วยเซลล์ (formula unit ; f.u.) ตั้งค่าให้แสดงผลลัพธ์ค่าพลังงานเมื่อข้อผิดพลาดของพลังงานจากการคำนวณ (conv_thr) มีค่าน้อยกว่าอันดับ 10^{-8} Ry/f.u. หรือ 10^{-4} meV/f.u. สำหรับการหาเงื่อนไขการจำลองที่เหมาะสมกับระบบได้แก่ พลังงานคัทออฟของฟังก์ชันคลื่น (ecutwfc) พลังงานคัทออฟของความหนาแน่นประจุและศักย์ (ecutrho) จำนวนจุดในปริภูมิส่วนกลับ (k-point) และค่าแลตทิซพารามิเตอร์ c

4.1.1.1 พลังงานคัทออฟ

พลังงานคัทออฟเป็นเงื่อนไขสำคัญที่สุดในการคำนวณโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (DFT) ของโปรแกรม QE ใช้เป็นขอบเขตการพิจารณาความละเอียดของการคำนวณดังกล่าวในบทที่ 2.1.5 โดยมีพลังงานคัทออฟ ของฟังก์ชันคลื่น (ecutwfc) เป็นขอบเขตการพิจารณาของพจน์สำหรับฟังก์ชันคลื่น และพลังงานคัทออฟของความหนาแน่นประจุและศักย์ (ecutrho) เป็นขอบเขตการพิจารณาของพจน์สำหรับฟังก์ชันศักย์เทียม โดยการใช้พลังงานคัทออฟสูงจะให้ผลลัพธ์ที่แม่นยำมากขึ้น (ในขอบเขตของการคำนวณโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น) แต่จำเป็นต้องใช้ระยะเวลาและทรัพยากรทางคอมพิวเตอร์ที่สูงมากขึ้นตามไปด้วย ซึ่งจะมีผลอย่างมหาศาลเมื่อคำนวณในระบบที่ใหญ่อย่างระบบโครงสร้างแบบอัลลอย

เริ่มต้นการคำนวณพลังงานรวมของระบบต่อหนึ่งหน่วยเซลล์ของโดยปรับพลังงานคัทออฟของแบบจำลองจากโครงสร้างโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) และทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2) แบบผิวชั้นเดียว โดยปรับพลังงานคัทออฟของฟังก์ชันคลื่น (ecutwfc) ตั้งแต่ 5 Ry ถึง 80 Ry เพื่อหาค่าที่เหมาะสมกับระบบ ผลพลังงานที่ได้จากการคำนวณแสดงดังรูปที่ 4.2

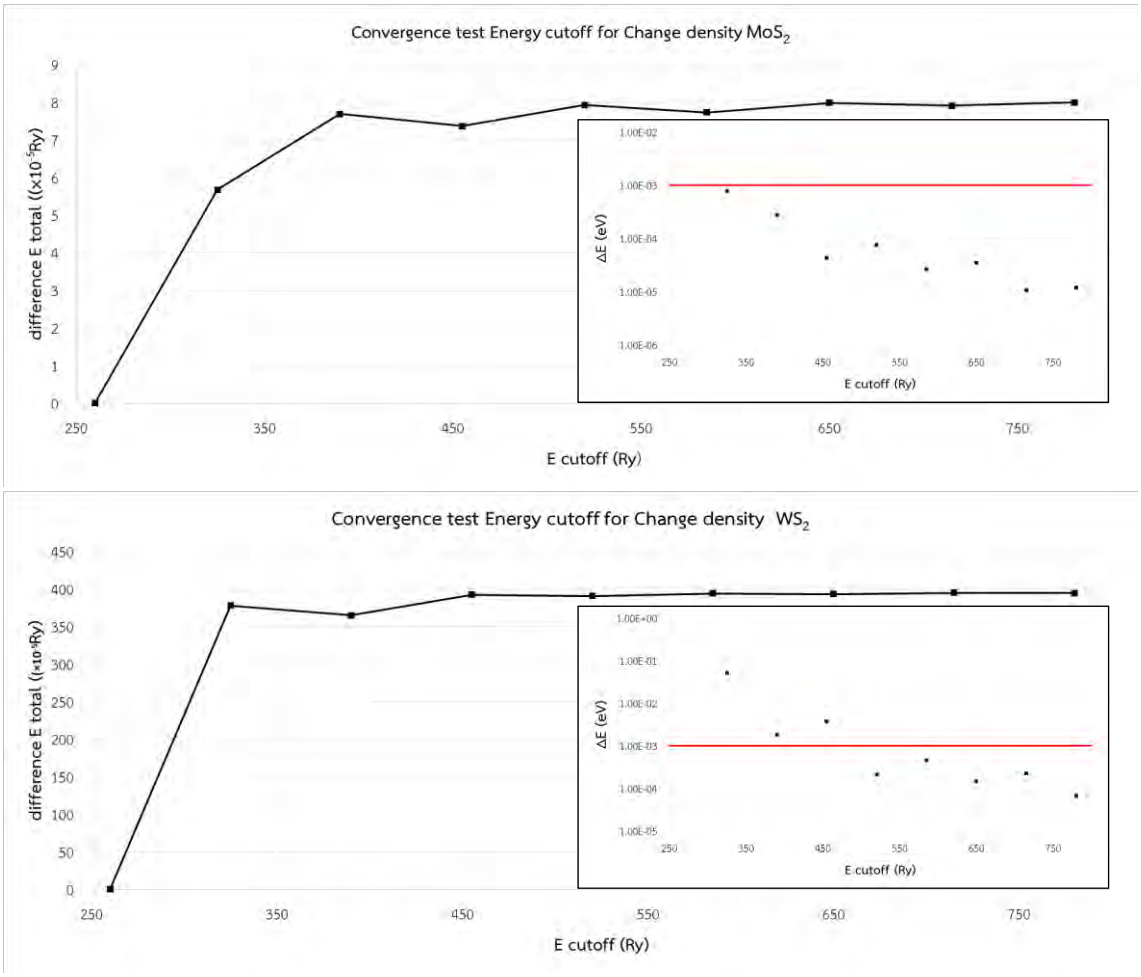




รูปที่ 4.2 แสดงการลู่เข้าของพลังงานรวม (Ry) ของระบบ MoS_2 และ WS_2 แบบผิวชั้นเดียว โดยปรับพลังงานคัทออฟของฟังก์ชันคลื่น (ecutwfc) ตั้งแต่ 5 Ry ถึง 80 Ry (ระยะเวลาในการคำนวณเพิ่มขึ้นประมาณ 12 เท่าสำหรับ MoS_2 และประมาณ 100 เท่าสำหรับ WS_2)

จากผลการปรับค่าพลังงานคัทออฟของฟังก์ชันคลื่น (ecutwfc) ให้เหมาะสมกับระบบพบว่าค่าที่เหมาะสม คือ 65 Ry โดยเมื่อพลังงานคัทออฟของฟังก์ชันคลื่นมีค่าตั้งแต่ 65 Ry เป็นต้นไป ผลต่างพลังงานรวมของระบบต่อหน่วยเซลล์มีค่าเปลี่ยนแปลงน้อยกว่าอันดับ 10^{-2} eV/f.u. ดังนั้นสำหรับการคำนวณหลังจากนี้จะใช้ค่าพลังงานคัทออฟของฟังก์ชันคลื่น (ecutwfc) เป็น 65 Ry

ถัดมาปรับพลังงานคัทออฟของความหนาแน่นประจุและศักย์ (ecutrho) ตั้งแต่ 260 Ry ถึง 780 Ry (4 เท่าถึง 12 เท่าของ ecutwfc) เพื่อหาค่าที่เหมาะสมกับระบบ โดยก่อนหน้านี้ค่าพลังงานคัทออฟของความหนาแน่นประจุและศักย์ (ecutrho) ถูกตั้งให้เป็น 4 เท่าของพลังงานคัทออฟของฟังก์ชันคลื่น (ecutwfc) และถูกปรับค่าไปพร้อมกัน ผลพลังงานที่ได้จากการคำนวณแสดงดังรูปที่ 4.3

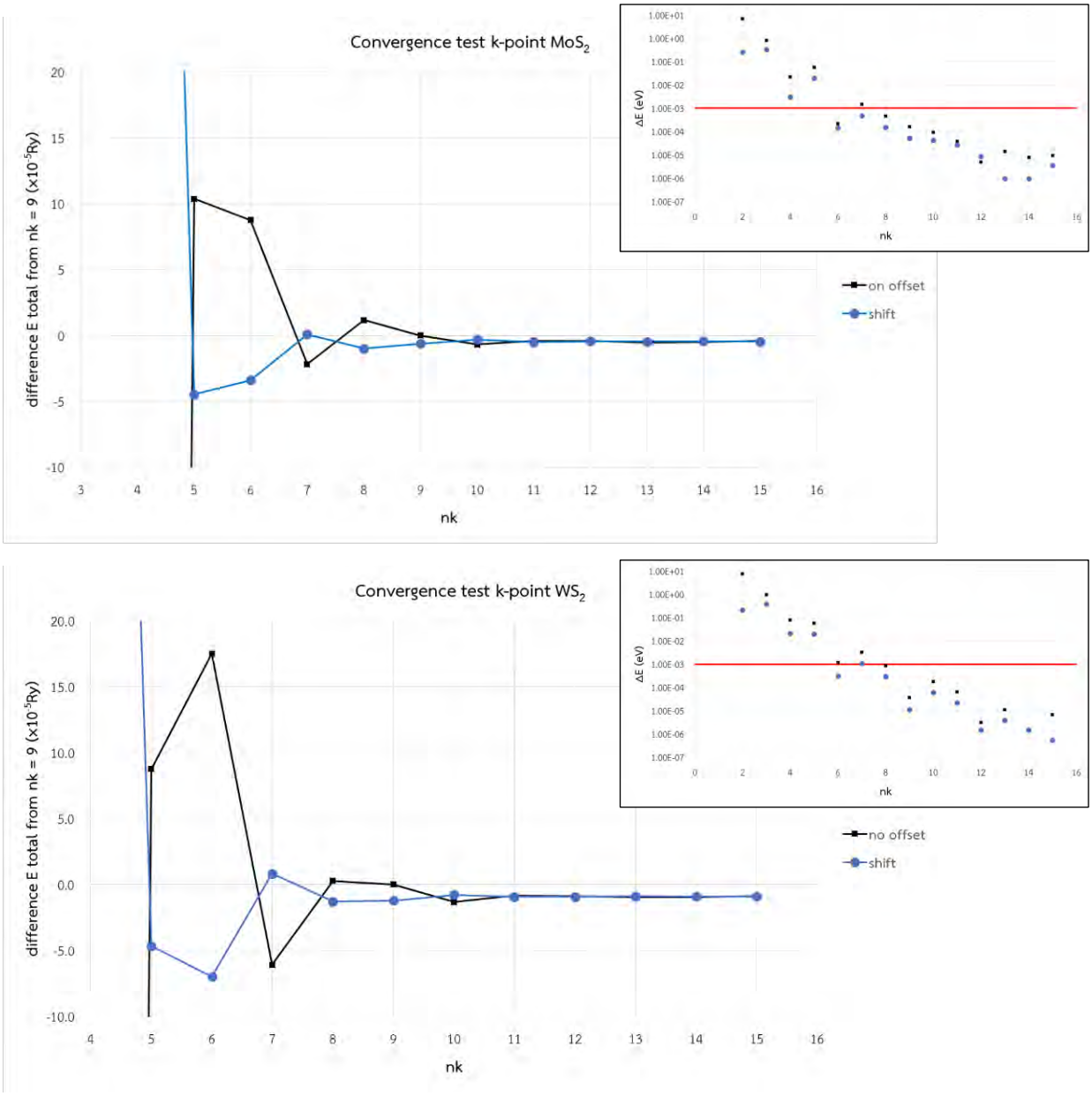


รูปที่ 4.3 แสดงการลู่เข้าของพลังงานรวม (Ry) ของระบบ MoS_2 และ WS_2 แบบผิวชั้นเดียว โดยปรับพลังงานคัทออฟของความหนาแน่นประจุและศักย์ (ecutrho) ตั้งแต่ 260 Ry ถึง 780 Ry (ระยะเวลาในการคำนวณเพิ่มขึ้นประมาณ 3 เท่าสำหรับ MoS_2 และประมาณ 4 เท่าสำหรับ WS_2)

จากผลการปรับพลังงานคัทออฟของความหนาแน่นประจุและศักย์ (ecutrho) ให้เหมาะสมกับระบบพบว่าค่าที่เหมาะสมคือ 520 Ry หรือ 8 เท่าของพลังงานคัทออฟของฟังก์ชันคลื่น (ecutwfc) โดยเมื่อพลังงานคัทออฟของความหนาแน่นประจุและศักย์ (ecutrho) มีค่าตั้งแต่ 520 Ry เป็นต้นไป ผลต่างพลังงานรวมของระบบต่อหน่วยเซลล์มีค่าเปลี่ยนแปลงน้อยกว่าอันดับ 10^{-3} eV/f.u. ดังนั้นสำหรับการคำนวณหลังจากนี้จะใช้ค่าพลังงานคัทออฟของความหนาแน่นประจุและศักย์ (ecutrho) เป็น 520 Ry

4.1.1.2 จำนวนจุดในปริภูมิส่วนกลับ

พารามิเตอร์ที่สำคัญลำดับถัดมาคือจำนวนจุดในปริภูมิส่วนกลับ (k-point) ซึ่งมีผลต่อการคำนวณพลังงานของระบบ เป็นจุดตัวแทนในการคำนวณแทนการอินทิกรัลทั่วทั้งปริภูมิส่วนกลับ ผลการคำนวณจะมีค่าแม่นยำมากขึ้นเมื่อใช้จำนวนจุดที่มากขึ้น สำหรับระบบวัสดุผิวชั้นเดียว รูปแบบที่ใช้คือ nk × nk × 1 ตามแนวแกนทั้งสามในปริภูมิส่วนกลับ โดยก่อนหน้านี้คำนวณพลังงานรวมของระบบด้วย nk = 9 และกระจายแบบสมมาตรซึ่งเป็นค่าพื้นฐาน การเพิ่มจำนวนจุดในปริภูมิส่วนกลับ (k-point) จำเป็นต้องใช้ระยะเวลาและทรัพยากรทางคอมพิวเตอร์ที่สูงมากขึ้นตามไปด้วย การหาค่าที่เหมาะสมกับระบบจึงเป็นสิ่งจำเป็น ผลต่างพลังงานรวมของระบบต่อหนึ่งหน่วยเซลล์เทียบกับพลังงานรวมของระบบต่อหนึ่งหน่วยเซลล์เดิม (nk = 9) โดยปรับ nk ตั้งแต่ 5 ถึง 15 ทั้งแบบกระจายสมมาตรและไม่สมมาตร (shift) แสดงดังรูปที่ 4.4

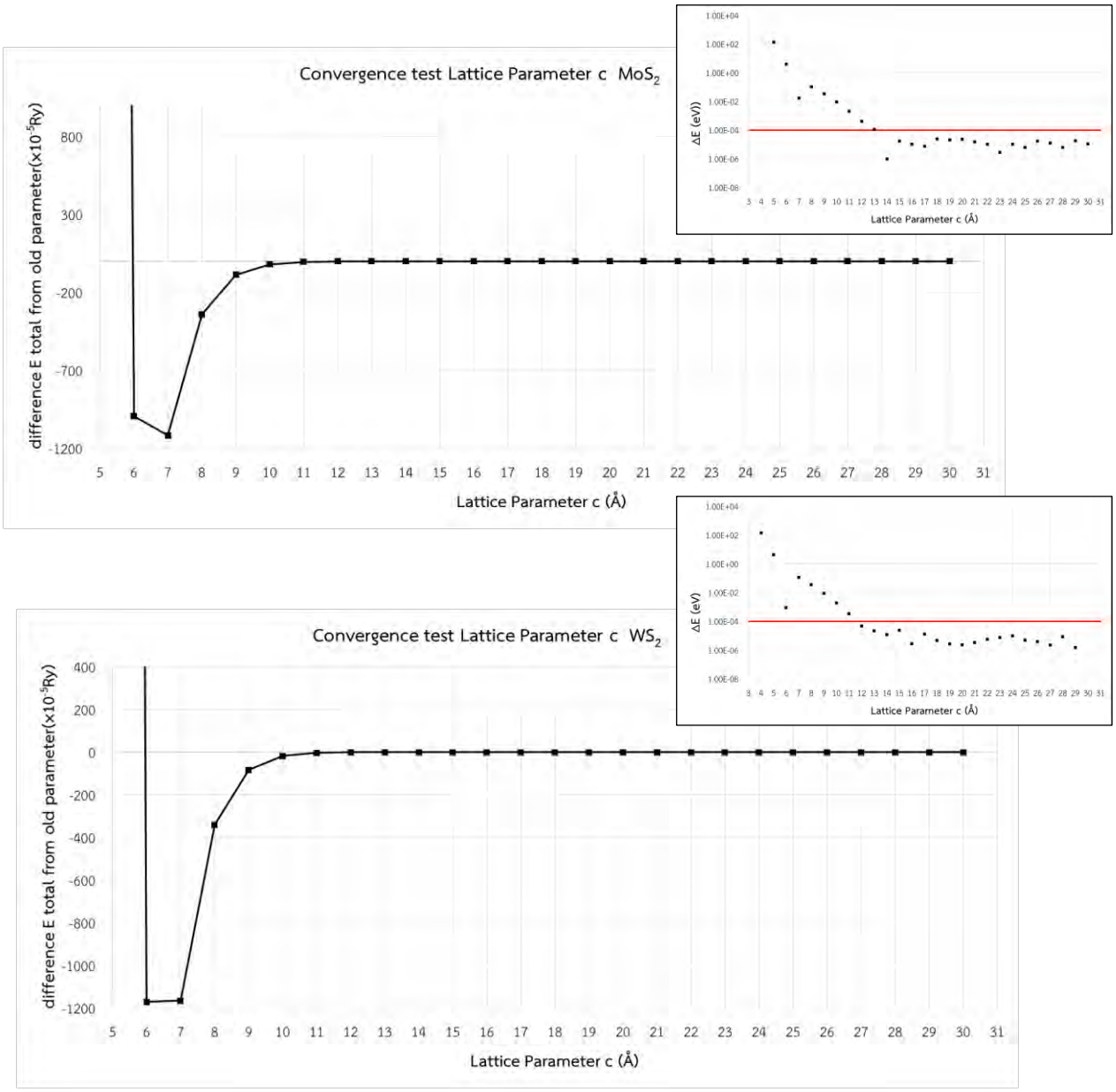


รูปที่ 4.4 แสดงการลู่เข้าของพลังงานรวม (Ry) ของระบบ MoS_2 และ WS_2 แบบผิวชั้นเดียว โดยปรับจำนวนจุดในปริภูมิส่วนกลับ (k-point) nk × nk × 1 ตั้งแต่ nk เป็น 5 ถึง 15 (ระยะเวลาในการคำนวณเพิ่มขึ้นประมาณ 9 เท่าสำหรับ MoS_2 และประมาณ 13 เท่าสำหรับ WS_2)

จากผลการปรับค่าจำนวนจุดในปริภูมิส่วนกลับ (k-point) ให้เหมาะสมกับระบบพบว่าค่าที่เหมาะสมคือ nk = 6 แบบกระจายไม่สมมาตร (shift) โดยตั้งแต่ nk มีค่าเท่านี้เป็นต้นไป ผลต่างพลังงานรวมของระบบต่อหน่วยเซลล์มีค่าน้อยกว่าอันดับหรืออันดับ 10^{-3} eV/f.u. ดังนั้นสำหรับการคำนวณหลังจากนี้จะใช้จำนวนจุดในปริภูมิส่วนกลับ (k-point) เป็น 6 × 6 × 1 แบบกระจายไม่สมมาตร (shift)

4.1.1.3 ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ c

สุดท้ายหลังจากได้ค่าพลังงานคัทออฟและจำนวนจุดในปริภูมิส่วนกลับที่เหมาะสมกับระบบแล้ว สำหรับการจำลองระบบโครงสร้างแบบผิวชั้นเดียวหรือวัสดุสองมิติ ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ c เป็นค่าที่ต้องถูกตรึงให้อยู่ในระยะห่างที่ไม่มีอันตรกิริยาระหว่างชั้นดังกล่าวในย่อหน้าแรกของบท โดยก่อนหน้านี้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ c อาจมากเกินความจำเป็น ทำให้ต้องใช้ระยะเวลาและทรัพยากรทางคอมพิวเตอร์ในการคำนวณที่สูงมากเกินจำเป็นเช่นกัน ดังนั้นจึงควรปรับค่าแลตทิซพารามิเตอร์ c ลดลงจากค่าในตารางที่ 4.1 เพื่อหาค่าที่เหมาะสม (ตำแหน่งอะตอมในแกน c ต้องเปลี่ยนแปลงจากในตารางที่ 4.1 ไปเท่ากับส่วนกลับของอัตราส่วนการเปลี่ยนแปลงของแลตทิซพารามิเตอร์ c เพื่อคงระยะห่างระหว่างอะตอมตามเดิม) ผลการคำนวณผลต่างพลังงานรวมของระบบต่อหนึ่งหน่วยเซลล์เทียบกับพลังงานรวมของระบบต่อหนึ่งหน่วยเซลล์เดิม โดยปรับค่าแลตทิซพารามิเตอร์ c ตั้งแต่ 30 Å จนถึง 6 Å แสดงดังรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 แสดงการลู่เข้าของพลังงานรวม (Ry) ของระบบ MoS_2 และ WS_2 แบบผิวชั้นเดียว โดยปรับค่าแลตทิซพารามิเตอร์ c ตั้งแต่ 30 Å ถึง 6 Å (ระยะเวลาในการคำนวณลดลงประมาณ 1/5 เท่าสำหรับ MoS_2 และประมาณเดิมสำหรับ WS_2)

จากผลการปรับค่าค่าแลตทิซพารามิเตอร์ c ให้เหมาะสมกับระบบพบว่าค่าที่เหมาะสมคือ c = 14 Å โดยเมื่อ c มีค่าตั้งแต่ 14 Å เป็นต้นไป ผลต่างพลังงานรวมของระบบต่อหน่วยเซลล์มีค่าน้อยกว่าอันดับ 10^{-4} eV/f.u. จึงได้ค่าพลังงานรวมของระบบต่อหน่วยเซลล์ของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) และทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2) แบบผิวชั้นเดียวคงเดิม เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงเกิดในตำแหน่งที่ต่ำกว่าเลขนัยสำคัญ แต่ระยะเวลาที่ใช้ในการคำนวณลดลงประมาณ 1/5 เท่าจากเดิม ดังนั้นสำหรับการคำนวณหลังจากนี้จะใช้ค่าค่าแลตทิซพารามิเตอร์ c เป็น 14 Å

สรุปการหาเงื่อนไขการจำลองที่เหมาะสมกับระบบดังตารางที่ 4.2 และเมื่อแลตทิซพารามิเตอร์ c เปลี่ยนเป็น 14 Å ตำแหน่งอะตอมในหน่วยเซลล์โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) และทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2) แบบผิวชั้นเดียวจึงเปลี่ยนแปลงไป แสดงดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.2 แสดงเงื่อนไขที่เหมาะสมของการจำลองระบบ MoS_2 , WS_2 และ $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ แบบผิวชั้นเดียว

สรุปการหาเงื่อนไขที่เหมาะสมของระบบ	
พารามิเตอร์	**ค่าที่เหมาะสม**
พลังงานคัทออฟของฟังก์ชันคลื่น (ecutwfc)	65 Ry
พลังงานคัทออฟของความหนาแน่นประจุและศักย์ (ecutrho)	520 Ry
จำนวนจุดในปริภูมิส่วนกลับ (k-point)	6
แลตทิซพารามิเตอร์ c	14 Å

ตารางที่ 4.3 แสดงโครงสร้างหน่วยเซลล์ (primitive unit cell) หลังการหาเงื่อนไขการจำลองที่เหมาะสมกับระบบของ MoS_2 และ WS_2 แบบผิวชั้นเดียว

MoS_2	**แลตทิซพารามิเตอร์แบบ hexagonal**			
	a = 3.19036 Å		c = 14.00000 Å	
	ธาตุ	**ตำแหน่งอะตอม**		
	Mo	0.333333	0.666667	0.265697
	S1	0.666667	0.333333	0.153919
	S2	0.666667	0.333333	0.377474
WS_2	**แลตทิซพารามิเตอร์แบบ hexagonal**			
	a = 3.13924 Å		c = 14.00000 Å	
	ธาตุ	**ตำแหน่งอะตอม**		
	W	0.333333	0.666667	0.253614
	S1	0.666667	0.333333	0.141254
	S2	0.666667	0.333333	0.365975

4.1.2 ผลการจำลองโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) และทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2) แบบผิวชั้นเดียว

4.1.2.1 โครงสร้างและพลังงานรวมต่อหน่วยเซลล์ของระบบ

จากเงื่อนไขที่เหมาะสมของการจำลองระบบดังตารางที่ 4.2 และโครงสร้างหน่วยเซลล์ (primitive unit cell) ของ MoS_2 และ WS_2 แบบผิวชั้นเดียวดังตารางที่ 4.3 สำหรับนำมาจำลองระบบดังกล่าว จำลองโครงสร้างผ่านกระบวนการผ่อนคลายแบบจำลอง (variable-cell optimization ; vc-relax) ซึ่งคือปรับค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a และตำแหน่งอะตอมให้ระบบลู่เข้าสู่ต่ำแหน่งเสถียร (แลตทิซพารามิเตอร์ c, α, β และ γ คงที่ เพื่อรักษาโครงสร้างแบบ hexagonal) โดยให้ผลลัพธ์ค่าพลังงานจากหนึ่งรอบการปรับค่าพารามิเตอร์ (step) เมื่อข้อผิดพลาดของพลังงานจากการคำนวณ (conv_thr) มีค่าน้อยกว่าอันดับ 10^{-8} Ry/f.u. หรืออันดับ 10^{-4} meV/f.u. และให้ผลลัพธ์สุดท้ายเมื่อปรับจนแรงรวมที่กระทำต่อทุกอะตอมน้อยกว่าอันดับ 10^{-8} Ry/Å หรือ 10^{-4}meV/Å โครงสร้างหลังการผ่อนคลายแบบจำลองแสดงดังตารางที่ 4.4

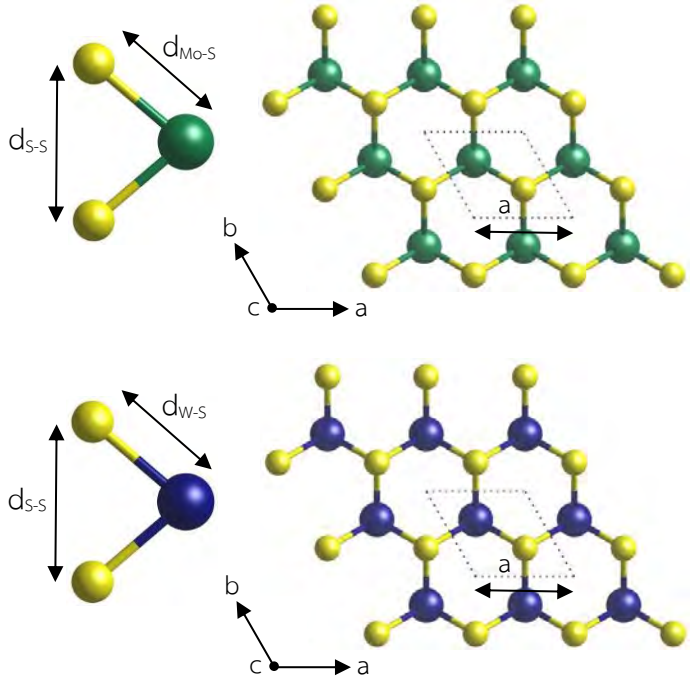
ตารางที่ 4.4 แสดงโครงสร้างหน่วยเซลล์ (primitive unit cell) หลังการผ่อนคลายแบบจำลองระบบของ MoS_2 และ WS_2 แบบผิวชั้นเดียว

MoS_2	**แลตทิซพารามิเตอร์แบบ hexagonal**			
	a = 3.18465 Å		c = 14.00000 Å	
	ธาตุ	**ตำแหน่งอะตอม**		
	Mo	0.333926	0.667853	0.265697
	S1	0.666667	0.333333	0.153985
	S2	0.666667	0.333333	0.377410
WS_2	**แลตทิซพารามิเตอร์แบบ hexagonal**			
	a = 3.17136 Å		c = 14.00000 Å	
	ธาตุ	**ตำแหน่งอะตอม**		
	W	0.333333	0.666667	0.265694
	S1	0.666667	0.333333	0.152920
	S2	0.666667	0.333333	0.378475

ผลลัพธ์โครงสร้างของระบบทั้งสองนี้คือแบบจำลองของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) และทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2) แบบผิวชั้นเดียว สำหรับนำไปศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ต่อไป สามารถเปรียบเทียบผลโครงสร้างจากการจำลองเทียบกับงานวิจัยอื่นแสดงดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 เปรียบเทียบผลโครงสร้างของ MoS_2 และ WS_2 แบบผิวชั้นเดียว จากการจำลองเทียบกับงานวิจัยอื่น

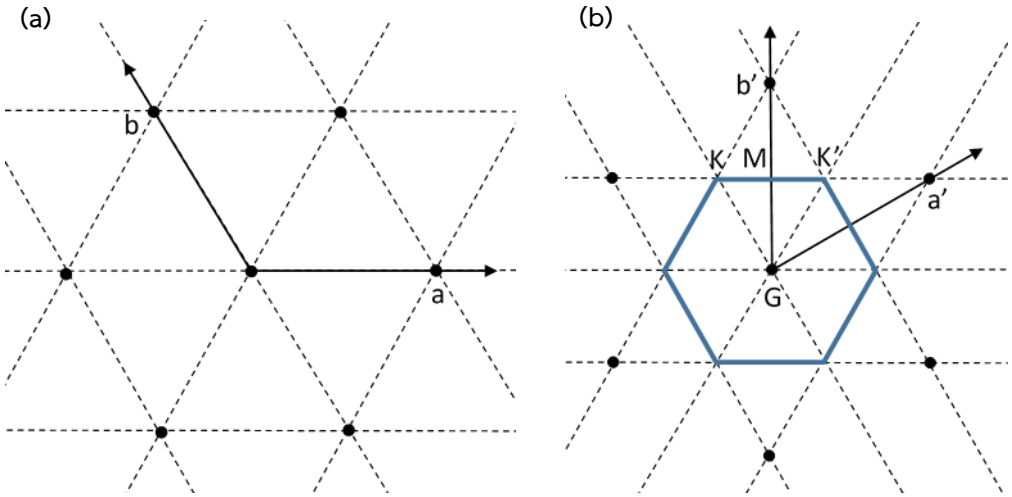
โครงสร้าง	ระยะ (Å)	งานวิจัยนี้	งานวิจัยอื่น
MoS_2	a	3.18	3.18 [6], 3.18 [13], 3.18 [15], 3.197 [23]
	d_{Mo-S}	2.41	2.41 [13]
	d_{S-S}	3.13	3.13 [6], 3.134 [23]
WS_2	a	3.17	3.18 [6], 3.18 [13], 3.18 [15], 3.193 [23]
	d_{W-S}	2.42	2.42 [13]
	d_{S-S}	3.16	3.14 [6], 3.150 [23]



รูปที่ 4.6 แสดงระยะของโครงสร้างของ MoS_2 และ WS_2 แบบผิวชั้นเดียว ประกอบการเปรียบเทียบผลในตารางที่ 4.5 โดยกรอบเส้นประคือหนึ่งหน่วยเซลล์ อะตอมสีเขียวแทน Mo อะตอมสีน้ำเงินแทน W และอะตอมสีเหลืองแทน S

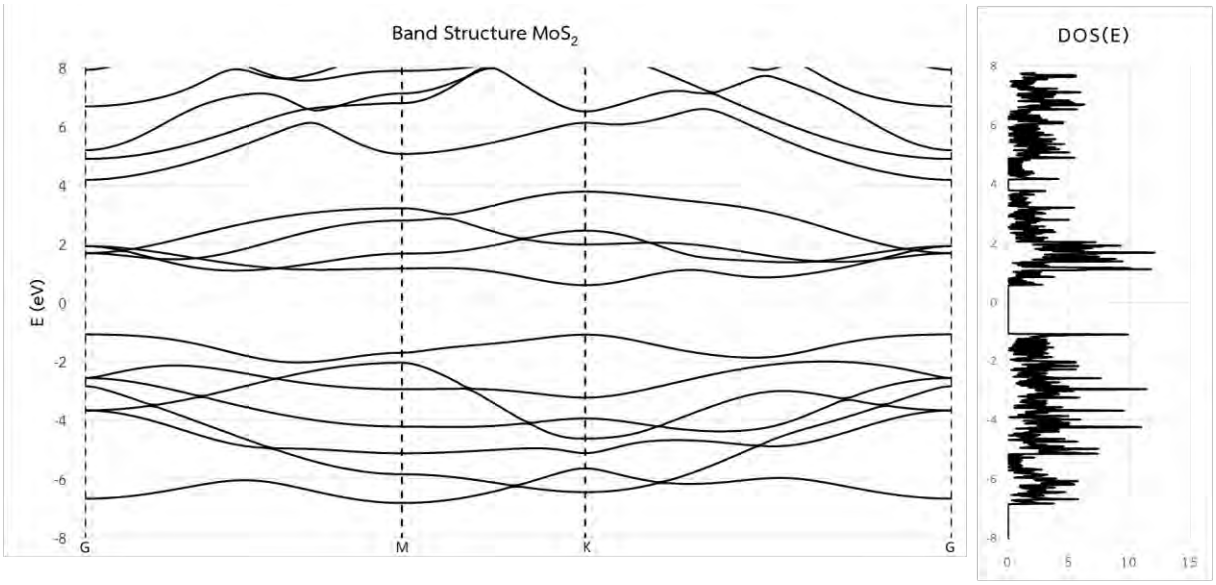
4.1.2.2 โครงสร้างแถบพลังงานและช่องว่างแถบพลังงาน

เมื่อได้โครงสร้างของระบบหลังการผ่อนคลายแบบจำลองของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) และทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2) แบบผิวชั้นเดียวแล้ว ถัดมานำโครงสร้างดังกล่าวมาคำนวณโครงสร้างแถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะ (DOS) โดยจะพิจารณาในปริภูมิส่วนกลับตามเส้นทางที่มีสมมาตรสูงใน first Brillouin zone สองมิติของโครงสร้างแบบ hexagonal (G-M-K-G path) [25] แสดงดังรูปที่ 4.7

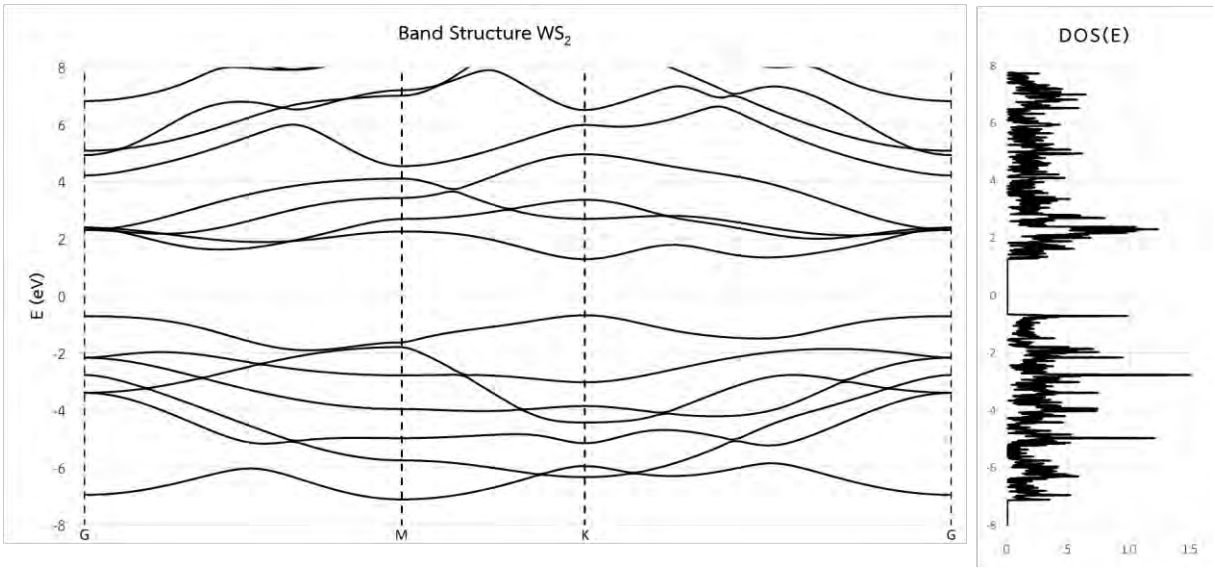


รูปที่ 4.7 แสดงการเปรียบเทียบจุดแลตทิซของโครงสร้างแบบหกเหลี่ยมในสองมิติระหว่าง (a) จุดแลตทิซในปริภูมิจริง และ (b) จุดแลตทิซในปริภูมิส่วนกลับโดยภายในรูปหกเหลี่ยมสีน้ำเงินคือ first Brillouin zone มีจุด G ที่ (0,0,0) M ที่ (0,1/2,0) และ K ที่ (-1/3,2/3,0) (ขนาดระหว่างรูป a และ b ไม่ใช่อัตราส่วนที่ถูกต้องเพียงแค่แสดงทิศทางให้เห็นรูปร่างแบบหกเหลี่ยมเท่านั้น)

ผลการคำนวณโครงสร้างแถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) และทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2) แบบผิวชั้นเดียวแล้ว แสดงดังรูปที่ 4.8 และ 4.9

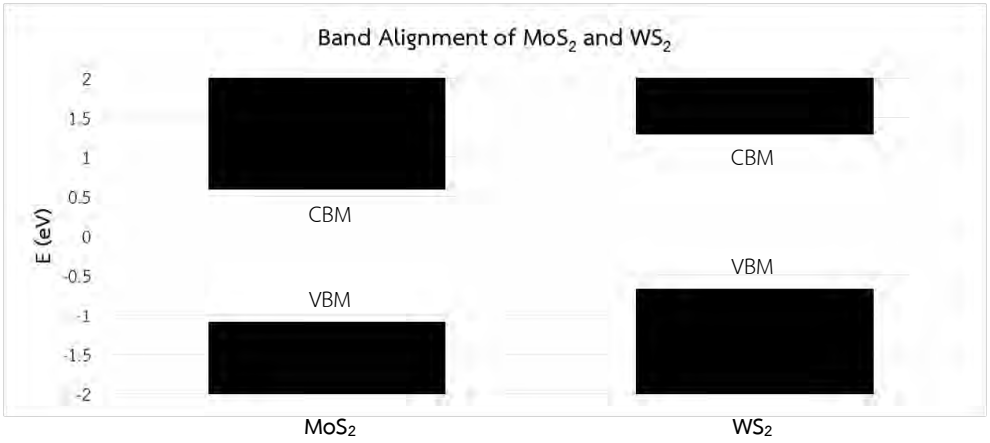


รูปที่ 4.8 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) แบบผิวชั้นเดียว ช่องว่างแถบพลังงานมีค่า 1.68 eV ที่จุด K-K



รูปที่ 4.9 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะของทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2) แบบผิวชั้นเดียวช่องว่างแถบพลังงานมีค่า 1.96 eV ที่จุด K-K

สามารถเปรียบเทียบแถบพลังงานระหว่างของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) และทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2) แบบผิวชั้นเดียวได้ดังรูปที่ 4.10 และเปรียบเทียบผลช่องว่างแถบพลังงานเทียบกับงานวิจัยอื่นแสดงดังตารางที่ 4.6



รูปที่ 4.10 แสดงการวางแนวแถบพลังงานของ MoS_2 และ WS_2 แบบผิวชั้นเดียว โดยแบ่งระหว่างแถบและช่องว่างด้วยจุดสูงสุดของแถบเวเลนซ์ (Valence Band Maximum ; VBM) และจุดต่ำสุดของแถบคอนดักชัน (Conduction Band Minimum ; CBM)

ตารางที่ 4.6 เปรียบเทียบผลช่องว่างแถบพลังงานของ MoS_2 และ WS_2 แบบผิวชั้นเดียว จากการจำลองเทียบกับงานวิจัยอื่น

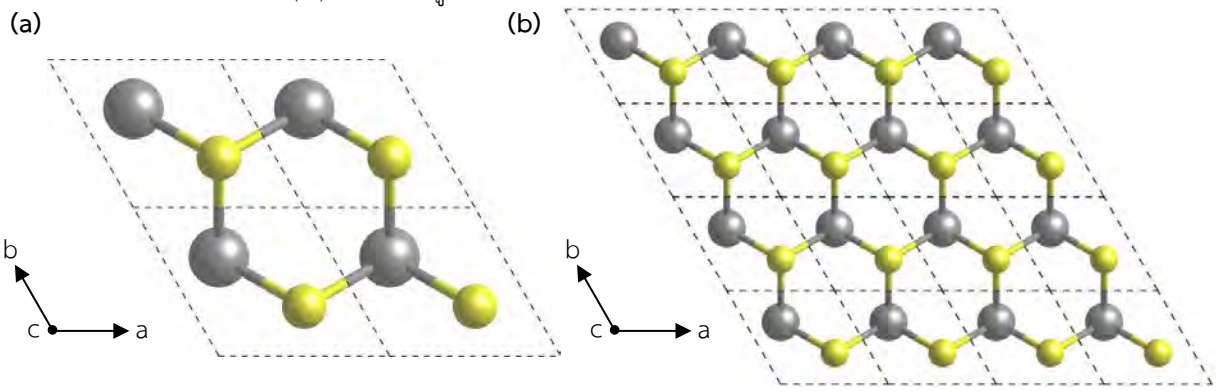
โครงสร้าง	**ช่องว่างแถบพลังงาน (eV)**		
	งานวิจัยนี้	**งานวิจัยอื่น**	
		แบบจำลอง	**การทดลอง**
MoS_2	1.68	1.6 [3.a], 1.7 [5], 1.62 [6], 1.7 [8], 1.68 [15], 1.88 [24]	1.85 [3.b], 1.82[10.a], 1.98 [10.b]
WS_2	1.96	1.8 [3.a], 2.0 [5], 1.82 [6], 1.8 [8], 1.83 [15], 2.03[24]	1.99 [3.b], 1.99[10.a], 2.36 [10.b]

4.2 การศึกษารูปแบบหน่วยเซลล์สำหรับการจำลองวัสดุแบบชั้นผสม

หลังจากการหาเงื่อนไขที่เหมาะสมของการจำลองระบบดังตารางที่ 4.2 และจำลองโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) และทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2) แบบผิวชั้นเดียวในก่อนหน้าแล้ว ในส่วนนี้จะเริ่มต้นการจำลองระบบแบบอัลลอยหรือวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ ที่อัตราส่วน x เท่ากับ 0.5 เพื่อศึกษาการจำลองด้วยหน่วยเซลล์ขนาดใหญ่สำหรับการจำลองวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ ที่อัตราส่วนอื่นต่อไป

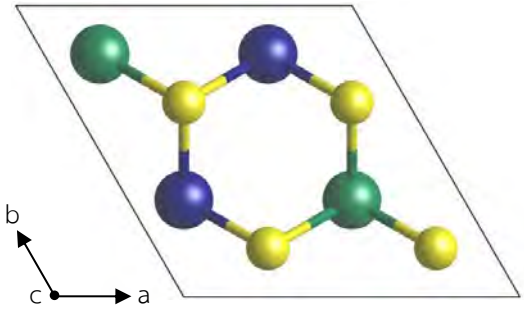
4.2.1 การจำลองวัสดุแบบชั้นผสมด้วยหน่วยเซลล์ขนาดใหญ่

การจำลองระบบแบบอัลลอยจำเป็นต้องสร้างหน่วยเซลล์ที่มีขนาดใหญ่ขึ้นเรียกว่า “ซุปเปอร์เซลล์”(Supercell) สำหรับอัตราส่วน x เท่ากับ 0.5 ต้องจำลองโครงสร้างด้วยซุปเปอร์เซลล์ขนาด 2n×2n×1 เท่าจากโครงสร้างหน่วยเซลล์เดิม (เมื่อ n เป็นจำนวนเต็มบวก) โดยเลือกใช้โครงสร้างและตำแหน่งอะตอมจากโครงสร้างโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) สำหรับโครงสร้างซุปเปอร์เซลล์ที่ได้ ตำแหน่งที่เป็นโมลิบดีนัมให้เป็นตำแหน่งของโมลิบดีนัมและทังสเตน (M) และตำแหน่งที่เป็นซัลเฟอร์จะคงเดิม x จะได้โครงสร้างซุปเปอร์เซลล์สำหรับจำลองระบบแบบอัลลอย $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ แสดงดังรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.11 แสดงซุปเปอร์เซลล์สำหรับจำลองระบบแบบอัลลอย $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ โดยกรอบเส้นประคือหนึ่งหน่วยเซลล์เดิม อะตอมสีเทาแทน M (Mo หรือ W) และอะตอมสีเหลืองแทน X (S) (a) ซุปเปอร์เซลล์ขนาด 2×2×1 (b) ซุปเปอร์เซลล์ขนาด 4×4×1

จากการคำนวณหาวิธีการจัดเรียงอะตอมทั้งหมดที่เป็นไปได้ของระบบแบบอัลลอย $Mo_{0.5}W_{0.5}S_2$ ซุปเปอร์เซลล์ขนาด 2×2×1 พบว่าเนื่องด้วยความเป็นคาบและสมมาตรแบบหกเหลี่ยมทำให้ทุกรูปแบบการจัดเรียงภายในหน่วยเซลล์ (6 รูปแบบ) เป็นรูปเดียวกันเมื่อกลายเป็นโครงสร้างผลึกในสองมิติ จึงจำลองโดยให้โมลิบดีนัมและทังสเตน อย่างละสองอะตอมอยู่ที่ตำแหน่งใดก็ได้ (คำนวณพลังงานรวมของระบบต่อหน่วยเซลล์ได้เท่ากัน) ตัวอย่างซุปเปอร์เซลล์ขนาด 2×2×1 ของ $Mo_{0.5}W_{0.5}S_2$ แสดงดังรูปที่ 4.12



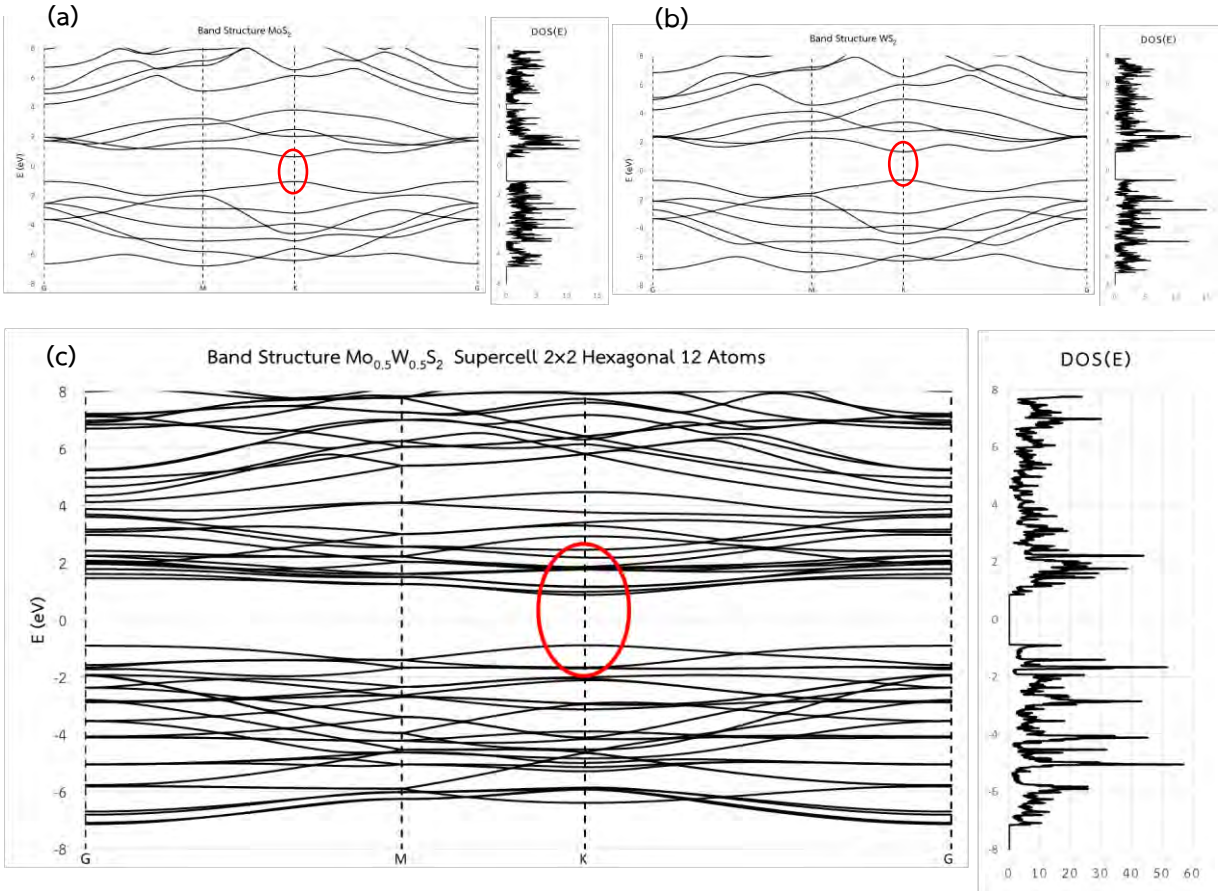
รูปที่ 4.12 แสดงซุปเปอร์เซลล์ขนาด 2×2×1 สำหรับจำลองระบบแบบอัลลอย $Mo_{0.5}W_{0.5}S_2$ โดยอะตอมสีเขียวแทน Mo อะตอมสีน้ำเงินแทน W และอะตอมสีเหลืองแทน S

4.2.1.1 ผลการจำลองวัสดุแบบชั้นผสมด้วยหน่วยเซลล์ขนาดใหญ่

เมื่อจำลองระบบแบบอัลลอย $Mo_{0.5}W_{0.5}S_2$ ซุปเปอร์เซลล์ขนาด 2×2×1 ซึ่งมี 12 อะตอม และผ่อนคลายแบบจำลอง (variable-cell optimization ; vc-relax) เช่นเดียวกับโครงสร้างก่อนหน้า ระบบลู่เข้าสู่โครงสร้างที่เสถียรแล้ว พบว่าพลังงานรวมของระบบต่อขนาดหน่วยเซลล์เดิมมีค่าต่ำกว่าพลังงานรวมของระบบโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) และทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2) ที่ไม่ประกอบกันเป็นโครงสร้างแบบอัลลอย (พลังงานของการเกิดเป็นลบ) ระยะห่างระหว่างอะตอมของโครงสร้างเปลี่ยนแปลงไปเล็กน้อย ผลการคำนวณโครงสร้างแถบพลังงานพบว่าโครงสร้างแบบอัลลอยยังคงเป็นวัสดุกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างแถบพลังงานแบบตรงที่จุด K-K ดังเดิมแต่ขนาดของช่องว่างแถบพลังงานเปลี่ยนแปลงไป เปรียบเทียบผลแสดงดังตารางที่ 4.7 และรูปที่ 4.13

ตารางที่ 4.7 เปรียบเทียบผลโครงสร้าง ช่องว่างแถบพลังงานและตำแหน่งขอบแถบพลังงานของ $Mo_{0.5}W_{0.5}S_2$ ซุปเปอร์เซลล์ขนาด 2×2×1 กับ MoS_2 และ WS_2 แบบผิวชั้นเดียว

โครงสร้าง	$d_{M\text{-}S}$ (Å)	$d_{S\text{-}S}$	Band gap	VBM	CBM
MoS_2	2.41	3.13	1.68	-1.09	0.59
WS_2	2.42	3.16	1.96	-0.67	1.29
$Mo_{0.5}W_{0.5}S_2$ Supercell 2×2×1	2.41-2.42	3.14	1.74	-0.87	0.87

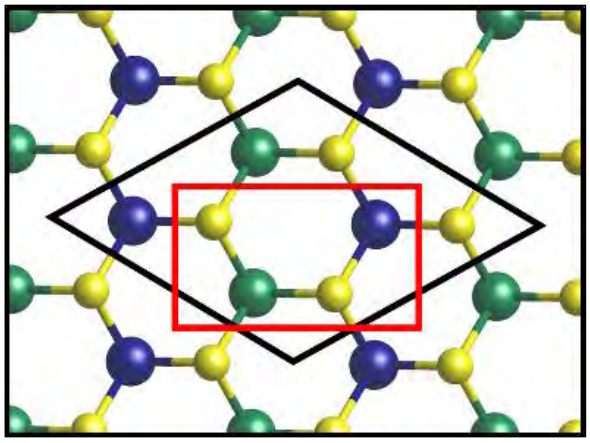


รูปที่ 4.13 เปรียบเทียบโครงสร้างแถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะหน่วยเซลล์แบบ hexagonal (a) MoS_2 แบบผิวชั้นเดียว (b) WS_2 แบบผิวชั้นเดียว และ (c) $Mo_{0.5}W_{0.5}S_2$ หน่วยเซลล์ 12 อะตอม (supercell 2×2 hexagonal) ทั้งสามโครงสร้างมีช่องว่างแถบพลังงานแบบตรง ที่จุด K-K แต่มีขนาดที่แตกต่างกัน (วงสีแดง)

การที่โครงสร้างแบบอัลลอย $Mo_{0.5}W_{0.5}S_2$ ซุปเปอร์เซลล์ขนาด 2×2×1 มีรูปแบบการจัดเรียงที่เป็นไปได้เพียงรูปแบบเดียวจึงจำเป็นต้องจำลองด้วยซุปเปอร์เซลล์ขนาด 4×4×1 หากต้องการศึกษาโครงสร้างรูปแบบการจัดเรียงอื่นที่อัตราส่วนเดียวกัน ผลการจำลองพบว่าการจำลองระบบซุปเปอร์เซลล์ขนาด 4×4×1 ซึ่งมี 48 อะตอม ต้องใช้ระยะเวลาในการคำนวณมากขึ้นอย่างมหาศาล การจะศึกษาผลของการจัดเรียงอะตอมจำเป็นต้องจำลองระบบที่หลากหลายรูปแบบและหลายอัตราส่วน การจำลองด้วยซุปเปอร์เซลล์ขนาด 4×4×1 อาจทำให้ไม่สามารถดำเนินการศึกษาได้ตามแผนที่วางไว้ จึงไม่เหมาะสมกับงานวิจัยนี้

4.2.1 การจำลองวัสดุแบบชั้นผสมด้วยหน่วยเซลล์ขนาดใหญ่แบบพื้นฐาน

หน่วยเซลล์ขนาดใหญ่แบบพื้นฐาน (Primitive supercell) คือหน่วยเซลล์ที่มีขนาดเล็กที่สุดเท่าที่เป็นไปได้สำหรับแต่ละรูปแบบการจัดเรียงของหน่วยเซลล์ขนาดใหญ่ (Supercell) ซึ่งโครงสร้างของหน่วยเซลล์จะมีขนาดและชนิดของแลตทิซที่แตกต่างกันไปทำให้ยากต่อการเปรียบเทียบโครงสร้างและโครงสร้างแถบพลังงาน แต่การจำลองระบบด้วยหน่วยเซลล์ที่มีขนาดเล็กใช้ระยะเวลาในการคำนวณที่น้อยกว่า จากการจำลองโครงสร้างแบบอัลลอย $Mo_{0.5}W_{0.5}S_2$ ซุปเปอร์เซลล์ในก่อนหน้านี้ (supercell 2×2×1 hexagonal) โครงสร้างดังกล่าวสามารถจำลองได้ด้วยหน่วยเซลล์ใหม่ (primitive supercell orthorhombic) ซึ่งมีเพียง 6 อะตอม หน่วยเซลล์ทั้งสองแบบแสดงดังรูปที่ 4.14



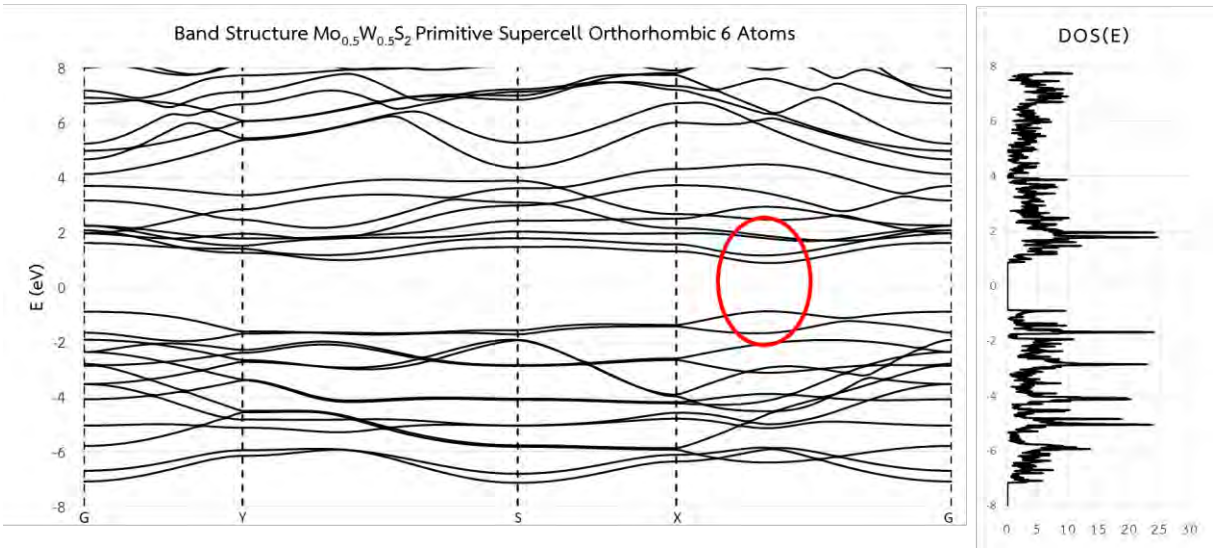
รูปที่ 4.14 เปรียบเทียบหน่วยเซลล์ของโครงสร้างแบบอัลลอย $Mo_{0.5}W_{0.5}S_2$ รูปแบบที่หน่วยเซลล์เล็กที่สุด เส้นสีดำหน่วยเซลล์แบบ supercell 2×2×1 hexagonal กับ เส้นสีแดงหน่วยเซลล์แบบ primitive supercell orthorhombic

5.2.1 ผลการจำลองวัสดุแบบชั้นผสมด้วยหน่วยเซลล์ขนาดใหญ่แบบพื้นฐาน

ผลการจำลองระบบและผ่อนคลายแบบจำลอง (variable-cell optimization ; vc-relax) พบว่าให้ผลโครงสร้าง ช่องว่างแถบพลังงานและตำแหน่งขอบแถบพลังงานตรงกันแสดงดังตารางที่ 4.7 เพียงแต่การคำนวณโครงสร้างแถบพลังงานต้องพิจารณาในปริภูมิส่วนกลับตามเส้นทางที่มีสมมาตรสูงใน first Brillouin zone สองมิติของโครงสร้างแบบ orthorhombic (G-Y-S-X-G path) [25] แสดงดังรูปที่ 4.15

ตารางที่ 4.8 เปรียบเทียบผลโครงสร้าง ช่องว่างแถบพลังงานและตำแหน่งขอบแถบพลังงานของ $Mo_{0.5}W_{0.5}S_2$ รูปแบบที่หน่วยเซลล์ขนาดเล็กที่สุด

โครงสร้าง	d_{Mo-S} (Å)	d_{W-S} (Å)	d_{S-S}	Band gap	VBM	CBM
primitive supercell	2.41-2.42	2.41-2.42	3.14	1.74	-0.87	0.87
Supercell 2×2×1	2.41-2.42	2.41-2.42	3.14	1.74	-0.87	0.87



รูปที่ 4.15 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะ (DOS) ของ $Mo_{0.5}W_{0.5}S_2$ หน่วยเซลล์ 6 อะตอม (primitive supercell orthorhombic) มีช่องว่างแถบพลังงานแบบตรง ที่ระหว่างจุด X กับ G (วงสีแดง)

จากผลการจำลองระบบแบบอัลลอย $Mo_{0.5}W_{0.5}S_2$ พบว่ามีโครงสร้างใกล้เคียงโครงสร้างเดิมของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) และทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2) โครงสร้างแถบพลังงานเมื่อพิจารณาจากหน่วยเซลล์ชนิดเดียวกันตามเส้นทางสมมาตรชนิดเดียวกัน (รูปที่ 4.13) พบว่า $Mo_{0.5}W_{0.5}S_2$ ยังคงเป็นวัสดุกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างแถบพลังงานแบบตรงที่ตำแหน่งเดิมแต่ขนาดของช่องว่างแถบพลังงานเปลี่ยนแปลงไป โดยการใช้หน่วยเซลล์ 6 อะตอม (primitive supercell orthorhombic) และหน่วยเซลล์ 12 อะตอม (supercell 2×2 hexagonal) ให้ผลโครงสร้างตรงกัน (ตารางที่ 4.8) ส่วนโครงสร้างแถบพลังงานแตกต่างกันตามเส้นทางสมมาตรจากชนิดของหน่วยเซลล์ที่แตกต่างกันแต่ให้ผลช่องว่างแถบพลังงานและตำแหน่งขอบแถบพลังงานตรงกัน (รูปที่ 4.13 และ 4.15) แสดงให้เห็นว่าการเลือกใช้หน่วยเซลล์รูปแบบใดไม่มีผลต่อโครงสร้างและโครงสร้างแถบพลังงาน

เนื่องจากการจำลองด้วยหน่วยเซลล์ขนาดใหญ่แบบพื้นฐาน ใช้ทรัพยากรเวลาที่ต่ำกว่ามาก จากรูปแบบการจัดเรียงนี้ใช้เวลาในการคำนวณน้อยกว่าถึง 1/15 เท่า จึงเลือกใช้การจำลองด้วยหน่วยเซลล์ขนาดใหญ่แบบพื้นฐานสำหรับการจำลองระบบในรูปแบบอื่นต่อไป และสามารถหาค่าช่องว่างแถบพลังงานและตำแหน่งขอบแถบพลังงานได้จากการคำนวณความหนาแน่นของสถานะ

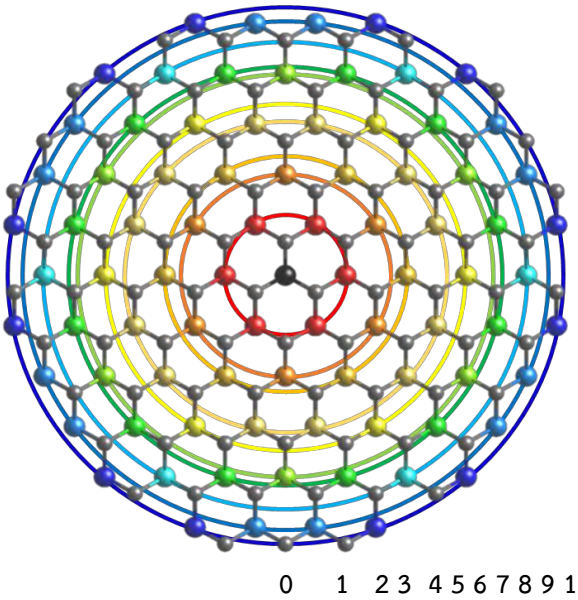
4.3 การศึกษาวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$

หลังจากการหาเงื่อนไขที่เหมาะสมของการจำลองระบบ จำลองโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) และทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2) จำลองวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_{0.5}W_{0.5}S_2$ ด้วยหน่วยเซลล์ขนาดใหญ่ (supercell 2×2×1 hexagonal) เพื่อเปรียบเทียบผลโครงสร้างแถบพลังงานกับโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) และทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2) จำลองวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_{0.5}W_{0.5}S_2$ ด้วยหน่วยเซลล์ขนาดใหญ่แบบพื้นฐานและเปรียบเทียบผลโครงสร้างและโครงสร้างแถบพลังงานซึ่งแสดงว่าให้ผลตรงกันแล้ว นำมาสู่การจำลองวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ ที่อัตราส่วน x และรูปแบบการจัดเรียงอะตอมต่างๆ เพื่อศึกษาผลที่มีต่อสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ตามวัตถุประสงค์ของโครงการ

4.3.1 การจำแนกรูปแบบการจัดเรียงอะตอมโดยฟังก์ชันความสัมพันธ์ของกลุ่ม

การจำลองวัสดุสองมิติด้วยหน่วยเซลล์ซึ่งมีสมบัติความเป็นคาบในสองมิติและมีรูปแบบสมมาตรเฉพาะตามลักษณะโครงสร้างหน่วยเซลล์ทำให้ไม่สามารถจำแนกรูปแบบการจัดเรียงจากการพิจารณาภายในหน่วยเซลล์ได้ ดังที่กล่าวไปแล้วในบทที่ 2.2

โครงการนี้อาศัยฟังก์ชันความสัมพันธ์ของกลุ่มในการจำแนกรูปแบบการจัดเรียงอะตอมของโครงสร้างอัลลอย โดยใช้โปรแกรม Alloy Theoretic Automated Toolkit (ATAT) ในการคำนวณค่าฟังก์ชันความสัมพันธ์ โดยพิจารณาฟังก์ชันความสัมพันธ์แบบคู่ (สมการที่ 2.18) ถึงอันดับที่ 10 แสดงดังรูปที่ 4.16 เริ่มต้นพิจารณาตั้งแต่โครงสร้างหน่วยเซลล์ 3 อะตอม (MoS_2 และ WS_2) จนถึงโครงสร้างหน่วยเซลล์ 18 อะตอม ในทุกๆ ลักษณะหน่วยเซลล์ขนาดใหญ่แบบพื้นฐาน (primitive supercell) และทุกๆ อัตราส่วนการผสมที่เป็นไปได้ พบว่าที่ทั้งหมด 53 รูปแบบการจัดเรียงอะตอม แสดงค่าฟังก์ชันความสัมพันธ์ของกลุ่มดังภาคผนวกตารางที่ 1 ถึง 3 ค่าจำนวนสมมาตรของกลุ่ม (multiplicity) และระยะห่างระหว่างคู่ความสัมพันธ์ดังภาคผนวกตารางที่ 4



รูปที่ 4.16 แสดงการพิจารณาความสัมพันธ์แบบคู่สำหรับแต่ละอะตอมในหน่วยเซลล์ อะตอมสีเทาแทน X (S) อะตอมสีดำแทน M (Mo หรือ W) ที่พิจารณา (i) และวงอะตอมสีแดงถึงสีน้ำเงินแทน M (Mo หรือ W) อะตอมคู่ความสัมพันธ์ (j) ตั้งแต่อันดับที่ 1 ถึง 10

ทำให้ได้โครงสร้างหน่วยเซลล์เริ่มต้น 53 รูปแบบการจัดเรียงอะตอม สำหรับนำไปจำลองระบบและคำนวณหาสมบัติต่างๆ ของวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ โดยสามารถจำแนกได้ตามจำนวนอะตอมต่อหน่วยเซลล์ดังตารางที่ 4.9 และจำแนกตามอัตราส่วนของการผสมดังตารางที่ 4.10

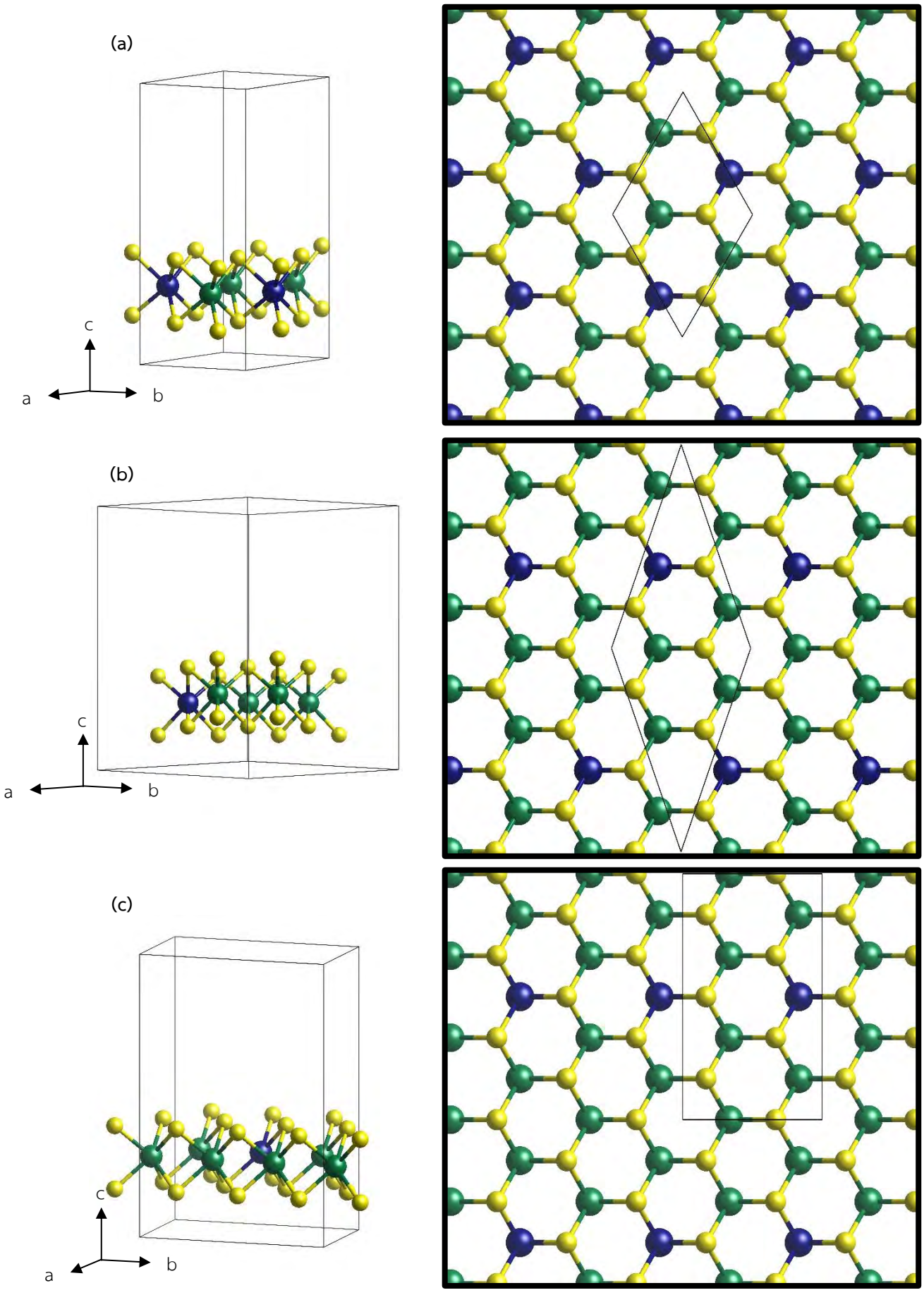
ตารางที่ 4.9 แสดงจำนวนรูปแบบการจัดเรียงจำแนกตามจำนวนอะตอมต่อหน่วยเซลล์

จำนวนอะตอมต่อหน่วยเซลล์	**จำนวนรูปแบบการจัดเรียง**
3	2
6	1
9	4
12	8
15	12
18	26

ตารางที่ 4.10 แสดงจำนวนรูปแบบการจัดเรียงจำแนกตามอัตราส่วนของการผสม

อัตราส่วนของการผสม	**จำนวนรูปแบบการจัดเรียง**
1.000	1
0.833	3
0.800	2
0.750	3
0.667	8
0.600	4
0.500	11
0.400	4
0.333	8
0.250	3
0.200	2
0.167	3
0.000	1

นอกจากนี้แต่ละรูปแบบการจัดเรียงจะมีลักษณะโครงสร้างหน่วยเซลล์ต่างชนิดกันได้แก่ hexagonal 6 รูปแบบ orthorhombic 25 รูปแบบ และ monoclinic 23 รูปแบบ ซึ่งแต่ละชนิดยังมีแลตทิซพารามิเตอร์หลากหลายขนาด ตัวอย่างโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 4.17

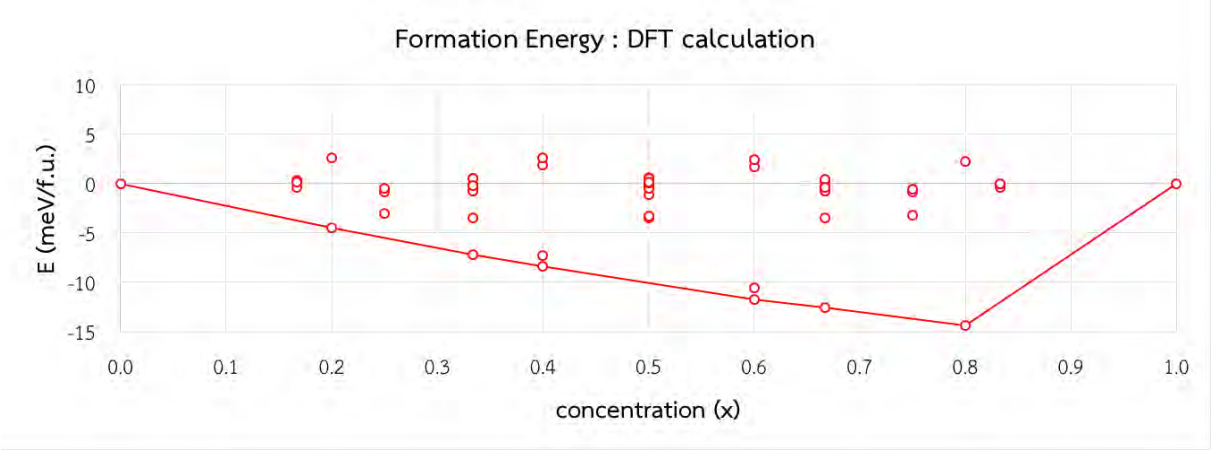


รูปที่ 4.17 แสดงตัวอย่างโครงสร้างหน่วยเซลล์ (ซ้าย) และรูปแบบการจัดเรียงอะตอมของหน่วยเซลล์นั้น (ขวา) (a) ตัวอย่างหน่วยเซลล์แบบ hexagonal (b) ตัวอย่างหน่วยเซลล์แบบ monoclinic (c) ตัวอย่างหน่วยเซลล์แบบ orthorhombic

4.3.2 ผลการจำลองวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$

4.3.2.1 โครงสร้างและพลังงานรวมต่อหน่วยเซลล์ของระบบ

ผลการจำลองระบบวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ ทั้ง 53 รูปแบบ (รูปแบบที่ 1 คือ MoS_2 รูปแบบที่ 2 คือ WS_2 และรูปแบบที่ 3 คือ $Mo_{0.5}W_{0.5}S_2$ หน่วยเซลล์ 6 อะตอมในบทที่ 4.2.2.1) และผ่อนคลายแบบจำลอง (variable-cell optimization ; vc-relax) ระบบลู่เข้าสู่โครงสร้างที่เสถียรแล้ว พบว่าพลังงานรวมของระบบต่อขนาดหน่วยเซลล์เดิมมีทั้งค่าสูงกว่าและค่าต่ำกว่าพลังงานรวมของระบบโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) และทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2) ที่ไม่ประกอบกันเป็นโครงสร้างแบบอัลลอย สามารถคำนวณพลังงานของการเกิดดังสมการที่ 2.19 ให้ผลค่าพลังงานของการเกิดเป็นได้ทั้งค่าบวกและค่าลบ แสดงดังรูปที่ 4.18



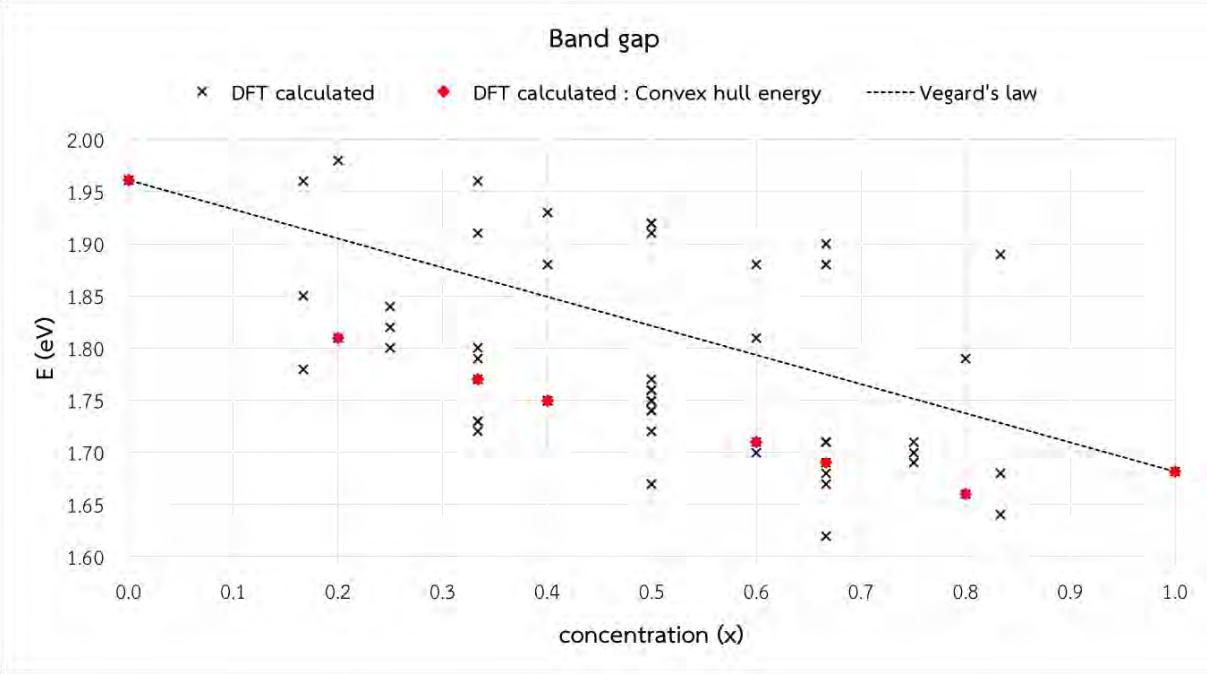
รูปที่ 4.18 แสดงพลังงานของการเกิดของวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ ทั้ง 53 รูปแบบ จากการจำลองโดยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (DFT) เส้นสีแดงแสดงเส้นพลังงานต่ำสุดจากข้อมูลที่ได้จากการจำลอง (Convex hull)

จากผลการคำนวณพลังงานของการเกิดของวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ ทั้ง 53 รูปแบบ พบว่ารูปแบบการจะเรียงอะตอมมีผลต่อพลังงานรวมของระบบต่อหน่วยเซลล์เดิม (formula unit ; f.u.) ในอันดับ 10 meV/f.u. เท่านั้น มีทั้งรูปแบบที่พลังงานของการเกิดเป็นบวกและพลังงานของการเกิดลบค่ามากน้อยแตกต่างกัน ส่งผลให้มีทั้งรูปแบบการจัดเรียงที่เสถียรและรูปแบบการจัดเรียงที่ไม่เสถียรในแต่ละอัตราส่วนของการผสม ค่าคาดการณ์พลังงานของการเกิดต่ำที่สุดแสดงบนเส้นสถานะพื้น (Ground state line ; GS line) หรือเส้นเชื่อมระหว่างพลังงานต่ำสุดจากข้อมูลที่ได้จากการจำลอง (Convex hull) ซึ่งรูปแบบการจัดเรียงอะตอมที่มีค่าพลังงานของการเกิดอยู่บนเส้นดังกล่าวถือเป็นรูปแบบการจัดเรียงที่เสถียรที่ 0 K (Thermal stability) จากผลการคำนวณโดยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (DFT)

ผลโครงสร้างระบบจากการผ่อนคลายแบบจำลอง (variable-cell optimization ; vc-relax) ทั้ง 53 รูปแบบ สำหรับนำไปคำนวณโครงสร้างแถบพลังงานตามเส้นทางที่แตกต่างกันไปตามแต่ละชนิดโครงสร้างหน่วยเซลล์ คำนวณความหนาแน่นของสถานะ (DOS) หาค่าช่องว่างแถบพลังงานและตำแหน่งขอบแถบพลังงานเพื่อศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์

4.3.2.2 ช่องว่างแถบพลังงาน

ผลการคำนวณโครงสร้างแถบพลังงานตามเส้นทางในปริภูมิส่วนกลับ [25] และความหนาแน่นของสถานะ พบว่าวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ ทุกรูปแบบการจัดเรียงเป็นวัสดุกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างแถบพลังงานแบบตรง เช่นเดียวกับโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) และทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2) แต่ขนาดของช่องว่างแถบพลังงานแตกต่างกัน ช่องว่างแถบพลังงานของทั้ง 53 รูปแบบ แสดงดังรูปที่ 4.19



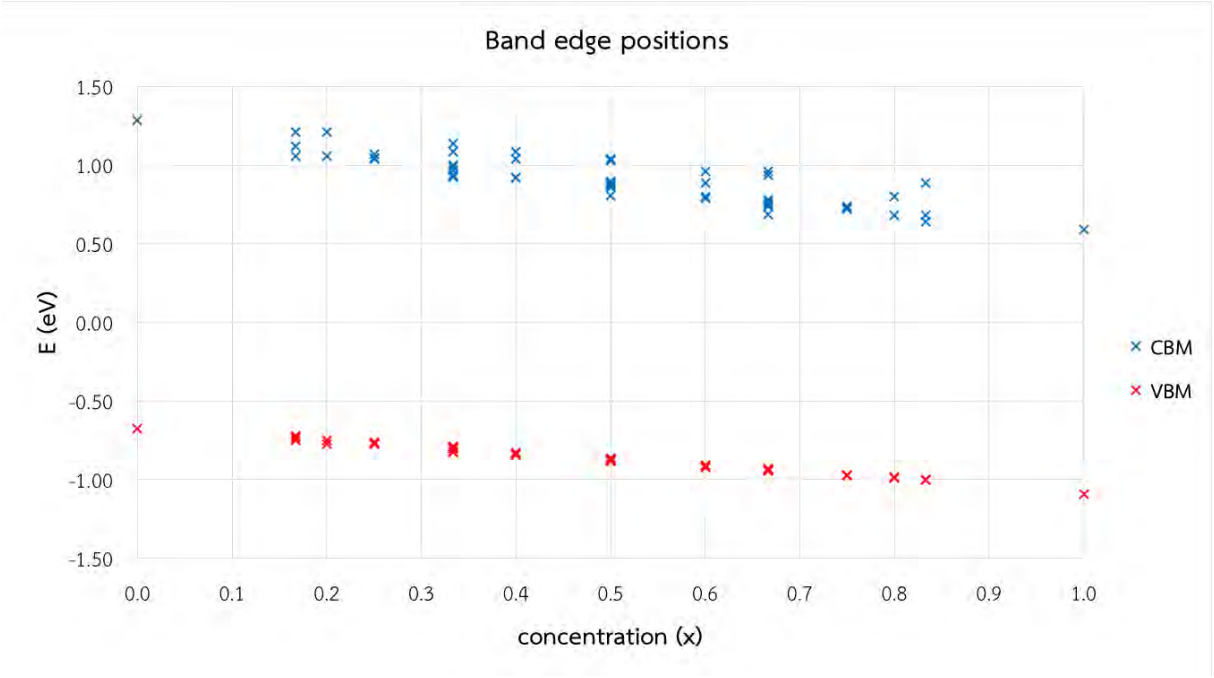
รูปที่ 4.19 แสดงช่องว่างแถบพลังงานของ $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ ทั้ง 53 รูปแบบ จุดสีดำแสดงผลจากการจำลองโดย DFT จุดสีแดง : ผลจากการจำลองโดย DFT ของรูปแบบที่มีพลังต่ำสุดบนเส้น Convex hull ในรูปที่ 4.18 และเส้นประสีดำแสดงช่องว่างแถบพลังงานหากแปรผันตรงกับอัตราส่วนของการผสม

จากค่าช่องว่างแถบพลังงานของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) และทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2) แบบผิวชั้นเดียวมีค่า 1.68 eV และ 1.96 eV ตามลำดับ พบว่าค่าช่องว่างแถบพลังงานของวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ มีค่าส่วนใหญ่ (46 จาก 51 รูปแบบโครงสร้างอัลลอย) อยู่ในช่วงดังกล่าว แต่นอกเหนือจากนั้นยังสามารถมีค่าได้น้อยกว่า 1.68 eV ที่อัตราส่วน x สูงๆ หรือกล่าวได้ว่าเป็นโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) ที่ผสมด้วยทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2) เล็กน้อย จากโครงการนี้พบช่องว่างแถบพลังงานน้อยที่สุดคือ 1.62 eV ที่อัตราส่วน x เท่ากับ 0.667 และสามารถมีค่าได้มากกว่า 1.96 eV ที่อัตราส่วน x ต่ำๆ หรือกล่าวได้ว่าเป็นทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2) ที่ผสมด้วยโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) เล็กน้อย จากโครงการนี้พบช่องว่างแถบพลังงานมากที่สุดคือ 1.98 eV ที่อัตราส่วน x เท่ากับ 0.200 ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับรูปแบบการจัดเรียงอะตอม

นอกจากอัตราส่วนการผสมแล้วพบว่ารูปแบบการจัดเรียงมีผลต่อช่องว่างแถบพลังงานมากถึงอันดับ 10^{-1}eV ซึ่งเป็นอันดับเดียวกันผลของอัตราส่วนการผสม โดยหากช่องว่างแถบพลังงานขึ้นกับอัตราส่วนการผสมเท่านั้นจะมีค่าดังเส้น Vegard's law แต่พบว่าไม่เป็นเช่นนั้น จากผลของการจัดเรียงอะตอมทำให้ค่าช่องว่างแถบพลังงานสูงกว่าหรือต่ำกว่าไปจากค่าดังกล่าว โดยส่วนใหญ่แล้ว (37 จาก 51 รูปแบบโครงสร้างอัลลอย) มีค่าต่ำกว่า Vegard's law และหากพิจารณารูปแบบที่มีพลังงานต่ำสุดซึ่งเป็นรูปแบบการจัดเรียงที่เสถียรที่ 0 K (รูปแบบบนเส้น Convex hull ในรูปที่ 4.18) พบว่าทุกรูปแบบมีค่าช่องว่างแถบพลังงานต่ำกว่า Vegard's law และมีลักษณะโค้งออกจากเส้น Vegard's law (จุดสีแดงในรูปที่ 4.19)

4.3.2.3 ตำแหน่งขอบแถบพลังงาน

เนื่องจากการแสดงโครงสร้างแถบพลังงานหรือความหนาแน่นของสถานุของทั้ง 53 รูปแบบการจัดเรียงไม่ใช่วิธีการแสดงผลที่เหมาะสม เพราะลักษณะโดยรวมไม่แตกต่างกัน หากแต่แตกต่างกันจากลักษณะหน่วยเซลล์ต่างชนิดกัน จำนวนอะตอมต่อหน่วยเซลล์ที่ไม่เท่ากัน สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ที่แตกต่างกันที่ต้องคำนึงถึงจึงมีเพียงช่องว่างแถบพลังงาน แต่นอกจากค่าช่องว่างแถบพลังงานดังแสดงก่อนหน้าแล้ว ยังสามารถแสดงผลตำแหน่งขอบแถบพลังงานเพื่อเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นของช่องว่างแถบพลังงานของวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ ทั้ง 53 รูปแบบได้เห็นภาพมากยิ่งขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.20



รูปที่ 4.20 แสดงตำแหน่งขอบแถบพลังงานของ $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ ทั้ง 53 รูปแบบ จุดสีน้ำเงินแสดงผลตำแหน่งต่ำสุดของแถบคอนดักชัน (CBM) จากการจำลองโดย DFT และจุดสีแดงแสดงผลตำแหน่งสูงสุดของแถบวาเลนซ์ (VBM) จากการจำลองโดย DFT

พบว่าตำแหน่งขอบแถบพลังงานทั้ง CBM และ VBM ของทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2) สูงกว่าของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) ตำแหน่งขอบแถบพลังงานจะเปลี่ยนแปลงตามอัตราส่วนการผสม x ซึ่งรูปแบบการจัดเรียงจะส่งผลต่อตำแหน่งขอบแถบพลังงานโดยมีผลต่อ VBM เพียงอันดับ 10^{-2}eV แต่มีผลอย่างมากต่อ CBM ถึงอันดับ 10^{-1}eV นั่นคือผลของรูปแบบการจัดเรียงที่มีต่อโครงสร้างแถบพลังงานจะกระทบต่อแถบคอนดักชันเป็นหลักมากกว่าจะกระทบต่อแถบวาเลนซ์ มีผลต่อ CBM มากกว่า VBM ถึง 10 เท่า ทำให้การเปลี่ยนแปลงของช่องว่างแถบพลังงานเกิดจากการเปลี่ยนแปลงของขอบแถบพลังงานจากอัตราส่วนเป็นหลักรวมกับเกิดจากการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งต่ำสุดของแถบคอนดักชันตามรูปแบบการจัดเรียงนั่นเอง

4.3.3 วิเคราะห์ผลการศึกษา

จากการจำลองวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ ที่อัตราส่วน x และรูปแบบการจัดเรียงอะตอมต่างๆ เพื่อศึกษาผลที่มีต่อสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ แสดงผลการคำนวณพลังงานของการเกิด ช่องว่างแถบพลังงาน และตำแหน่งขอบแถบพลังงานดังก่อนหน้านี้ ในส่วนนี้จะนำผลดังกล่าวมาวิเคราะห์ถึงความสัมพันธ์กับรูปแบบการจัดเรียงอะตอมโดยใช้ฟังก์ชันความสัมพันธ์ของกลุ่ม

ดังกล่าวในบทที่ 2.2.1 พลังงานของการเกิดสำหรับโครงสร้างวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ สามารถคำนวณได้จากวิธีการขยายแบบกลุ่ม (Cluster expansion ; CE) โดยใช้ข้อมูลความสัมพันธ์ระหว่างของพลังงานรวมของระบบกับฟังก์ชันความสัมพันธ์แบบกลุ่ม $\xi_\alpha(\vec{\sigma})$ จากการผลจำลองทั้ง 53 รูปแบบที่ได้

จากสมการที่ 2.20 และ 2.21 ได้ว่าพลังงานรวมของระบบโครงสร้างอัลลอยรูปแบบใดๆ สามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ของกลุ่มดังสมการ

$$E^{CE}(\vec{\sigma}) = E_0(x) + \sum_\alpha m_\alpha V_\alpha \xi_\alpha(\vec{\sigma}) \tag{4.1}$$

โดยสามารถทำให้ $E_0(x)$ ซึ่งคือพลังงานรวมของโครงสร้างทั้งสองในแต่ละอัตราส่วน x อยู่ในรูปของฟังก์ชันความสัมพันธ์ของกลุ่ม $\xi_\alpha(\vec{\sigma})$ ได้เช่นกัน (Zero-site และ One-site) รวมกับฟังก์ชันความสัมพันธ์แบบคู่ (Two-site) อีก 10 อันดับ จึงมีจำนวนฟังก์ชันความสัมพันธ์ของกลุ่ม $\xi_\alpha(\vec{\sigma})$ ทั้งหมด 12 อันดับ ดังแสดงในภาคผนวกตารางที่ 1 ถึง 3 และค่าจำนวนสมมาตรของกลุ่ม (multiplicity) ดังภาคผนวกตารางที่ 4

สำหรับโครงการนี้จึงได้ว่า

$$E^{CE}(\vec{\sigma}) = \sum_{\alpha=1}^{12} m_\alpha V_\alpha \xi_\alpha(\vec{\sigma}) \tag{4.2}$$

ส่วนการคำนวณหาสัมประสิทธิ์ V_α ทั้ง 12 อันดับ ต้องใช้ข้อมูลความสัมพันธ์ระหว่างของพลังงานรวมของระบบกับฟังก์ชันความสัมพันธ์ของกลุ่ม $\xi_\alpha(\vec{\sigma})$ จากการผลจำลองทั้ง 53 รูปแบบ หรือกล่าวได้ว่าการหาค่าสัมประสิทธิ์ V_α ทั้ง 12 อันดับ เป็นการแก้สมการ 12 ตัวแปรจากสมการ 4.2 ทั้ง 53 สมการของทุกรูปแบบการจำเรียงที่จำลองเพื่อทำให้ $E^{CE}(\vec{\sigma})$ มีค่าใกล้เคียงพลังงานที่ได้จากการจำลอง $E^{DFT}(\vec{\sigma})$ มากที่สุด

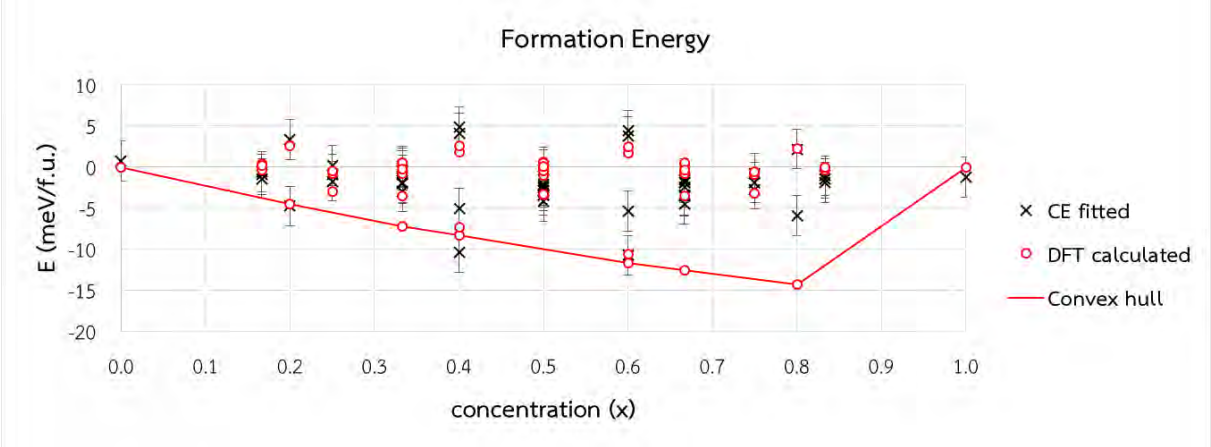
$$\begin{pmatrix} E^{DFT(1)} \\ E^{DFT(2)} \\ E^{DFT(3)} \\ \vdots \\ E^{DFT(53)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_1\xi_1^1 & m_2\xi_2^1 & m_3\xi_3^1 & \cdots & m_{12}\xi_{12}^1 \\ m_1\xi_1^2 & m_2\xi_2^2 & m_3\xi_3^2 & \cdots & m_{12}\xi_{12}^2 \\ m_1\xi_1^3 & m_2\xi_2^3 & m_3\xi_3^3 & \cdots & m_{12}\xi_{12}^3 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ m_1\xi_1^{53} & m_2\xi_2^{53} & m_3\xi_3^{53} & \cdots & m_{12}\xi_{12}^{53} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ \vdots \\ V_{12} \end{pmatrix} \tag{4.3}$$

ซึ่งสมการที่ 4.3 อยู่ในรูป $\vec{E} = \mathrm{X}\vec{V}$ สามารถหา $\vec{V}$ ได้จากสมการ

$$\vec{V} = (\mathrm{X}^{\mathrm{T}}\mathrm{X})^{-1}\mathrm{X}^{\mathrm{T}}\vec{E} \tag{4.4}$$

ผลค่าสัมประสิทธิ์ V_{α} ทั้ง 12 อันดับความสัมพันธ์ของกลุ่ม แสดงดังภาคผนวกตารางที่ 5 เมื่อนำกลับไปแทนในสมการที่ 4.2 จะได้เป็นสมการคำนวณพลังงานรวมของระบบโครงสร้างวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ จากวิธีการขยายแบบกลุ่ม (Cluster expansion ; CE) สามารถคำนวณพลังงานรวมของระบบรูปแบบการจัดเรียงอะตอมใดๆ ได้จากความสัมพันธ์ของกลุ่มโดยตรง ซึ่งประกอบด้วยอัตราส่วนการผสม ฟังก์ชันความสัมพันธ์ของกลุ่มแบบคู่ 10 อันดับและจำนวนสมมาตรของกลุ่มแบบคู่ 10 อันดับ ซึ่งสามารถคำนวณได้โดยตรงจากรูปแบบการจัดเรียงอะตอมของโครงสร้าง

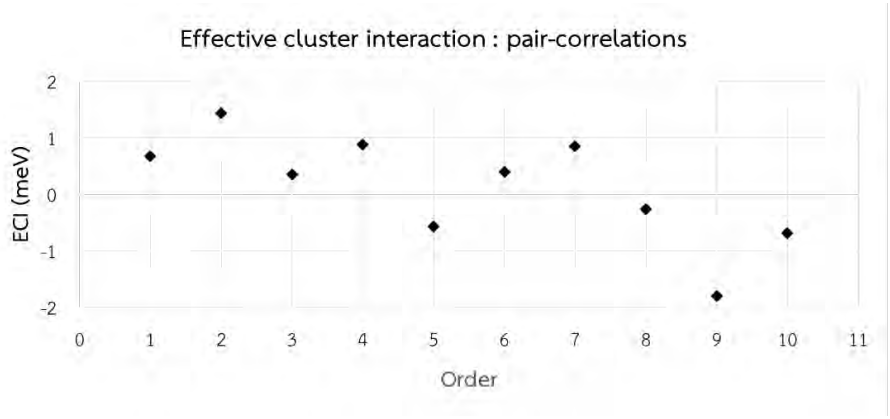
ผลการคำนวณพลังงานรวมของระบบรูปแบบการจัดเรียงอะตอมทั้ง 53 รูปแบบเดิมจากสมการดังกล่าว พบว่ามีค่าความคลาดเคลื่อนรากที่สองของค่าเฉลี่ยกำลังสอง (RMSE) 2.42 meV/f.u. สามารถนำมาแสดงเปรียบเทียบกับผลจากการจำลองโดยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (DFT) ในรูปของพลังงานของการเกิดได้ดังรูปที่ 4.21



รูปที่ 4.21 แสดงพลังงานของการเกิดของวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ ทั้ง 53 รูปแบบ จุดสีดำจากการวิธีการขยายแบบกลุ่ม (Cluster expansion ; CE) จุดสีแดงจากการจำลองโดยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (DFT) เส้นสีแดงแสดงเส้นพลังงานต่ำสุดจากข้อมูลที่ได้จากการจำลอง (Convex hull)

จากผลการหาความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวมของระบบกับรูปแบบการจัดเรียงอะตอมโดยวิธีการขยายแบบกลุ่ม (Cluster expansion ; CE) ทำให้สามารถทำนายพลังงานของการเกิดสำหรับโครงสร้างวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ รูปแบบการจัดเรียงอะตอมใดๆ ถึงแม้มีค่าความคาดเคลื่อนสูงเฉพาะอย่างยิ่งกับรูปแบบการจัดเรียงที่มีพลังงานของการเกิดเป็นลบมากๆ เนื่องมาจากผลการจำลองยังไม่มากพอและรูปแบบส่วนใหญ่มีค่าพลังงานของการเกิดใกล้ 0 eV แต่ความสัมพันธ์ที่ได้สามารถใช้ทำนายได้ว่ารูปแบบการจัดเรียงอะตอมแบบใดมีแนวโน้มพลังงานของการเกิดเป็นอย่างไรซึ่งแสดงได้ถึงความเสถียร

หากพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์อันดับที่ 3 ถึง 12 ซึ่งเป็นส่วนของความสัมพันธ์แบบคู่ 10 อันดับ ที่แสดงถึงผลของรูปแบบการจัดเรียงอะตอมต่อพลังงานของการเกิดพบว่ามีค่าเป็นบวกในอันดับแรกๆ (อันดับที่ 1 ถึง 4 และอันดับที่ 6 ถึง 7) และมีค่าเป็นลบในอันดับหลังๆ (อันดับที่ 5 และอันดับที่ 8 ถึง 10) แสดงดังรูปที่ 4.22

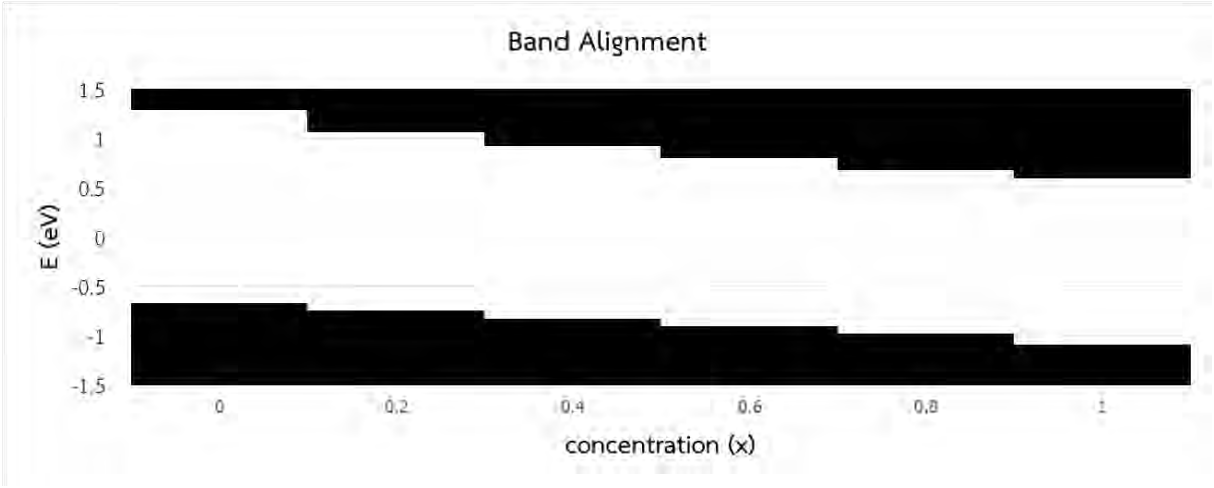


รูปที่ 4.22 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ของความสัมพันธ์แบบคู่ 10 อันดับ จากการวิธีการขยายแบบกลุ่ม (Cluster expansion : CE)

จากค่าสัมประสิทธิ์ของความสัมพันธ์หากมีค่าเป็นบวกพลังงานของการเกิดจะมีค่าลดลงเมื่อฟังก์ชันความสัมพันธ์ของกลุ่มมีค่าเป็นลบซึ่งคือการผสมอย่างมีระเบียบ (Order) และหากมีค่าเป็นลบพลังงานของการเกิดจะมีค่าลดลงเมื่อฟังก์ชันความสัมพันธ์ของกลุ่มมีค่าเป็นบวกซึ่งคือการรวมกลุ่ม (Cluster) นั่นได้ว่าในอันดับแรกๆ ระบบจะเสถียรกว่าหากเป็นธาตุชนิดต่างกันและในทางกลับกันสำหรับลำดับหลังๆ อย่างไรก็ตามเป็นเพียงความสัมพันธ์ที่พิจารณาจาก 53 รูปแบบการจัดเรียงและความสัมพันธ์แบบคู่ 10 อันดับเท่านั้น

สำหรับสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ จากผลในบทที่ 4.3.2.2 และ 4.3.2.3 แสดงให้เห็นว่ารูปแบบการจัดเรียงมีผลกับแถบคอนดักชัน ทำให้ช่องว่างแถบพลังงานเปลี่ยนแปลงไปจาก Vegard's law ซึ่งพบมีความสัมพันธ์กับพลังงานของการเกิด โดยรูปแบบการจัดเรียงที่มีพลังงานของการเกิดเป็นลบมากๆ (น้อยกว่า -2 meV/f.u.) ทั้ง 14 รูปแบบ จะมีค่าช่องว่างแถบพลังงานต่ำกว่า Vegard's law ส่วนรูปแบบการจัดเรียงที่มีพลังงานของการเกิดเป็นบวกมากๆ (มากกว่า 1 meV/f.u.) ทั้ง 6 รูปแบบ จะมีค่าช่องว่างแถบพลังงานสูงกว่า Vegard's law แต่สำหรับอีก 31 รูปแบบการจัดเรียงโครงสร้างอัลลอยที่เหลือมีพลังงานของการเกิดเกาะกลุ่มกันอยู่ที่ค่าใกล้ 0 eV (-1.1 meV/f.u. ถึง 0.6 meV/f.u.) ยังไม่สามารถวิเคราะห์ได้ว่าสัมพันธ์กับช่องว่างแถบพลังงานอย่างไร

สุดท้ายสำหรับรูปแบบที่มีพลังงานต่ำสุดซึ่งเป็นรูปแบบการจัดเรียงที่เสถียรที่ 0 K (รูปแบบบนเส้น Convex hull ในรูปที่ 4.18) ดังกล่าวในบทที่ 4.3.2.2 มีลักษณะการวางแนวแถบพลังงานแสดงดังรูปที่ 4.23 (เทียบกับระดับพลังงานสุญญากาศ (Vacuum level) ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกันมากสำหรับ MoS_2 และ WS_2 แบบผิวชั้นเดียว และกำหนดให้ระดับพลังงานแฟร์มี (Fermi level) ของ MoS_2 แบบผิวชั้นเดียวเป็นพลังงานที่ 0 eV)

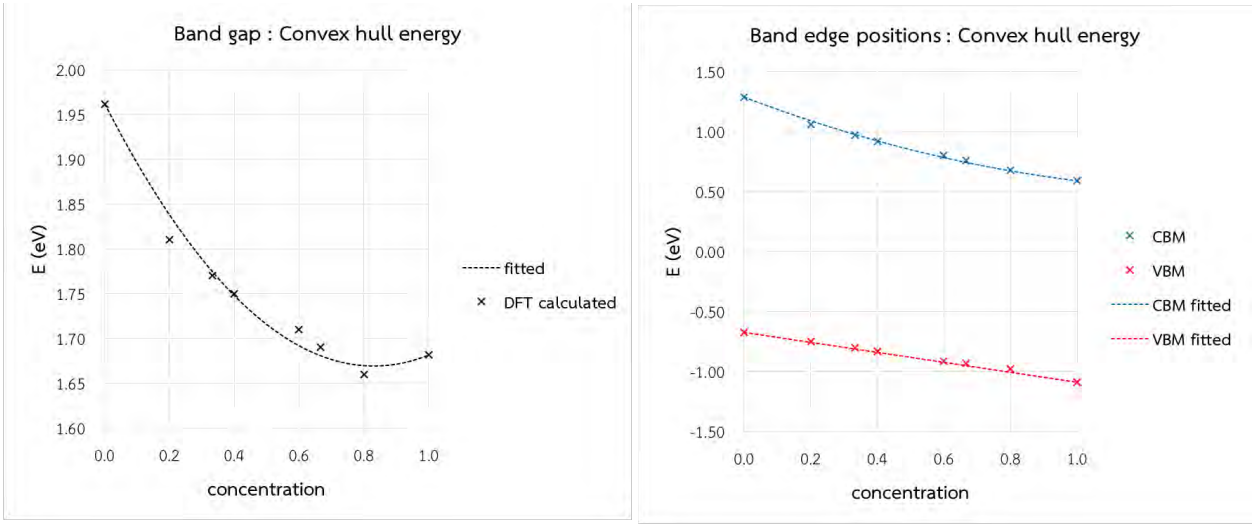


รูปที่ 4.23 แสดงการวางแนวแถบพลังงานของวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ รูปแบบที่มีพลังงานรวมของระบบต่ำสุดบนเส้น Convex hull ในรูปที่ 4.18

ทุกรูปแบบมีค่าช่องว่างแถบพลังงานต่ำกว่า Vegard's law ค่าช่องว่างแถบพลังงานบีบเล็กลงแคบที่สุดที่อัตราส่วนการผสม x เท่ากับ 0.8 มีลักษณะโค้งออกจากเส้น Vegard's law จึงนำสมการกำลังสองสำหรับอธิบายความสัมพันธ์ของสมบัติใดๆ กับอัตราส่วนของการผสมในวัสดุอัลลอยมาใช้อธิบายลักษณะโค้งดังกล่าว

$$P(Mo_xW_{(1-x)}S_2) = xP(MoS_2) + (1-x)P(WS_2) - bx(1-x) \qquad (6.5)$$

เมื่อ P คือสมบัติของวัสดุซึ่งในที่นี้ได้แก่ช่องว่างแถบพลังงานและตำแหน่งขอบแถบพลังงาน และ b คือสัมประสิทธิ์ความโค้ง ผลการใช้สมการกำลังสองดังกล่าวในการอธิบายแสดงดังรูปที่ 4.24



รูปที่ 4.24 แสดงช่องว่างแถบพลังงานและตำแหน่งขอบแถบพลังงานของ $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ รูปแบบที่มีพลังงานรวมของระบบต่ำสุดบนเส้น Convex hull ในรูปที่ 4.18 จุดสีดำแสดงผลช่องว่างแถบพลังงานจากการคำนวณด้วย DFT เส้นสีดำแสดงช่องว่างแถบพลังงานจากสมการกำลังสอง จุดสีน้ำเงินแสดงผล CBM จากการคำนวณด้วย DFT จุดสีแดงแสดงผล VBM จากการคำนวณด้วย DFT เส้นสีน้ำเงินแสดง CBM จากสมการกำลังสองและเส้นสีแดงแสดง VBM จากสมการกำลังสอง

ได้ว่าค่าสัมประสิทธิ์ความโค้งสำหรับสมการกำลังสองของช่องว่างแถบพลังงาน CBM และ VBM มีค่าเป็น 0.42 eV, 0.36 eV และ 0.00 eV ตามลำดับ และค่าความคลาดเคลื่อนรากที่สองของค่าเฉลี่ยกำลังสอง (RMSE) 0.013 eV, 0.014 eV และ 0.014 eV ตามลำดับ ความสัมพันธ์ระหว่างช่องว่างแถบพลังงานและตำแหน่งขอบแถบพลังงานกับอัตราส่วนการผสมนี้ ทำให้สามารถทำนายการวางแนวแถบพลังงานสำหรับโครงสร้างวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ รูปแบบการจัดเรียงอะตอมที่เสถียรที่ 0 K ได้

บทที่ 5
สรุปผลและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการศึกษา

โครงการนี้แสดงให้เห็นว่าวัสดุสองมิติของโลหะทรานซิชันไดแชลโคเจไนด์ (TMDs) จากโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) และทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2) สามารถประกอบกันในผิวชั้นเดียวเป็นวัสดุสองมิติแบบอัลลอยได้ เป็นโครงสร้างระบบที่เสถียรที่ 0 K มีสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์เป็นวัสดุกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างแถบพลังงานแบบตรง สอดคล้องกับงานวิจัยอื่น [3,8-11] ขนาดของช่องว่างแถบพลังงานสามารถมีค่าได้ตั้งแต่ 1.62 eV ถึง 1.98 eV แตกต่างกันไปตามอัตราส่วนของการผสมและรูปแบบการจัดเรียง

การจัดเรียงอะตอมมีผลต่อพลังงานรวมของระบบวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ ในอันดับ 10 meV/f.u. ส่งผลให้มีทั้งรูปแบบการจัดเรียงที่เสถียรและรูปแบบการจัดเรียงที่ไม่เสถียร สามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวมของระบบกับรูปแบบจากจัดเรียงได้ด้วยวิธีการขยายแบบกลุ่ม (CE) ในการทำนายแนวโน้มพลังงานของการเกิดจากรูปแบบการจัดเรียงอะตอม ส่วนผลของการจัดเรียงอะตอมต่อสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์คือรูปแบบการจัดเรียงอะตอม ส่งผลกระทบต่อแถบคอนดักชันเป็นหลักมากกว่าจะกระทบต่อแถบวาเลนซ์ มีผลต่อ CBM มากกว่า VBM ถึง 10 เท่า ซึ่งส่งผลต่อช่องว่างแถบพลังงานในอันดับ 10^{-1}eV หรืออันดับเดียวกันกับอัตราส่วนของการผสม นอกจากนี้ยังพบว่าค่าช่องว่างแถบพลังงานมีลักษณะโค้งลงจาก Vegard's law สามารถอธิบายได้ด้วยสมการกำลังสองสำหรับรูปแบบการจัดเรียงที่เสถียรที่ 0 K ส่วนรูปแบบการจัดเรียงอื่นๆ พบว่าค่าช่องว่างแถบพลังงานมีความสัมพันธ์กับพลังงานของการเกิด โดยรูปแบบการจัดเรียงที่มีพลังงานของการเกิดต่ำจะมีแนวโน้มค่าช่องว่างแถบพลังงานต่ำกว่า Vegard's law ในทางตรงกันข้ามรูปแบบการจัดเรียงที่มีพลังงานของการเกิดสูงจะมีแนวโน้มค่าช่องว่างแถบพลังงานสูงกว่า Vegard's law จึงทำให้สามารถทำนายแนวโน้มค่าช่องว่างแถบพลังงานของระบบวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ ได้จากรูปแบบการจัดเรียงอะตอม

รูปแบบการจัดเรียงอะตอมจึงเป็นอีกปัจจัยสำคัญที่ต้องคำนึงถึงในการศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุแบบชั้นผสม $Mo_xW_{(1-x)}S_2$ ที่อุณหภูมิมากกว่า 0 K เนื่องจากรูปแบบการจัดเรียงมีผลต่อค่าช่องว่างแถบพลังงานมากแต่หากมีพลังงานของการเกิดที่แตกต่างกันแค่เพียงเล็กน้อย ทำให้ที่อุณหภูมิสูงโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) และทังสเตนไดซัลไฟด์ (WS_2) สามารถประกอบกันได้หลากหลายรูปแบบการจัดเรียงอะตอม ซึ่งทำให้การวางแนวแถบพลังงานเปลี่ยนแปลงไป

5.2 ข้อเสนอแนะ

1 ความคลาดเคลื่อนของวิธีการขยายแบบกลุ่ม (CE) ยังมีค่ามากเนื่องจากจำนวนรูปแบบที่จำลองด้วย DFT ยังไม่เพียงพอ หากต้องการความแม่นยำที่มากขึ้นจำเป็นต้องเพิ่มจำนวนรูปแบบที่จำลองและอันดับความสัมพันธ์ที่พิจารณา อีกทั้งเปรียบผลการทำนายกับผลการจำลองของรูปแบบอื่น

2. หาวิธีการศึกษาความสัมพันธ์ที่แน่ชัดถึงผลที่เกิดจากรูปแบบการจัดเรียงต่อโครงสร้างแถบพลังงาน

3. จำลองโครงสร้างเสมือนแบบสุ่มพิเศษ (SQS) และเปรียบเทียบผลกับการทำนายด้วยวิธีการขยายแบบกลุ่ม (CE) โดยการใช้ฟังก์ชันความสัมพันธ์ของกลุ่มที่คำนวณจากรูปแบบการจัดเรียงโครงสร้างเสมือนแบบสุ่มพิเศษ (SQS)

บรรณานุกรม

[1] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V. and Firsov A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films Science. (2004), 306, 666–669.

[2] Mas-Balleste R., Gomez-Navarro C., Gomez-Herrero J. and Zamora F. 2D materials: to graphene and beyond. Nanoscale, (2011), 3, 20–30.

[3] Xie L. M. Two-dimensional transition metal dichalcogenide alloys: preparation, characterization and applications. Nanoscale, (2015), 7, 18392-18401.

[4] Humberto T. and Mauricio T. Bilayers of transition metal dichalcogenides: Different stackings and heterostructures. J. Mater. Res. (2014), Vol. 29, No. 3.

[5] Yun W. S., Han S. W., Hong S. C., Kim I. G. and Lee J. D. Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H-MX2 semiconductors (M =Mo, W; X =S, Se, Te). Phys. Rev. B (2012), 85, 033305.

[6] Zeng F., Zhang W. and Tang B. Electronic structures and elastic properties of monolayer and bilayer transition metal dichalcogenides MX2 (M =Mo,W; X =O,S,Se, Te): A comparative first-principles study. Chin.Phys.B (2015), Vol.24, No.9, 097103.

[7] Bandaru, N. Structure and Optical properties of Transition Metal Dichalcogenides (TMDs) – MX_2 (M = Mo, W & X = S, Se) under High Pressure and High Temperature conditions (2015). UNLV Theses, Dissertations, Professional Papers, and Capstones. 2465.

[8] Komsa H. P. and Krasheninnikov A. V. Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenide Alloys: Stability and Electronic Properties J. Phys. Chem. Lett. (2012), 3, 3652– 3656.

[9] Kang J., Tongay S., Li J. and Wu J. Monolayer semiconducting transition metal dichalcogenide alloys: Stability and band bowing. J. Appl. Phys. (2013), 113, 143703.

[10] Chen Y., Xi J., Dumcenco D. O., Liu Z., Suenaga K., Wang D., Shuai Z., Huang Y.-Z. and Xie L. Tunable Band Gap Photoluminescence from Atomically Thin Transition-Metal Dichalcogenide Alloys ACS Nano (2013), 7 (5), 4610-4616.

[11] Zheng S., Sun L., Yin T., Dubrovkin A. M., Liu F., Liu Z., Shen Z. X. and Fan H. J. Monolayers of $W_xMo_{1-x}S_2$ alloy heterostructure with in-plane composition variations. Appl. Phys. Lett. (2015), 106, 063113.

[12] Manzeli S., Ovchinnikov D., Pasquier D., Yazyev O. V. and Kis A. 2D transition metal dichalcogenides. Nature reviews materials (2017), 2, 17033.

[13] Kang J., Tongay S., Zhou J., Li J. and Wu J. Band offsets and heterostructures of two-dimensional semiconductors. Appl. Phys. Lett. (2013), 102, 012111.

[14] Xi J., Zhao T., Wang D. and Shuai Z. Tunable Electronic Properties of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenide Alloys: A First-Principles Prediction. J. Phys. Chem. Lett. (2013).

[15] Gan L. Y., Zhang Q., Zhao Y. J., Cheng Y. and Schwingenschlogl U. Order-disorder phase transitions in the two-dimensional semiconducting transition metal dichalcogenide alloys $Mo_{1-x}W_xX_2$ (X = S, Se, and Te). Scientific Reports (2014), 4, 6691.

[16] Kohn W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. Rev. Mod. Phys. (1999), 71, 1253.

[17] Zunger A., Wei S.-H., Ferreira L. G., and Bernard J. E., Special Quasirandom Structures. Phys. Rev. Lett. (1990), 65, 353.

[18] Hohenberg P. and Kohn W. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev. B 136 (1964), 864.
[19] Kohn W. and Sham L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev. 140 (4A) (1965), A1133.
[20] Perdew J. P., et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. Phys Rev. B 46 (1991), 6671.
[21] Perdew J. P., Burke K. and Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys. Rev. Lett. 77, (1996), 3865.
[22] Monkhorst H. J. and Pack J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integration. Phys Rev. B 13 (1976), 5188.
[23] Zhu Z. Y., Cheng Y. C., and Schwingenschlögl U. Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors. Phys. Rev. B (2011), 84, 153402.
[24] Gusakova J., Wang X., Shiau L. L., Krivosheeva A., Shaposhnikov V., Borisenko V., Gusakov V. and Tay B. K. Electronic Properties of Bulk and Monolayer TMDs: Theoretical Study Eithin DFT Framework (GVJ-2e Method), Phys. Status Solidi A (2017), 214, 1700218.
[25] Setyawan W. and Curtarolo, S. High-throughput electronic band structure calculations: challenges and tools. Computational Materials Science 49.2 (2010), 299–312.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ตารางที่ 1 แสดงค่าฟังก์ชันความสัมพันธ์ของกลุ่มรูปแบบการจัดเรียงอะตอมที่ 1 ถึง 20

รูปแบบ	ค่าฟังก์ชันความสัมพันธ์ของกลุ่ม										
	Zero-site	One-site	Two-site (ฟังก์ชันความสัมพันธ์แบบคู่)								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1.000	-1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
2	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
3	1.000	0.000	-0.333	-0.333	1.000	-0.333	-0.333	1.000	-0.333	1.000	-0.333	-0.333
4	1.000	-0.333	0.111	-0.333	0.111	0.111	1.000	-0.333	0.111	0.111	0.111	-0.333
5	1.000	0.333	0.111	-0.333	0.111	0.111	1.000	-0.333	0.111	0.111	0.111	-0.333
6	1.000	-0.333	-0.333	1.000	-0.333	-0.333	1.000	1.000	-0.333	-0.333	-0.333	1.000
7	1.000	0.333	-0.333	1.000	-0.333	-0.333	1.000	1.000	-0.333	-0.333	-0.333	1.000
8	1.000	-0.500	0.000	0.333	0.333	0.333	0.000	0.333	0.000	1.000	0.333	0.000
9	1.000	0.000	-0.333	0.333	-0.333	0.333	-0.333	-0.333	-0.333	1.000	0.333	-0.333
10	1.000	0.500	0.000	0.333	0.333	0.333	0.000	0.333	0.000	1.000	0.333	0.000
11	1.000	-0.500	0.000	0.000	1.000	0.000	0.000	1.000	0.000	1.000	0.000	0.000
12	1.000	0.500	0.000	0.000	1.000	0.000	0.000	1.000	0.000	1.000	0.000	0.000
13	1.000	-0.500	0.333	0.000	0.333	0.000	0.333	0.333	0.333	1.000	0.000	0.333
14	1.000	0.000	0.333	-0.333	-0.333	-0.333	0.333	-0.333	0.333	1.000	-0.333	0.333
15	1.000	0.500	0.333	0.000	0.333	0.000	0.333	0.333	0.333	1.000	0.000	0.333
16	1.000	-0.600	0.200	0.467	0.200	0.467	0.200	0.467	0.467	0.200	0.200	0.200
17	1.000	-0.200	-0.333	0.467	-0.067	-0.067	-0.067	-0.067	0.467	-0.333	-0.067	-0.333
18	1.000	-0.200	-0.067	-0.067	-0.333	0.467	-0.333	0.467	-0.067	-0.067	-0.333	-0.067
19	1.000	0.200	-0.333	0.467	-0.067	-0.067	-0.067	-0.067	0.467	-0.333	-0.067	-0.333
20	1.000	0.200	-0.067	-0.067	-0.333	0.467	-0.333	0.467	-0.067	-0.067	-0.333	-0.067

ภาคผนวก ตารางที่ 2 แสดงค่าฟังก์ชันความสัมพันธ์ของกลุ่มรูปแบบการจัดเรียงอะตอมที่ 21 ถึง 40

รูปแบบ	ค่าฟังก์ชันความสัมพันธ์ของกลุ่ม										
	Zero-site	One-site	Two-site (ฟังก์ชันความสัมพันธ์แบบคู่)								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
21	1.000	0.600	0.200	0.467	0.200	0.467	0.200	0.467	0.467	0.200	0.200	0.200
22	1.000	-0.600	0.467	0.200	0.467	0.200	0.467	0.200	0.200	0.467	0.467	0.467
23	1.000	-0.200	-0.067	-0.333	0.467	-0.067	0.467	-0.067	-0.333	-0.067	0.467	-0.067
24	1.000	-0.200	0.467	-0.067	-0.067	-0.333	-0.067	-0.333	-0.067	0.467	-0.067	0.467
25	1.000	0.200	-0.067	-0.333	0.467	-0.067	0.467	-0.067	-0.333	-0.067	0.467	-0.067
26	1.000	0.200	0.467	-0.067	-0.067	-0.333	-0.067	-0.333	-0.067	0.467	-0.067	0.467
27	1.000	0.600	0.467	0.200	0.467	0.200	0.467	0.200	0.200	0.467	0.467	0.467
28	1.000	-0.667	0.333	0.333	0.556	0.444	0.556	0.333	0.444	0.556	0.444	0.333
29	1.000	-0.333	-0.111	0.111	0.111	0.222	0.111	-0.333	0.222	0.111	0.222	0.111
30	1.000	-0.333	-0.111	-0.111	0.556	0.000	0.111	0.333	0.000	0.556	0.000	-0.111
31	1.000	0.000	-0.333	0.111	0.111	0.111	-0.333	-0.333	0.111	0.111	0.111	0.111
32	1.000	0.000	-0.111	-0.333	0.111	0.000	0.556	-0.333	0.000	0.111	0.000	-0.333
33	1.000	0.000	-0.111	-0.333	0.111	0.000	0.556	-0.333	0.000	0.111	0.000	-0.333
34	1.000	0.333	-0.111	0.111	0.111	0.222	0.111	-0.333	0.222	0.111	0.222	0.111
35	1.000	0.333	-0.111	-0.111	0.556	0.000	0.111	0.333	0.000	0.556	0.000	-0.111
36	1.000	0.667	0.333	0.333	0.556	0.444	0.556	0.333	0.444	0.556	0.444	0.333
37	1.000	-0.667	0.333	0.556	0.333	0.333	0.556	1.000	0.333	0.333	0.333	0.556
38	1.000	-0.333	-0.111	0.111	0.333	-0.111	0.111	1.000	-0.111	0.333	-0.111	0.111
39	1.000	-0.333	0.111	0.111	-0.333	0.111	0.111	1.000	0.111	-0.333	0.111	0.111
40	1.000	0.000	-0.333	0.556	-0.333	-0.333	0.556	1.000	-0.333	-0.333	-0.333	0.556

ภาคผนวก ตารางที่ 3 แสดงค่าฟังก์ชันความสัมพันธ์ของกลุ่มรูปแบบการจัดเรียงอะตอมที่ 41 ถึง 52

รูปแบบ	ค่าฟังก์ชันความสัมพันธ์ของกลุ่ม											
	Zero-site	One-site	Two-site (ฟังก์ชันความสัมพันธ์แบบคู่)									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
41	1.000	0.000	0.111	-0.333	-0.333	0.111	-0.333	1.000	0.111	-0.333	0.111	-0.333
42	1.000	0.333	-0.111	0.111	0.333	-0.111	0.111	1.000	-0.111	0.333	-0.111	0.111
43	1.000	0.333	0.111	0.111	-0.333	0.111	0.111	1.000	0.111	-0.333	0.111	0.111
44	1.000	0.667	0.333	0.556	0.333	0.333	0.556	1.000	0.333	0.333	0.333	0.556
45	1.000	-0.667	0.556	0.333	0.556	0.333	0.556	0.333	0.333	0.556	0.333	0.333
46	1.000	-0.333	0.556	0.111	0.111	-0.111	0.111	-0.333	-0.111	0.111	-0.111	0.111
47	1.000	-0.333	0.111	-0.111	0.556	-0.111	0.111	0.333	-0.111	0.556	-0.111	-0.111
48	1.000	0.000	0.111	-0.333	0.111	-0.111	0.556	-0.333	-0.111	0.111	-0.111	-0.333
49	1.000	0.000	0.556	0.111	0.111	-0.333	-0.333	-0.333	-0.333	0.111	-0.333	0.111
50	1.000	0.000	0.111	-0.333	0.111	-0.111	0.556	-0.333	-0.111	0.111	-0.111	-0.333
51	1.000	0.333	0.556	0.111	0.111	-0.111	0.111	-0.333	-0.111	0.111	-0.111	0.111
52	1.000	0.333	0.111	-0.111	0.556	-0.111	0.111	0.333	-0.111	0.556	-0.111	-0.111
53	1.000	0.667	0.556	0.333	0.556	0.333	0.556	0.333	0.333	0.556	0.333	0.333

ภาคผนวก ตารางที่ 4 แสดงค่าจำนวนสมมาตรของกลุ่ม (multiplicity) และระยะห่างระหว่างคู่ความสัมพันธ์

อันดับความสัมพันธ์ของกลุ่ม	ประเภท (site)	จำนวนสมมาตรของกลุ่ม (multiplicity)	ระยะห่างระหว่างคู่ความสัมพันธ์ (Å)
1	Zero-site	1	-
2	One-site	1	-
3	Two-site 1^{st} order	3	3.19032
4	Two-site 2^{nd} order	3	5.52580
5	Two-site 3^{rd} order	3	6.38064
6	Two-site 4^{th} order	6	8.44079
7	Two-site 5^{th} order	3	9.57096
8	Two-site 6^{th} order	3	11.05159
9	Two-site 7^{th} order	6	11.50286
10	Two-site 8^{th} order	3	12.76128
11	Two-site 9^{th} order	6	13.90628
12	Two-site 10^{th} order	6	14.61988

ภาคผนวก ตารางที่ 5 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ของความสัมพันธ์แบบกลุ่ม (Effective cluster interaction ; ECI) จากข้อมูลทั้ง 53 รูปแบบสำหรับการคำนวณพลังงานของการเกิดโดยวิธีการขยายแบบกลุ่ม (Cluster expansion ; CE)

อันดับความสัมพันธ์ของกลุ่ม	สัมประสิทธิ์ของความสัมพันธ์แบบกลุ่ม (eV)
1	-2.5956483×10^{3}
2	-1.2511860×10^{2}
3	6.7012627×10^{-4}
4	1.4344801×10^{-3}
5	3.4521790×10^{-4}
6	8.8624776×10^{-4}
7	-5.7390089×10^{-4}
8	4.0297182×10^{-4}
9	8.5643343×10^{-4}
10	-2.6180364×10^{-4}
11	-1.8070716×10^{-3}
12	-6.9181189×10^{-4}