



## โครงการ

# การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การศึกษาผลของการจัดเรียงอะตอมของสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5  
ที่มีโครงสร้างซับซ้อน (Heterostructure) โดยใช้แบบจำลองทฤษฎี  
ฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

DFT Simulation in III-V compound Heterostructure

ชื่อนิสิต นางสาวประภัสสร พันธุ์ภักดี

เลขประจำตัว 6033422323

ภาควิชา ฟิสิกส์

ปีการศึกษา 2563

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ชื่อโครงการ: การศึกษาผลของการจัดเรียงอะตอมของสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 ที่มีโครงสร้างซับซ้อน (Heterostructure) โดยใช้แบบจำลองทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

ชื่อนิติ: นางสาวประภัสสร พันธุ์ภักดี รหัสประจำตัวนิติ: 6033422323

ภาควิชา: ฟิสิกส์

ปีการศึกษา: 2563

อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ: รศ. ดร. อธิบวรรัตน์ารักษ์

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม: อ. ดร. อรรณพ เอกธาราวงศ์

---

โครงการนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ภาควิชาการศึกษาปลาย ปีการศึกษา 2563

คณะกรรมการสอบได้รับรองรายงานฉบับนี้แล้ว



..... ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปิ้งฉา ฉัตรภรณ์)



..... กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.สุรเชษฐ์ หลิมกำเนิด)



..... อาจารย์ที่ปรึกษา

(รองศาสตราจารย์ ดร.อธิ บวรรัตน์ารักษ์)



..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

(อาจารย์ ดร.อรรณพ เอกธาราวงศ์)

**ชื่อโครงการ:** การศึกษาผลของการจัดเรียงอะตอมของสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 ที่มีโครงสร้างซับซ้อน (Heterostructure) โดยใช้แบบจำลองทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

**ชื่อนิติ:** นางสาวประภัสสร พันธุ์ภักดี      **รหัสประจำตัวนิติ:** 6033422323

**ภาควิชา:** ฟิสิกส์

**ปีการศึกษา:** 2563

**อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ:** รศ. ดร. อธิบวรรัตนารักษ์

**อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม:** อ. ดร. อรรณพ เอกธาราวงศ์

---

## บทคัดย่อ

สารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 ที่มีโครงสร้างซับซ้อนเป็นสารประกอบที่ได้รับความสนใจในปัจจุบัน เนื่องจากเป็นสารกึ่งตัวนำที่นิยมนำมาเป็นส่วนประกอบในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ การนำสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 มาทำเป็นโครงสร้างซับซ้อนเป็นวิธีการหนึ่งในการพัฒนาและปรับปรุงคุณสมบัติของวัสดุให้เหมาะสมกับการใช้งานในอุตสาหกรรมต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้อง ในงานวิจัยนี้จะศึกษาผลของการนำสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 มาประกอบเป็นโครงสร้างซับซ้อนของ GaAs/GaP และ InAs/InP โดยการใช้แบบจำลองด้วยคอมพิวเตอร์จากทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (DFT) เพื่อศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของโครงสร้างซับซ้อน ผลการศึกษาพบว่า การนำสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 มาประกอบเป็นโครงสร้างซับซ้อน เมื่อผ่านการผ่อนคลายโครงสร้างผลึก ตำแหน่งของอะตอมต่าง ๆ ภายในโครงสร้างจะเปลี่ยนไปเล็กน้อย ค่าคงที่แลตติซจะมีค่าระหว่างค่าคงที่แลตติซของสารประกอบเดิมซึ่งเป็นไปตามกฎของวีการ์ต การที่แต่ละอะตอมมีการเปลี่ยนตำแหน่งส่งผลให้การกระจายตัวของอิเล็กตรอนในระบบเปลี่ยนไป ทำให้คุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุเปลี่ยนไป โดยโครงสร้างซับซ้อนของ GaAs/GaP เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n มีช่องว่างระหว่างพลังงานเท่ากับ 1.472 eV และโครงสร้างซับซ้อนของ InAs/InP เป็นสารกึ่งโลหะ เนื่องจากไม่มีช่องว่างระหว่างพลังงาน และแถบเฟอร์มีอยู่ตรงจุดที่แถบวาเลนซ์และแถบคอนดักชันมาบรรจบกัน

**Title:** DFT Simulation in III-V compound Heterostructure

**Name:** Ms. Praphassorn Panphagdee

**Student's Code:** 6033422323

**Major:** Physics

**Academic year:** 2020

**Adviser:** Assoc. Prof. Dr. Thiti Bovornratanaraks

**Co-adviser:** Dr. Annop Ektarawong

---

## Abstract

III-V compound heterostructure is now of interest to many material scientists, since this type of semiconductors is commonly used as part of electronic devices. Nowadays, there are several methods to develop and improve the properties of materials. Combining two or more III-V compound semiconductors to form a heterostructure is one of the approaches. This project aims at investigating the electronic properties of III-V compound heterostructure by performing computational simulations based on density functional theory (DFT). The results show that after structural relaxation of the studied heterostructures, their atomic positions and lattice parameters are slightly changed with respect to those of the constituents. However, the changes in atomic positions of such heterostructures indeed affect the charge distribution, in particular electrons, and thus the materials' electronic properties. For this particular case, the simulations reveal that a heterostructure of GaAs/GaP is an n-type semiconductor with an electronic bandgap of 1.472 eV, while a heterostructure of InAs/InP is semimetallic.

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัย “การศึกษาผลของการจัดเรียงอะตอมของสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 ที่มีโครงสร้างซับซ้อน (Heterostructure) โดยใช้แบบจำลองทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น” สามารถสำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีตามวัตถุประสงค์ของโครงการด้วยความอนุเคราะห์ เอาใจใส่และให้คำปรึกษาอันเป็นประโยชน์จากบุคคลหลายท่าน ผู้จัดทำโครงการต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ผู้จัดทำโครงการขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร. อิติ บวรรัตนรักษ์ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการและอาจารย์ ดร. อรรถนพ เอกธารวาศ์ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการร่วม ที่ได้ให้คำปรึกษา แนะนำแก้ไขข้อบกพร่อง รวมทั้งแนะนำองค์ความรู้ แนวทางในการศึกษาค้นคว้าตลอดการทำโครงการ ขอขอบคุณรองศาสตราจารย์ ดร. อุดมศิลป์ ปิ่นสุข อาจารย์ผู้สอนรายวิชา 2304499 โครงการงานวิทยาศาสตร์ สำหรับการติดตามการทำโครงการและให้คำแนะนำตลอดการดำเนินงาน ขอขอบคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปิฉฉา ฉัตรภรณ์ ประธานกรรมการสอบและรองศาสตราจารย์ ดร.สุรเชษฐ์ หลิมกำเนิด กรรมการสอบ สำหรับคำแนะนำในการปรับปรุงแก้ไขโครงการ ขอขอบคุณนายชฎานนท์ อรรถปักษ์ และนายสกันต์ คำแก้ว สำหรับคำแนะนำการใช้โปรแกรมคำนวณ ขอขอบคุณสมาชิกในกลุ่มวิจัย ECPRL สำหรับการให้คำแนะนำและความช่วยเหลือตลอดการทำโครงการ และขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำหรับเงินทุนสนับสนุน และอุปกรณ์ที่ใช้ในการดำเนินโครงการ

สุดท้ายนี้ผู้จัดทำโครงการขอขอบคุณเพื่อน ๆ และครอบครัวผู้ให้การสนับสนุน ให้กำลังใจและคำแนะนำที่ดีเสมอมา

นางสาวประภัสสร พันธุ์ภักดี

นิสิตผู้จัดทำโครงการ

# สารบัญ

หน้าที่

บทคัดย่อ(ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ(ภาษาอังกฤษ).....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูปภาพ.....	ช
<b>บทที่ 1 บทนำ</b>	
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุความจูงใจในการนำเสนอโครงการ.....	1
1.1.1 สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor).....	1
1.1.2 สารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5.....	2
1.1.3 สารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 ที่มีโครงสร้างซับซ้อน.....	3
1.1.4 การศึกษาแบบจำลองของระบบ.....	4
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ.....	4
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
1.3.1 ประโยชน์ในด้านความรู้และประสบการณ์ต่อตัวนิสิตเอง.....	5
1.3.2 ความรู้ความเข้าใจที่นำไปสู่การแก้ปัญหาของสังคมหรือสภาพแวดล้อม.....	5
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง</b>	
2.1 ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น.....	5
2.1.1 ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน.....	6
2.1.2 ทฤษฎีของโฮเฮนเบิร์กและโคห์น (Hohenberg-Kohn theorem).....	9
2.1.3 สมการโคห์น-ชาม (Kohn-Sham equation).....	10
2.1.4 การแก้สมการโคห์น-ชาม.....	11
2.1.5 การคำนวณโดยใช้ศักย์เทียม (Pseudopotential approach).....	13
<b>บทที่ 3 แผนการดำเนินงาน</b>	
3.1 แผนการศึกษา.....	14
3.2 ระยะเวลาที่ศึกษา.....	15
3.3 งบประมาณ.....	15
<b>บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง</b>	
4.1 การศึกษาสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5.....	16

	หน้าที่
4.1.1 ค่าเริ่มต้นที่ใช้ในการคำนวณ .....	16
4.1.2 เงื่อนไขการจำลองที่เหมาะสม .....	16
4.1.2.1 การทดสอบการลู่เข้าของพลังงานรวม.....	16
4.1.2.2 จุดในปริภูมิส่วนกลับ (K-point in k-space).....	19
4.1.2.3 การผ่อนคลายโครงสร้างผลึก (Relaxing).....	20
4.1.3 ผลการจำลองสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 .....	21
4.1.3.1 ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและแถบพลังงาน.....	21
4.1.3.2 ช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (Energy gap).....	26
4.2 การศึกษาสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 ที่มีโครงสร้างซับซ้อน.....	27
4.2.1 ค่าเริ่มต้นที่ใช้ในการคำนวณ .....	27
4.2.2 เงื่อนไขการจำลองที่เหมาะสม .....	27
4.2.2.1 การผ่อนคลายโครงสร้างผลึกของโครงสร้างที่ซับซ้อน.....	27
4.2.3 ผลการจำลองสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 ที่มีโครงสร้างซับซ้อน.....	29
4.2.3.1 ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและแถบพลังงาน.....	29
4.2.3.2 ช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน.....	32
<b>บทที่ 5 สรุปผลและข้อเสนอแนะ</b>	
5.1 สรุปผลการศึกษา.....	35
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	35
<b>บรรณานุกรม</b>	

## สารบัญตาราง

	หน้าที่
3.2 ระยะเวลาที่ศึกษา.....	15
4.1 มวลอะตอมธาตุที่ใช้ในการคำนวณ.....	16
4.2 ค่าคงที่แลตติซของสารประกอบที่ใช้ในการคำนวณ.....	16
4.3 ผลการคำนวณค่าคงที่แลตติซและความยาวพันธะของสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5.....	20
4.4 สรุปเงื่อนไขที่เหมาะสมในการจำลองระบบสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5.....	21
4.5 ผลการคำนวณช่องว่างระหว่างพลังงานของสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5.....	26



# สารบัญรูปภาพ

หน้าที่

รูปที่ 1 ไดโอด.....	1
รูปที่ 2 ทรานซิสเตอร์.....	1
รูปที่ 3 วงจรเบิ่จเสีร้จ.....	1
รูปที่ 4 แสดงโครงสร้างซิงค์เบลน.....	3
รูปที่ 5 แสดงตัวอย่างของโครงสร้างซั้บซั้อนของ a) KS-CuGaZn2S4, b) ST-CuGaZn2S4 และ c) PMCA-CuGaZn2S4.....	4
รูปที่ 6 แสดงแผนผังการค่านวณฟั้งกั้ซั้นอลควาหนาแน่น.....	12
รูปที่ 7 แสดงบริเวณต่าง ๆ ในโครงร่างผลึก.....	13
รูปที่ 8 แสดงฟั้งกั้ซั้นคลั้่นเทียม.....	13
รูปที่ 9 แสดงพลังงานรวมของ GaAs.....	17
รูปที่ 10 แสดงพลังงานรวมของ InP.....	18
รูปที่ 11 แสดงผลต่างระหว่างพลังงานรวมกั้บพลังงานรวมตัวกั้อนหน้าของ GaAs และ InP และค่าพลังงานคั้ทออฟฟั้งกั้ซั้นคลั้่น	18
รูปที่ 12 แสดงพลังงานรวมของ GaAs.....	19
รูปที่ 13 แสดงพลังงานรวมของ InP.....	20
รูปที่ 14 แสดงผลต่างระหว่างพลังงานรวมกั้บพลังงานรวมตัวกั้อนหน้าของ GaAs และ InP และจ่านวณจุดในปริภูมิส่วนกลับ.....	20
รูปที่ 15 แสดง first Brillouin zone ของโครงสร้าจ FCC.....	22
รูปที่ 16 แสดงแถบพลังงานและควาหนาแน่นของสถานะฟั้้นของ GaAs.....	22
รูปที่ 17 แสดงแถบพลังงานและควาหนาแน่นของสถานะฟั้้นของ GaP.....	23
รูปที่ 18 แสดงแถบพลังงานและควาหนาแน่นของสถานะฟั้้นของ InAs.....	24
รูปที่ 19 แสดงแถบพลังงานและควาหนาแน่นของสถานะฟั้้นของ InP.....	25
รูปที่ 20 แสดงควาหนาแน่นของสถานะฟั้้นของสารประกอบต่าง ๆ.....	26
รูปที่ 21 แสดงโครงสร้าจที่ซั้บซั้อนของ GaAs/GaP หลังการผ่อนคลายโครงสร้าจผลึก.....	28
รูปที่ 22 แสดงโครงสร้าจที่ซั้บซั้อนของ InAs/InP หลังการผ่อนคลายโครงสร้าจผลึก.....	29
รูปที่ 23 แสดงแถบพลังงานและควาหนาแน่นของสถานะฟั้้นของโครงสร้าจที่ซั้บซั้อน GaAs/GaP.....	30
รูปที่ 24 แสดงแถบพลังงานและควาหนาแน่นของสถานะฟั้้นของโครงสร้าจที่ซั้บซั้อน InAs/InP.....	31
รูปที่ 25 แสดงควาหนาแน่นของสถานะฟั้้นของโครงสร้าจที่ซั้บซั้อนต่าง ๆ.....	32
รูปที่ 26 แสดงควาหนาแน่นของสถานะฟั้้นของโครงสร้าจที่ซั้บซั้อน GaAs/GaP เปรียบเทียบกั้บสารประกอบ GaAs และ GaP.....	33
รูปที่ 27 แสดงควาหนาแน่นของสถานะฟั้้นของโครงสร้าจที่ซั้บซั้อน InAs/InP เปรียบเทียบกั้บสารประกอบ InAs และ InP.....	34

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุความสนใจในการนำเสนอโครงการ

#### 1.1.1 สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor)

สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เป็นสารที่มีค่าการนำไฟฟ้าอยู่ระหว่างตัวนำและฉนวน ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส สารกึ่งตัวนำจะประพฤติตัวเป็นฉนวน จากนั้นค่าความต้านทานไฟฟ้าจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ค่าการนำไฟฟ้ายังสามารถเปลี่ยนแปลงได้ด้วยการเจือสารอื่น (Doping) เข้าไปในโครงสร้าง ในสภาวะปกติสารกึ่งตัวนำจะไม่นำไฟฟ้า แต่สามารถนำไฟฟ้าได้เมื่อได้รับการกระตุ้นด้วยแสง ไฟฟ้า หรือความร้อนที่มีพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน ทำให้อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ (Valence band) ที่ได้รับพลังงานกระตุ้นจะเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานโดยข้ามช่องว่างระหว่างแถบพลังงานขึ้นไปอยู่ในแถบนำไฟฟ้า (conduction band) ที่มีระดับพลังงานสูงกว่า [1] [2] และสามารถเคลื่อนที่ได้โดยอิสระทำให้เกิดสภาพนำไฟฟ้าได้ ด้วยคุณสมบัติที่ว่ามา สารกึ่งตัวนำจึงนิยมนำมาทำเป็นชิ้นส่วนในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ ที่ใช้ในชีวิตประจำวัน [3] เช่น ไดโอด (Diode) ทรานซิสเตอร์ (Transistor) และวงจรรเบจสำเร็จ (Integrated circuits)



รูปที่ 1 ไดโอด



รูปที่ 2 ทรานซิสเตอร์



รูปที่ 3 วงจรรเบจสำเร็จ

ในปี ค.ศ.1833 Michael Faraday สังเกตว่า ค่าความต้านทานของซิลเวอร์ซัลไฟด์ ( $Ag_2S$ ) ลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ซึ่งต่างจากโลหะชนิดอื่น ๆ ที่ค่าความต้านทานจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ จากนั้นในปี ค.ศ.1878 Edwin Herbert Hall พบว่าในบริเวณที่มีสนามแม่เหล็ก ประจุในแผ่นตัวนำจะเบนออกจากแนวเดิม การเบนนี้มีผลทำให้เกิดสนามไฟฟ้าในแผ่นตัวนำในทิศตั้งฉากกับทั้งกระแสไฟฟ้าและสนามแม่เหล็ก การค้นพบนี้เรียกว่า ปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall effect) ซึ่งต่อมาปรากฏการณ์ฮอลล์นิยมนำมาใช้ในการศึกษาคุณสมบัติของสารกึ่งตัวนำ ค.ศ.1914 Johan Koenigsberger ได้ทำการแบ่งประเภทของสารสถานะของแข็งออกเป็น 3 ประเภทตามค่าความนำไฟฟ้าของสารนั้น ได้แก่ โลหะ ฉนวน และสารกึ่งตัวนำ ค.ศ.1928 Ferdinand Bloch พัฒนาทฤษฎีเกี่ยวกับอิเล็กตรอนในแลตติซ ค.ศ.1930 Berhan Gudden รายงานการค้นพบของเขาว่า คุณสมบัติของสารกึ่งตัวนำนั้นขึ้นอยู่กับ การทำให้ไม่บริสุทธิ์ (Impurity, Doping) ของสารนั้น ต่อมาในปี ค.ศ.1931 Alan Wilson ได้พัฒนาทฤษฎีแถบพลังงาน (Band theory) ซึ่งเป็นทฤษฎีที่นิยมนำมาวิเคราะห์คุณสมบัติของสารกึ่งตัวนำในปัจจุบัน [4]

หลังจากนั้นได้มีการพัฒนาชิ้นส่วนในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์โดยใช้สารกึ่งตัวนำอย่างต่อเนื่อง อุปกรณ์ที่น่าสนใจชนิดหนึ่งคือ TFET (Tunnel field-effect transistor) ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่มีความคล้ายคลึงกับ MOSFET (Metal-oxide-semiconductor field-effect transistor) โดยต่างกันว่า TFETs อาศัยปรากฏการณ์ที่อิเล็กตรอนวิ่งทะลุผ่านกำแพงศักย์ไปได้ (Quantum tunneling effect) แทนที่จะเป็นการปล่อยเทอร์มิออน (Thermionic emission) ซึ่งเป็นการไหลของประจุที่ถูกชักนำด้วยความร้อนเหนือพื้นผิว TFETs จึงไม่มีข้อจำกัดด้านความร้อนและมีค่า Subthreshold swing น้อยกว่า 60 mV/decade ที่อุณหภูมิห้อง [1]

### 1.1.2 สารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5

สารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 เป็นส่วนประกอบสำคัญของสารกึ่งตัวนำแบบออปโตอิเล็กทรอนิกส์ (Opto-electronic semiconductors) [5] โดยมีการนำไปทำเป็นเส้นใยนำแสง (Optical fiber) ไดโอดเปล่งแสง (LED) และชิ้นส่วนในแผงวงจรรวมเซลล์ [6] นอกจากนั้นยังมีการนำไปทำ MOSFETs และ TFETs อีกด้วย โดยอุปกรณ์ต่างชนิดกันจะใช้วัสดุที่ต่างกันไปตามคุณสมบัติที่เหมาะสมกับอุปกรณ์ชนิดนั้น ๆ

สารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลน (F43m) เช่น GaAs, GaN, InAs และ InP เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างระหว่างพลังงานแบบตรง (Direct bandgap) มีความสามารถในการดูดซับและปลดปล่อยพลังงานได้ดี เหมาะสมกับการนำไปทำอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ชนิดต่าง ๆ โดยการจะปรับแต่งขนาดของช่องว่างระหว่างพลังงานสามารถทำได้โดยการทำให้เป็นอัลลอย

GaP เป็นสารประกอบที่สำคัญในอุตสาหกรรมโฟโตนิกตั้งแต่ปี ค.ศ. 1960 โดยมีการนำไปทำเป็นอุปกรณ์เปล่งแสง คุณสมบัติที่น่าสนใจของ GaP คือมีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานกว้าง (ประมาณ 2.26 eV) จึงถูกนำไปดูดซับคลื่นแสงในช่วงคลื่นอินฟราเรดและช่วงคลื่นแสงที่ตาคนมองเห็น นอกจากนี้ GaP ยังมีดัชนีหักเหสูงทำให้กักเก็บแสงไว้ได้มาก [7]

อัลลอยของ InGaAsP โดยที่มี InP เป็นฐาน (InGaAsP/InP) ถูกนำไปประยุกต์ใช้ในการสื่อสารโทรคมนาคม โดยนำไปทำเป็นเลเซอร์ไดโอดสำหรับการส่งข้อมูลระยะไกล แต่มีข้อเสียคือ มีช่องว่างระหว่างพลังงานแคบ (ประมาณ 0.39 eV) ทำให้มีลักษณะของอุณหภูมิที่ไม่เหมาะสมกับการใช้งาน อีกทั้งเลเซอร์ไดโอดที่ใช้ InP เป็นฐานจำเป็นต้องมีตัวระบายความร้อนแบบเทอร์

โมอิล็กทริก (Thermoelectric cooling) เลเซอร์ไดโอดชนิดนี้จึงมีค่าใช้จ่ายในการประดิษฐ์สูง หลังจากนั้นได้มีการศึกษาวัสดุต่าง ๆ เพื่อแก้ไขปัญหาที่เกิดขึ้น พบว่าเลเซอร์ไดโอดที่ใช้ GaAs เป็นฐานมีความเหมาะสมกว่า เนื่องจากมีช่องว่างระหว่างพลังงานและดัชนีหักเหมากกว่า [5]

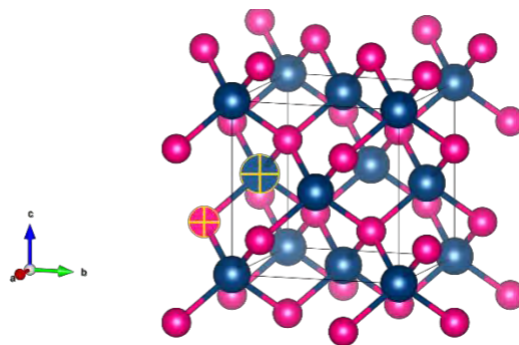
เซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cell) เป็นอีกหนึ่งเทคโนโลยีที่นิยมนำสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 ไปประยุกต์ใช้ ตัวอย่างเช่น เซลล์แสงอาทิตย์แบบ IBSC (Intermediate band solar cell) ที่นำ InAs/GaAs ควอนตัมดอทไปเป็นส่วนหนึ่งของแผงวงจร โดย InAs/GaAs ควอนตัมดอทจะไปเพิ่มแถบพลังงานแคบ ๆ ระหว่างช่องว่างระหว่างพลังงาน ทำให้สามารถดูดกลืนโฟตอนพลังงานต่ำที่ปกติแล้วจะถูกส่งผ่านไป [8]

สารกึ่งตัวนำที่อยู่ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปแบบชั้นหลาย ๆ ชั้น อาจจะเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเดียวกันหรือเป็นสารกึ่งตัวนำหลายชนิด ด้วยเหตุนี้ โครงการนี้จึงทำการศึกษาสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 ที่มีโครงสร้างซับซ้อน โดยสารประกอบที่นำมาใช้พิจารณาในโครงการนี้คือ GaAs GaP InAs และ InP

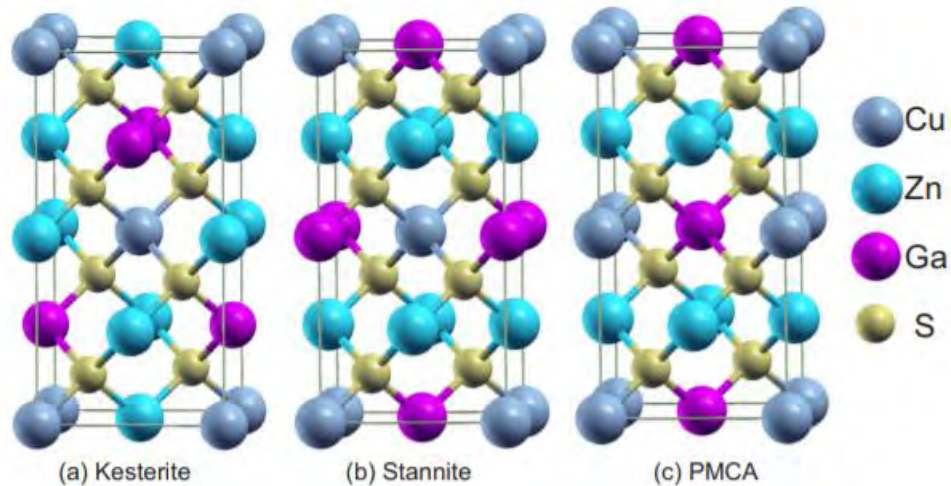
### 1.1.3 สารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 ที่มีโครงสร้างซับซ้อน

การจำลองโครงสร้างซับซ้อนเป็นการจำลองระบบในอุดมคติของวัสดุที่นำไปทำอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เพื่อศึกษาคุณสมบัติต่าง ๆ ไม่ว่าจะเป็นค่าคงที่แลตติซ ช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน หรือการดูดกลืนแสง การนำสารประกอบหลาย ๆ ชนิดมาซ้อนกันเป็นโครงสร้างที่ซับซ้อนทำให้สามารถออกแบบคุณสมบัติของวัสดุให้เหมาะสมกับการใช้งานได้ [9]

ในปัจจุบันสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากเป็นวัสดุที่เหมาะสมในการนำไปทำอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ สาเหตุที่ทำให้สารประเภทนี้มีความน่าสนใจคือ การมีช่องว่างพลังงานแบบตรง (Direct band gap) สารประเภทนี้จึงมีประสิทธิภาพในการดูดซับและปล่อยพลังงาน และมวลประสิทธิผล (Effective mass) ของอิเล็กตรอนที่ต่ำจึงถูกนำมาพัฒนาเป็นอุปกรณ์ความเร็วสูง (High-speed devices) เนื่องจาก นำความร้อนได้ดี ทำให้มีการกระจายความร้อนได้อย่างรวดเร็ว นอกจากนี้ยังสามารถจัดตำแหน่งของอะตอมภายในโครงสร้างได้ จึงนิยมนำมาทำเป็นสารประกอบที่มีโครงสร้างซับซ้อน [10]



รูปที่ 4 แสดงโครงสร้างซิงค์เบลน



รูปที่ 5 แสดงตัวอย่างของโครงสร้างซับซ้อนของ a) KS-CuGaZn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, b) ST-CuGaZn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> และ c) PMCA-CuGaZn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. [11]

โครงการนี้จะนำสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 มาซ้อนกันเพื่อสร้างเป็นโครงสร้างซับซ้อนดังรูปที่ 5 ทั้ง a b และ c จะเห็นว่ารูปที่ 5 มีการนำโครงสร้างซิงค์เบลนมาซ้อนกัน 2 ชั้น แต่สารประกอบที่นำมาใช้คำนวณจะแตกต่างจากรูปที่ 5 โดยในโครงการนี้จะศึกษาโครงสร้างซับซ้อนของ GaAs/GaP และ InAs/InPA

#### 1.1.4 การศึกษาแบบจำลองของระบบ

สำหรับการศึกษาระบบของวัสดุในสถานะของแข็ง การที่จะรู้คุณสมบัติของสารนั้น ๆ ในทางทฤษฎีจำเป็นที่จะต้องรู้ฟังก์ชันคลื่น (Wave function) ของสารนั้นก่อน จึงจำเป็นต้องมีแบบจำลองเพื่อลดความซับซ้อนในการคำนวณ เนื่องจากระบบที่มีหลายอนุภาค ต้องพิจารณาตำแหน่งของอนุภาคแต่ละตัวและอันตรกิริยาที่แต่ละอนุภาคมีต่อกัน ทำให้ระบบหลายอนุภาคนั้นมีตัวแปรมหาศาล ซึ่งจำเป็นต้องใช้วิธีการทางคอมพิวเตอร์และทรัพยากรทางคอมพิวเตอร์ที่มีประสิทธิภาพสูง หนึ่งในวิธีที่ช่วยลดความซับซ้อนและมีประสิทธิภาพคือ ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Density Functional Theorem: DFT) ซึ่งกล่าวไว้ว่า พลังงานรวมระบบของอนุภาคซึ่งอนุภาคแต่ละตัวมีอันตรกิริยาต่อกันสามารถพิจารณาได้เป็นฟังก์ชันนอลของความหนาแน่นของสถานะพื้น วิธีนี้คือ การใช้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน และพิจารณาอนุภาคเทียมแทนการพิจารณาอิเล็กตรอนแต่ละอนุภาค นำมาคำนวณสมบัติต่างๆ ของสารที่สถานะพื้น [12] โดยรายละเอียดเกี่ยวกับทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นจะกล่าวในหัวข้อ 2.1

ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นเป็นที่นิยมในการคำนวณฟิสิกส์ในสถานะของแข็ง (Solid state physics) ตั้งแต่ปี ค.ศ.1970 แต่เนื่องจากทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นยังมีความคลาดเคลื่อนในการคำนวณเคมีเชิงควอนตัม (Quantum chemistry) ในปี 1990 จึงได้มีการนำเสนอแบบจำลองที่ให้ผลใกล้เคียงกว่า โดยในแบบจำลองได้รวมผลของอันตรกิริยาการแลกเปลี่ยนพลังงานระหว่างอนุภาค (Exchange and correlation interactions) ในระบบเข้าไปด้วย ในปัจจุบันมีการนำผลการทำนายจากการคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นมาเทียบกับผลการทดลองพบว่าให้ผลใกล้เคียงกัน นั่นทำให้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นได้รับความน่าเชื่อถือเพิ่มมากขึ้น [13] สำหรับรายละเอียดจะกล่าวถึงในบทที่ 2

เนื่องจากในโครงการนี้โครงสร้างผลึกของระบบที่มีหลายอนุภาค สารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 หนึ่งหน่วยเซลล์ มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 8 อนุภาค (ธาตุหมู่ 3 มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 2 อนุภาคและธาตุหมู่ 5 มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 5 อนุภาค) เมื่อ

นำมาประกอบเป็นโครงสร้างซับซ้อนจำนวนวาเลนซ์อิเล็กตรอนต่อหน่วยเซลล์เพิ่มเป็น 16 อนุภาค จึงจำเป็นต้องใช้วิธีการแบบจำลองด้วยคอมพิวเตอร์จากทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (DFT) เพื่อจำลองระบบของสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 ที่มีโครงสร้างซับซ้อนสำหรับศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ที่เปลี่ยนแปลงไป

## 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 3.1 เพื่อศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5
- 3.2 เพื่อศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 ที่มีโครงสร้างซับซ้อน
- 3.3 เพื่อทำความเข้าใจในฟิสิกส์สถานะของแข็ง ฟิสิกส์สถิติและทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (DFT)
- 3.4 เพื่อพัฒนาทักษะในการทำงานวิจัย และการค้นคว้าด้วยตัวเอง

## 1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

### 1.3.1 ประโยชน์ในด้านความรู้และประสบการณ์ต่อตัวนิสิตเอง

1. ได้รับความรู้ความเข้าใจสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 ที่มีโครงสร้างซับซ้อน
2. เพิ่มพูนความรู้ความเข้าใจในฟิสิกส์สถานะของแข็ง ฟิสิกส์สถิติและทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (DFT)
3. พัฒนาทักษะในการทำงานวิจัย และการค้นคว้าด้วยตัวเอง

### 1.3.2 ความรู้ความเข้าใจที่นำไปสู่การแก้ปัญหาของสังคมหรือสภาพแวดล้อม

สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 ที่มีโครงสร้างซับซ้อน สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานและพัฒนาอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เพื่อการใช้งานที่ต่างกัน

## บทที่ 2

### ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Density functional theory : DFT)

ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Density functional theory : DFT) เป็นทฤษฎีที่ใช้ในการหาผลเฉลยของระบบในเชิงควอนตัม เพื่ออธิบายการประพฤติตัวของอะตอม และโมเลกุลต่าง ๆ ผ่านการแก้สมการของชโรดิงเจอร์ DFT มักถูกนำไปใช้เพื่อพิจารณาเสถียรภาพเชิงอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic stability) หาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการออกแบบสารกึ่งตัวนำ และคุณสมบัติของวัสดุ โดยใช้วิธีการทางคอมพิวเตอร์เข้ามาช่วยในการคำนวณ

##### 2.1.1 ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน

สำหรับระบบที่มีหลายอนุภาค การแก้สมการชโรดิงเจอร์ด้วยวิธีการดั้งเดิมนั้นทำได้ยากแม้ในปัจจุบัน เพื่อลดความซับซ้อนของระบบที่ประกอบด้วยอิเล็กตรอนหลายอนุภาค จะพิจารณาความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในระบบแทนการพิจารณาอิเล็กตรอนแต่ละตัวเพื่อลดตัวแปรในการคำนวณ จากสมการชโรดิงเจอร์แบบไม่ขึ้นกับเวลา [12] และสมการไอเกน สามารถอธิบายได้ด้วยสมการ

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

ระบบที่ประกอบไปด้วยหลายอนุภาคที่มีอิเล็กตรอน  $n$  ตัว และนิวเคลียส  $N$  ตัว โดยที่แต่ละอนุภาคมีอันตรกิริยาต่อกันฮามิลโทเนียนของระบบสามารถเขียนได้ดังนี้

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \frac{1}{2}\sum_{I=1}^N \frac{1}{M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2}\sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2}\sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}$$

โดยพจน์แรกในสมการฮามิลโทเนียน คือ พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนในระบบ พจน์ที่สอง คือ พลังงานจลน์ของนิวเคลียส (Kinetic term of nuclei) พจน์ที่สาม คือ การแลกเปลี่ยนอันตรกิริยาทางไฟฟ้าระหว่างอิเล็กตรอนและนิวเคลียส พจน์ที่สี่ คือ การแลกเปลี่ยนอันตรกิริยาทางไฟฟ้าระหว่างอิเล็กตรอนด้วยกันเอง และพจน์สุดท้าย คือ อันตรกิริยาทางไฟฟ้าระหว่างไอออน โดยที่ฟังก์ชันคลื่นขึ้นกับตำแหน่งของแต่ละอนุภาคในระบบ

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$$

ซึ่งการหาผลเฉลยของฟังก์ชันคลื่นที่มีตัวแปรมหาศาลนั้นไม่สามารถแก้ได้ด้วยวิธีการแบบเดิม อันเนื่องมาจากตัวแปรที่มีมหาศาล จึงต้องใช้การประมาณค่าต่าง ๆ เพื่อให้แก้สมการได้ง่ายขึ้น

การประมาณของ Born-Oppenheimer กล่าวว่า ให้ประมาณว่านิวเคลียสของอะตอมนั้นหยุดนิ่งเมื่อเทียบกับอิเล็กตรอนที่โคจรโดยรอบ ทำให้สามารถแยกพจน์พลังงานศักย์ของนิวเคลียสออกได้ และให้อันตรกิริยาทางไฟฟ้าระหว่างไอออนนั้นมีค่าคงที่

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \frac{1}{M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}$$

Kinetic term of nuclei=0

lon-ion interaction term is constant

แฮมิลโทเนียนของระบบจึงสามารถลดรูปได้เป็น

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

จึงสามารถเขียนสมการไอเกนของระบบที่มีหลายอนุภาคได้เป็น

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = E_{elec} \Psi_{elec}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$$

โดยที่  $\hat{H}_{elec}$  คือแฮมิลโทเนียนของระบบอิเล็กตรอนิกส์  $\Psi_{elec}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$  คือฟังก์ชันคลื่นของระบบอิเล็กตรอนิกส์ และ  $E_{elec}$  คือพลังงานของระบบอิเล็กตรอนิกส์ พลังงานรวมของระบบสามารถคำนวณได้จากผลรวมของพลังงานของระบบอิเล็กตรอนิกส์ พลังงานจลน์ของนิวเคลียส และพลังงานระหว่างไอออน

$$E_{total} = E_{elec} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}$$

แต่เนื่องจากสมการที่ผ่านมายังไม่ได้คิดผลของสปิน จึงจำเป็นต้องรวมผลของสปินเข้าไปในฟังก์ชันคลื่นด้วย ทำให้ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนเปลี่ยนรูปเป็น

$$\Psi_{elec} = \Psi_{elec}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n)$$

เพื่อให้ง่ายขึ้นเราจึงนิยามตัวแปรใหม่ และจัดรูปแฮมิลโทเนียน

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec}(x_1, x_2, \dots, x_n) = E_{elec} \Psi_{elec}(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

โดยที่  $x_i = \{\vec{r}_i, \sigma_i\}$  และ  $\sigma_i = spin$  จากนั้นทำการนิยามตัวดำเนินการความหนาแน่น (Density operator)

$$\hat{n} = \sum_{i=1}^n \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

$$n(\vec{r}) = \langle \Psi_{elec} | \hat{n} | \Psi_{elec} \rangle$$

โดยที่  $n(\vec{r})$  คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (Electron density) จากการประมาณของ Born-Oppenheimer สามารถพิจารณานิวเคลียสของอะตอมเป็นสนามภายนอกของอิเล็กตรอน เราจึงสามารถเขียนพลังงานอันเนื่องมาจากศักย์ภายนอก (External potential) ให้อยู่ในรูปความหนาแน่นของอิเล็กตรอนได้เป็น

$$V = \int n(\vec{r}) v(r) d\vec{r}$$



โดยที่  $v(r)$  คือ ศักย์ภายนอกที่มากระทำกับอิเล็กตรอนในระบบอิเล็กตรอนิกส์

เนื่องจากพลังงานรวมของอิเล็กตรอนสามารถเขียนได้ในรูปผลรวมของพลังงานจลน์ พลังงานศักย์ภายในและภายนอกของระบบอิเล็กตรอนิกส์

$$E_{elec} = T + U + V$$

โดยที่

$$T = \iint \dots \int \sum_{i=1}^n \Psi^* \nabla_i^2 \Psi d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_n$$

$$U = \iint \dots \int \sum_{i \neq j}^n \frac{|\Psi|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_n$$

และ

$$V = \int n(\vec{r})v(r)d\vec{r}$$

จึงสามารถจัดรูปแฮมิลโทเนียนให้อยู่ในรูปศักย์ภายนอกได้เป็น

$$\hat{H}_{int-elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=1}^n v_{ext}(\vec{r}_i)$$

แต่เมื่อจัดรูปเสร็จแล้ว ระบบก็ยังมี ความซับซ้อนและคำนวณยาก เนื่องจากขึ้นกับตัวแปร 4n ตัว ดังนั้นจึงพิจารณาในกรณีที่อิเล็กตรอนแต่ละตัวไม่มีอันตรกิริยาต่อกัน โดยประมาณให้อันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนเป็นค่าศักย์ค่าหนึ่งที่สามารถอธิบายค่าเฉลี่ยของอันตรกิริยาได้ แฮมิลโทเนียนของระบบที่อิเล็กตรอนไม่มีอันตรกิริยาต่อกันจึงสามารถเขียนได้เป็น

$$\hat{H}_{eff} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v_{av}(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^n v_{ext}(\vec{r}_i)$$

โดยที่ ศักย์เฉลี่ยของอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนคือ

$$v_{av}(\vec{r}_i) = 2 \sum_{i \neq j}^n \int \frac{|\Psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j$$

จัดรูปแฮมิลโทเนียนใหม่

$$\hat{H}_{eff} = \sum_{i=1}^n \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{eff}(\vec{r}_i) \right\} = \sum_{i=1}^n \hat{h}(\vec{r}_i)$$

โดยนิยาม  $\hat{h}(\vec{r}_i)$  คือ แฮมิลโทเนียนที่อธิบายอิเล็กตรอนแต่ละตัว

ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนตัวเดียวเรียกว่า สปินออร์บิทัล (Spin orbital)

$$\chi(X) = \Psi(\vec{r})\Psi(\sigma)$$

โดยที่  $\chi(X)$  คือ สปินออร์บิทัล  $\Psi(\vec{r})$  คือ สเปเชียลออร์บิทัล (Spatial orbital) และ  $\Psi(\sigma)$  คือ ฟังก์ชันสปิน สามารถหาพลังงานของอิเล็กตรอนหนึ่งตัวได้จาก

$$\hat{h}(\vec{r}_i)\chi_i(X_i) = \varepsilon_i\chi_i(X_i)$$

พลังงานรวมของระบบสามารถหาได้จากผลรวมของพลังงานจากสปิน-ออร์บิทัลของอิเล็กตรอนแต่ละตัวในระบบ

$$[\hat{h}(\vec{r}_1) + \hat{h}(\vec{r}_2) + \dots + \hat{h}(\vec{r}_n)]\chi_1\chi_2 \dots \chi_n = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_n)\chi_1\chi_2 \dots \chi_n$$

โดยที่  $\varepsilon_i$  คือ พลังงานรวมของอิเล็กตรอนแต่ละตัว

$$\Psi_{eff}(X_1, X_2, \dots, X_n) = \chi_1(X_1)\chi_2(X_2) \dots \chi_n(X_n)$$

การหาพลังงานรวมของอิเล็กตรอนโดยการรวมพลังงานของสปินออร์บิทัล ถูกเรียกว่า Hartree product แต่เนื่องจาก Hartree product ไม่รวมผลของฟังก์ชันคลื่นที่ไม่สมมาตร (Antisymmetric wave function) จึงมีการนำเสนอวิธีการใหม่ซึ่งก็คือวิธีการของ Hartree-Fock กล่าวได้ว่า สำหรับระบบที่อิเล็กตรอนไม่มีอันตรกิริยาระหว่างกัน จะสามารถเขียนฟังก์ชันคลื่นได้เป็นสมการเมทริกซ์

$$\Psi_{eff}(X_1, X_2, \dots, X_n) = \frac{1}{n!} \begin{bmatrix} \chi_1(X_1) & \dots & \chi_n(X_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(X_n) & \dots & \chi_n(X_n) \end{bmatrix}$$

โดยที่สปินออร์บิทัลจะตั้งฉากกันเสมอ  $\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}$  และให้พจน์การแลกเปลี่ยนพลังงานระหว่างอิเล็กตรอนเป็น

$$v_x(\vec{r}_j) = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \int \frac{\Psi_j^*(r_j)\Psi_i(r_j)}{|r_i - r_j|} dr_j \frac{\Psi_j(r_i)}{\Psi_i(r_j)}$$

เขียนความหนาแน่นของอิเล็กตรอนใหม่

$$n(\vec{r}) = \int \int \dots \int \Psi_{elec}^*(\vec{r}, \sigma_1, X_1, \dots, X_n) \hat{n} \Psi_{elec}(r_1, \sigma_1, X_1, \dots, X_n) d\sigma_1 dX_1 dX_2 \dots dX_n$$

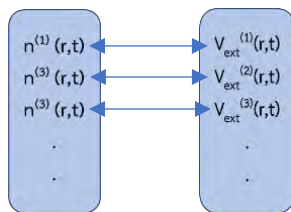
จาก

$$\hat{H}_{eff} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{i=1}^n v_{ext}(\vec{r}_i)$$

เราจะทราบได้อย่างไรว่าแฮมิลโทเนียนและศักย์ภายนอกที่ต่างกัน จะสามารถให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเท่ากันได้

## 2.1.2 ทฤษฎีของโฮเซนเบิร์กและโคห์น (Hohenberg-Kohn theorem)

Hohenberg-Kohn ได้นำเสนอทฤษฎีไว้สองข้อ ข้อแรกกล่าวว่า ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนค่าหนึ่งจะมีค่าศักย์ภายนอกได้เพียงค่าเดียวเท่านั้น นั่นคือ ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและศักย์ภายนอกเป็นแบบหนึ่งต่อหนึ่ง



ผลลัพธ์ที่ได้จากทฤษฎีข้อแรกคือ

$$E_{elec}[n] = F_{FK}[n] + \int n(\vec{r})v_{ext}(r)d\vec{r}$$

และทฤษฎีข้อที่สอง กล่าวว่า สำหรับศักย์ภายนอกใด ๆ พลังงานที่สถานะพื้นของระบบนั้นจะมีค่าต่ำสุดในฟังก์ชันนอล และความหนาแน่นของสถานะพื้นที่ทำให้พลังงานที่สถานะพื้นมีค่าต่ำสุด จะเป็นความหนาแน่นของสถานะพื้นของระบบนั้น

$$E_0 = E_{elec}[n_0(\vec{r})] \leq E_{elec}[n(\vec{r})]$$

จากทฤษฎีทั้งสองข้อสามารถสรุปได้ว่า ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่สถานะพื้นจะให้พลังงานของอิเล็กตรอนมีค่าน้อยที่สุด แต่เนื่องจาก  $F_{FK}[n]$  ยังไม่สามารถหาค่าได้ จึงได้มีการนำเสนอทฤษฎีใหม่ คือ ทฤษฎีของ Kohn-Sham โดยจะทำการหาระบบจำลองที่มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเท่ากับระบบจริง สำหรับระบบที่อิเล็กตรอนมีอันตรกิริยาต่อกัน

### 2.1.3 สมการโคห์น-ชาม (Kohn-Sham equation)

จากทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นแบบออร์บิทัลอิสระ (Orbital-free density functional theory) พลังงานของอิเล็กตรอนคือ

$$E_{elec}[n] = E_{kin}[n] + E_{Htree}[n] + E_{ext}[n] + E_{xc}[n]$$

โดยที่  $E_{kin}[n]$  คือ พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน  $E_{Htree}[n]$  คือ พลังงานในรูปของ Hartree  $E_{ext}[n]$  คือ พลังงานภายนอก และ  $E_{xc}[n]$  คือ การแลกเปลี่ยนพลังงานระหว่างอิเล็กตรอน ซึ่งเป็นฟังก์ชันนอลที่ยังไม่ทราบค่าจึงต้องใช้การประมาณแบบต่าง ๆ เช่น การประมาณแบบความหนาแน่น ณ จุดหนึ่ง (Local density approximation : LDA) การประมาณแบบเกรเดียนท์ทั่วไป (Generalized gradient approximation : GGA) หรือวิธีการที่พัฒนามาจากการประมาณแบบ GGA (Meta-GGA) เมื่อนำมาประยุกต์กับวิธีของ Kohn-Sham จะได้

$$E_{elec,KS}[n] = 2 \sum_{i=1}^{\frac{n}{2}} \int \Psi_i^*(\vec{r}) \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r}$$

ซึ่งขึ้นกับออร์บิทัล ไม่ใช่แบบออร์บิทัลอิสระแล้ว จากนั้นนิยาม

$$\tilde{E}_{xc}[n] = (E_{kin}[n] - E_{elec,KS}[n]) + E_{xc}[n]$$

พิจารณาความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในระบบที่มีอันตรกิริยาต่อกัน สามารถคำนวณได้จากออร์บิทัลของโมเลกุลซึ่งไม่มีอันตรกิริยาต่อกัน

$$n(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \int |\Psi_i(\vec{r})|^2$$

จัดรูปให้อยู่ในรูปสมการของลากรอง (Lagrange equation) จากนั้นคำนวณหาตัวคูณของลากรอง (Lagrange multiplier) จะได้ว่าตัวคูณของลากรองคือ

$$\Omega_{KS}[n] = E_{elec}[n] - 2 \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} \epsilon_{ij} \left\{ \int \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_j(\vec{r}) d\vec{r} - \delta_{ij} \right\}$$

โดยมีเงื่อนไขคือ ออร์บิทัลนั้นต้องให้ค่าพลังงานต่ำที่สุด

$$\frac{\delta \Omega_{KS}[n]}{\delta \Psi_j^*(\vec{r})} = 0$$

จากนั้นเปลี่ยน  $\Psi_j(\vec{r})$  เป็น  $\phi_j(\vec{r})$  โดยให้มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเท่ากัน จะได้ว่า

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_j(\vec{r}) + \left[ \frac{\delta E_{Hartree}[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{ext}[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \right] \phi_j(\vec{r}) - \epsilon_j \phi_j(\vec{r}) = 0$$

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_j(\vec{r}) + \left[ \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{ext}(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \right] \phi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \phi_j(\vec{r})$$

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_j(\vec{r}) + v_{eff}(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \phi_j(\vec{r})$$

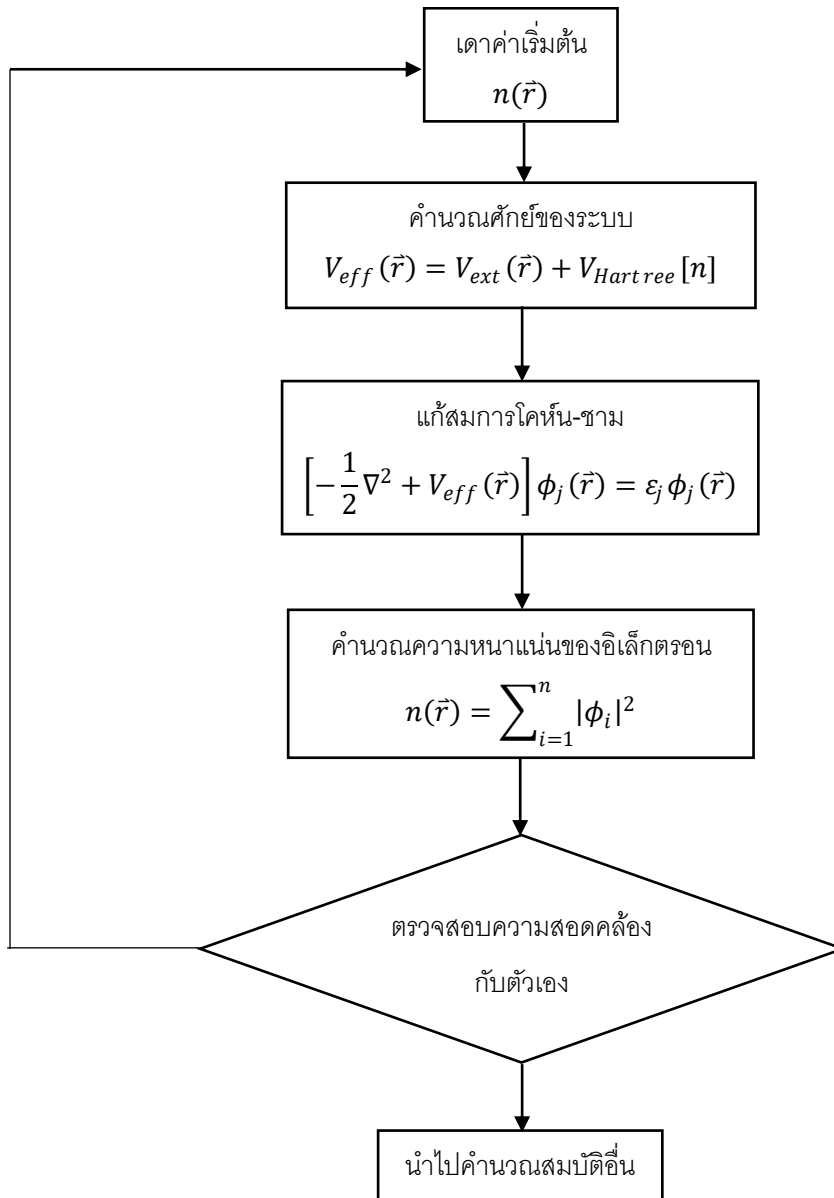
$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \phi_j(\vec{r})$$

สมการในกรอบสี่เหลี่ยมถูกเรียกว่า สมการ Kohn-Sham ใช้ในการแก้หา ออร์บิทัลของโมเลกุลแบบ Kohn-Sham ( $\phi_i(\vec{r})$ ) จึงสามารถหาความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของระบบจำลองได้เป็น

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\phi_i(\vec{r})|^2$$

#### 2.1.4 การแก้สมการโคห์น-ชาม

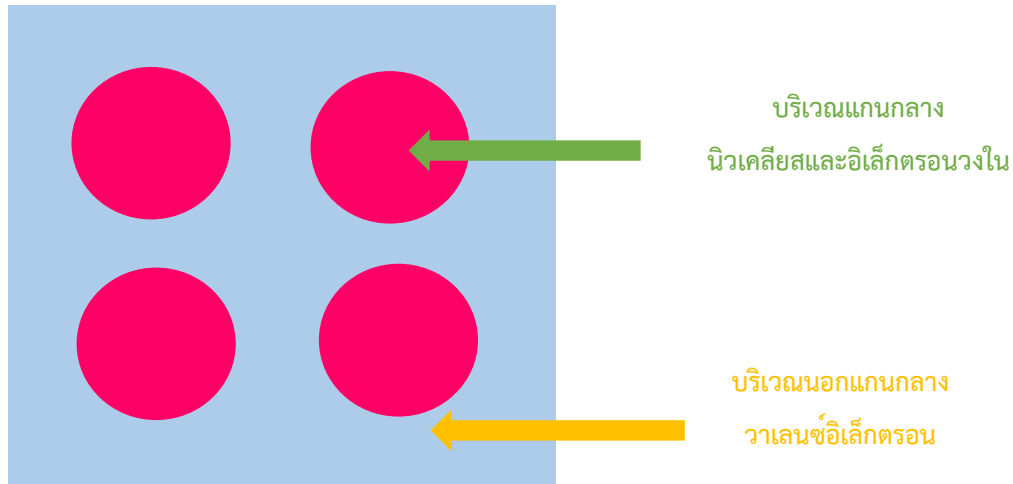
ในการแก้สมการโคห์น-ชามนั้นจะใช้วิธีการตรวจดูความสอดคล้องกับตัวเอง (Self-consistent field : scf) ร่วมกับการใช้หลักการแปรผัน (Variational principle) นั่นคือ พลังงานที่สถานะพื้นจะเป็นพลังงานที่ต่ำที่สุด เมื่อนำมาประยุกต์ใช้กับวิธีการทางคอมพิวเตอร์สามารถเขียนแผนผังการคำนวณได้ดังรูปที่แสดงด้านล่าง



รูปที่ 6 แสดงแผนผังการคำนวณฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

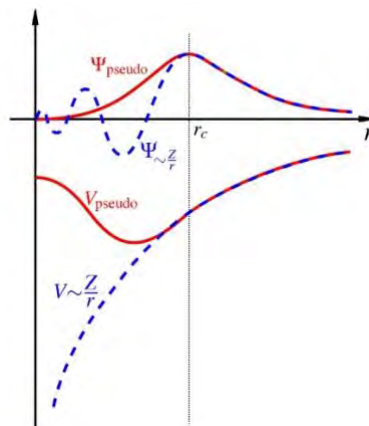
### 2.1.5 การคำนวณโดยใช้ศักย์เทียม (Pseudopotential approach)

ในโครงการนี้ คลื่นระนาบถูกนำมาใช้เพื่อสร้างฟังก์ชันคลื่นเพื่ออิเล็กตรอนบริเวณนอกแกนกลาง (Interstitial region) หรือก็คือวาเลนซ์อิเล็กตรอน รวมไปถึงใช้อธิบายอิเล็กตรอนในบริเวณแกนกลาง (Core region) [12]



รูปที่ 7 แสดงบริเวณต่าง ๆ ในโครงร่างผลึก

อย่างไรก็ดีสิ่งที่แสดงคุณสมบัติต่าง ๆ ของสารประกอบนั้น ๆ คือ วาเลนซ์อิเล็กตรอน ซึ่งจะเป็นอิเล็กตรอนที่เกิดอันตรกิริยากับวาเลนซ์อิเล็กตรอนของอะตอมอื่น โดยที่อิเล็กตรอนวงใน (Core region) จะไม่เกิดอันตรกิริยากับอิเล็กตรอนของอะตอมอื่น จึงประมาณให้อิเล็กตรอนวงในเปรียบเสมือนหยุดนิ่ง (Frozen core approximation) วิธีการคือ แทนที่ศักย์คูลอมบ์ (Coulomb potential) ด้วยศักย์ประสิทธิผล (Effective potential :  $v_{eff}$ ) ทำให้ได้ฟังก์ชันคลื่นเทียมเพื่อนำไปคำนวณต่อ



รูปที่ 8 แสดงฟังก์ชันคลื่นเทียม

จากรูปที่ 8 แสดงฟังก์ชันคลื่นเทียม จะเห็นว่าบริเวณภายในแกนกลางฟังก์ชันคลื่นจริงจะมีการสั่น ทำให้ต้องใช้คลื่นระนาบจำนวนมากและใช้ทรัพยากรในการคำนวณสูง จึงทำการแทนที่ศักย์ในบริเวณแกนกลางด้วยศักย์เทียมเพื่อกำจัดรูปแบบการสั่นของฟังก์ชันคลื่นในบริเวณดังกล่าว และลดจำนวนคลื่นระนาบในการสร้างฟังก์ชันคลื่นของระบบอิเล็กตรอนิกส์ ทรัพยากรในการคำนวณจึงน้อยลง โดยจะคงคุณสมบัติของศักย์บริเวณนอกแกนกลางไว้ เพราะเป็นบริเวณที่มีการแสดงคุณสมบัติของธาตุนั้น ๆ

## บทที่ 3

### แผนการดำเนินงาน

#### 3.1 แผนการศึกษา:

1. ศึกษาคุณสมบัติพื้นฐานของสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 ที่มีโครงสร้างซับซ้อน
  - 1.1 ศึกษาโครงสร้างของสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5
  - 1.2 ศึกษาโครงสร้างของสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 ที่มีโครงสร้างซับซ้อน
2. ศึกษาการรบกวนแบบจำลองสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 โดยการใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น
  - 2.1 ศึกษาทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (DFT)
  - 2.2 ศึกษาการใช้โปรแกรม (Quantum espresso : QE, VESTA)
3. หาเงื่อนไขการจำลองระบบที่เหมาะสมของสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 ที่มีโครงสร้างซับซ้อน
  - 3.1 ปรับค่าพลังงานคัทออฟของคลื่นระนาบที่นำมาใช้สร้างฟังก์ชันคลื่นค่าแรก (ecutwfc) และจำนวนจุดในปริภูมิส่วนกลับ (k-point)
  - 3.2 ผ่อนคลายผลึกเพื่อหาค่าคงที่แลตติซและตำแหน่งอะตอม
4. จำลองโครงสร้างของสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 ที่มีโครงสร้างซับซ้อน
  - 4.1 ผ่อนคลายโครงสร้างผลึกเพื่อหาค่าคงที่แลตติซและตำแหน่งอะตอม
  - 4.2 คำนวณโครงสร้างแถบพลังงาน ความหนาแน่นของสถานะพื้น และช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน
  - 4.3 เปรียบเทียบผลการคำนวณกับงานวิจัยอื่น ๆ และผลการทดลอง
5. ศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 ที่มีโครงสร้างซับซ้อน
6. วิเคราะห์และอภิปรายผลของความสัมพันธ์ทั้งหมดที่มีผลต่อโครงสร้างแถบพลังงาน ความหนาแน่นของสถานะพื้น และช่องว่างระหว่างแถบพลังงานรวมถึงการนำไปประยุกต์ใช้งาน
7. เขียนรูปเล่มรายงานการศึกษา
8. นำเสนอผลงาน

### 3.2 ระยะเวลาที่ศึกษา: แสดงตารางเวลาตามแผนดำเนินงานอย่างชัดเจน

ตารางปฏิบัติงาน

การดำเนินงาน	พ.ศ.2563					พ.ศ.2564			
	ส.ค.	ก.ย.	ต.ค.	พ.ย.	ธ.ค.	ม.ค.	ก.พ.	มี.ค.	เม.ย.
1. ศึกษาคุณสมบัติพื้นฐานของสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 ที่มีโครงสร้างซับซ้อน	←→								
2. ศึกษาการสร้างแบบจำลองการจัดเรียงอะตอมโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น	←→								
3. หาเงื่อนไขการจำลองระบบที่เหมาะสมของสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 ที่มีโครงสร้างซับซ้อน			←→						
4. จำลองโครงสร้างของสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 ที่มีโครงสร้างซับซ้อน					←→				
5. ศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 ที่มีโครงสร้างซับซ้อน					←→				
6. วิเคราะห์และอภิปรายผลของความสัมพันธ์ทั้งหมดรวมถึงการนำไปประยุกต์ใช้งาน						←→			
7. เขียนรูปเล่มรายงานการศึกษา						←→			
8. นำเสนอผลงาน							←→		

### 3.3 งบประมาณ

ก. ค่าตอบแทน ไม่มี

ข. ค่าใช้สอย เช่น เบี้ยเลี้ยง ค่าที่พัก ค่าเดินทาง ฯลฯ ไม่มี

ค. ค่าวัสดุ เช่น วัสดุสำนักงาน วัสดุเคมี

    ค่านั่งเรือและงานวิจัยอ้างอิง                     2500 บาท

    ค่าจัดพิมพ์รูปเล่มรายงาน                             1000 บาท

    ค่าอุปกรณ์จัดเก็บข้อมูล                             1500 บาท

ง. สาธารณูปโภค ไม่มี



## บทที่ 4

### ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

#### 4.1 การศึกษาสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5

##### 4.1.1 ค่าเริ่มต้นที่ใช้ในการคำนวณ

การจำลองโครงสร้างของผลึกที่มีโครงสร้างซับซ้อน จำเป็นต้องเริ่มจากการใส่ค่าประมาณที่เหมาะสมกับระบบนั้น เพื่อลดขั้นตอนการคำนวณด้วยคอมพิวเตอร์ โปรแกรมที่ใช้คำนวณคือ Quantum Espresso (QE) [14] [15] ซึ่งคำนวณโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (DFT) การจำลองโครงสร้างผลึกนั้นสามารถทำได้หลายวิธี โดยวิธีที่เลือกใช้คือ ใช้ศักย์เทียมแบบ Projector Augmented-Wave (PAW) และฟังก์ชันแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ของ Perdew-Burk-Ernzerhof (PBE) [16] คำนวณพลังงานรวมของระบบต่อหน่วยเซลล์ (Formula unit : f.u.)

ค่าประมาณเริ่มต้นที่ใช้ในการคำนวณ อ้างอิงจากฐานข้อมูล Materials project

ตารางที่ 4.1 มวลอะตอมธาตุที่ใช้ในการคำนวณ

	m (a.u.)
Ga	69.72300000 [17]
In	114.90387877 [18]
P	30.97376190 [19]
As	74.92159500 [20]

ตารางที่ 4.2 ค่าคงที่แลตติซของสารประกอบที่ใช้ในการคำนวณ

	A
GaP	5.45050 [21]
GaAs	5.65326 [22]
InP	5.86780 [23]
InAs	6.05830 [24]

##### 4.1.2 เงื่อนไขการจำลองที่เหมาะสม

###### 4.1.2.1 การทดสอบการลู่เข้าของพลังงานรวม

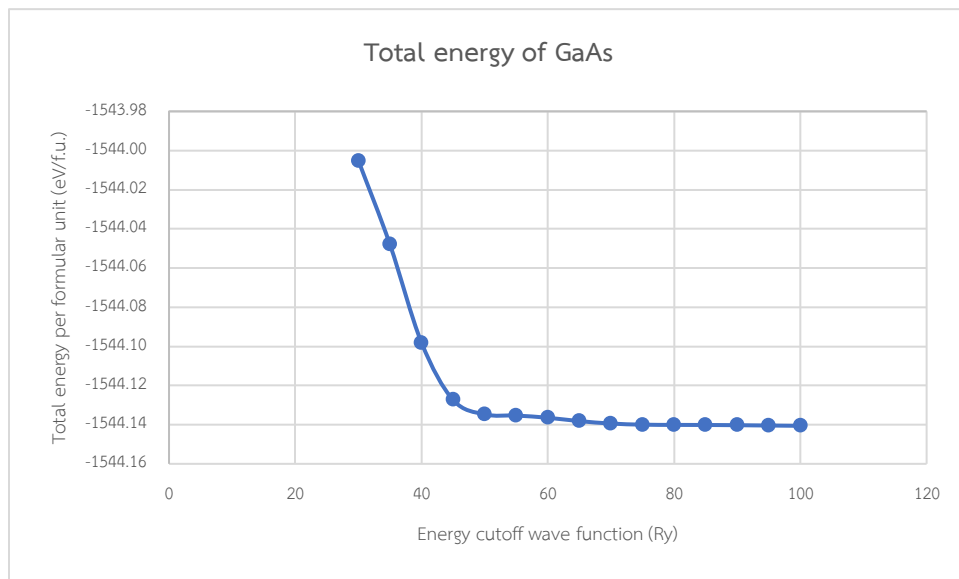
ความแม่นยำในการคำนวณสามารถแบ่งได้เป็น 2 แบบ ได้แก่ ความแม่นยำเชิงฟิสิกส์ (Physical accuracy) สามารถตรวจสอบได้โดยการนำผลการคำนวณที่ได้ไปเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากการทดลอง ว่ามีความแตกต่างกันน้อยเพียงใด ความแม่นยำอีกแบบคือ ความแม่นยำเชิงตัวเลข (Numerical accuracy) ซึ่งสามารถตรวจสอบได้โดยการดูการลู่เข้าของพลังงานว่ามี การลู่เข้าสู่ค่าพลังงานใดพลังงานหนึ่ง และมีค่าต่างจากค่าพลังงานก่อนหน้าไม่มาก

ทฤษฎีของบลอช (Bloch's theorem) [12] กล่าวว่า อิเล็กตรอนที่อยู่ภายใต้ศักย์ที่มีความเป็นคาบ สามารถเขียนสมการคลื่นให้อยู่ในรูปผลรวมของคลื่นระนาบ (Plane wave) คู่กับฟังก์ชันที่มีความเป็นคาบได้ แต่การเขียนสมการคลื่นในรูป

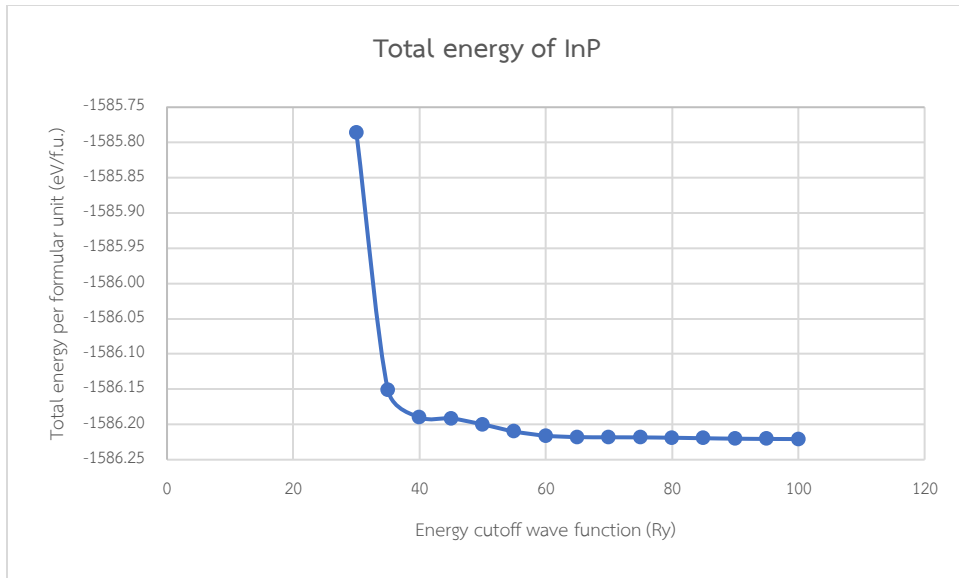
ของคลื่นระนาบนั้นเป็นการเขียนแบบผลรวมของอนุกรมอนันต์ (sum of an infinite series) ทรัพยากรในการคำนวณอย่างมหาศาล เราจึงจำเป็นต้องขอบเขตในการคำนวณ

การหาขอบเขตในการคำนวณ เพื่อใช้ทรัพยากรคอมพิวเตอร์และทรัพยากรเวลาอย่างเหมาะสม สามารถทำได้โดยการทดสอบการลู่เข้าของพลังงานรวม โดยการปรับพลังงานคutoffของคลื่นระนาบที่นำมาใช้สร้างฟังก์ชันคลื่น (Energy cut off wave function : ecutwfc) จากนั้นเลือกค่าพลังงานคutoffของคลื่นระนาบที่นำมาใช้สร้างฟังก์ชันคลื่นที่ให้ผลต่างของพลังงานรวมจากค่าพลังงานรวมค่าก่อนหน้าไม่เกิน 1 meV เนื่องจากสำหรับการทำการทดลองในปัจจุบันสามารถวัดความละเอียดได้ในระดับ meV เท่านั้น

เริ่มต้นการคำนวณพลังงานของระบบโดยปรับค่าพลังงานคutoffของคลื่นระนาบที่นำมาใช้สร้างฟังก์ชันคลื่น ของแบบจำลอง GaAs และ InP ซึ่งเป็นตัวแทนของระบบที่มีอะตอมประกอบครบทั้ง 4 ธาตุ ได้แก่ Ga As In และ P ปรับค่าพลังงานคutoffของคลื่นระนาบที่นำมาใช้สร้างฟังก์ชันคลื่นตั้งแต่ 30 Ry ถึง 100 Ry โดยกำหนดให้จำนวนจุดในปริภูมิส่วนกลับเท่ากับ  $22 \times 22 \times 22$  เพื่อหาค่าพลังงานคutoffของคลื่นระนาบที่นำมาใช้สร้างฟังก์ชันคลื่นที่เหมาะสมกับระบบ ผลการคำนวณที่ได้แสดงดังรูปที่ 9



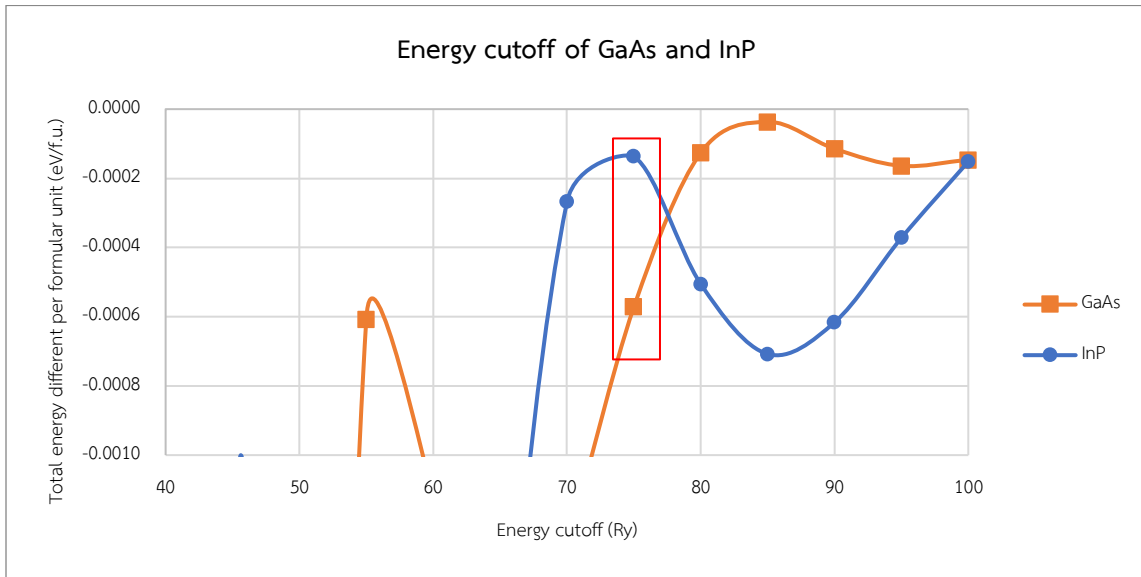
รูปที่ 9 แสดงพลังงานรวมของ GaAs



รูปที่ 10 แสดงพลังงานรวมของ InP

จากรูปที่ 9 แสดงพลังงานรวมของ GaAs ค่าพลังงานรวมมีการลู่อเข้าที่ -1544.14 eV/f.u. และจากรูปที่ 10 แสดงพลังงานรวมของ InP ค่าพลังงานรวมมีการลู่อเข้าที่ -1586.2 eV/f.u.

ฟังก์ชันคลื่นระนาบแต่ละฟังก์ชันจะให้พลังงานรวมของระบบไม่เท่ากัน เราจึงจำเป็นต้องหาผลต่างของพลังงานรวมของคลื่นระนาบที่นำมาสร้างฟังก์ชันคลื่น วิธีการคือ นำพลังงานรวมของฟังก์ชันคลื่นระนาบตัวที่  $n+1$  ลบกับพลังงานรวมของฟังก์ชันคลื่นระนาบตัวที่  $n$



รูปที่ 11 แสดงผลต่างระหว่างพลังงานรวมกับพลังงานรวมค่าก่อนหน้าของ GaAs และ InP และค่าพลังงานคutoffของคลื่นระนาบที่นำมาใช้สร้างฟังก์ชันคลื่น

จากรูปที่ 11 แสดงผลต่างระหว่างพลังงานรวมกับพลังงานรวมค่าก่อนหน้าของ GaAs และ InP พบว่า ค่าพลังงานคutoffของคลื่นระนาบที่นำมาใช้สร้างฟังก์ชันคลื่นที่ให้ผลต่างพลังงานรมน้อยกว่า 1 meV เป็นค่าแรก ของ GaAs มีค่าเท่ากับ

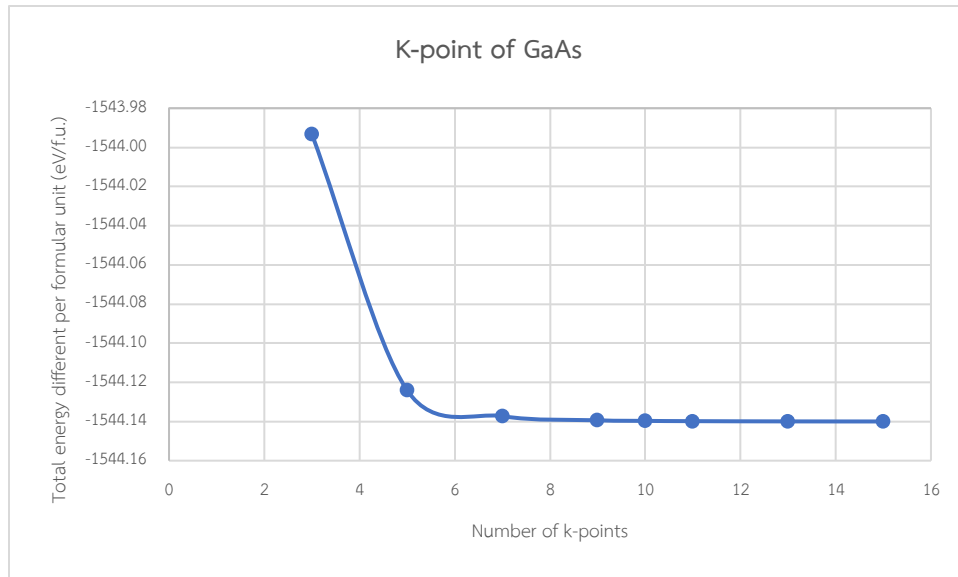
45 Ry และของ InP มีค่าเท่ากับ 75 Ry แต่เนื่องจากการจำลองโครงสร้างใด ๆ ก็ตามในระบบเดียวกัน จำเป็นต้องใช้ค่าพลังงานคutoffของคลื่นระนาบที่นำมาใช้สร้างฟังก์ชันคลื่นเท่ากันตลอดการคำนวณ จึงจำเป็นต้องเลือกค่าที่มากกว่า ซึ่งก็คือ 75 Ry

#### 4.1.2.2 จุดในปริภูมิส่วนกลับ (K-point in k-space)

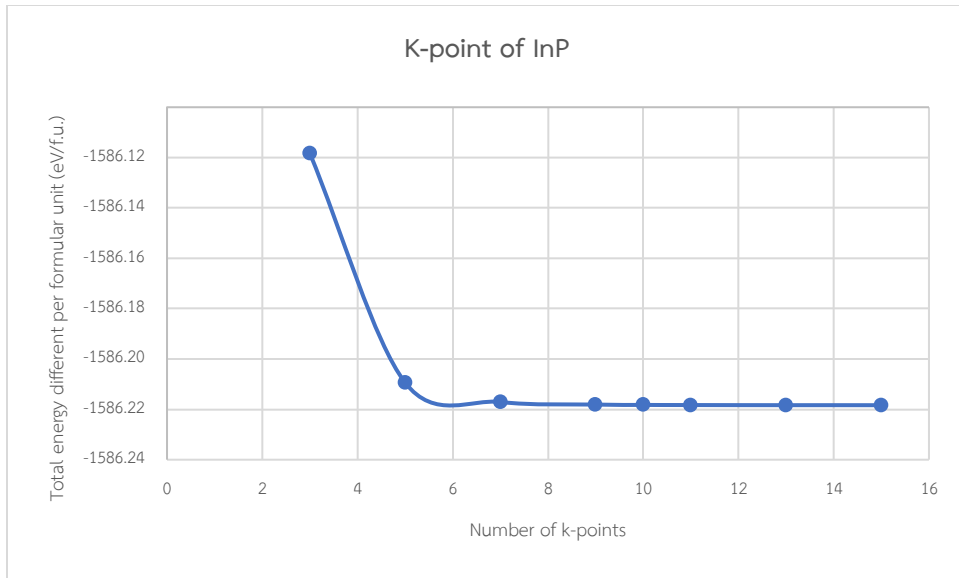
จากทฤษฎีของบลอช (Bloch's theorem) วงโคจรของอิเล็กตรอนจะขึ้นกับจุดในปริภูมิส่วนกลับ เป็นจุดตัวแทนในการอินทิเกรตทั่วทั้งปริภูมิส่วนกลับ ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนขึ้นกับผลรวมของจุดในปริภูมิส่วนกลับด้วย

เนื่องจากจำนวนจุดในปริภูมิส่วนกลับเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่มีผลต่อการคำนวณ หากจำนวนจุดมากก็จะทำให้ได้ผลลัพธ์ที่แม่นยำขึ้น แต่หากมากเกินไปจะทำให้สิ้นเปลืองเวลาและทรัพยากรในการคำนวณ จึงต้องทำการทดสอบการลู่เข้าของพลังงานรวมและเลือกจำนวนจุดที่ให้ค่าพลังงานที่มีผลต่างจากค่าพลังงานก่อนหน้าไม่เกิน 1 meV

หาจำนวนจุดในปริภูมิส่วนกลับโดยการคำนวณพลังงานของระบบโดยปรับจำนวนจุดในปริภูมิส่วนกลับของแบบจำลอง GaAs และ InP ตั้งแต่  $3 \times 3 \times 3$  จุด ถึง  $15 \times 15 \times 15$  จุด โดยกำหนดให้ค่าพลังงานคutoffของคลื่นระนาบที่นำมาใช้สร้างฟังก์ชันคลื่นเท่ากับ 75 Ry จากการทดสอบในข้อก่อนหน้า เพื่อหาจำนวนจุดที่เหมาะสมกับระบบและไม่ต้องคำนวณมากเกินไป ผลการคำนวณที่ได้แสดงดังรูปที่ 12 และ 13

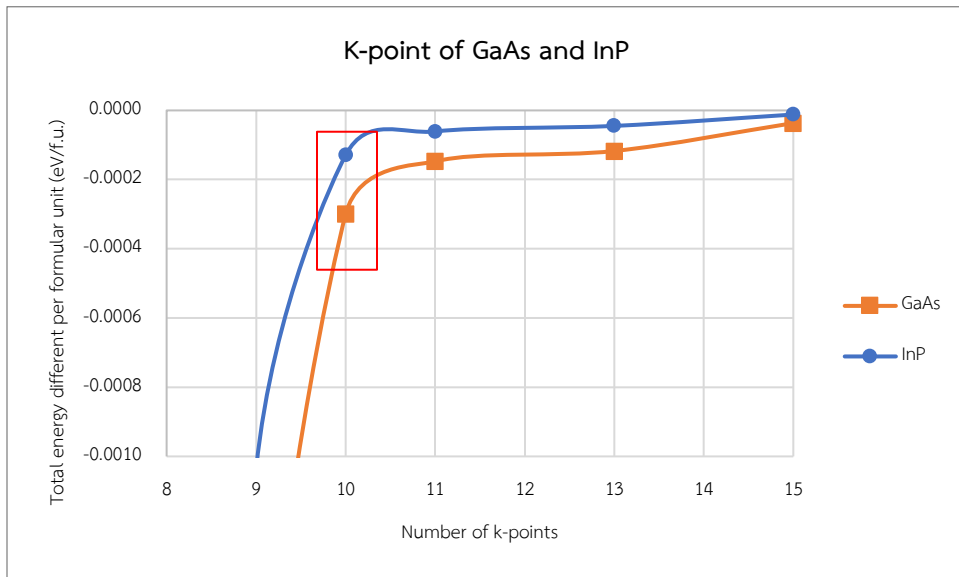


รูปที่ 12 แสดงพลังงานรวมของ GaAs



รูปที่ 13 แสดงพลังงานรวมของ InP

จากรูปที่ 12 แสดงพลังงานรวมของ GaAs ค่าพลังงานรวมมีการลู่เข้าที่ -1544.14 eV/f.u. และจากรูปที่ 13 แสดงพลังงานรวมของ InP ค่าพลังงานรวมมีการลู่เข้าที่ -1586.22 eV/f.u.



รูปที่ 14 แสดงผลต่างระหว่างพลังงานรวมกับพลังงานรวมค่าก่อนหน้าของ GaAs และ InP และจำนวนจุดในปริภูมิส่วนกลับ

จากรูปที่ 14 แสดงผลต่างระหว่างพลังงานรวมกับพลังงานรวมค่าก่อนหน้าของ GaAs และ InP พบว่า เมื่อใช้  $ecutwfc = 75$  Ry จำนวนจุดในปริภูมิส่วนกลับค่าแรกที่ให้ผลต่างพลังงานรวมน้อยกว่า 1 meV ของ GaAs และ InP มีค่าเท่ากับ 10 จึงได้ข้อสรุปว่า พลังงานรวมของทั้งสองสารประกอบเริ่มมีการลู่เข้าเมื่อจำนวนจุดในปริภูมิส่วนกลับเท่ากับ  $10 \times 10 \times 10$  จุด

#### 4.1.2.3 การผ่อนคลายโครงสร้างผลึก (Relaxing)

ในโครงสร้างผลึก ระบบจะมีการเข้าสู่สถานะสมดุลที่มีความเสถียรเมื่อแรงที่กระทำต่อแต่ละอนุภาคมีค่าเป็นศูนย์ และพลังงานของระบบมีค่าต่ำสุด เมื่ออะตอมแต่ละอะตอมอยู่ในตำแหน่งที่เหมาะสม ค่าเริ่มต้นที่ใช้ในการคำนวณอาจจะไม่ใช่จุดสมดุลของระบบ ดังนั้นจึงต้องผ่อนคลายโครงสร้าง เพื่อหาค่าคงที่แลตติซเมื่อระบบเข้าสู่สถานะสมดุล

ในโครงการนี้จะทำการคำนวณโครงสร้างของสารประกอบทั้งหมด 4 โครงสร้าง ได้แก่ GaAs GaP InAs และ InP จากนั้นนำค่าคงที่แลตติซจากการผ่อนคลายโครงสร้างของสารประกอบต่าง ๆ ไปเปรียบเทียบกับค่าคงที่แลตติซจากการใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นงานวิจัยอื่น และเปรียบเทียบกับผลการทดลอง ได้ผลดังตาราง

ตารางที่ 4.3 ผลการคำนวณค่าคงที่แลตติซและความยาวพันธะของสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5

	ค่าคงที่แลตติซ			ความยาวพันธะ (Å)
	โครงการนี้ (Å)	งานวิจัยอื่น (Å)	การทดลอง (Å)	
GaAs	5.7489	5.749 [25]	5.653 [26], 5.654 [27]	2.48933
GaP	5.5057	5.498 [28]	5.451 [29]	2.38404
InAs	6.1925	6.180 [30]	6.0854 [31]	2.68143
InP	5.9642	5.967 [28]	5.8686 [31]	2.58259

จากตารางด้านบนแสดงให้เห็นว่า การคำนวณค่าคงที่แลตติซในโครงการนี้มีความแตกต่างกับการคำนวณโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นงานวิจัยอื่น ๆ ไม่เกิน 0.3 % โดยอาจเกิดจากการใช้ค่าเริ่มต้นต่างกัน หรือวิธีการในการคำนวณที่ต่างกัน และเมื่อนำไปเปรียบเทียบกับผลการทดลองพบมีความแตกต่างไม่เกิน 1.8 %

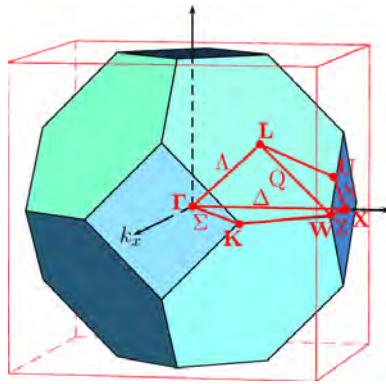
ตารางที่ 4.4 สรุปลักษณะที่เหมาะสมในการจำลองระบบสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5

สรุปการหาเงื่อนไขที่เหมาะสมกับระบบ	
ตัวแปร	ค่าที่เหมาะสม
พลังงานคัทออฟฟังก์ชันคลื่น	75 Ry
จำนวนจุดในปริภูมิส่วนกลับ	10
ค่าคงที่แลตติซ	
GaAs	5.7489 Å
GaP	5.5057 Å
InAs	6.1925 Å
InP	5.9642 Å

#### 4.1.3 ผลการจำลองสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5

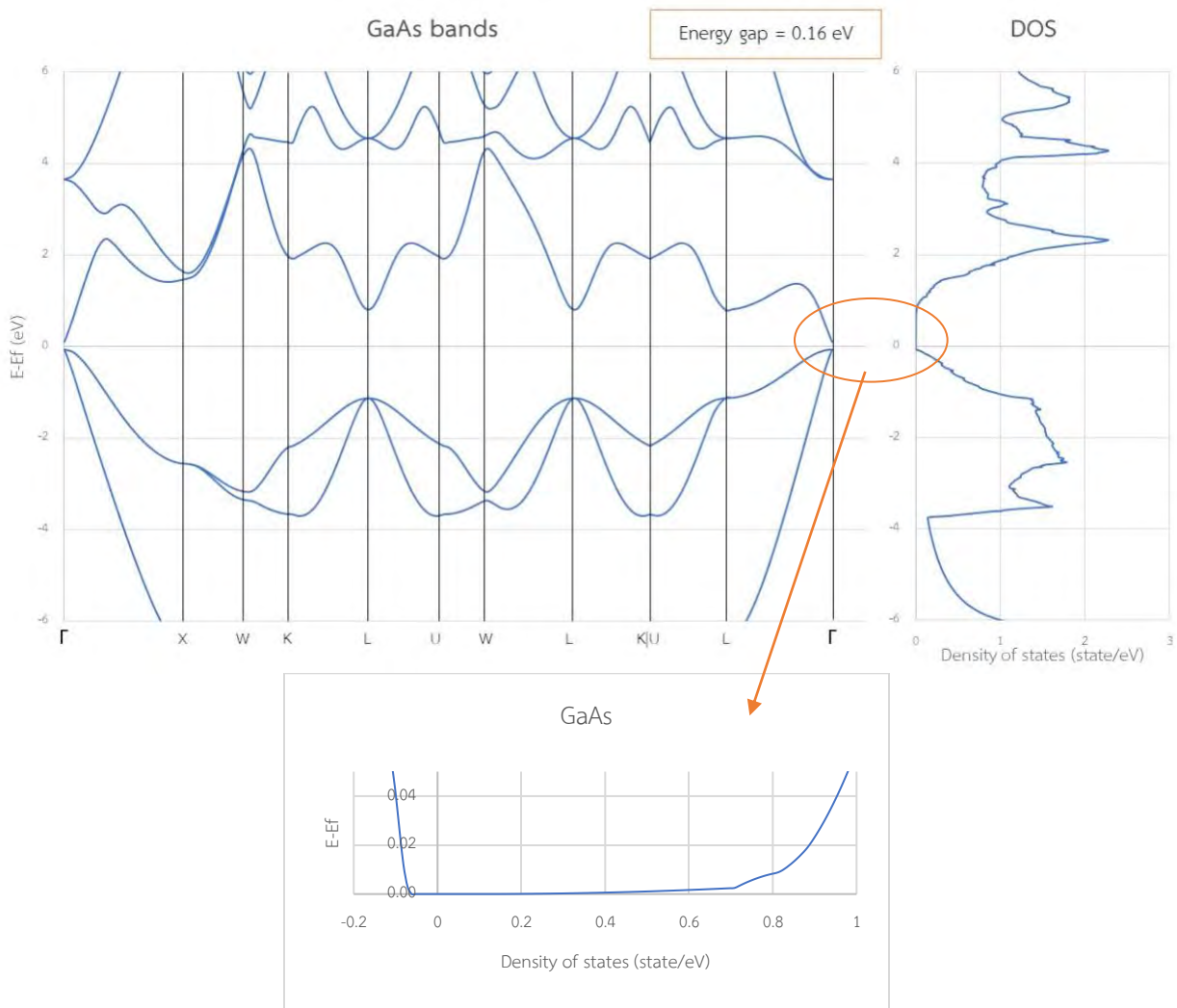
##### 4.1.3.1 ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและแถบพลังงาน

เมื่อทำการผ่อนคลายโครงสร้างผลึกแล้ว นำผลที่ได้มาคำนวณหาความหนาแน่นของสถานะพื้นที่ระดับพลังงานต่าง ๆ จากนั้นนำไปพล็อตแถบพลังงาน (Band structure) และความหนาแน่นของสถานะพื้น (DOS) โดยจะคำนวณจากเส้นทางที่มีความสมมาตรสูงในปริภูมิส่วนกลับบริเวณ first Brillouin zone เพื่อดูช่องว่างพลังงานว่าคุณสมบัติการนำไฟฟ้าของสารนั้นเป็นโลหะ สารกึ่งตัวนำ หรือฉนวน โดยทุกการคำนวณกำหนดให้พลังงานเฟอร์มีอยู่ที่ 0 eV



รูปที่ 15 แสดง first Brillouin zone ของโครงสร้าง FCC [32]

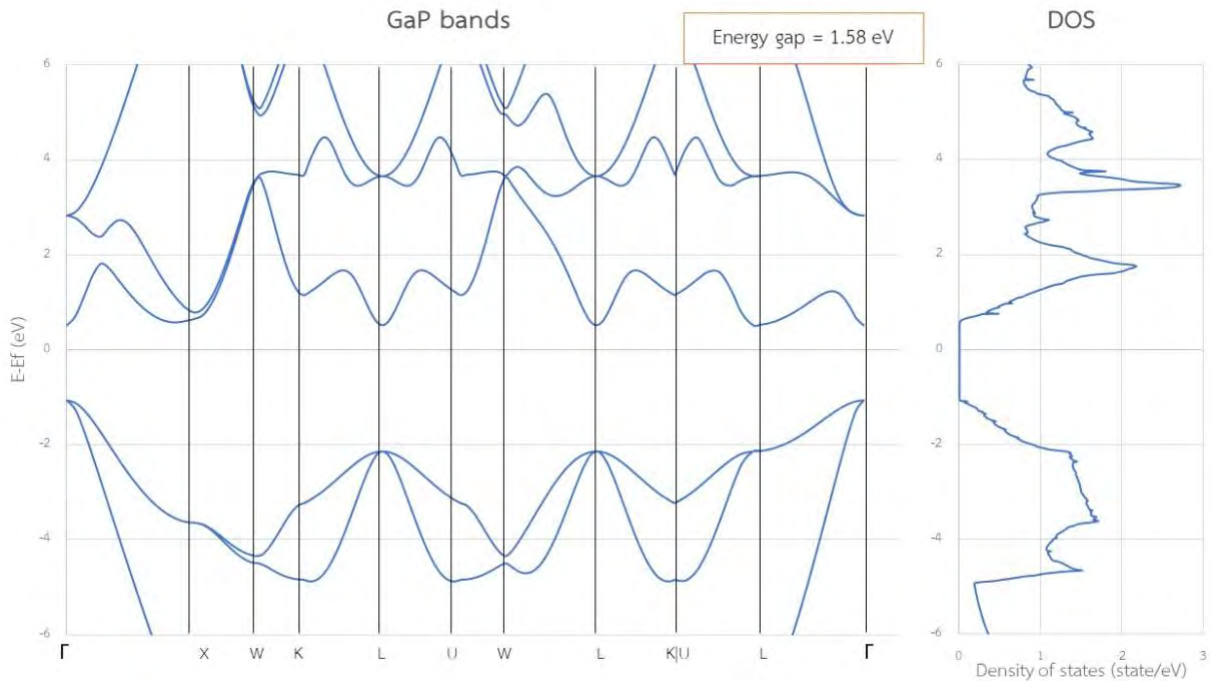
ผลการคำนวณแถบพลังงาน และความหนาแน่นของสถานะพื้นของ GaAs แสดงดังรูปที่ 16



รูปที่ 16 แสดงแถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะพื้นของ GaAs

จากการคำนวณหาแถบพลังงาน และความหนาแน่นของสถานะพื้นของ GaAs เมื่อ  $A = 5.7489 \text{ \AA}$  ( $A$  คือ ค่าคงที่แลตติซ) ได้ดังรูปที่ 16 พบว่ามีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเท่ากับ  $0.16 \text{ eV}$  ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเป็นแบบตรง ที่ตำแหน่ง  $\Gamma$ - $\Gamma$  เมื่อพิจารณาพลังงานเฟอร์มีพบว่าพลังงานเฟอร์มีอยู่ใกล้แถบวาเลนซ์ (Valence band) นั่นคือเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด p (p-type semiconductor)

ผลการคำนวณแถบพลังงาน และความหนาแน่นของสถานะพื้นของ GaP แสดงดังรูปที่ 17

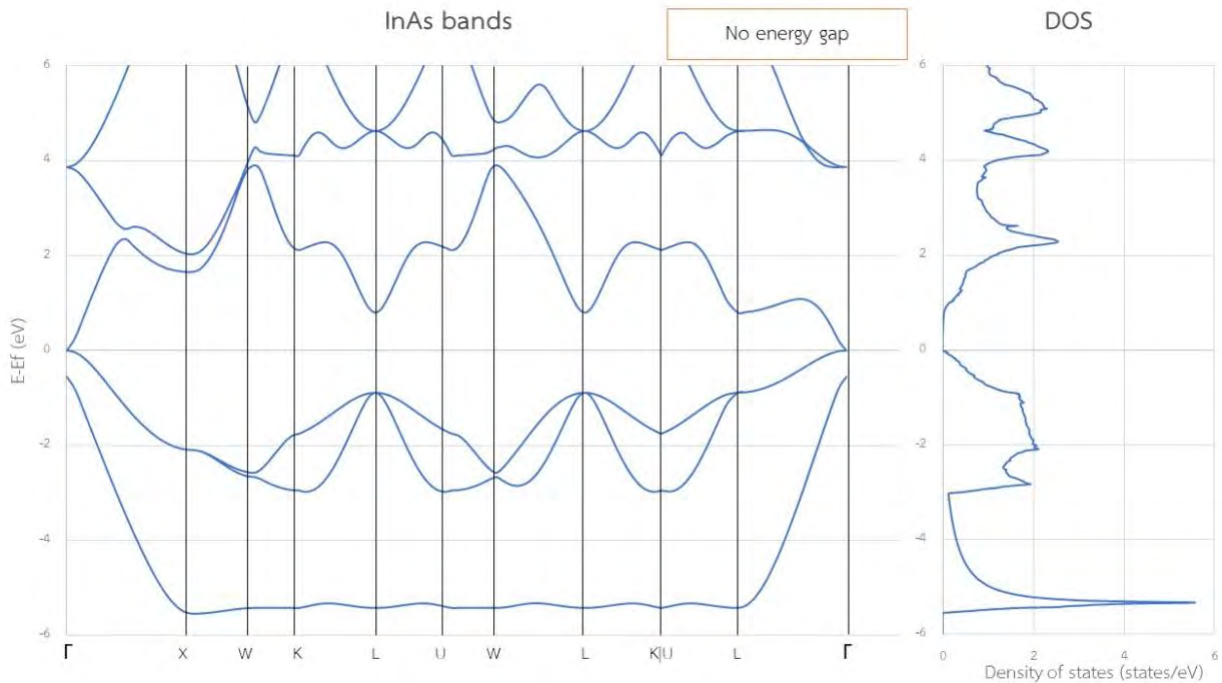


รูปที่ 17 แสดงแถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะพื้นของ GaP

จากการคำนวณหาแถบพลังงาน และความหนาแน่นของสถานะพื้นของ GaP เมื่อ  $A = 5.5057 \text{ \AA}$  ( $A$  คือ ค่าคงที่แลตติซ) ได้ดังรูปที่ 17 พบว่ามีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเท่ากับ  $1.58 \text{ eV}$  ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเป็นแบบตรง ที่ตำแหน่ง  $\Gamma$ - $\Gamma$  เมื่อพิจารณาพลังงานเฟอร์มีพบว่าพลังงานเฟอร์มีอยู่ใกล้แถบคอนดักชัน (Conduction band) นั่นคือเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n (n-type semiconductor)



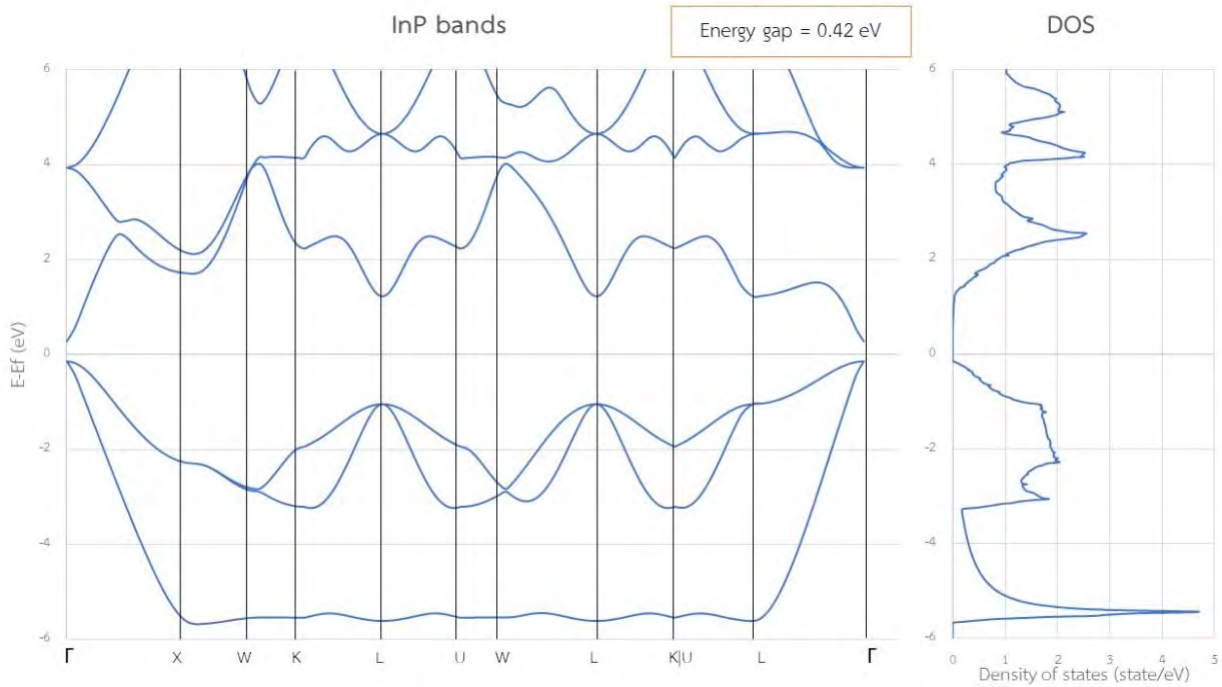
ผลการคำนวณแถบพลังงาน และความหนาแน่นของสถานะพื้นของ InAs แสดงดังรูปที่ 18



รูปที่ 18 แสดงแถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะพื้นของ InAs

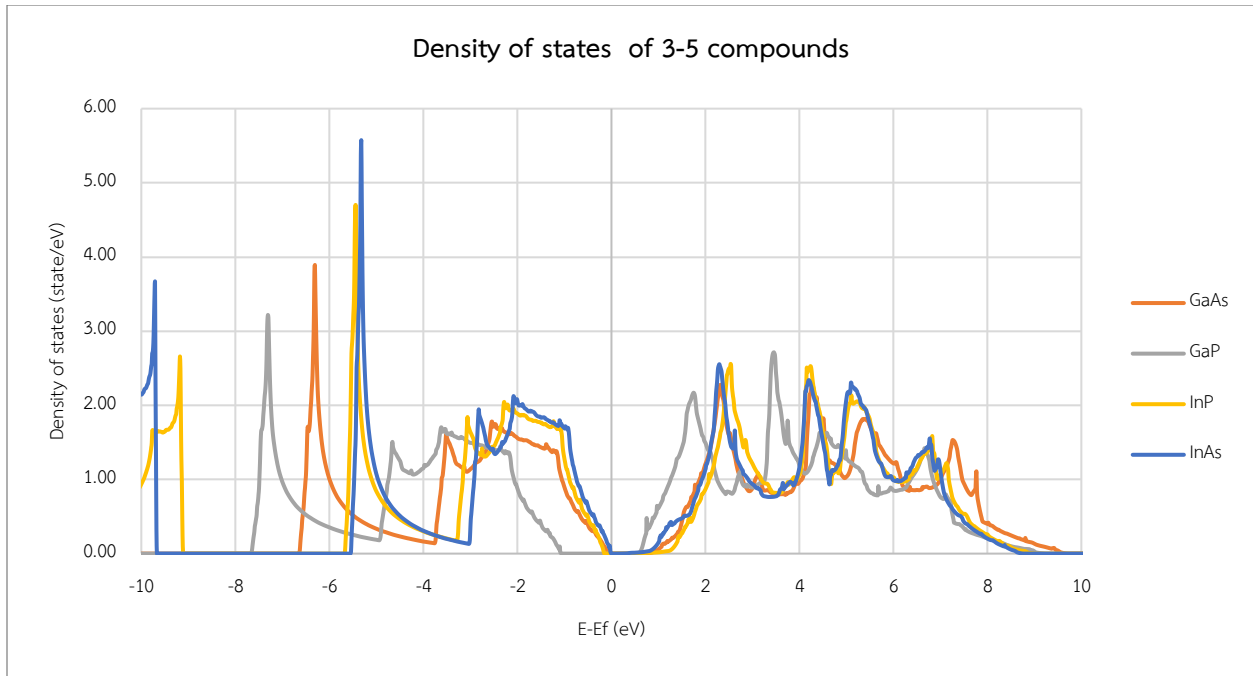
จากการคำนวณหาแถบพลังงาน และความหนาแน่นของสถานะพื้นของ InAs เมื่อ  $A = 6.1925 \text{ \AA}$  ( $A$  คือ ค่าคงที่แลตติซ) ได้ดังรูปที่ 18 พบว่าบริเวณจุด  $\Gamma$  ขอบของแถบวาเลนซ์และแถบคอนดักชันมาบรรจบกันพอดี และแถบเฟอร์มีอยู่ตรงจุดที่แถบวาเลนซ์และแถบคอนดักชันมาบรรจบกัน ทำให้ในกรณีนี้ไม่มีช่องว่างระหว่างพลังงาน สามารถสรุปได้ว่าสารประกอบชนิดนี้เป็นสารกึ่งโลหะ (Semimetal) เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับผลการคำนวณโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นโครงการที่ทำไว้ก่อนพบว่าให้ผลตรงกัน คือ เป็นสารกึ่งโลหะ [24] แต่ที่ให้ผลไม่สอดคล้องกับการทดลองเนื่องมาจากการคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นแบบทั่วไปจะประเมินค่าช่องว่างระหว่างพลังงานต่ำกว่าความเป็นจริง โดยสาเหตุของความคลาดเคลื่อนจะอธิบายในหัวข้อ 4.1.3.2 ช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน

ผลการคำนวณแถบพลังงาน และความหนาแน่นของสถานะพื้นของ InP แสดงดังรูปที่ 19



รูปที่ 19 แสดงแถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะพื้นของ InP

จากการคำนวณหาแถบพลังงาน และความหนาแน่นของสถานะพื้นของ InP เมื่อ  $A = 5.9642 \text{ \AA}$  ( $\text{\AA}$  คือ ค่าคงที่แลตติซ) ได้ดังรูปที่ 19 พบว่ามีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเท่ากับ  $0.42 \text{ eV}$  ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเป็นแบบตรง ที่ตำแหน่ง  $\Gamma\text{-}\Gamma$  เมื่อพิจารณาพลังงานเฟอร์มีพบว่าพลังงานเฟอร์มีอยู่ใกล้แถบวาเลนซ์ (Valence band) นั่นคือเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด p (p-type semiconductor)



รูปที่ 20 แสดงความหนาแน่นของสถานะพื้นของสารประกอบต่าง ๆ

จากรูปที่ 20 แสดงความหนาแน่นของสถานะพื้นของสารประกอบต่าง ๆ กำหนดให้พลังงานเฟอร์มีเท่ากับ 0 eV เท่ากัน ทุกเส้น แสดงให้เห็นว่ารูปร่างของเส้นความหนาแน่นของสถานะพื้นของสารประกอบแต่ละตัวมีความคล้ายคลึงกัน จะแตกต่างกันที่ การกระจายตัวของสถานะพื้น และความกว้างของช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของสารประกอบแต่ละตัว สาเหตุที่เป็นเช่นนั้น เพราะ สารประกอบหมู่ 3-5 มีจำนวนวาเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากัน รูปร่างของเส้นความหนาแน่นของสถานะพื้นจึงคล้ายกัน

#### 4.1.3.2 ช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (Energy gap)

ช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (Energy gap) ของสารประกอบต่าง ๆ นำไปเปรียบเทียบกับค่าการคำนวณโดยใช้ทฤษฎี ฟังก์ชันนอลความหนาแน่นโครงการอื่น และเปรียบเทียบกับผลการทดลอง ได้ผลดังตาราง

ตารางที่ 4.5 ผลการคำนวณช่องว่างระหว่างพลังงานของสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5

	โครงการนี้ (eV)	งานวิจัยอื่น (eV)	การทดลอง (eV)
GaAs	0.160	0.184 [22]	1.420 [33]
GaP	1.580	1.684 [21]	2.320 [34]
InAs	-	- [24]	0.417 [29]
InP	0.420	0.466 [23]	2.210 [34]

จากตารางด้านบนแสดงให้เห็นว่า การคำนวณหาช่องว่างระหว่างแถบพลังงานในโครงการนี้มีความแตกต่างกับการคำนวณโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นในงานวิจัยอื่น ๆ ไม่มาก ซึ่งโดยปกติแล้วการคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นแบบทั่วไปจะประเมินค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานต่ำกว่าความเป็นจริง ซึ่งเป็นผลมาจากการประมาณหลายส่วนในฟังก์ชันนอล และเมื่อนำไปเปรียบเทียบกับผลการทดลองพบว่ามีความแตกต่างมาก ในบางกรณีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานสามารถต่างกับการทดลองมากกว่า 1 eV [30] ค่าช่องว่างระหว่างพลังงานในโครงการนี้จึงสามารถแสดงถึงแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงเท่านั้น

การคำนวณช่องว่างระหว่างพลังงานที่แม่นยำนั้นสามารถคำนวณได้จาก

$$E_g = (\varepsilon_{N+1} - \varepsilon_N) + \Delta_{xc}$$

$E_g$  คือ ช่องว่างระหว่างพลังงาน  $(\varepsilon_{N+1} - \varepsilon_N)$  คือ พลังงานโคห์น-ฮามของอนุภาคตัวที่  $N$  และ  $N+1$  และ  $\Delta_{xc}$  คือ ฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ (Exchange-correlation functional) โดยที่  $\Delta_{xc}$  เป็นฟังก์ชันนอลที่แสดงถึงความไม่ต่อเนื่องของพลังงานรวมของแต่ละอนุภาค

วิธีการแบบ GGA ไม่ได้รวมผลของความไม่ต่อเนื่องของพลังงานรวม นั่นคือ ไม่มีพจน์  $\Delta_{xc}$  ทำให้พลังงานกลายเป็นฟังก์ชันต่อเนื่อง การคำนวณช่องว่างระหว่างพลังงานจึงเกิดความคลาดเคลื่อน

## 4.2 การนำสารประกอบมาทำเป็นโครงสร้างที่ซับซ้อน

### 4.2.1 ค่าเริ่มต้นที่ใช้ในการคำนวณ

การนำสารประกอบมาทำเป็นโครงสร้างที่ซับซ้อนจำเป็นต้องกำหนดค่าคงที่เริ่มต้นในการคำนวณ โดยมวลอะตอมของธาตุต่าง ๆ จะใช้ค่าเดียวกันกับค่าก่อนหน้า ค่าคงที่แลตติซจะเลือกของสารประกอบตัวใดตัวหนึ่ง จากนั้นจึงทำการผ่อนคลายโครงสร้างเพื่อหาค่าคงที่แลตติซที่จุดสมดุลพลังงาน

### 4.2.2 เงื่อนไขการจำลองที่เหมาะสม

#### 4.2.2.1 การผ่อนคลายผลึกของโครงสร้างที่ซับซ้อน

สำหรับการผ่อนคลายผลึกของโครงสร้างที่ซับซ้อน ค่าคงที่แลตติซเริ่มต้นที่ใช้สามารถใช้ค่าคงที่แลตติซใดก็ได้ของสารประกอบในโครงสร้างที่ซับซ้อนนั้น เมื่อนำมาผ่อนคลายผลึกค่าคงที่แลตติซจะเปลี่ยนเป็นค่าคงที่แลตติซที่จุดสมดุล แต่หากเลือกค่าที่มีความใกล้เคียงกับค่าคงที่แลตติซที่จุดสมดุลมากกว่า จะทำให้การคำนวณเร็วขึ้น

กฎของเวียร์ด (Vegard's law) กล่าวว่า เมื่อผสมโครงสร้างผลึกสองชนิดเข้าด้วยกัน ค่าคงที่แลตติซของผลึกหลังผสมจะแปรผันตรงกับอัตราส่วนของโครงสร้างผลึกทั้งสองชนิด

$$a_{A_{(1-x)}B_x} = (1-x)a_A + xa_B$$

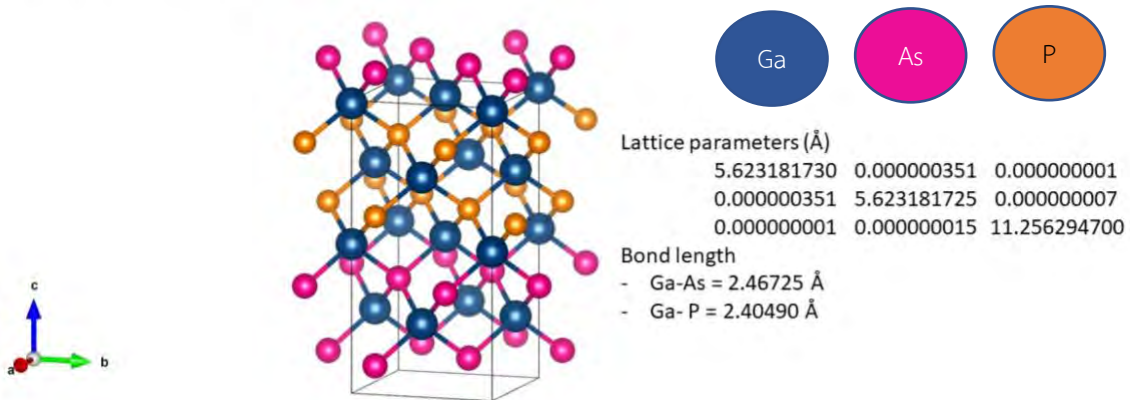
โดยที่  $a_{A_{(1-x)}B_x}$  คือค่าคงที่แลตติซของผลึก AB  $a_A$  คือค่าคงที่แลตติซของผลึก A  $a_B$  คือค่าคงที่แลตติซของผลึก B และ  $x$  คืออัตราส่วนของผลึก B [35]

สำหรับโครงสร้างที่ซับซ้อนของ GaAs/GaP ค่าคงที่แลตติซเริ่มต้นที่ใช้คือ ค่าคงที่แลตติซของ GaP ที่ได้จากการผ่อนคลายผลึก GaP ซึ่งมีค่าเท่ากับ 5.5057 Å ทำการซ้อนโครงสร้างขึ้นไปในแกน Z ค่าคงที่แลตติซเริ่มต้นของแกน X Y และ Z จึงเป็น

5.50571032	0.00000000	0.00000000
0.00000000	5.50571032	0.00000000
0.00000000	0.00000000	11.01142064

โครงสร้างที่ซับซ้อนของ GaAs/GaP หลังจากผ่อนคลายผลึกแสดงดังรูปด้านล่าง

# GaAs/GaP heterostructure



รูปที่ 21 แสดงโครงสร้างที่ซับซ้อนของ GaAs/GaP หลังการผ่อนคลายผลึก

จากรูปที่ 21 แสดงโครงสร้างที่ซับซ้อนของ GaAs/GaP หลังการผ่อนคลายผลึก พบว่าตำแหน่งของแต่ละอะตอมในโครงสร้างมีการขยับไปจากเดิมเล็กน้อย และค่าคงที่แลตติซในแกน X Y และ Z เปลี่ยนไปเป็น

5.623181730	0.000000351	0.000000001
0.000000351	5.623181725	0.000000007
0.000000001	0.000000015	11.256294700

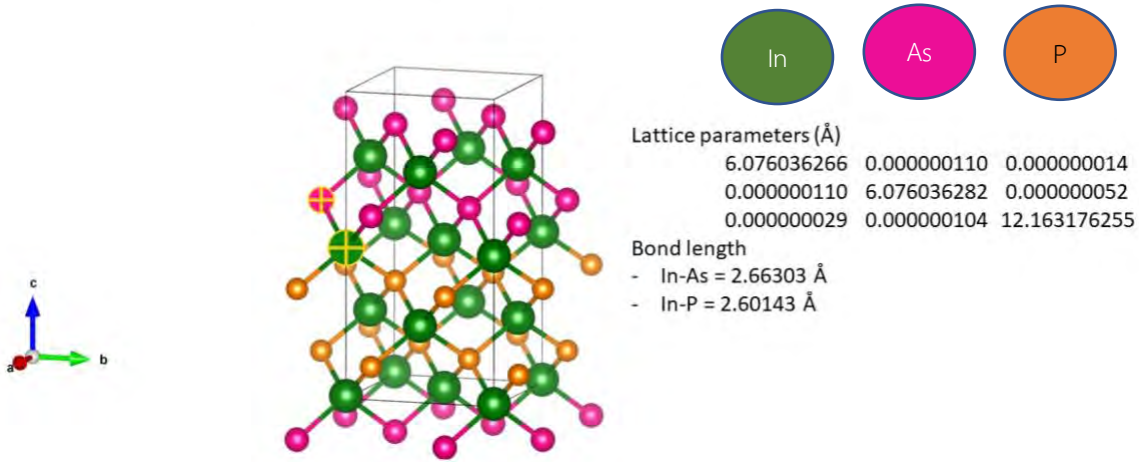
โดยค่าคงที่แลตติซเป็นค่ากึ่งกลางของค่าคงที่แลตติซของ GaP และ GaAs เป็นไปตามกฎของวีการ์ต (Vegard's law) ความยาวพันธะระหว่าง Ga-As เท่ากับ 2.4673 Å และความยาวพันธะระหว่าง Ga-P เท่ากับ 2.4049 Å

สำหรับโครงสร้างที่ซับซ้อนของ InAs/InP ค่าคงที่แลตติซเริ่มต้นที่ใช้คือ ค่าคงที่แลตติซของ InP ที่ได้จากการผ่อนคลายผลึก InP ซึ่งมีค่าเท่ากับ 5.9642 Å ทำการซ้อนโครงสร้างขึ้นไปในแกน Z ค่าคงที่แลตติซเริ่มต้นของแกน X Y และ Z จึงเป็น

5.96422829	0.00000000	0.00000000
0.00000000	5.96422829	0.00000000
0.00000000	0.00000000	11.92845658

โครงสร้างที่ซับซ้อนของ InAs/InP หลังจากผ่อนคลายผลึกแสดงดังรูปด้านล่าง

# InAs/InP heterostructure



รูปที่ 22 แสดงโครงสร้างที่ซับซ้อนของ InAs/InP หลังการผ่อนคลายผลึก

จากรูปที่ 22 แสดงโครงสร้างที่ซับซ้อนของ InAs/InP หลังการผ่อนคลายผลึก เป็นไปตามกฎของวีการ์ต (Vegard's law) พบว่าตำแหน่งของแต่ละอะตอมในโครงสร้างมีการขยับไปจากเดิมเล็กน้อย และค่าคงที่แลตติซในแกน X Y และ Z เปลี่ยนไปเป็น

6.076036266	0.000000110	0.000000014
0.000000110	6.076036282	0.000000052
0.000000029	0.000000104	12.163176255

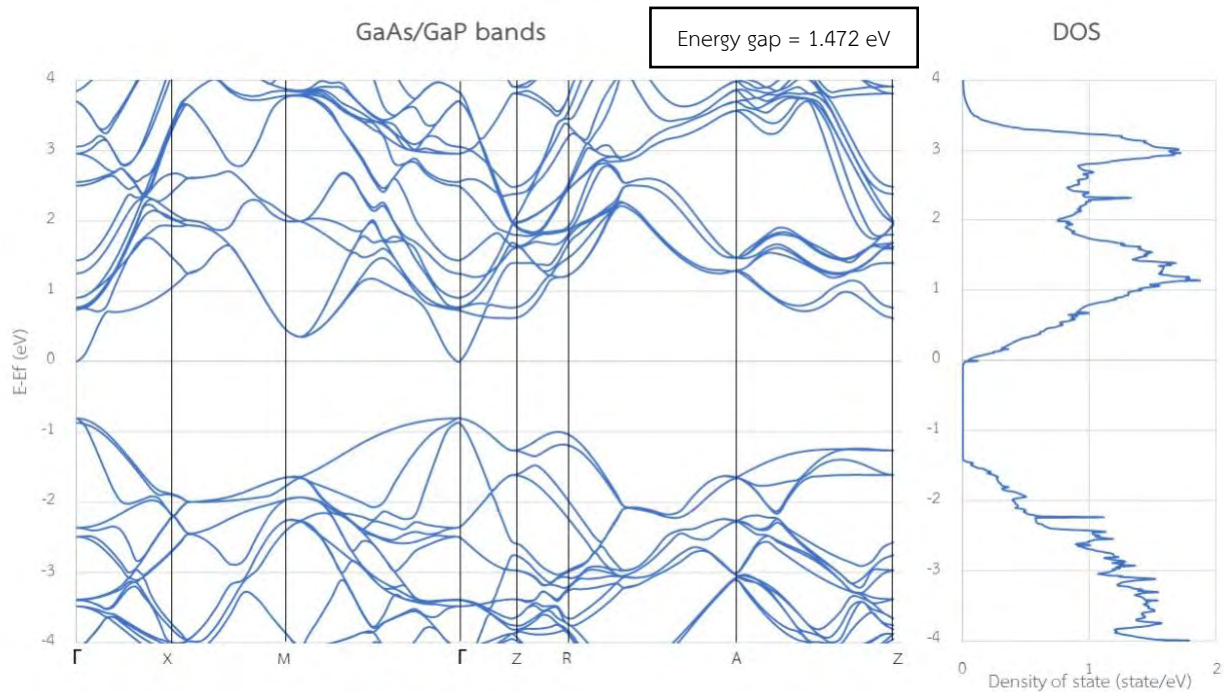
โดยค่าคงที่แลตติซเป็นค่ากึ่งกลางของค่าคงที่แลตติซของ InAs และ InP ความยาวพันธะระหว่าง In-As เท่ากับ 2.6630 Å และความยาวพันธะระหว่าง In-P เท่ากับ 2.6014 Å

## 4.2.3 ผลการจำลองสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 ที่มีโครงสร้างซับซ้อน

### 4.2.3.1 ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและแถบพลังงาน

เมื่อทำการผ่อนคลายผลึกของโครงสร้างที่ซับซ้อนแล้ว นำผลที่ได้มาคำนวณหาความหนาแน่นของสถานะพื้นที่ระดับพลังงานต่างๆ จากนั้นนำไปพล็อตแถบพลังงาน เพื่อดูช่องว่างพลังงานว่าคุณสมบัติการนำไฟฟ้าของสารนั้นเป็นโลหะ สารกึ่งตัวนำ หรือฉนวน

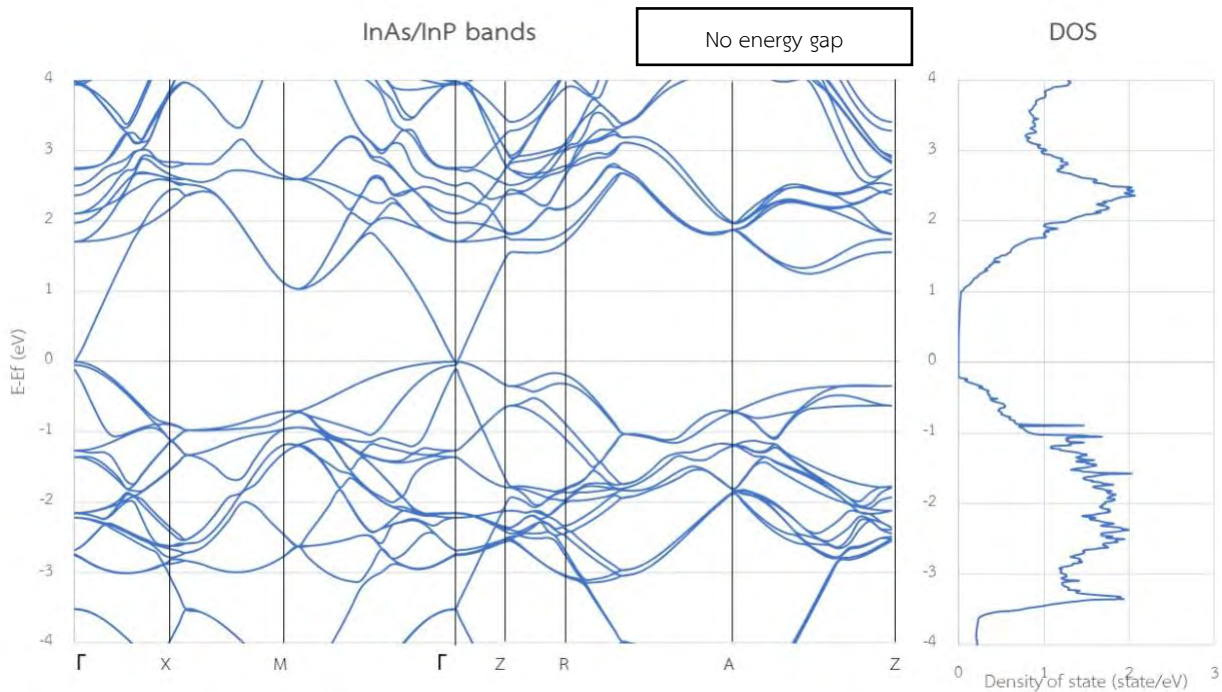
ผลการคำนวณแถบพลังงาน และความหนาแน่นของสถานะพื้นของ GaAs/GaP แสดงดังรูปที่ 23



รูปที่ 23 แสดงแถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะพื้นของโครงสร้างที่ซับซ้อน GaAs/GaP

จากการคำนวณหาแถบพลังงาน และความหนาแน่นของสถานะพื้นของ GaAs/GaP ได้ดังรูปที่ 23 พบว่ามีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเท่ากับ 1.472 eV โดยการคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นที่มีการศึกษาในปี ค.ศ.1990 พบว่ามีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเท่ากับ 1.64 eV [36] เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับกันพบว่าต่างกัน 0.168 eV คิดเป็น 10.24 % ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเป็นแบบตรง เมื่อพิจารณาพลังงานเฟอร์มีพบว่าพลังงานเฟอร์มีอยู่ใกล้แถบคอนดักชัน (Conduction band) นั่นคือเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n (n-type semiconductor)

ผลการคำนวณแถบพลังงาน และความหนาแน่นของสถานะพื้นของ InAs/InP แสดงดังรูปที่ 24



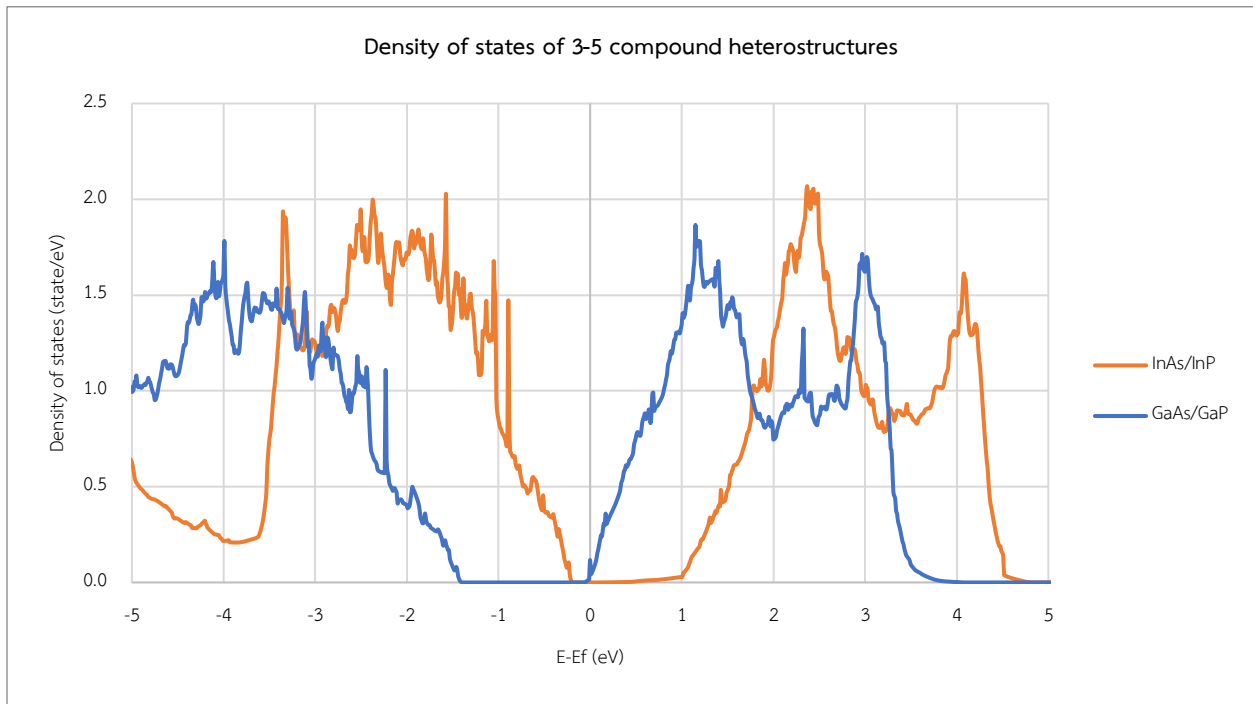
รูปที่ 24 แสดงแถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะพื้นของโครงสร้างที่ซับซ้อน InAs/InP

จากการคำนวณแถบพลังงาน และความหนาแน่นของสถานะพื้นของ InAs/InP ได้ดังรูปที่ 24 พบว่าบริเวณแถบเฟอร์มี (Fermi level) พบว่าบริเวณจุด  $\Gamma$  ขอบของแถบวาเลนซ์และแถบคอนดักชันมาบรรจบกันพอดี และแถบเฟอร์มีอยู่ตรงจุดที่แถบวาเลนซ์และแถบคอนดักชันมาบรรจบกัน ทำให้ในกรณีนี้ไม่มีช่องว่างระหว่างพลังงาน สามารถสรุปได้ว่าสารประกอบชนิดนี้เป็นสารกึ่งโลหะ (Semi metal) โดยการคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นที่มีการศึกษาไว้ก่อนหน้านี้ด้วยวิธีการ Full-Potential Linearized Augmented PlaneWave Method (FLAPW) ซึ่งเป็นการคำนวณที่รวมผลของความเครียด (Strain) ของระบบ พบว่ามีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเท่ากับ 0.84 eV [37]

สาเหตุที่การคำนวณในโครงการนี้ไม่พบช่องว่างระหว่างแถบพลังงานอาจมาจากสารประกอบ InAs เป็นสารประกอบที่มีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานแคบ เมื่อใช้การคำนวณแบบ GGA จะทำให้คำนวณค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานต่ำไปกว่าความเป็นจริง หากต้องการค่าที่แม่นยำมากขึ้นควรใช้วิธีการแบบผสม (Hybrid method) เช่น PBE0, B3LYP, HSE06 [30] ร่วมกับการคำนวณนี้ไม่ได้รวมผลของความเครียดของระบบ ซึ่งความเครียด (strain) ของระบบเกิดจากค่าคงที่แลตติซของสารประกอบในระบบมีค่าไม่เท่ากัน เมื่อนำมาประกอบเป็นโครงสร้างซับซ้อน ต้องเลือกค่าคงที่แลตติซของสารประกอบตัวใดตัวหนึ่งเป็นฐาน ทำให้โครงสร้างของสารประกอบตัวอื่น ๆ ในระบบเกิดการยืด-หด สำหรับการคำนวณโดยไม่คำนึงถึงความเครียดของระบบอาจเป็นอีกหนึ่งสาเหตุที่ทำให้การคำนวณช่องว่างระหว่างแถบพลังงานคลาดเคลื่อน จากนั้นเมื่อนำผลการคำนวณแถบพลังงานในโครงการนี้ไปเทียบกับงานวิจัยที่มีอยู่ก่อนพบว่า รูปร่างของแถบพลังงานมีความคล้ายคลึงกัน [37]

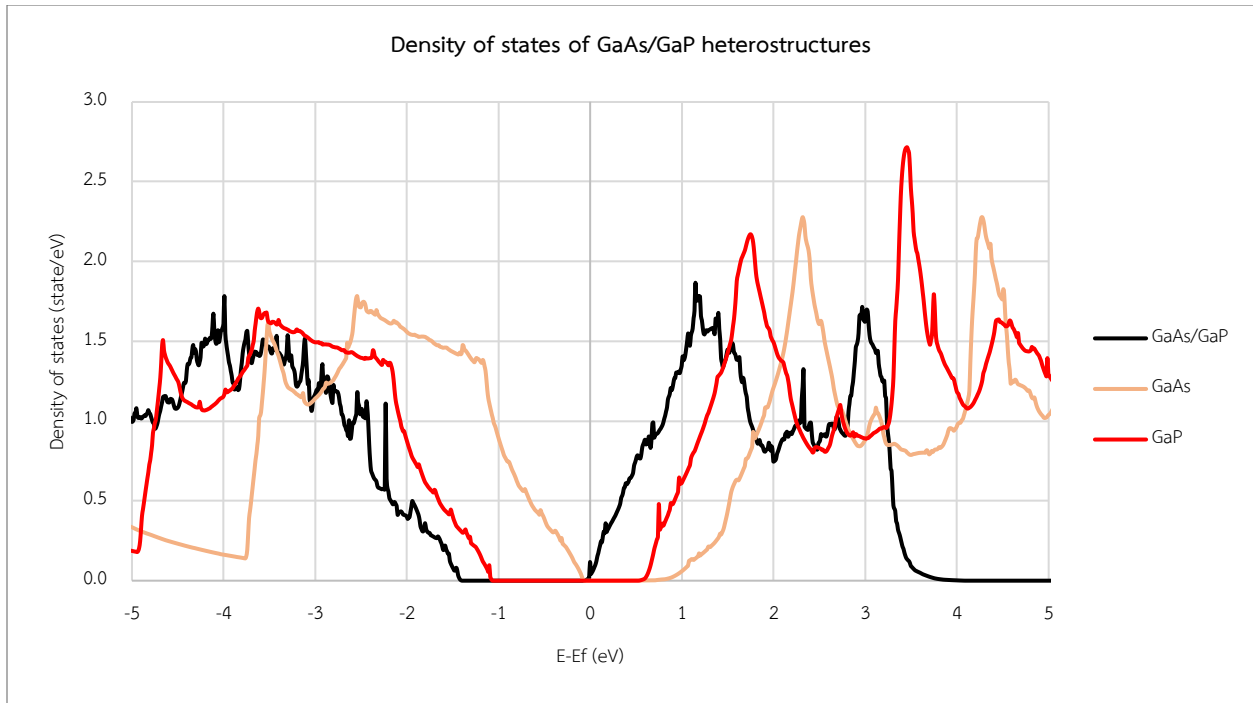


#### 4.2.3.2 ช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน



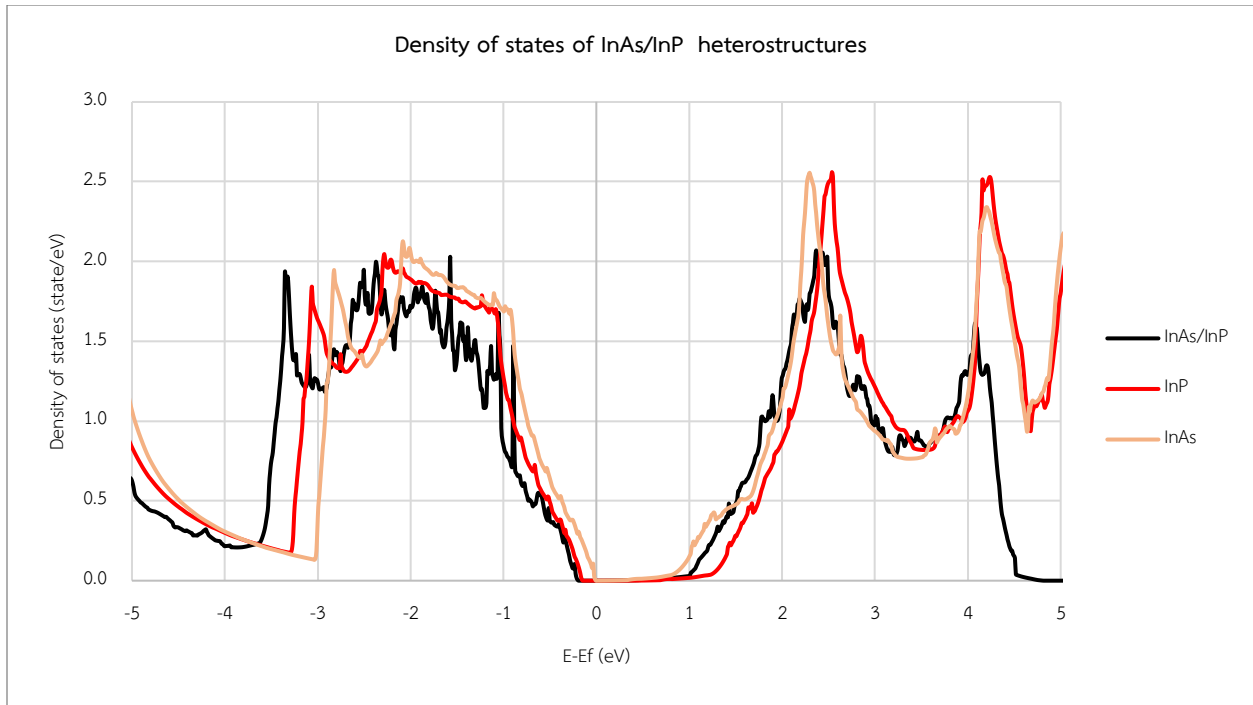
รูปที่ 25 แสดงความหนาแน่นของสถานะพื้นของโครงสร้างที่ซับซ้อนต่าง ๆ

จากรูปที่ 25 แสดงความหนาแน่นของสถานะพื้นของโครงสร้างที่ซับซ้อนต่าง ๆ แสดงให้เห็นว่ารูปร่างของเส้นความหนาแน่นของสถานะพื้นของสารประกอบแต่ละตัวมีความคล้ายกัน โดยที่พลังงานเฟอร์มีเท่ากับ 0 eV เท่ากันทุกเส้น จะแตกต่างกันที่การเลื่อนซ้าย-ขวาซึ่งเป็นผลมาจากโครงสร้างซับซ้อนทั้งสองชนิดมีพลังงานเฟอร์มีไม่เท่ากัน การกระจายตัวของสถานะพื้นและความกว้างของช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของสารประกอบแต่ละตัว สาเหตุที่เป็นเช่นนั้นเพราะ สารประกอบหมู่ 3-5 มีจำนวนวาเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากัน รูปร่างของเส้นความหนาแน่นของสถานะพื้นจึงคล้ายกัน



รูปที่ 26 แสดงความหนาแน่นของสถานะพื้นของโครงสร้างที่ซับซ้อน GaAs/GaP เปรียบเทียบกับสารประกอบ GaAs และ GaP

จากรูปที่ 26 แสดงความหนาแน่นของสถานะพื้นของโครงสร้างที่ซับซ้อน GaAs/GaP เปรียบเทียบกับสารประกอบ GaAs และ GaP พบว่าเส้นแสดงความหนาแน่นของสถานะพื้นของโครงสร้างที่ซับซ้อน GaAs/GaP มีความหยาบของเส้นมากกว่าตัวที่เป็นสารประกอบเนื่องมาจากความหนาแน่นของสถานะพื้นที่มีพลังงานต่าง ๆ มีค่าไม่เท่ากัน และมีรูปร่างของเส้นคล้ายกัน จะแตกต่างกันที่การกระจายตัวของสถานะพื้น และช่องว่างระหว่างพลังงาน เมื่อพิจารณาช่องว่างระหว่างแถบพลังงานซึ่งมีค่าเท่ากับ 1.472 eV พบว่ามีค่าอยู่ระหว่างค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของสารประกอบทั้งสองตัว โดยมีค่าใกล้เคียงกับค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของ GaP ที่มีค่าเท่ากับ 1.58 eV



รูปที่ 27 แสดงความหนาแน่นของสถานะพื้นของโครงสร้างที่ซับซ้อน InAs/InP เปรียบเทียบกับสารประกอบ InAs และ InP

จากรูปที่ 27 แสดงความหนาแน่นของสถานะพื้นของโครงสร้างที่ซับซ้อน InAs/InP เปรียบเทียบกับสารประกอบ InAs และ InP พบว่าเส้นแสดงความหนาแน่นของสถานะพื้นของโครงสร้างที่ซับซ้อน InAs/InP มีความหยาบของเส้นมากกว่าตัวที่เป็นสารประกอบเนื่องจากความหนาแน่นของสถานะพื้นที่พลังงานต่าง ๆ มีค่าไม่เท่ากัน และมีรูปร่างของเส้นคล้ายกัน จะแตกต่างกันที่การกระจายตัวของสถานะพื้น เมื่อพิจารณาช่องว่างระหว่างแถบพลังงานพบว่าไม่มีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานโดยเป็นผลมาจากสารประกอบ InAs ที่ไม่มีช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน

## บทที่ 5

### สรุปผลและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการศึกษา

โครงการนี้แสดงให้เห็นว่าสามารถปรับปรุงคุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 ได้โดยการนำมาประกอบกันเป็นโครงสร้างที่ซับซ้อน ผลการศึกษาพบว่าสารประกอบธาตุหมู่ 3 และหมู่ 5 ที่มีโครงสร้างซับซ้อนทั้งสองชนิดมีแถบพลังงานสอดคล้องกับงานวิจัยที่มีอยู่ก่อน [7] [9] [30] [33] [34] [36] [37]

ค่าคงที่แลตติซของโครงสร้างซับซ้อนเป็นไปตามกฎของวีการ์ต การเลือกสารประกอบมาทำให้เป็นโครงสร้างซับซ้อน มีผลต่อช่องว่างระหว่างพลังงานโดยจากการศึกษาพบว่า สารประกอบ GaAs มีช่องว่างระหว่างพลังงานเท่ากับ 0.16 eV เป็นสารกึ่งตัวนำแบบ p และสารประกอบ GaP มีช่องว่างระหว่างพลังงานเท่ากับ 1.58 eV เป็นสารกึ่งตัวนำแบบ n เมื่อนำไปประกอบเป็นโครงสร้างซับซ้อนของ GaAs/GaP พบว่ามีช่องว่างระหว่างพลังงานเท่ากับ 1.472 eV และเป็นสารกึ่งตัวนำแบบ n สังเกตได้ว่าผลของการทำเป็นโครงสร้างซับซ้อนมีค่าใกล้เคียงกับคุณสมบัติของสารประกอบ GaP มากกว่า เมื่อพิจารณาอีกกรณีคือ สารประกอบ InP มีช่องว่างระหว่างพลังงานเท่ากับ 0.42 eV เป็นสารกึ่งตัวนำแบบ p และสารประกอบ InAs เป็นสารกึ่งโลหะเนื่องจากไม่มีช่องว่างระหว่างพลังงาน เมื่อนำไปประกอบเป็นโครงสร้างซับซ้อนของ InAs/InP พบว่าไม่มีช่องว่างระหว่างพลังงาน นั่นคือ เป็นสารกึ่งโลหะ จะเห็นว่าผลของการทำเป็นโครงสร้างซับซ้อนมีความใกล้เคียงกับคุณสมบัติของสารประกอบ InAs มากกว่า

#### 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ความคลาดเคลื่อนของการคำนวณช่องว่างระหว่างพลังงานมีค่ามาก เนื่องมาจากการใช้วิธีการคำนวณแบบ GGA ซึ่งทำให้คำนวณค่าช่องว่างระหว่างพลังงานได้น้อยกว่าความเป็นจริง หากต้องการความแม่นยำที่มากขึ้น ควรเปลี่ยนวิธีการคำนวณเป็นวิธีการคำนวณแบบผสม
2. หาสาเหตุที่ทำให้สารประกอบตัวใดตัวหนึ่งมีผลต่อคุณสมบัติของโครงสร้างซับซ้อนมากกว่า ด้วยการดูความหนาแน่นของสถานะพื้นแบบแยกส่วน (Partial Density of states)
3. จำลองโครงสร้างซับซ้อนที่มีความหลากหลายมากขึ้น เพิ่มจำนวนชั้น ด้วยการคำนวณโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นวิธีการที่มีความแม่นยำมากขึ้น
4. พิจารณาถึงผลของความเครียด (Strain) ที่อาจเกิดขึ้นบริเวณรอยต่อของสารกึ่งตัวนำทั้งสองชนิด

## บรรณานุกรม

- [1] Erik L., eLvedin M., Anil w., "III-V Heterostructure Nanowire Tunnel FETs," *Journal of Electronic Devices Society*, pp. 96-102, 2014.
- [2] Freddy Adams , Carlo Barbante, "History and present status of imaging analysis," *Talanta*, vol. 102, pp. 16-25, 2012.
- [3] H. Ehrenreich, "Band Structure and Transport Properties of somr 3-5 compounds," *Journal of applied physics*, vol. 32, no. 10, pp. 2155-2166, 1961.
- [4] Lidia Łukasiak ,Andrzej Jakubowski, "History of Semiconductors," *Journal of Telecommunications and Information Technology*, vol. 1, 2010.
- [5] Sudha Mokkalpati, Chennupati Jagadish, "III-V compound SC for optoelectronic devices," *Materials today*, vol. 12, no. 4, pp. 22-32, 2009.
- [6] H. Kalt, *Optical Properties of III-V Semiconductors*, Springer Series in Solid-State Sciences, 1996.
- [7] K. Schneider, P. Welter, Y. Baumgartner, H. Hahn, L. Czornomaz and P. Seidler, "Gallium Phosphide-on-Silicon Dioxide Photonic Devices," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 36, no. 14, pp. 2994-3002, 2018.
- [8] A. Benahmed, A. Aissat, A. Benkouider, Jean Pierre Vilcot, "Modeling and simulation of InAs/GaAs quantum dots for solar cell applications," *Optik*, vol. 127, no. 7, pp. 3531-3534, 2016.
- [9] A. Freundlich, A. H. Bensaoula, A. Bensaoula and V. Rossignol, "InP/GaAs/GaP/GaAs short period superlattices grown by chemical beam Epitaxy," *International Conference on Indium Phosphide and Related Materials*, pp. 489-492, 1993.
- [10] T. F. Kuech, "III-V compound semiconductors: Growth and structures," *Elsevier*, vol. 62, no. 2, pp. 352-370, 2016.
- [11] Shiyou Chen and X. G. Gong, "Electronic structure and stability of quaternary chalcogenide semiconductors derived from cation cross-substitution of II-VI and I-III-VI<sub>2</sub> compounds," *Physical review. B*, vol. 79, p. 165211, 2009.

- [12] Robert G. Parr, Yang Weitao, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, New York: Oxford University Press, 1989.
- [13] Neugebauer, J., & Hickel, T., "Density functional theory in materials science," *WIREs Comput Mol Sci*, pp. 438-448, 2013.
- [14] P. Giannozzi, O. Baseggio, P. Bonfà, D. Brunato, R. Car, I. Carnimeo, C. Cavazzoni, S. de Gironcoli, P. Delugas, F. Ferrari Ruffino, A. Ferretti, N. Marzari, I. Timrov, A. Urru, S. Baroni, "Quantum ESPRESSO toward the exascale," *J. Chem. Phys*, vol. 152, no. 15, 2020.
- [15] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, , "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, 2009.
- [16] P. J. P., "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Physical review*, vol. 46, 1992.
- [17] K. Persson, "Materials Data on Ga (SG:64) by Materials Project," United States, 2015.
- [18] K. Persson, "Materials Data on In (SG:225) by Materials Project," United States, 2016.
- [19] K. Persson, "Materials Data on P (SG:64) by Materials Project," United States, 2014.
- [20] K. Persson, "Materials Data on As (SG:166) by Materials Project," United States, 2015.
- [21] K. Persson, "Materials Data on GaP (SG:216) by Materials Project," United States, 2014.
- [22] K. Persson, "Materials Data on GaAs (SG:216) by Materials Project," United States, 2014.
- [23] K. Persson, "Materials Data on InP (SG:216) by Materials Project," United States, 2014.
- [24] K. Persson, "Materials Data on InAs (SG:216) by Materials Project," United States, 2014.
- [25] N. Najwa Anua, R. Ahmed, M. A. Saeed, A. Shaari, and Bakhtiar Ul Haq, "DFT Investigations of Structural and Electronic Properties of Gallium Arsenide," in *AIP Conf. Proc.*, 2012.
- [26] A. citationsMore>>, *Crystal Structures*, 2 ed., Krieger, 1986.

- [27] C. Filippi, D. J. Singh, and C. J. Umrigar, "All-electron local-density and generalized-gradient calculations of the structural properties of semiconductors," *Phys. Rev. B*, vol. 50, p. 20, 1994.
- [28] Z.-Y. Jiao, S.-H. Ma, Y.-L. Guo, "Simulation of optical function for phosphide crystals following the DFT band structure calculations," *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 970, no. 1-3, pp. 79-84, 2011.
- [29] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, "Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys," *Journal of Applied Physics*, vol. 89, pp. 5815-5875, 2001.
- [30] T. Garwood, N.A. Modine, S. Krishnaa, "Electronic structure modeling of InAs/GaSb superlattices with hybrid density functional theory," *Infrared Physics & Technology*, vol. 81, pp. 27-31, 2017.
- [31] O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz, *Landolt-Börnstein Semiconductors*, Berlin: Springer-Verlag, 2002.
- [32] Werpachowska, Agnieszka., "Spin waves and the anomalous Hall effect in ferromagnetic (Ga,Mn)As".
- [33] S. Adachi, "Material parameters of  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  and related binaries," *Journal of Applied Physics*, no. 12, p. 53, 1982.
- [34] S. Adachi, "Band gaps and refractive indices of AlGaAsSb, GaInAsSb, and InPAsSb;," *Journal of Applied Physics*, vol. 61, no. 10, 1987.
- [35] A. R. Denton and N. W. Ashcroft, "Vegard's law," *Physical review A*, vol. 43, no. 6, p. 3161 , 1991.
- [36] Robert G. Dandrea, A. Zunger, "Prediction of direct bands gap in monolayer (001) and (111) GaAs/GaP superlattices," *Journal of Applied Physics*, vol. 57, p. 1031, 1990.
- [37] San-huang Ke, Ren-zi Wang and Mei-chun Huang, "Ab initio studies on the electronic structures of strained-layer superlattices," *Journal of Applied Physics*, vol. 77, no. 6, pp. 2556-2563, 1995.