



การศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพของเลตเซอร์โคเนทไทเทเนทซูเปอร์แลตทิซโดย

การคำนวณด้วยหลักการพื้นฐาน

**Studies in Physical Properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  Superlattices**

**by First-principles Computation**

อับดุลมุตตา ธาตรีบุตร

**Abdulmutta Thatribud**

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements**

**for the Degree of Master of Science in Physics**

**Prince of Songkla University**

**2552**

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์ การศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพของเลดเซอร์โคเนทไทเทเนทซูเปอร์  
แลตทิซโดยการคำนวณด้วยหลักการพื้นฐาน  
ผู้เขียน นายอับดุลมุตตา ชาติรีบุตร  
สาขาวิชา ฟิสิกส์

---

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

คณะกรรมการสอบ

.....  
(รองศาสตราจารย์ ดร.เทพอักษร เฟ็งพันธ์)

.....ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.ศุภสโรช หมื่นสิทธิ์)

.....กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.เทพอักษร เฟ็งพันธ์)

.....กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.นิคม ชูศิริ)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้  
เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

.....  
(รองศาสตราจารย์ ดร.เกริกชัย ทองหนู)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย



**Thesis Title**            Studies in Physical Properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  Superlattices by  
First-principles Computation

**Author**                    Mr. Abdulmutta Thatribud

**Major Program**        Physics

**Academic Year**        2008

### Abstract

Lead titanate ( $\text{PbTiO}_3$ , PT) is a very excellent, well-known ferroelectric material having large polarization and good piezoelectric properties. Many ferroelectric films have been actively investigated for extensive applications in transducers, infrared detectors, etc. In this work, we performed the first-principles calculation based on density functional theory within generalized gradient approximation with the Perdew-Burke-Ernzerhof pseudopotentials to investigate structural stable, band structure, density of state, and polarization properties using the PWSCF in Quantum-ESPRESSO code of the  $\text{PbTiO}_3$  (PT) bulk and the  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT) superlattices, which is the percentages of doped the Zr for 12.5, 25.0, 37.5, and 50.0. Calculate the optimized tetragonal structure for the PT bulk and the PZT superlattices and yield the results in good agreement with the experiments. The calculated band structure along the symmetry lines of the first-Brillouin zone. The results show an indirect band gap along  $X - \Gamma$  direction between the top of the valence band at point  $X$  and the bottom of the conduction band at point  $\Gamma$ . This value is smaller than the experimental band gap, but corresponding any theoretically calculated. The density of state for each compounds have the a strong interaction between Ti-3d and O-2p orbitals in the valence band and the conduction band is mainly consisted of Ti-3d, Zr-4d and Pb-6p orbitals. Doping of excess Zr atoms gives raise the increase of the band gap. The polarizations ( $P_s$ ) are caused mainly by an atomic dislocation in tetragonal phase along [001] direction of Pb, Ti and Zr. The polarization was calculated by using the berry phase method. The polarization of the PZT superlattices with 0 % is nearly close to that of the PT bulk, while the ones with greater more Zr atoms are smaller than that of the PT bulk. With an increase in the proportion of Zr, the polarization of the PZT superlattice continuously declines due to small misfit strain. The  $P_s$  values of the PZT superlattices are

alternatively calculated by using an electrostatic method and their results are in good agreement with the first-principles method.

## กิตติกรรมประกาศ

รายงานวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ประสบความสำเร็จและบรรลุเป้าหมายด้วยดีเพราะได้รับความกรุณาจากบุคคลหลายท่าน และจากหลายหน่วยงาน จึงขอขอบพระคุณไว้ ณ ที่นี้ ดังนี้

ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.เทพอักษร เฟ็งพันธ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้ชี้แนะแนวทาง ให้ความช่วยเหลือ แนะนำ ตรวจสอบแก้ไข และติดตามความก้าวหน้าในการทำวิทยานิพนธ์ ผู้วิจัยซาบซึ้งในความกรุณาเป็นอย่างยิ่ง

ขอขอบคุณ คุณอภิรัตน์ ภูษิตตระกูล ที่ช่วยเหลือทางด้านเอกสารรายงานเกี่ยวกับการคำนวณทางด้านวัสดุศาสตร์

ขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ ร่วมรุ่นนักศึกษาทุกคนในภาควิชาฟิสิกส์ ที่คอยให้ความช่วยเหลือและให้กำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณ บัณฑิตวิทยาลัย ที่ให้การสนับสนุนทุนอุดหนุนการวิจัย ขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้การสนับสนุนทางการศึกษา

ขอขอบคุณ คุณพ่ออับดุลรอเซะ คุณแม่รอพีอะ คุณพี่ครอบครัวชาติรีบุตรทุกท่าน คุณอาอี คุณภัสราพร ดามาอู ที่คอยสนับสนุนทุกๆ เรื่อง คอยเลี้ยงดูอบรมสั่งสอนและคอยให้กำลังใจตลอดจนแรงผลักดันให้ประสบผลสำเร็จและขอโน้มรำลึกถึงพระคุณครู-อาจารย์ทุกท่านที่ได้ให้การอบรมสั่งสอนสนับสนุนทางการศึกษาตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณกำลังใจที่สำคัญจากคุณโนรีนาฏ ดามาอู ที่คอยเคียงข้างให้ความช่วยเหลือ คำปรึกษาและข้อเสนอแนะในทุกๆ เรื่องตลอดมานอกจากนี้ยังมีผู้ให้คำแนะนำและเป็นพี่ปรึกษาอีกหลายท่านซึ่งไม่อาจกล่าวนามในที่นี้ให้หมดได้ จึงขอขอบคุณท่านเหล่านั้นไว้ ณ โอกาสนี้ด้วย

อับดุลมุตตา ชาติรีบุตร

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ.....	(3)
Abstract.....	(4)
กิตติกรรมประกาศ.....	(6)
สารบัญ.....	(7)
รายการตาราง.....	(8)
รายการภาพประกอบ.....	(9)
ตัวย่อและสัญลักษณ์.....	(11)
บทที่	
1 บทนำ.....	1
บทนำต้นเรื่อง.....	1
การตรวจเอกสาร.....	3
วัตถุประสงค์.....	4
2 ทฤษฎี.....	5
ทฤษฎีความหนาแน่นเชิงฟังก์ชัน.....	5
สมบัติของสสาร.....	10
3 วิธีการวิจัย.....	14
วิธีดำเนินการวิจัย.....	14
4 ผลและการอภิปรายผล.....	22
การคำนวณโครงสร้างเสถียร.....	22
โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์.....	28
โพลาริเซชัน.....	35
5 บทสรุป.....	38
สรุป.....	38
ข้อเสนอแนะ.....	38
งานวิจัยต่อเนื่องในอนาคต.....	39
6 บรรณานุกรม.....	40
ภาคผนวก.....	43
ประวัติผู้เขียน.....	53

## รายการตาราง

ตาราง	หน้า
4.1 แสดงการคำนวณโครงสร้างเสถียรของพีแฉดที่	22
4.2 แสดงค่าช่องว่างแถบพลังงาน และพลังงานเฟอร์มิของพีแฉดที่	35
4.3 แสดงค่าโพลาริเซชันของพีแฉดที่	36



## รายการภาพประกอบ

ภาพประกอบที่	หน้า
2.1 แสดงเฟสไดอะแกรมของระบบเซรามิกพีแซดที	11
2.2 ภาพแสดงขั้นตอนการคำนวณของสมการ Kohn-Sham	13
3.1 โครงสร้างหน่วยเซลล์แบบเพอโรฟสไกต์ (ก) $\text{PbTiO}_3$ คิวบิก (ข) $\text{PbTiO}_3$ เตตระโกนอล	14
3.2 โครงสร้าง $2 \times 2 \times 2$ หน่วยเซลล์ (ก) $\text{PbTiO}_3$ (ข) $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.125}\text{Ti}_{0.875})\text{O}_3$ (ค) $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$ (ง) $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.375}\text{Ti}_{0.625})\text{O}_3$ , (จ) $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$	15
3.3 (ก) กราฟตรวจสอบการลู่เข้าของ kinetic energy cut-off ของ 1 หน่วยเซลล์ (ข) กราฟตรวจสอบการลู่เข้าของ k-points mesh ของ 1 หน่วยเซลล์	16
3.4 (ก) กราฟตรวจสอบการลู่เข้าของ kinetic energy cut-off ของ $2 \times 2 \times 2$ หน่วยเซลล์ (ข) กราฟตรวจสอบการลู่เข้าของ k-points mesh ของ $2 \times 2 \times 2$ หน่วยเซลล์	17
4.1 (ก) กราฟแสดงการคำนวณหาโครงสร้างเสถียรแบบคิวบิกของ $\text{PbTiO}_3$ ใน หน่วยเซลล์ (ข) กราฟแสดงการคำนวณหาโครงสร้างเสถียรแบบเตตระโกนอลของ $\text{PbTiO}_3$ ในหน่วยเซลล์	24
4.2 (ก) กราฟแสดงการคำนวณหาโครงสร้างเสถียรแบบเตตระโกนอลของ $\text{PbTiO}_3$ ใน $2 \times 2 \times 2$ หน่วยเซลล์ (ข) กราฟแสดงการคำนวณหาโครงสร้างเสถียรแบบเตตระโกนอลของ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.125}\text{Ti}_{0.875})\text{O}_3$ ใน $2 \times 2 \times 2$ หน่วยเซลล์	25
(ค) กราฟแสดงการคำนวณหาโครงสร้างเสถียรแบบเตตระโกนอลของ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$ ใน $2 \times 2 \times 2$ หน่วยเซลล์	26
(ง) กราฟแสดงการคำนวณหาโครงสร้างเสถียรแบบเตตระโกนอลของ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.375}\text{Ti}_{0.625})\text{O}_3$ ใน $2 \times 2 \times 2$ หน่วยเซลล์	26
(จ) กราฟแสดงการคำนวณหาโครงสร้างเสถียรแบบเตตระโกนอลของ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ ใน $2 \times 2 \times 2$ หน่วยเซลล์	27

## รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบที่	หน้า
4.3 (ก) กราฟแสดง DOS profile ของ $\text{PbTiO}_3$ ใน 1 หน่วยเซลล์	28
(ข) กราฟแสดง DOS profile ของ $\text{PbTiO}_3$ ใน $2 \times 2 \times 2$ หน่วยเซลล์	
4.4 (ก) กราฟแสดง DOS profile ของ $\text{PbZr}_{0.125}\text{Ti}_{0.875}\text{O}_3$	29
(ข) กราฟแสดง DOS profile ของ $\text{PbZr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$	29
(ค) กราฟแสดง DOS profile ของ $\text{PbZr}_{0.375}\text{Ti}_{0.625}\text{O}_3$	30
(ง) กราฟแสดง DOS profile ของ $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$	30
4.5 โครงสร้างแถบพลังงาน	
(ก) $\text{PbTiO}_3$ ใน 1 หน่วยเซลล์	31
(ข) $\text{PbTiO}_3$ ใน $2 \times 2 \times 2$ หน่วยเซลล์	32
(ค) $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.125}\text{Ti}_{0.875})\text{O}_3$	32
(ง) $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$	33
(จ) $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.375}\text{Ti}_{0.625})\text{O}_3$	33
(ฉ) $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$	34
4.6 กราฟแสดงค่าโพลาริเซชันของพีแซดที่ด้วยวิธีการหลักการพื้นฐานและไฟฟ้าสถิต	37

## ตัวย่อและสัญลักษณ์

### สัญลักษณ์

สัญลักษณ์	ความหมาย
$H$	พลังงานกลรวม
$\Psi$	ฟังก์ชันคลื่นของอนุภาคหลายตัว
$\hbar$	ค่าคงที่ของพลังค์
$\psi_i$	ฟังก์ชันคลื่นอนุภาคอิสระ
$E_0$	พลังงานที่สถานะพื้น
$n_0$	ความหนาแน่นที่สถานะพื้น
$V_{ext}$	พลังงานศักย์ภายนอก
$\varepsilon_i$	ค่าเจาะจง
$V_{eff}$	พลังงานศักย์ยังผล
$V_{xc}$	พลังงานศักย์สหสัมพันธ์-แลกเปลี่ยน
$E_{xc}$	พลังงานสหสัมพันธ์-แลกเปลี่ยน
$E_{cut}$	พลังงานตัดออก
$\vec{k}$	เวกเตอร์คลื่น
$V$	ปริมาตรของระบบ
$B$	บัลค์มอดูลัส
$a$	ค่าคงที่ผลึก
$D$	การกระจัดทางไฟฟ้า
$Z^*$	ประจูงยังผล
$\Delta u$	ตำแหน่งที่เปลี่ยนแปลง
$P$	ค่าโพลาริเซชัน
$\varepsilon_0$	ค่าสภาพยอมรับได้ทางไฟฟ้าของสุญญากาศ
$\varepsilon_{1,2}$	ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 บทนำต้นเรื่อง

หลักการทางกลศาสตร์ควอนตัมมีมานานกว่า 70 ปีแล้ว และถือเป็นพื้นฐานทางทฤษฎีที่สำคัญในการที่จะเข้าใจว่าอิเล็กตรอนและนิวเคลียสของอะตอมต่าง ๆ มีอันตรกิริยากันอย่างไร กลศาสตร์ควอนตัมพัฒนามาจากกลศาสตร์ยุคเก่าโดยมีคณิตศาสตร์ที่ค่อนข้างซับซ้อน ทฤษฎีกลศาสตร์ควอนตัมประกอบด้วยสัจพจน์หนึ่งซึ่งเป็นพื้นฐานที่เป็นจริงถูกต้อง และสอดคล้องกับผลการทดลองสามารถแบ่งการพัฒนาวิชาการทางด้านกลศาสตร์ควอนตัมเป็น 2 ยุค คือ ทฤษฎีควอนตัมยุคเก่า ซึ่งเริ่มจากการพัฒนาทฤษฎีที่ใช้อธิบายพฤติกรรมต่าง ๆ ที่ไม่สอดคล้องกับกลศาสตร์ยุคเก่าจนถึงทฤษฎีอะตอมของบอร์และทฤษฎีควอนตัมยุคใหม่ ซึ่งเริ่มจากหลักการของกลศาสตร์คลื่นของชโรดิงเจอร์และกลศาสตร์เมทริกซ์ของไฮเซนแบร์กถึงแม้ว่าทฤษฎีกลศาสตร์ควอนตัมถูกพัฒนาขึ้นเพื่อใช้ในการอธิบายโครงสร้างอะตอมและคาดคะเนสมบัติของสสาร พฤติกรรมของสสารต่าง ๆ งานวิจัยส่วนมากในปัจจุบันต้องอาศัยการคำนวณทางควอนตัมสมารถที่จะช่วยคาดคะเนการกระจายตัวของอิเล็กตรอนและคาดคะเนตำแหน่งต่าง ๆ ของสสารที่สนใจ ข้อมูลเหล่านี้เป็นประโยชน์ต่อการออกแบบแนวทางในการค้นพบสารใหม่ ๆ ในการศึกษาเพื่อที่จะเข้าถึงสมบัติของอะตอมในสสาร การคำนวณสมบัติต่าง ๆ ของสสาร และการศึกษาความสัมพันธ์กันในเชิงกลศาสตร์ควอนตัมนั้นนับเป็นปัญหาสำคัญของนักวิทยาศาสตร์ส่วนใหญ่เนื่องจากการยากที่จะแก้สมการกลศาสตร์ควอนตัมสำหรับระบบของสสารขนาดใหญ่ที่แสดงเป็นความสัมพันธ์เชิงคณิตศาสตร์ที่ซับซ้อน ปัญหาประการสำคัญที่ Dirac ผู้ก่อตั้งวิชาฟิสิกส์ควอนตัม กล่าวไว้ในปี ค.ศ. 1929 คือต้องหากฎพื้นฐานที่ใช้ในการแก้ปัญหาลักษณะเชิงคณิตศาสตร์สำหรับการคำนวณเชิงฟิสิกส์และเคมี แต่ปัญหายูที่กฎเหล่านั้นมีสมการที่ซับซ้อนเกินกว่าที่จะจัดการหาข้อสรุปได้

ในราวปี ค.ศ. 1960 มีการนำเอาคอมพิวเตอร์มาใช้ในการแก้ปัญหาลักษณะคณิตศาสตร์ที่ซับซ้อนต่าง ๆ โดยถือเป็นแขนงหนึ่งในสาขาวิชาที่เกี่ยวกับการศึกษาสมบัติของสารและผลกระทบที่ทำให้สสารในแต่ละระบบมีสมบัติและพฤติกรรมที่แตกต่างกันไป เป็นการประยุกต์ใช้วิธีการทางกลศาสตร์ควอนตัมในการแก้ปัญหาลักษณะดังกล่าวและความเข้าใจเกี่ยวกับพฤติกรรมที่เกิดขึ้น ซึ่งในปัจจุบันพบว่าความก้าวหน้าทางคอมพิวเตอร์เป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้สามารถนำมาประยุกต์ใช้แก้ปัญหาลักษณะดังกล่าวได้อย่างกว้างขวางขึ้น Walter Kohn และ John A.

Pople ได้ทำการศึกษาวิจัยในเรื่องนี้ ผลงานของ Kohn เป็นการศึกษาในเชิงทฤษฎีที่มีพื้นฐานอยู่บนองค์ความรู้ทางคณิตศาสตร์และคอมพิวเตอร์โดยมีการคำนวณหาค่าพลังงานที่เกี่ยวข้องและศึกษาพฤติกรรมของสสาร ซึ่งข้อมูลที่ได้เป็นปัจจัยที่นำไปสู่การทำนายโครงสร้างของสสาร และอธิบายสมบัติของสสารแบบต่าง ๆ ขณะที่ Pople ได้ศึกษาเกี่ยวกับการพัฒนาโปรแกรมทางคอมพิวเตอร์ต่าง ๆ ที่นำมาประยุกต์ใช้ในการแก้ปัญหาเชิงเคมีและฟิสิกส์ซึ่งเป็นที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน

การคำนวณทางวัสดุศาสตร์เป็นแนวทางหนึ่งของการศึกษาคุณสมบัติของวัสดุต่าง ๆ ที่สนใจ โดยอาศัยการวิเคราะห์โมเดลทางคณิตศาสตร์และการคำนวณสมรรถนะสูง นอกจากวิธีการทางทฤษฎีแล้ว เรายังสามารถใช้การจำลองทางคอมพิวเตอร์ในการทำความเข้าใจคุณสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุ รวมไปถึงการศึกษาหาวัสดุใหม่ ๆ ที่มีสมบัติตามที่ต้องการ การคำนวณทางวัสดุศาสตร์จะเป็นแนวทางในการศึกษาวัสดุที่มีส่วนผสมกันระหว่างทฤษฎีกับการทดลองคือ มีการใช้ทฤษฎีเพื่อสร้างโมเดลทางคณิตศาสตร์ และมีการทดลองโดยการจำลองในคอมพิวเตอร์ ประโยชน์ของการคำนวณทางวัสดุศาสตร์ก็คือสามารถคำนวณหาคุณสมบัติของวัสดุได้แม้ว่าการแก้ปัญหาทางทฤษฎีหรืออาจจะทำไม่ได้เนื่องจากปัญหามีความซับซ้อนเกินไป หรือในกรณีที่การทดลองไม่สามารถที่จะทดลองได้ เนื่องจากข้อจำกัดของเครื่องมือหรือวัสดุชนิดนั้นยังไม่ได้มีการค้นพบมาก่อน เนื่องจากวัสดุต่าง ๆ จะประกอบไปด้วยกลุ่มของอะตอมรวมกันอยู่โดยจะสร้างพันธะจับกันด้วยแรงทางไฟฟ้า สมบัติทางฟิสิกส์และเคมีต่าง ๆ เป็นผลมาจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนที่อยู่ในวัสดุนี้ ซึ่งอันตรกิริยา และพฤติกรรมของอิเล็กตรอนสามารถที่จะอธิบายได้ด้วยกฎเกณฑ์ทางควอนตัมฟิสิกส์นั้นหมายความว่าคุณสมบัติต่าง ๆ สามารถที่จะทำนายได้เพียงเราทราบวัสดุชิ้นนั้นประกอบด้วยอะตอมของธาตุชนิดใด การศึกษาสมบัติของวัสดุโดยการคำนวณจากทฤษฎีควอนตัมฟิสิกส์และไม่จำเป็นต้องอาศัยพารามิเตอร์ใด ๆ จากการทดลองเรียกว่าการคำนวณหลักการพื้นฐานหรือ *ab-initio calculation* วิธีการของหลักการพื้นฐานทำได้โดยการแก้สมการชโรดิงเงอร์สำหรับการจัดวางของอะตอมในวัสดุนั้น ๆ เพื่อหาสถานะการกระจายตัวของอิเล็กตรอนและโครงสร้างระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในวัสดุ ซึ่งสามารถใช้คำนวณหาสมบัติอื่น ๆ ของวัสดุต่อไปได้

อย่างไรก็ตามการแก้สมการนี้โดยตรงจะต้องอาศัยทรัพยากรในการคำนวณเป็นอย่างมาก ซึ่งในความเป็นจริงแล้วนั้นเราสามารถที่จะแก้สมการนี้ได้กับเฉพาะระบบที่มีขนาดเล็ก ๆ เท่านั้น วิธีการหนึ่งที่สามารถทำให้การคำนวณหลักการพื้นฐานใช้ได้จริงในทางปฏิบัติก็คือทฤษฎีความหนาแน่นเชิงฟังก์ชัน (Density Functional Theory, DFT)

## 1.2 การตรวจเอกสาร

J.Baedi และคณะ, 2008 ใช้วิธีการคำนวณที่ตั้งอยู่บนพื้นฐานของทฤษฎีความหนาแน่นเชิงฟังก์ชันกับพลังงานศักย์เทียมคือการประมาณการเปลี่ยนแปลงทั่วไป (generalized gradient approximation, GGA) ใช้โปรแกรม WIEN2k ได้ศึกษาการหาสมบัติทางฟิสิกส์คือความหนาแน่นสถานะ (Density of state, DOS) และคำนวณโครงสร้างของแถบพลังงาน เพื่อเปรียบเทียบค่าจากการทดลองโดยศึกษาโครงสร้างของ  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  (PZT) ในอัตราส่วนของ Ti/Zr จาก  $x = 0$  ถึง  $x = 1$  โดยการผสมอะตอม Ti ในระบบสำหรับ  $x = 0, 0.33, 0.5, 0.66$  และ 1 พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของอะตอมไทเทเนียมเป็นผลทำให้ ช่องว่างแถบพลังงานลดลงตามไปด้วยและค่าช่องว่างแถบพลังงานที่ได้ต่ำกว่าค่าจากการทดลองแต่ได้ทำการปรับปรุงโดยใช้ LDA+U และ GGA+U ทำให้ช่องว่างแถบพลังงานใกล้เคียงจากค่าการทดลองมากขึ้นในส่วน DOS สังเกตเห็นว่าเกิดอันตรกิริยาอย่างเข้มข้นระหว่าง Ti-3d และ O-2p จากเหตุผลที่กล่าวมาเป็นผลที่ทำให้ PZT มีคุณสมบัติเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกจากส่วนผสมที่เพิ่มเข้าไปนั้นจาก  $x = 0, 0.33, 0.5$  แสดงโครงสร้างแบบคิวบิก,ออร์โธโรมบิกและโมโนคลินิกตามลำดับ และจาก  $x = 0.66, 1$  แสดงในโครงสร้างแบบเตตระโกนอล จากส่วนผสมต่างๆพิจารณาจากเฟสไดอะแกรมของสารเซรามิก PZT

Yong Liu และคณะ, 2008 ได้ศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการคำนวณด้วยวิธีการหลักการพื้นฐานคำนวณหาคุณสมบัติความยืดหยุ่นในโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกและเตตระโกนอลของ  $\text{PbTiO}_3$  หาค่าคงที่ความยืดหยุ่น ค่ายังมอดูลัส บนพื้นฐานทฤษฎีความหนาแน่นเชิงฟังก์ชัน ( density functional Theory) โดยใช้การประมาณความหนาแน่นเฉพาะที่ (local density approximation, LDA) แสดงการคำนวณใช้ค่า cutoff energy ( $E_{\text{cut}}$ ) เท่ากับ 45 hartree และ k-points  $10 \times 10 \times 10$  Monkhorst-Pack's mesh ใช้โปรแกรม ABINIT พบว่าค่าคงที่ความยืดหยุ่นและค่ายังมอดูลัสมีความสัมพันธ์ที่ยอมรับได้กับค่าการทดลอง และคำนวณค่าผลต่างเอนทาลปีในระบบเปลี่ยนโครงสร้างจากเตตระโกนอล คือ คิวบิก ซึ่งค่าที่ได้ใกล้เคียงกับค่าการทดลอง

S.M.Hosseini และคณะ, 2007 ได้ศึกษาการคำนวณบนพื้นฐานทฤษฎีความหนาแน่นเชิงฟังก์ชันโดยใช้การประมาณเฉพาะที่ และการประมาณการเปลี่ยนแปลงทั่วไป (generalized gradient approximation, GGA) ชนิด FP-LAPW (full-potential-linearized augmented-planewave) โดยใช้โปรแกรม WIEN2k สารตัวอย่างคือ  $\text{PbTiO}_3$  (PT) คำนวณในโครงสร้างแบบคิวบิกและเตตระโกนอล โดยคำนวณหาสมบัติทางฟิสิกส์ คือคำนวณหาโครงสร้างเสถียรและค่าคงที่ผลึก, คำนวณบัลค์มอดูลัส, คำนวณโครงสร้างแถบพลังงานและความหนาแน่นเชิงสถานะพบว่า คำนวณค่าคงที่ผลึกที่ได้ใกล้เคียงจากค่าการทดลอง ส่วนค่าบัลค์

มอดูลัส ค่าที่ได้ใกล้เคียงกันจากการคำนวณ 2 วิธี คือสมการสถานะ และสมการสถานะแบบ Murnaghan ส่วนการคำนวณแถบพลังงานได้ค่า ช่องว่างแถบพลังงานในทิศทางอ้อมคือ  $X - \Gamma$  ค่าที่ได้ต่ำกว่าค่าจากการทดลองของทั้งสองโครงสร้างจากการคำนวณ DOS โดยคำนวณจาก DOS ทั้งหมดของ  $\text{PbTiO}_3$  ที่โครงสร้างแบบคิวบิกและเตตระโกนอล ส่วนของโครงสร้างแบบเตตระโกนอลในชั้นเวเลนซ์และชั้นการนำแยกเป็นช่องว่างแถบพลังงานได้ค่าเท่ากับ 2.0 eV ค่าที่ได้กว้างกว่าโครงสร้างแบบคิวบิกเป็นเพราะผลจากโครงสร้างแบบเตตระโกนอลมีสมบัติเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก

Zhenye Zhu และคณะ, 2006 ศึกษาการคำนวณแบบหลักการพื้นฐานคำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์, ความหนาแน่นเชิงสถานะ, และค่าโพลาริเซชัน โดยใช้การประมาณเฉพาะที่ แบบ Perdew-Zunger ใช้โปรแกรม PWSCF ใน Quantum-ESPRESSO ค่า kinetic energy cut-off เท่ากับ 30 Ry ค่า k-points เท่ากับ  $6 \times 6 \times 3$  ในส่วนของการคำนวณค่าโพลาริเซชันใช้วิธีการของ berry phase พบว่า ค่าคำนวณค่าคงที่ผลึกได้สอดคล้องกับผลงานวิจัยอื่นๆ ค่าคำนวณ DOS พบว่าการกระจายของอิเล็กตรอนในชั้นเวเลนซ์แบนด์เกิดอันตรกิริยาอย่างรุนแรงระหว่าง Ti-O และ Pb-O ส่วนคำนวณค่าโพลาริเซชันของ  $\text{PbTiO}_3$  ได้เท่ากับ  $74.67 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  สำหรับ 1 หน่วยเซลล์ และ  $80.81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  สำหรับ  $1 \times 1 \times 5$  หน่วยเซลล์ แต่เมื่อเพิ่มสัดส่วนของ Sr ค่าโพลาริเซชันลดลงอย่างต่อเนื่องเพราะว่าเกิดจากความเครียดภายในระบบ จากการคำนวณค่าโพลาริเซชันด้วยวิธีการหลักการพื้นฐานเปรียบเทียบกับวิธีการไฟฟ้าสถิตพบว่าค่าที่ได้มีนัยสำคัญที่ถูกต้อง

### 1.3 วัตถุประสงค์

1. คำนวณโครงสร้างเสถียร, ความหนาแน่นสถานะ, โครงสร้างแถบพลังงานและค่าโพลาริเซชันโดยอาศัยทฤษฎีความหนาแน่นเชิงฟังก์ชัน
2. ทดสอบการใช้งานได้ของแบบจำลองในหลายหน่วยเซลล์

## บทที่ 2

### ทฤษฎี

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีความหนาแน่นเชิงฟังก์ชัน(DFT) ที่ใช้ในการหาคุณสมบัติทางฟิสิกส์ของสสาร เราสามารถศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของสสารได้โดยอาศัย DFT ในการคำนวณหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ที่สถานะพื้นของวัสดุ สมบัติต่าง ๆ เหล่านี้จะมี ความสัมพันธ์กับการกระจายตัวของอิเล็กตรอน และระดับพลังงานของอิเล็กตรอน

#### 2.1 ทฤษฎีความหนาแน่นเชิงฟังก์ชัน

ทฤษฎีความหนาแน่นเชิงฟังก์ชันเป็นวิธีการหนึ่งที่ใช้คำนวณหาโครงสร้างระดับ พลังงานและการกระจายตัวของอิเล็กตรอนในวัสดุ โดยที่จะเปลี่ยนจากการคำนวณหาฟังก์ชัน คลื่นไปเป็นการคำนวณหาความหนาแน่นอิเล็กตรอนแทน สามารถที่จะทำได้ง่ายขึ้น ทฤษฎี ความหนาแน่นเชิงฟังก์ชันนี้ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในช่วง 40 ปีที่ผ่านมา และ สามารถใช้ได้กับระบบที่มีความซับซ้อน ในปัจจุบันถือได้ว่าเป็นวิธีการมาตรฐานที่ใช้สำหรับ คำนวณหาสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุ เช่น โครงสร้างผลึก, ค่าคงที่ผลึก, ค่าคงที่ความยืดหยุ่น, การกระจายตัวของโฟนอน, โมเมนต์แม่เหล็ก เป็นต้น ซึ่งได้รับการยอมรับถึงความแม่นยำ และเชื่อถือได้ พฤติกรรมในระดับอะตอมของวัสดุสามารถอธิบายได้โดยสมการชโรดิงเจอร์ของ อนุภาคหลายตัวมีความนิยมนิยมที่จะประมาณว่าไอออนบวก เคลื่อนที่ช้ามาก เมื่อเทียบกับ อิเล็กตรอน จึงสามารถประมาณได้ว่าไอออนบวกอยู่นิ่ง การประมาณนี้เรียกว่า Born-Oppenheimer approximation ซึ่งจะทำให้สามารถแยกในส่วนของเคลื่อนที่ของไอออนบวก ออกจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนได้ ดังนั้นโครงสร้างระดับพลังงานจะหาจากการแก้ปัญหา ของอิเล็กตรอนหลายตัวที่วิ่งอยู่รอบไอออนบวกที่อยู่นิ่ง จากสมการของชโรดิงเจอร์ที่ไม่ขึ้นกับ เวลา

$$\mathbf{H} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.1)$$

โดยที่ พลังงานกลรวมของระบบ (Hamiltonian,  $\mathbf{H}$ ) เขียนได้เป็น

$$\mathbf{H} = \sum_i \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_l \frac{e^2 Z_l}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \quad (2.2)$$



เมื่อเทอมแรกคือพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน เทอมที่สองคืออันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับไอออน และเทอมสุดท้ายคืออันตรกิริยากันระหว่างอิเล็กตรอนด้วยกันเอง

สมการดังกล่าวนี้มีความซับซ้อนมากเพราะว่าอนุภาคทุกตัวมีอิทธิพลส่งผลกระทบต่อกันและกัน ฟังก์ชันคลื่นของระบบ  $\Psi$  จะเป็นฟังก์ชันของ  $3N$  ตัวแปร เมื่อ  $N$  เท่ากับจำนวนอิเล็กตรอนในระบบ ในความเป็นจริงแล้วมีเพียงปัญหาของระบบง่าย ๆ เช่นอิเล็กตรอนในไฮโดรเจนอะตอมเท่านั้นที่สามารถแก้หาคำตอบได้ ดังนั้นเพื่อที่จะสามารถแก้ปัญหาได้จะต้องอาศัยการประมาณเข้ามาช่วย Hartree ได้ประมาณให้ฟังก์ชันคลื่นรวมของระบบ ( $\Psi$ ) เท่ากับผลคูณของฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนแต่ละตัว  $\psi_i$  โดยยกเว้นผลสหสัมพันธ์กันของอิเล็กตรอน (correlation effect) ต่อมา Fock ได้มีการพัฒนาผลเนื่องมาจาก Pauli exclusion principle ซึ่งทำให้  $\Psi$  จะถูกเขียนอยู่ในรูปของ Slater determinant และเกิดเทอม แลกเปลี่ยน (exchange) เพิ่มขึ้นมา วิธีการประมาณนี้เรียกว่า Hartree-Fock approximation อย่างไรก็ตามวิธีการของ Hartree-Fock เป็นวิธีการที่ยังถูกจำกัดอยู่แต่ปัญหาที่มีขนาดเล็กเท่านั้น

Kohn และ Sham ได้คิดค้นแนวทางใหม่ในการแก้ปัญหาอนุภาคหลายตัว ซึ่งนำมาใช้ได้ง่ายกว่าและใช้ทรัพยากรน้อยกว่าวิธีการ Hartree-Fock นั่นก็คือทฤษฎีความหนาแน่นเชิงฟังก์ชัน หลักการของทฤษฎีความหนาแน่นเชิงฟังก์ชันกล่าวไว้ว่าพลังงานที่สถานะพื้น ( $E_0$ ) ของระบบจะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นอิเล็กตรอน ( $n(\vec{r})$ ) ในระบบนั้นและความหนาแน่นอิเล็กตรอนสัมพันธ์กับฟังก์ชันคลื่นที่สถานะพื้นแบบหนึ่งต่อหนึ่ง ความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่ทำให้ได้ค่าพลังงานต่ำที่สุดจะเป็นความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่แท้จริงที่เกิดขึ้นในระบบ และค่าพลังงานต่ำสุดที่ได้ก็จะเป็นค่าของพลังงานที่สถานะพื้นี่แท้จริงของระบบนั้น

จากทฤษฎีของ Hohenberg และ Kohn สมบัติต่าง ๆ ที่สถานะพื้นหาได้จากปริมาณความหนาแน่นอิเล็กตรอนโดยไม่ต้องคำนวณหาจากฟังก์ชันคลื่นของระบบ โดยที่ค่าพลังงาน ( $E_0$ ) และการกระจายตัวของอิเล็กตรอน ( $n_0(\vec{r})$ ) ที่สถานะพื้นของระบบใด ๆ สามารถหาได้ถูกต้องแน่นอนโดยการหาค่าต่ำสุดของฟังก์ชันนอล  $E[n(\vec{r})]$

$$E_0 = E[n_0(\vec{r})] = \min E[n(\vec{r})] \quad (2.3)$$

ฟังก์ชันนอล  $E[n(\vec{r})]$  นี้สามารถเขียนได้เป็น

$$E[n] = F[n] + V_{ext}[n] \quad (2.4)$$

เมื่อ  $V_{ext}$  คือพลังงานศักย์ที่มาจากภายนอก ส่วน  $F[n]$  เป็นฟังก์ชันนอลของพลังงานจลน์และปฏิกริยาระหว่างอิเล็กตรอนซึ่งจะไม่ขึ้นอยู่กับศักย์จากภายนอก ปัญหาในทางปฏิบัติคือเราไม่ทราบว่ฟังก์ชันนอล  $F[n]$  ความหมายเป็นเช่นไร

Kohn และ Sham ได้อธิบายถึงทฤษฎีความหนาแน่นเชิงฟังก์ชันด้วยการเขียน  $E[n(\vec{r})]$  ใหม่เป็น

$$E[n] = T_s[n] + V_{e-e}[n] + E_{xc}[n] + V_{ext}[n] \quad (2.5)$$

พลังงานจลน์ของระบบ  $T[n]$  ได้ถูกแทนที่ด้วยพลังงานจลน์ของระบบที่อิเล็กตรอนแต่ละตัวไม่มีปฏิริยาต่อกัน  $T_s[n]$  ซึ่งสามารถคำนวณได้จาก

$$T[n] \rightarrow T_s[n] = \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (2.6)$$

โดยที่  $\psi_i$  คือ Kohn-Sham orbital ซึ่งมีความสัมพันธ์กับความหนาแน่นอิเล็กตรอนดังนี้

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.7)$$

ปฏิริยาระหว่างอิเล็กตรอนเขียนได้เป็นอันตรกิริยาคูลอมบ์ (Coulomb interaction,  $V_{e-e}[n]$ ) บวกกับอันตรกิริยาสหสัมพันธ์-แลกเปลี่ยน (Exchange-Correlation interaction,  $E_{xc}[n]$ ) เมื่อทำการหาค่าต่ำสุดของฟังก์ชันนอลพลังงาน  $E[n(\vec{r})]$  ตัวใหม่นี้ จะทำให้ได้สมการที่เรียกว่า สมการ Kohn-Sham (KS)

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

โดยที่พลังงานศักย์ยังผลเป็นฟังก์ชันดังนี้

$$V_{eff}(\vec{r}) = \int \frac{e^2 n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' - \sum_I \frac{Ze^2}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.9)$$

ค่า  $V_{xc}$  เท่ากับ อนุพันธ์เชิงฟังก์ชันของพลังงานสหสัมพันธ์-แลกเปลี่ยน

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.10)$$

จากปัญหาของระบบหลายอนุภาคได้ลดมาเป็นการแก้ปัญหาของอนุภาคตัวเดียวเคลื่อนที่อยู่ในศักย์ยังผล (effective potential,  $V_{eff}$ ) สมการ KS นี้จะคล้ายกับสมการของ HF จะต่างกันตรงที่เทอมแลกเปลี่ยน มาเป็น  $E_{xc}[n(\vec{r})]$  ซึ่งมีผลเนื่องจากสหสัมพันธ์รวมอยู่ด้วย สมการ KS ที่ได้นี้สามารถใช้เป็นตัวแทนของปัญหาอนุภาคหลายตัว ได้อย่างถูกต้องทุก ๆ เทอมในสมการสามารถที่จะคำนวณได้ ยกเว้นค่าของ  $E_{xc}$  คือ พลังงานสหสัมพันธ์-

แลกเปลี่ยน ซึ่งเป็นปริมาณที่ไม่ขึ้นกับศักย์ภายนอกแต่จะขึ้นอยู่กับ การกระจายตัวของอิเล็กตรอนเพียงอย่างเดียว เนื่องจากยังไม่ทราบว่าปริมาณนี้มีค่าที่แน่นอนหรือไม่ แต่สามารถที่จะประมาณปริมาณนี้ได้ ความถูกต้องทั้งหมดของทฤษฎีความหนาแน่นเชิงฟังก์ชันจะขึ้นอยู่กับ การประมาณค่านี้ การประมาณที่นิยมใช้กันมี 2 แบบ คือการประมาณความหนาแน่นเฉพาะที่ (LDA) และการประมาณการเปลี่ยนแปลงทั่วไป (GGA) การประมาณแบบ LDA เป็นการประมาณค่าของ  $\epsilon_{xc}$  ที่แต่ละตำแหน่งด้วยค่าจากระบบแก๊สอิเล็กตรอนเอกพันธ์ (homogenous electron gas) ที่มีค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนเท่ากับ ความหนาแน่นอิเล็กตรอนของระบบจริง ณ ตำแหน่งนั้น ๆ ซึ่งมีผู้เสนอไว้หลายสูตรเช่นของ Hedin-Lundqvist, von Barth-Hedin, Ceperle-Alder และ Perdew-Zunger การประมาณแบบ LDA ใช้ได้กับระบบที่ความหนาแน่นอิเล็กตรอนค่อนข้างราบเรียบสม่ำเสมอ เช่นในพวกโลหะ ได้มีการศึกษาการประมาณพลังงานสหสัมพัทธ์-แลกเปลี่ยน ที่ให้คำตอบถูกต้องมากกว่าของ LDA คือการประมาณการเปลี่ยนแปลงทั่วไป (GGA) โดยการนำเอาการเปลี่ยนแปลงของความหนาแน่นอิเล็กตรอน ( $\vec{\nabla}n$ ) เข้ามาช่วยในการคำนวณ ความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่สถานะพื้นของระบบอนุภาคหลายตัวสามารถหาได้จากสมการของ Kohn-Sham การที่จะแก้สมการนี้ต้องทราบความหนาแน่นอิเล็กตรอนเริ่มต้นซึ่งสามารถที่จะหาได้จากฟังก์ชันคลื่น ซึ่งฟังก์ชันคลื่นที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือ คลื่นระนาบเป็นฐานหลักที่ได้รับความนิยมอย่างมาก มักนิยมใช้กับปัญหาที่เป็นผลึกข้อดีของฐานหลักแบบคลื่นระนาบ คือ รูปแบบฟังก์ชันที่ง่ายและสะดวกในการคำนวณ มีสมบัติตั้งฉาก สามารถควบคุมขนาดของฐานหลักได้โดยง่าย มีสมบัติที่เป็นคาบอยู่ในตัวซึ่งเหมาะสมกับปัญหาที่มีสมบัติเป็นของแข็ง เป็นต้น เราสามารถใช้ทฤษฎีบทของบลอช (Bloch's theorem) จำกัดขอบเขตของปัญหาให้อยู่ภายในหนึ่งหน่วยเซลล์ได้ การระบุถึงสถานะจะถูกกำหนดด้วยค่า band index  $n$  และค่า wave vector  $\vec{k}$  ที่อยู่ใน first Brillouin Zone (1BZ) ที่ค่า  $\vec{k}$  หนึ่ง ๆ สามารถเขียนกระจายไปบนฐานหลักแบบคลื่นระนาบได้เป็น

$$\psi_{\vec{k}}(r) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (2.11)$$

เนื่องจากแต่ละคลื่นระนาบที่ใช้กระจายจะต้องให้สอดคล้องตามเงื่อนไขขอบเขต จากผลรวมของสมการ (2.11) นี้จึงกระทำเฉพาะบนเขตของ reciprocal lattice โดยจำนวนคลื่นระนาบที่จะนำมาใช้ในการรวมจะกำหนดโดยเงื่อนไข  $G < G_c$  นั่นคือ reciprocal vectors ทุกตัวที่อยู่ภายในทรงกลมรัศมี  $G_c$  แทนที่จะกำหนดค่าของ  $G_c$  โดยตรงเรามักจะใช้ค่าพลังงานของอิเล็กตรอนอิสระที่สอดคล้องกับค่า  $G_c$  นั้นแทนที่เรียกว่า “cut-off energy” ซึ่งนิยามดังนี้

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 G_c^2}{2m_e} \quad (2.12)$$

ข้อเสียของฐานหลักแบบคลื่นระนาบ อันหนึ่งก็คือ ขนาดของฐานหลัก ที่ใหญ่มาก อย่างไรก็ตามเราสามารถลดขนาดของมันลงได้โดยใช้ศักย์เทียม ซึ่งฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนวงนอกสุดจะมีการสั่นอย่างมากที่บริเวณใกล้นิวเคลียส ถ้าเราคำนวณโดยใช้ฐานหลักแบบคลื่นระนาบ ต้องใช้คลื่นระนาบเป็นจำนวนมากในการอธิบายฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนวงนอกสุดเนื่องจากผลของการสั่นซึ่งขนาดของฐานหลักที่ใช้มีจำนวนมากจนไม่สามารถคำนวณได้ด้วยคลื่นระนาบ วิธีการหนึ่งที่ช่วยแก้ปัญหานี้ได้คือ ศักย์เทียม เนื่องจากเราทราบว่าอิเล็กตรอนแก่นจะไม่ได้รับผลกระทบจากอะตอมตัวอื่น ๆ เท่าไรนัก ตัวที่คอยทำพันธะกับอะตอมอื่น ๆ ข้างเคียงก็คืออิเล็กตรอนวงนอกสุด ซึ่งเป็นตัวที่แสดงสมบัติทางเคมีต่าง ๆ ดังนั้นอิเล็กตรอนแก่นจะมีผลต่อสมบัติทางเคมีค่อนข้างน้อย และสามารถถูกแทนที่ด้วยศักย์เทียมที่จะทำให้การสั่นของฟังก์ชันคลื่น ใกล้เคียง ๆ กับนิวเคลียสมีความราบเรียบมากขึ้น มีผลให้จำนวนคลื่นระนาบที่ต้องใช้ลดลงเป็นอย่างมาก อิเล็กตรอนแก่นจะไม่ถูกรวมอยู่ในศักย์เทียม แต่ก็ยังมีผลของมันรวมอยู่ด้วย ซึ่งศักย์เทียมที่ได้จะยังให้ผลของอิเล็กตรอนวงนอกสุดที่อยู่นอกแก่นเหมือนเดิม ศักย์เทียมอาจถูกสร้างให้มีปริมาณของประจุที่อยู่ในแก่นเท่ากับของเดิม เราเรียกเงื่อนไขนี้เรียกว่า norm-conserving ซึ่งจะช่วยเพิ่มความถูกต้องมากขึ้น ได้มีการศึกษาการสร้างศักย์เทียม ที่มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้นคือ ultrasoft pseudopotential

ในงานวิจัยได้ใช้ ultrasoft pseudopotential ที่เป็นการประมาณแบบ GGA ซึ่งมีผู้เสนอไว้ในสูตร Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) ฟังก์ชันสหสัมพันธ์-แลกเปลี่ยน เมื่อเราเลือกค่าศักย์เทียมที่เหมาะสมกับระบบที่เราสนใจแล้ว สามารถหาค่าของพลังงานและความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่สถานะพื้นของระบบได้โดยตรงจากการแก้สมการ KS เนื่องจากว่าศักย์ยังผลในสมการ KS นั้นขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนซึ่งเป็นปริมาณที่ต้องการที่จะหา นั้นหมายความว่าต้องทราบโครงสร้างของระบบเพื่อหาความหนาแน่นเริ่มต้นก่อนถึงจะแก้ปัญหาก็ได้ การแก้สมการในลักษณะนี้ที่เรียกว่า self-consistent field (SCF) สามารถคำนวณหาพลังงานที่สถานะพื้นได้จาก

$$E_0 = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[n] - \int V_{xc}(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.13)$$

จากสมการ (2.13) พลังงานและความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่สถานะพื้น ของระบบปัญหาอนุภาคหลายตัว สามารถหาได้จากสมการ Kohn-Sham วิธีการแก้หาคำตอบของสมการ Kohn-Sham ด้วยวิธีการคลื่นระนาบ ทำโดยสมมุติฟังก์ชันคลื่น  $\psi_i$  (หรือ Kohn-Sham orbital) กระจายไปบนฐานหลัก (basis) ที่กำหนดแล้วทำการหาสัมประสิทธิ์ของการกระจายนั้นแทนดังนี้

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_j C_j \phi_j(\vec{r}) \quad (2.14)$$

จำนวนฟังก์ชันฐานหลัก (basis function) ที่ใช้ในการกระจาย ในทางทฤษฎีอาจจะมีขนาดเป็นอนันต์แต่ในทางปฏิบัติแล้วเราจำเป็นจะต้องใช้จำนวนฟังก์ชันฐานหลักที่จำกัด นั้นหมายความว่าคำตอบที่ได้ไม่มีทางที่จะถูกต้องเที่ยงตรงแน่นอน ความถูกต้องจะขึ้นอยู่กับจำนวนฟังก์ชันฐานหลักที่ใช้ หลังจากนั้นเมื่อแทนสมการ (2.14) ลงในสมการ (2.8) จะได้ว่า

$$(H_{ij} - \varepsilon_i S_{ij}) C_j = 0 \quad (2.15)$$

ซึ่งกลายเป็นปัญหาของค่าเฉพาะเจาะจง โดยที่  $H_{ij}$  คือเมทริกซ์ของพลังงานรวมของระบบ และ  $S_{ij}$  คือเมทริกซ์หนึ่งหน่วย ถ้าฐานหลักนั้นมีสมบัติเชิงตั้งฉาก เราสามารถที่หาค่าของ  $\varepsilon_i$  และค่าสัมประสิทธิ์  $C_j$  ได้จากการแก้สมการค่าเฉพาะ จะสังเกตเห็นว่าขนาดของเมทริกซ์จะแปรผันกับจำนวนของฟังก์ชันฐานหลักที่ใช้ ถ้าเราใช้จำนวนฟังก์ชันฐานหลัก จำนวนมากเพื่อให้ได้ความถูกต้องของฟังก์ชันคลื่นมากขึ้นก็จะทำให้ต้องแก้สมการค่าเฉพาะที่ขนาดของเมทริกซ์ใหญ่ขึ้นด้วย เวลาที่ใช้แก้สมการค่าเฉพาะโดยทั่วไปจะแปรผันกับขนาดของเมทริกซ์ยกกำลังสาม ฐานหลักที่ดีต้องสามารถใช้อธิบายคำตอบได้อย่างสมบูรณ์โดยอาศัยจำนวนฟังก์ชันฐานหลักที่ไม่มากนัก ฐานหลักหนึ่งที่น่าใช้คือฐานหลักแบบคลื่นระนาบ

## 2.2 สมบัติของสสาร

สารไพอโซอิเล็กทริกมีสมบัติถูกทำให้มีโพลาริเซชันเมื่อมีแรงกลกระทำที่ผิวและในทางกลับกันเมื่อให้สนามไฟฟ้าแก่สาร จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขนาด สมบัติไพอโซอิเล็กทริกที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้า โพลาริเซชันของสารเปลี่ยนแปลงเมื่อถูกแรงกลกระทำให้เกิดความเค้น (stress) เรียกว่าเป็นปรากฏการณ์ไพอโซอิเล็กทริกแบบตรง ในทางกลับกันการเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกล ปริมาตรที่มีการเปลี่ยนแปลง หรือมีความเครียด (strain) เมื่อใส่สนามไฟฟ้า เรียกว่าเป็นปรากฏการณ์เยโซอิเล็กทริกแบบกลับ ความเป็นไพอโซอิเล็กทริกจะขึ้นอยู่กับสมบัติของหน่วยเซลล์พื้นฐานของโครงสร้างผลึกของสาร ซึ่งมีผลึกหน่วยเซลล์ไม่สมมาตรกับจุดศูนย์กลางเซลล์ จากหน่วยเซลล์ทั้งหมด 32 point group จะมีสารที่หน่วยเซลล์ที่ไม่สมมาตรกึ่งกลางอยู่ 21 point group แต่มีเพียง 20 point group ที่มีสมบัติเป็นไพอโซอิเล็กทริก

จาก 20 point group ของผลึกที่ไม่สมมาตรกึ่งกลางที่เป็นไพอโซอิเล็กทริกจะมี 10 point group ที่มีขั้ว (polar) นั่นคือมีโพลาริเซชันแบบเกิดขึ้นเอง (spontaneous polarization) ถึงแม้ไม่อยู่ในสนามไฟฟ้า ผลึกมีขั้วเหล่านี้เป็นไพอโซอิเล็กทริกอย่างมาก ในกรณีที่ให้สนามไฟฟ้าที่แรงพอเข้าไปจะทำให้ทิศทางของเวกเตอร์โพลาริเซชันเปลี่ยนได้ ซึ่ง

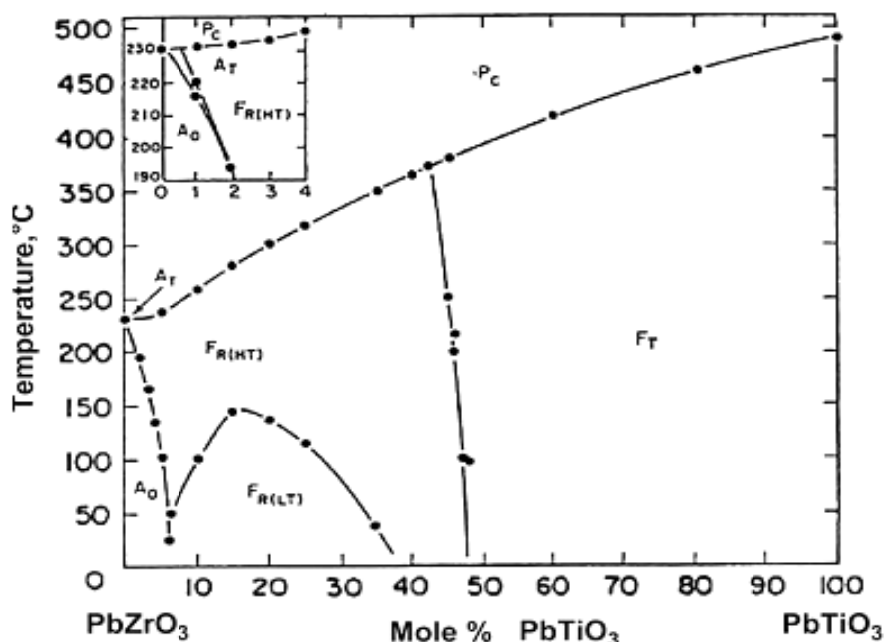
สารใน point group นี้เรียกว่าสารเฟอร์โรอิเล็กทริก โดยทั่วไปแล้ว สารเฟอร์โรอิเล็กทริกทุกชนิดเป็นไพโซอิเล็กทริกแต่สารไพโซอิเล็กทริกไม่จำเป็นต้องเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก

สารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบ่งออกเป็น 4 กลุ่มใหญ่ ๆ คือ

1. กลุ่มเกลือโรเชลล์ (Rochelle salt)
2. กลุ่มเคดีพี (KDP)
3. กลุ่มทีจีเอส (TGS)
4. กลุ่มเพอโรฟสไกต์ (Perovskites)

กลุ่มที่น่าสนใจมากที่สุด กลุ่มเพอโรฟสไกต์ เนื่องจากมีความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง และยังมีโครงสร้างแบบง่าย ๆ ตัวอย่างในกลุ่มนี้ได้แก่  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  เป็นต้น

ในงานวิจัยนี้สนใจผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่แสดงสมบัติของโมเมนต์คู่ประจุ ถึงแม้ว่าเราได้นำสนามไฟฟ้าออกแล้วก็ตามเช่น เซรามิกพีแซดที่เป็นเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ และมีสมบัติเป็นไพโซอิเล็กทริก เซรามิกพีแซดที่มีอุณหภูมิคูรีสูงประมาณ  $350^\circ\text{C}$  มีสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก และแฟกเตอร์คู่ควบไพโซอิเล็กทริกสูงมาก สมบัติเซรามิกพีแซดที่ขึ้นกับอัตราส่วนของเซอร์โคเนียม และไทเทเนียม ซึ่งโครงสร้างของสารพีแซดที่พิจารณาได้จากเฟสไดอะแกรม รูปที่ 2.1



ภาพประกอบที่ 2.1 แสดงเฟสไดอะแกรมของระบบเซรามิกพีแซดที่ (ที่มา: Jaffe และคณะ, 1997)

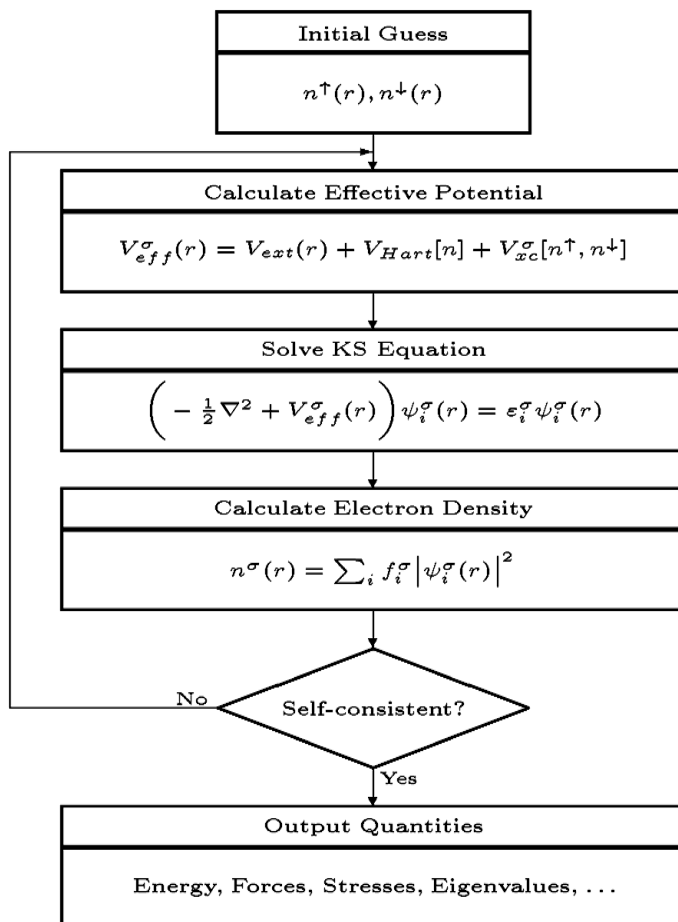
จากเฟสไดอะแกรมจะเห็นว่า  $\text{PbTiO}_3$  บริสุทธิ์มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอลและเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก  $F_T$  ในขณะที่  $\text{PbZrO}_3$  บริสุทธิ์มีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก และเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก  $A_0$  สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกแต่ละหน่วยเซลล์มีโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเอง แต่ระหว่างหน่วยเซลล์ที่อยู่ติดกันจะมีทิศทางของโพลาริเซชันเรียงตัวในทิศทางตรงกันข้าม ดังนั้นโพลาริเซชันสุทธิในสารเฟอร์โรอิเล็กทริกจึงเป็นศูนย์

เมื่อมีการเติม  $\text{PbTiO}_3$  ประมาณไม่เกิน 50 เปอร์เซ็นต์ ใน  $\text{PbZrO}_3$  ทำให้เกิดเฟสเตตระโกนอล ที่เป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก  $F_R$  ในส่วนของการประยุกต์ใช้งานทำได้ทุกส่วน แต่ส่วนผสมของพีแซดที่ที่ใช้ในงานวิจัยครั้งนี้เป็นการจำลองด้วยคอมพิวเตอร์ในการผสมในสัดส่วนต่างๆ ที่  $x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5$  ซึ่งเป็นโครงสร้างแบบเตตระโกนอลโดยมีสูตรทางเคมีเป็น  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.125}\text{Ti}_{0.875})\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.375}\text{Ti}_{0.625})\text{O}_3$ , และ  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  ตามลำดับ โดยแบ่งการคำนวณเป็น 2 แบบ คือ

1. คำนวณหนึ่งหน่วยเซลล์ของเลดไทเทเนท ( $\text{PbTiO}_3$ ) แบบบัลค์ซึ่งมีเพียงหนึ่งหน่วยเซลล์
2. คำนวณแบบซูเปอร์เซลล์ซึ่งสร้างจากหนึ่งหน่วยเซลล์ในลักษณะ  $2 \times 2 \times 2$  ของเลดเซอร์โคเนทไทเทเนท ( $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ) หรือพีแซดที่

การคำนวณหาคุณสมบัติทางฟิสิกส์ของสารตัวอย่างที่สนใจคำนวณโดยใช้คอมพิวเตอร์ซึ่งมีหลักการคำนวณตามภาพประกอบที่ 2.2 โปรแกรมสร้างที่สร้างความหนาแน่นอิเล็กตรอนเริ่มต้นหลังจากนั้นจะทำการสร้างพลังงานศักย์ยังผลเพื่อนำไปคำนวณในสมการของ Kohn-Sham โปรแกรมจะแก้สมการให้จะได้ความหนาแน่นอิเล็กตรอนใหม่และดูว่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนเก่ากับความหนาแน่นอิเล็กตรอนใหม่มีนัยสำคัญที่เราสามารถยอมรับได้หรือไม่ ถ้าใช่สามารถที่จะนำไปคำนวณสมบัติทางฟิสิกส์ต่างๆได้ แต่ถ้าไม่ใช่โปรแกรมจะทำการคำนวณความหนาแน่นอิเล็กตรอนใหม่ให้จนได้ค่าที่สามารถยอมรับได้

### Self-Consistent Kohn-Sham Equations



ภาพประกอบที่ 2.2 ภาพแสดงขั้นตอนการคำนวณของสมการ Kohn-Sham (ที่มา: Kohn และ Sham, 1965 )



## บทที่ 3

### วิธีการวิจัย

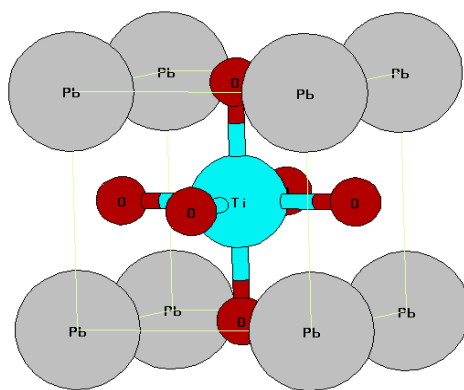
ในบทนี้กล่าวถึงการใช้ DFT ในการคำนวณโครงสร้างที่เสถียร (Optimized structure) ความหนาแน่นสถานะ (Density of state, DOS) โครงสร้างแถบพลังงาน (Band structure) และโพลาไรเซชัน (Polarization behavior) โปรแกรมที่ใช้ในการศึกษาคือ PWSCF ใน Quantum ESPRESSO Package ซึ่งเป็นซอร์ฟแวร์ที่เขียนอยู่บนพื้นฐานของ DFT และใช้คลื่นระนาบเป็นฐานหลัก

#### 3.1 วิธีดำเนินการวิจัย

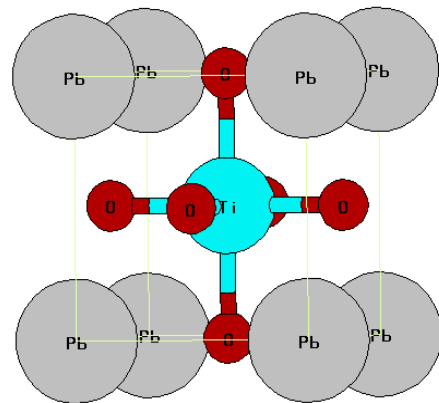
การดำเนินงานวิจัยมีขั้นตอนต่างๆตามลำดับดังนี้

##### 1. เตรียมแบบจำลองโครงสร้างและตัวควบคุมฐานหลัก

1.1 ขั้นตอนของการจำลองโครงสร้างของพีที 1 หน่วยเซลล์ และพีแซดทีที่เป็นโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ โดยใช้ XCrySDen



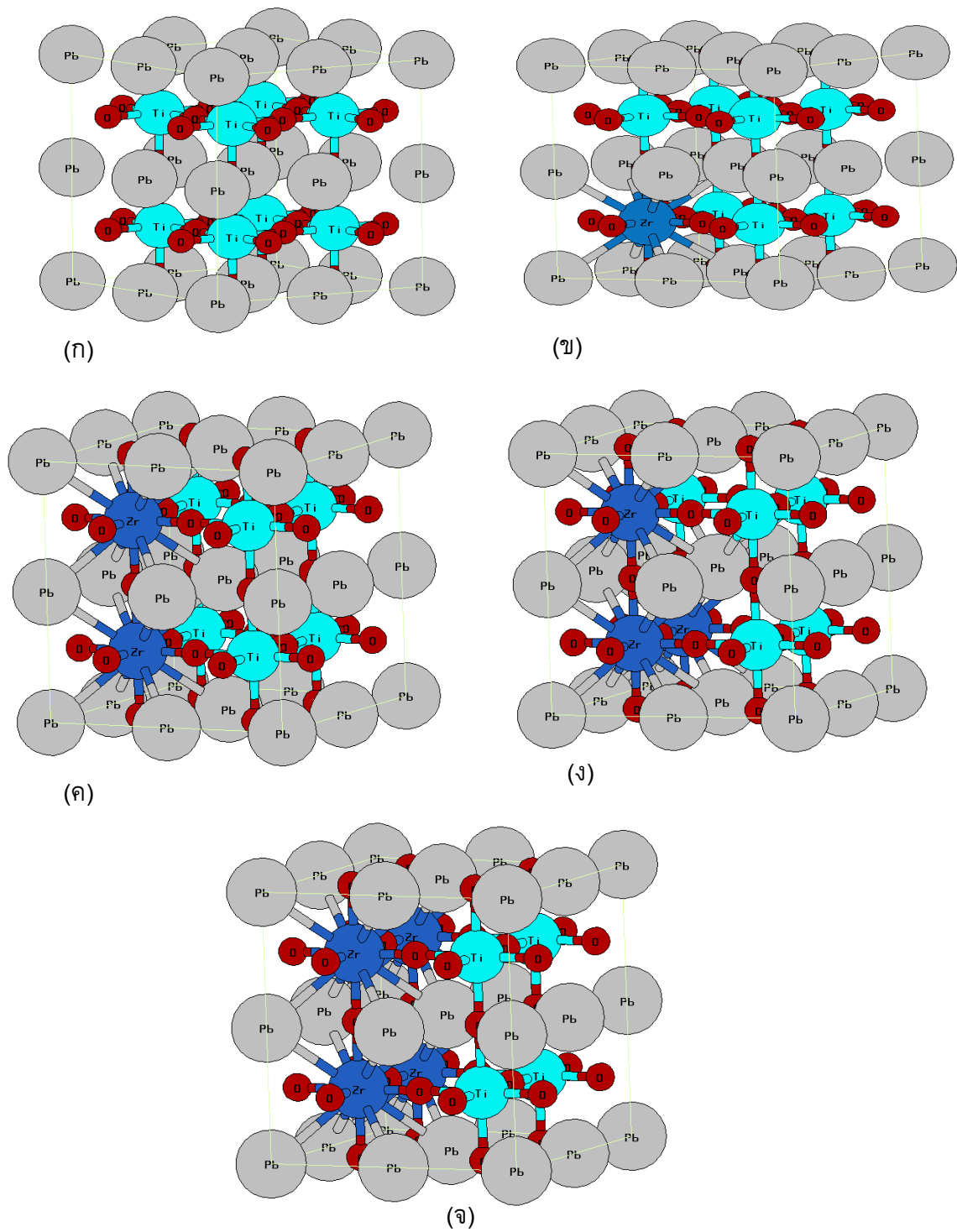
(ก)



(ข)

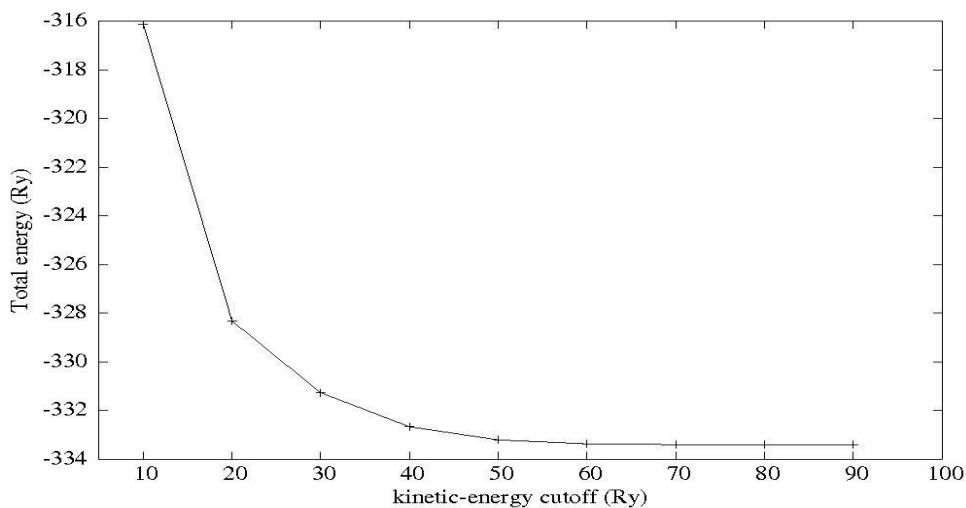
ภาพประกอบที่ 3.1 โครงสร้างหน่วยเซลล์แบบเพอโรฟสไกต์ (ก)  $\text{PbTiO}_3$  คิวบิก

(ข)  $\text{PbTiO}_3$  เตตระโกนอล

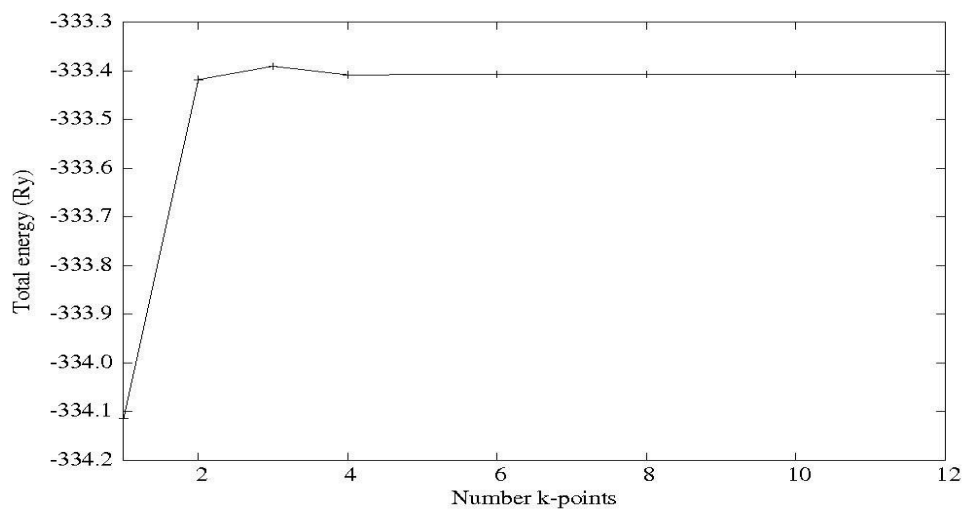


ภาพประกอบที่ 3.2 โครงสร้าง  $2 \times 2 \times 2$  หน่วยเซลล์ (ก)  $\text{PbTiO}_3$  (ข)  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.125}\text{Ti}_{0.875})\text{O}_3$   
 (ค)  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$  (ง)  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.375}\text{Ti}_{0.625})\text{O}_3$ , (จ)  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$

1.2 ทดสอบ kinetic energy cut-off และ k-points mesh โดยตรวจสอบดูการลู่เข้าของ kinetic energy cut-off และ k-points mesh



(ก)



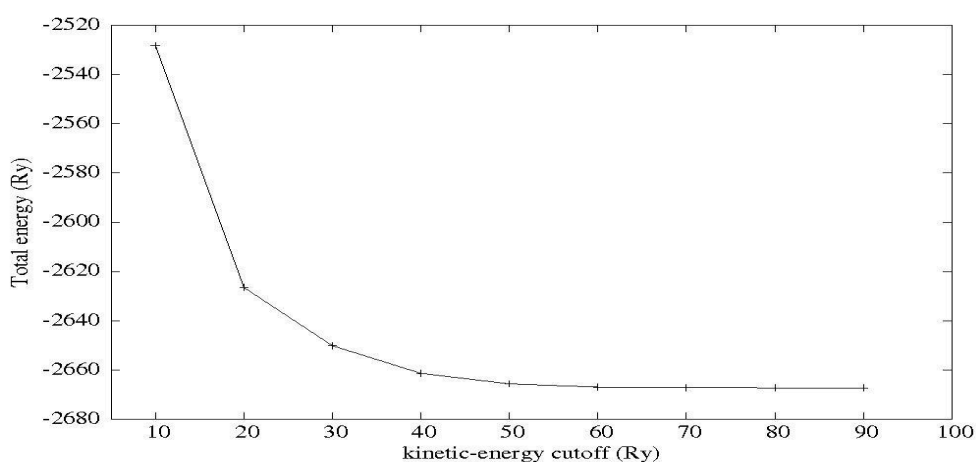
(ข)

ภาพประกอบที่ 3.3 (ก) กราฟตรวจสอบการลู่เข้าของ kinetic energy cut-off ของ 1 หน่วย เซลล์

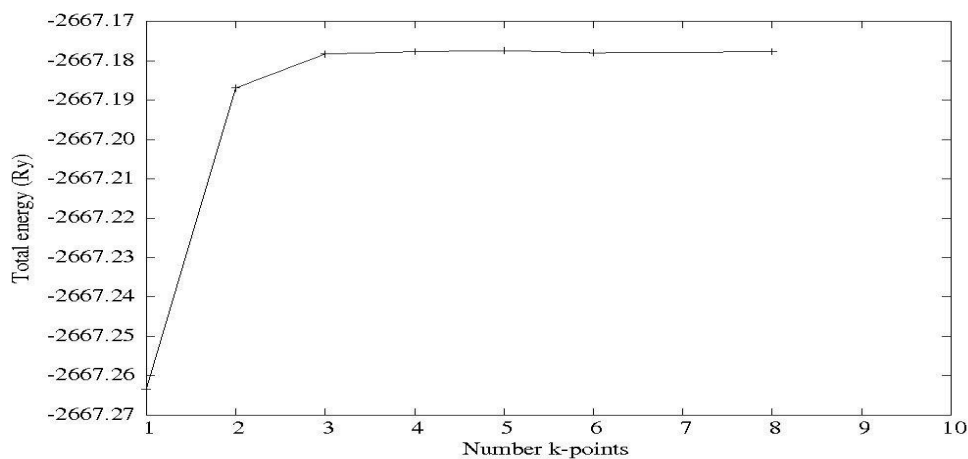
(ข) กราฟตรวจสอบการลู่เข้าของ k-points mesh ของ 1 หน่วยเซลล์

จากภาพประกอบ 3.3 (ก) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวม กับ kinetic energy cutoff ซึ่งเป็นการตรวจสอบตัวควบคุมฐานหลักให้มีขนาดพอเหมาะสำหรับระบบที่คำนวณ

โดยคำนวณค่า cut-off ขนาดต่างๆ กับพลังงานรวมของระบบและดูว่าพลังงานรวมลู่เข้าสู่ค่าหนึ่งซึ่งเป็นค่าที่เหมาะสมกับระบบที่คำนวณซึ่งจากกราฟค่าที่ได้ประมาณ 45 Ry ที่ใช้ในการคำนวณคอมพิวเตอร์ จากกราฟ 3.3 (ข) เช่นเดียวกัน แสดงความสัมพันธ์ของพลังงานกับ k-points เป็นการตรวจสอบตัวควบคุมฐานหลักโดยใช้ k-points ที่ขนาดต่างๆและดูว่าพลังงานรวมที่ลู่เข้าสู่ค่าหนึ่งซึ่งเป็นค่าที่เหมาะสมเช่นกันในที่นี้คือที่ number 4 เป็นค่าที่เหมาะสมสำหรับระบบเป็นระบบ 3 มิติจะได้ k-points เท่ากับ  $4 \times 4 \times 4$  mesh.



(ก)



(ข)

ภาพประกอบที่ 3.4 (ก) กราฟตรวจสอบการลู่เข้าของ kinetic energy cut-off ของ  $2 \times 2 \times 2$  หน่วยเซลล์  
 (ข) กราฟตรวจสอบการลู่เข้าของ k-points mesh ของ  $2 \times 2 \times 2$  หน่วยเซลล์

จากภาพประกอบที่ 3.4 แสดงถึงการคำนวณตัวควบคุมฐานหลักของระบบ  $2 \times 2 \times 2$  หน่วยเซลล์ ตรวจสอบการลู่เข้าของพลังงานรวมของระบบจากการคำนวณได้ค่า kinetic energy cutoff ประมาณ 50 ขึ้นไปแต่เนื่องจากเราสามารถใช้ศักย์เทียมแบบอัลตราซอฟท์ ซึ่งใช้ cutoff เท่ากับ 30 Ry ก็เพียงพอกับระบบที่คำนวณ ในส่วนของจำนวน k-points ของระบบหลายหน่วยเซลล์ ใช้ค่า k-points number 4 สำหรับระบบ 3 มิติ k-points เท่ากับ  $4 \times 4 \times 4$

## 2. คำนวณโครงสร้างเสถียร

2.1 คำนวณแบบ Self-Consistent Fields (SCF) เพื่อหาพลังงานรวมของระบบ โดยแปรค่าค่าคงที่ผลึก  $a$  สำหรับโครงสร้างแบบคิวบิกใน 1 หน่วยเซลล์

2.2 คำนวณแบบ Self-Consistent Fields (SCF) หาพลังงานรวมของระบบโดยให้ค่า  $c/a$  คงที่ และแปรค่าค่าคงที่ผลึก  $a$  สำหรับโครงสร้างแบบเตตระโกนอลใน 1 หน่วยเซลล์

2.3 คำนวณแบบ Self-Consistent Fields (SCF) หาพลังงานรวมของระบบโดยให้ค่า  $a$  จาก 1 หน่วยเซลล์คงที่ และแปรค่า  $c/a$  ในโครงสร้างแบบเตตระโกนอลใน  $2 \times 2 \times 2$  หน่วยเซลล์

2.4 ขั้นตอนของการคำนวณโครงสร้างเสถียรของระบบ คือพีที่ 1 หน่วยเซลล์ และพีแซดที่ค่าพลังงานรวมที่ได้จากการคำนวณเป็นปริมาณที่เหมาะสมอย่างยิ่งที่จะนำมาใช้ศึกษาหาโครงสร้างเสถียรในผลึกกระบวนการในการคำนวณหาค่าของค่าคงที่ผลึกสมมูลของโครงสร้างผลึกหนึ่ง ๆ นั้นทำได้โดยเปรียบเทียบค่าของพลังงานรวม (ซึ่งเท่ากับพลังงานที่สถานะพื้นบวกกับ พลังงานที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างไอออน) ที่ค่าคงที่ผลึกขนาดต่าง ๆ ค่าของค่าคงที่ผลึกที่ให้ค่าพลังงานรวมต่ำที่สุดจะเป็นค่าคงที่ผลึกสมมูลที่ควรจะเป็นของโครงสร้างนั้นที่อุณหภูมิ 0 K โดยทั่วไปแล้วในการหาจุดที่ให้ค่าพลังงานรวมต่ำที่สุดจะหาโดยอาศัยกราฟของพลังงานรวมที่เป็นฟังก์ชันของปริมาตร ซึ่งสร้างขึ้นโดยการปรับค่าของพลังงานรวมที่ปริมาตรต่าง ๆ โดยใช้ Murnaghan equation of state

$$E_0(V) = E_0(V_0) + \frac{B_0 V}{B_0(B_0 - 1)} \left[ B_0' \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B_0'} - 1 \right] \quad (3.1)$$

เราสามารถที่จะหาค่าของบัลค์มอดูลัส และปริมาตรสมมูลของโครงสร้างนั้นได้จาก  $B_0$  และ  $V_0$  ซึ่งเป็นพารามิเตอร์ที่ได้จากการฟิตกับสมการที่ 3.1 (ส่วน  $B_0'$  จะเท่ากับค่าอนุพันธ์ของ  $B_0$  เทียบกับความดันที่ปริมาตรสมมูล  $V_0$ ) จากปริมาตรสมมูลที่ได้เราก็สามารถแปลงหาค่าคงที่ผลึกที่สมมูลได้

นอกจากนี้โดยการเปรียบเทียบค่าของพลังงานรวมที่ปริมาตรสมมูล ของแต่ละโครงสร้างผลึก เรายังสามารถหาได้ว่าผลึกของเราควรจะมีโครงสร้างเป็นแบบใด โครงสร้างที่มี

พลังงานต่ำที่สุดจะเป็นโครงสร้างที่มีความเสถียรที่สุดและเป็นโครงสร้างที่ควรจะเป็นในวัสดุชั้นนั้น

### 3. คำนวณความหนาแน่นสถานะ (DOS)

3.1 คำนวณแบบ Self-Consistent Fields ของพีที่ 1 หน่วยเซลล์ และพีแซดที

3.2 คำนวณแบบ non-Self-Consistent Fields หากการกระจายตัวของสถานะและระดับพลังงานของอิเล็กตรอน

3.3 คำนวณการกระจายสถานะพลังงานของแต่ละอะตอมในแต่ละหน่วยเซลล์

### 4. คำนวณโครงสร้างแถบพลังงาน

คำนวณหาโครงสร้างแถบพลังงานทำโดยการแก้สมการ KS แบบ self-consistent โดยที่โครงสร้างแถบพลังงานในผลึกนั้นจะหามาจากค่าของค่าเจาะจงจากสมการ Kohn-Sham ถึงแม้ว่าค่าเจาะจงจากสมการ Kohn-Sham ที่ได้จาก DFT จะไม่มี ความหมายที่ชัดเจนทางฟิสิกส์ และไม่มีทฤษฎีที่ให้เห็นความเกี่ยวข้องกับโครงสร้าง แถบพลังงาน แต่แถบพลังงานที่ได้จากค่าเจาะจงเหล่านี้ ค่อนข้างที่จะให้ผลสอดคล้องกับ แถบพลังงานที่ได้จากการทดลองมีขั้นตอนการคำนวณดังนี้

4.1 คำนวณแบบ Self-Consistent Fields หาพลังงานรวมทั้งหมดของระบบ

4.2 คำนวณแบบ non-Self-Consistent Fields สำหรับระบบที่มีเงื่อนไขขอบเขตแบบมี คาบที่อาศัยทฤษฎีของบลอช จะมีการอินทิเกรตปริมาณที่เป็นฟังก์ชันของเวกเตอร์คลื่น  $\vec{k}$  ใน first Brillouin zone (1BZ) เนื่องจากปริมาณที่ค่า  $\vec{k}$  ใกล้เคียง กันจะไม่มี การเปลี่ยนแปลงมากนัก เราสามารถประมาณการค่านี้ได้โดยใช้วิธีเชิงตัวเลขซึ่งคำนวณค่าของฟังก์ชันที่บางค่าของ k point เท่านั้น เลือก k-points ที่จุด  $\Gamma - X - M - R - \Gamma$

4.3 คำนวณโครงสร้างแถบพลังงาน

โดยทั่วไปแล้วค่าของฟังก์ชันที่ ณ ตำแหน่ง  $\vec{k}$  และ  $-\vec{k}$  จะมีค่าเท่ากัน เนื่องมาจากคุณสมบัติของสมมาตรแบบกลับ ดังนั้นจึงไม่มีความจำเป็นที่จะต้องคำนวณค่า ของฟังก์ชันซ้ำซ้อนกันสองตำแหน่ง เราสามารถลดจำนวนของ k-point ลงครึ่งหนึ่งได้โดย อาศัยสมมาตรแบบกลับ นอกจากนี้แล้ว 1BZ ยังมีสมมาตรเดียวกันกับจุดสมมาตรของ โครงสร้างผลึกอีกด้วย ดังนั้นค่าที่ต้องคำนวณจึงเหลือเพียงแคที่อยู่ใน irreducible Brillouin Zone เท่านั้น ซึ่งทำให้ช่วยลดจำนวนของ k-point ที่ต้องใช้ลงได้เป็นอย่างมาก อีกเทคนิค หนึ่งที่สามารถช่วยในการลดจำนวนของ k-point ที่ต้องใช้ลงไปได้โดยที่ระดับความถูกต้องยัง เหมือนเดิม คือ การเลื่อน k mesh ซึ่งจะทำให้ k-point ที่อยู่ ณ ตำแหน่ง สมมาตรชั้นสูง นั้นไปอยู่ในตำแหน่งที่ต่ำไปมากขึ้น ซึ่งก็จะทำให้ได้ประโยชน์จากการใช้คุณสมบัติของสมมาตร ของ 1BZ ได้มากขึ้น

## 5. คำนวณโพลาริเซชัน

5.1 คำนวณแบบ Self-Consistent Fields และเลื่อนตำแหน่งตะกั่ว ในแนวแกน z และสำรวจการลู่เข้าของ ความหนาแน่นอิเล็กตรอนและพลังงานรวมของระบบ

5.2 คำนวณแบบ non-Self-Consistent Fields ในส่วนของการสร้างค่าข้อมูลเริ่มต้นเพิ่ม การคำนวณค่าโพลาริเซชันโดยใช้วิธีการของ berry phase และเลื่อนตำแหน่งของตะกั่วในแนวแกน z ของหน่วยเซลล์

5.3 คำนวณแบบ Self-Consistent Fields และเลื่อนตำแหน่งของไทเทเนียมและเซอร์โคเนียมในแนวแกน z และสำรวจการลู่เข้าของ ความหนาแน่นอิเล็กตรอนและพลังงานรวมของระบบ

5.4 คำนวณแบบ non-Self-Consistent Fields ในส่วนของการสร้างค่าข้อมูลเริ่มต้นเพิ่ม การคำนวณค่าโพลาริเซชันโดยใช้วิธีการของ berry phase และเลื่อนตำแหน่งของไทเทเนียมและเซอร์โคเนียม ในแนวแกน z ของหน่วยเซลล์

ขั้นตอน 5.1-5.4 ค่าโพลาริเซชันคำนวณได้จากสมการ

$$P_j = \frac{1}{V_j} \sum_i Z_{ji}^* \Delta u_{ji} \quad (3.2)$$

โดยที่

$\Delta u_{ji} = u_{ji} - u_{ji}^0$  , การกระจัดอะตอมตัวที่ i จากตำแหน่งสมมูลใน หน่วยเซลล์ j

$V_j$  = ปริมาตรของระบบ

$Z_{ji}^*$  = ประจัญผลของแต่ละอะตอม i ในหน่วยเซลล์ j

5.5 คำนวณโดยใช้วิธีการไฟฟ้าสถิตเพื่อเปรียบเทียบกับวิธีการหลักการพื้นฐาน เริ่มต้นจากการพิจารณาการกระจัดทางไฟฟ้า

$$D = \varepsilon_0 E + P \quad (3.3)$$

ที่บริเวณรอยต่อระหว่างชั้นภายในสสาร การกระจัดทางไฟฟ้าจะเท่ากับ

$$D_1 = D_2 \quad (3.4)$$

$$\varepsilon_1 E_1 + P_1 = \varepsilon_2 E_2 + P_2 \quad (3.5)$$

และสนามไฟฟ้าภายในรวมจะต้องเท่ากับศูนย์ที่บริเวณรอยต่อ

$$(1-x)E_1 + xE_2 = 0 \quad (3.6)$$

จากสมการที่ (3.3)–(3.6) จะได้

$$P = \frac{P_0}{1 + (x\varepsilon_1 / (1-x)\varepsilon_2)}, \quad (3.7)$$



## บทที่ 4

### ผลและการอภิปรายผล

ผลการคำนวณในงานวิจัยนี้มี 4 ส่วน ตามวิธีการวิจัยคือโครงสร้างเสถียร ความหนาแน่นสถานะ โครงสร้างแถบพลังงาน และโพลาริเซชัน

#### 4.1 การคำนวณโครงสร้างเสถียร

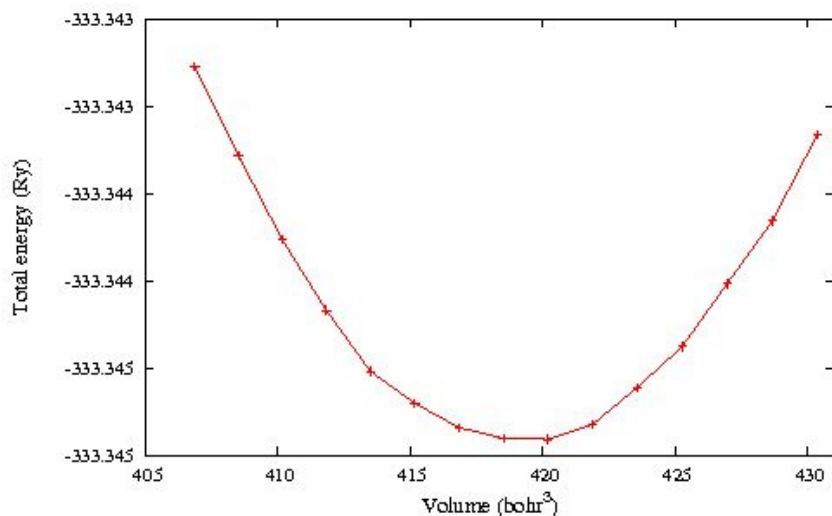
โครงสร้างเสถียรของพีที 1 หน่วยเซลล์ และพีแซดที ในโครงสร้างแบบคิวบิก และเตตระโกนอลแสดงในตารางที่ 4.1 สำหรับพีที 1 หน่วยเซลล์ คำนวณทั้งในโครงสร้างแบบคิวบิก (space group  $Pm\bar{3}m$ , number 221 ) และเตตระโกนอล (space group  $P4mm$ , number 99 ) ใน 1 หน่วยเซลล์ ในส่วนของพีแซดที  $2 \times 2 \times 2$  หน่วยเซลล์ คำนวณในโครงสร้างแบบเตตระโกนอล

ตารางที่ 4.1 แสดงการคำนวณโครงสร้างเสถียรของพีแซดที

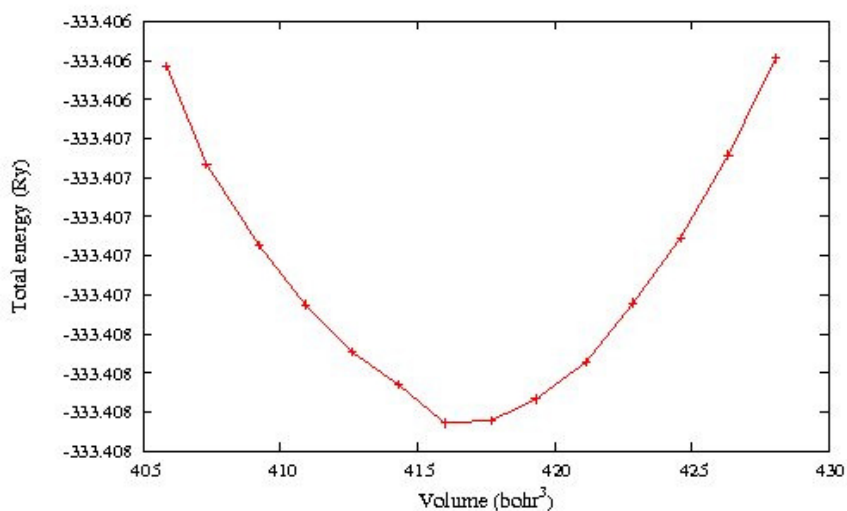
คิวบิก	$a$ (Å)	เตตระโกนอล	$a$ (Å)	$c$ (Å)	เตตระโกนอล	$c/a$
Exp	3.97	Exp	3.90	4.15	$PbTiO_3$	1.021
LDA	3.89	LAPW+LO	3.83	4.17	$PbZr_{0.125}Ti_{0.875}O_3$	1.021
B3PW	3.93	DFT	3.86	4.03	$PbZr_{0.25}Ti_{0.75}O_3$	1.035
B3LYP	3.96	FP-LAPW	3.94	4.20	$PbZr_{0.375}Ti_{0.625}O_3$	1.032
PBE(this work)	3.96	PBE(this work)	3.86	4.12	$PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$	1.041

พบว่าค่าคงที่ผลึกของพีทีโครงสร้างแบบคิวบิกและเตตระโกนอลใน 1 หน่วยเซลล์ ให้ค่าที่ต่ำกว่าค่าจากการทดลองเล็กน้อยโดยคลาดเคลื่อนไป 0.25 % และ 1.03 % ตามลำดับ สำหรับพีแซดทีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล  $2 \times 2 \times 2$  หน่วยเซลล์ พบว่าเมื่อเพิ่มส่วนผสมของเซอร์โคเนียมเข้าไปทำให้ค่า  $c/a$  เพิ่มขึ้น ยกเว้นที่  $x = 0.375$  ให้ค่าที่ต่ำลงไปเล็กน้อย

เมื่อพิจารณาเลดไทเทเนทและเลดเซอร์โคเนทโครงสร้างแบบคิวบิกซึ่งมีค่าคงที่ผลึกที่คำนวณได้คือ  $a_{PT} = 3.960 \text{ \AA}$  และ  $a_{PZ} = 4.177 \text{ \AA}$  ตามลำดับผลที่ได้สอดคล้องกับค่าจากการทดลอง จากค่าคงที่ผลึกที่ต่างกัันระหว่างเลดไทเทเนทและเลดเซอร์โคเนทนั้นทำให้เกิด small misfit strain  $\eta = (a_{PZ} - a_{PT})/a_{PT} \approx 0.0549$  ซึ่งเป็นผลทำให้ค่าโพลาไรเซชันของพีแซดทีกรณี  $x \neq 0$  ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ



(ก)

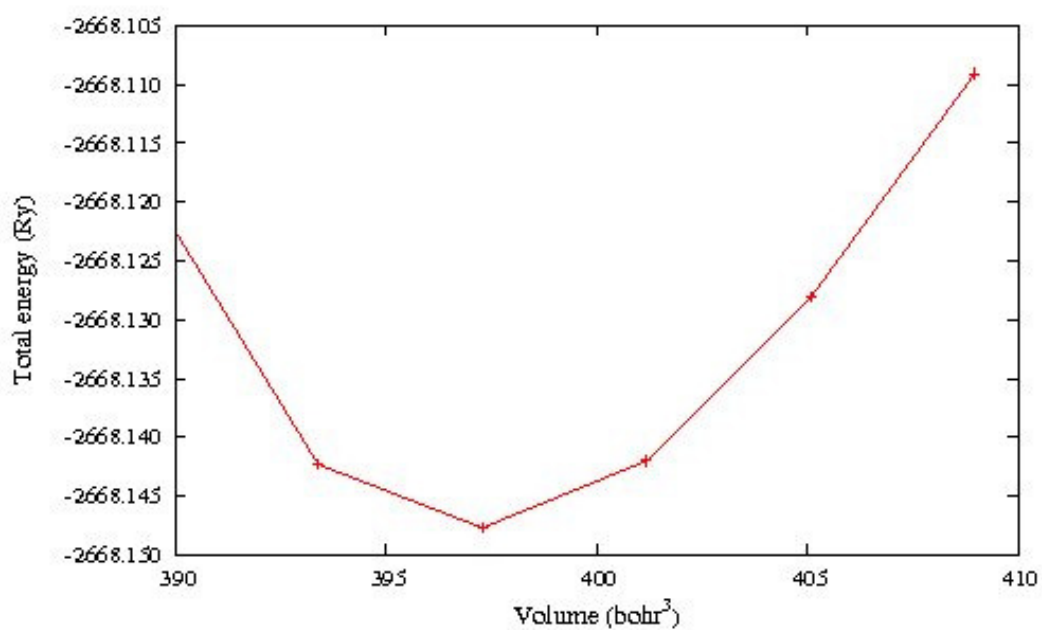


(ข)

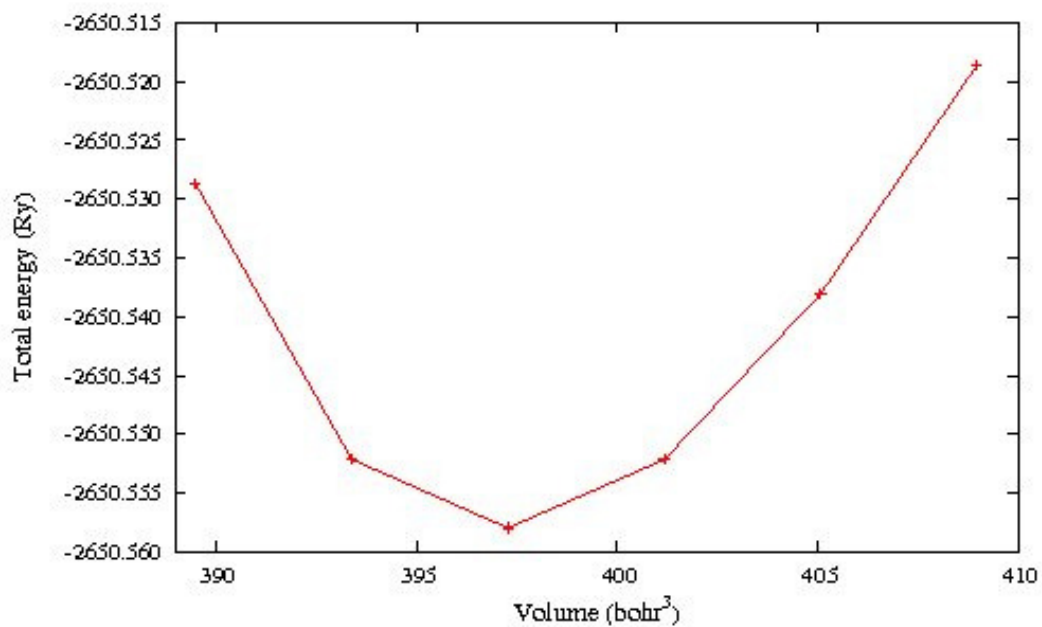
ภาพประกอบที่ 4.1 (ก) กราฟแสดงการคำนวณหาโครงสร้างเสถียรแบบคิวบิกของ  $\text{PbTiO}_3$  ในหน่วยเซลล์

(ข) กราฟแสดงการคำนวณหาโครงสร้างเสถียรแบบเตตระโกนอลของ  $\text{PbTiO}_3$  ในหน่วยเซลล์

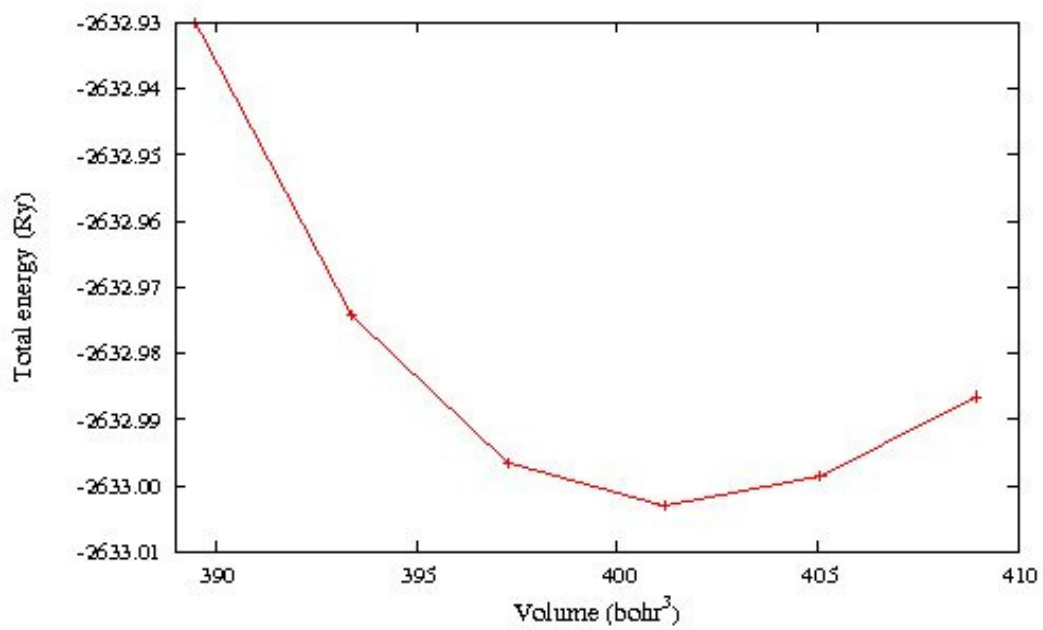
จากกราฟแสดงความสัมพันธ์ของพลังงานรวมของระบบซึ่งเป็นฟังก์ชันของปริมาตรจุดที่ทำให้ค่าพลังงานรวมต่ำที่สุดคือปริมาตรของระบบที่ให้โครงสร้างเสถียรที่สุด ภาพประกอบที่ 4.1 (ก) เป็นกราฟของพีที่ 1 หน่วยเซลล์ ที่เป็นโครงสร้างแบบคิวบิกและกราฟ 4.1 (ข) เป็นกราฟของพีที่ 1 หน่วยเซลล์ที่เป็นโครงสร้างแบบเตตระโกนอล



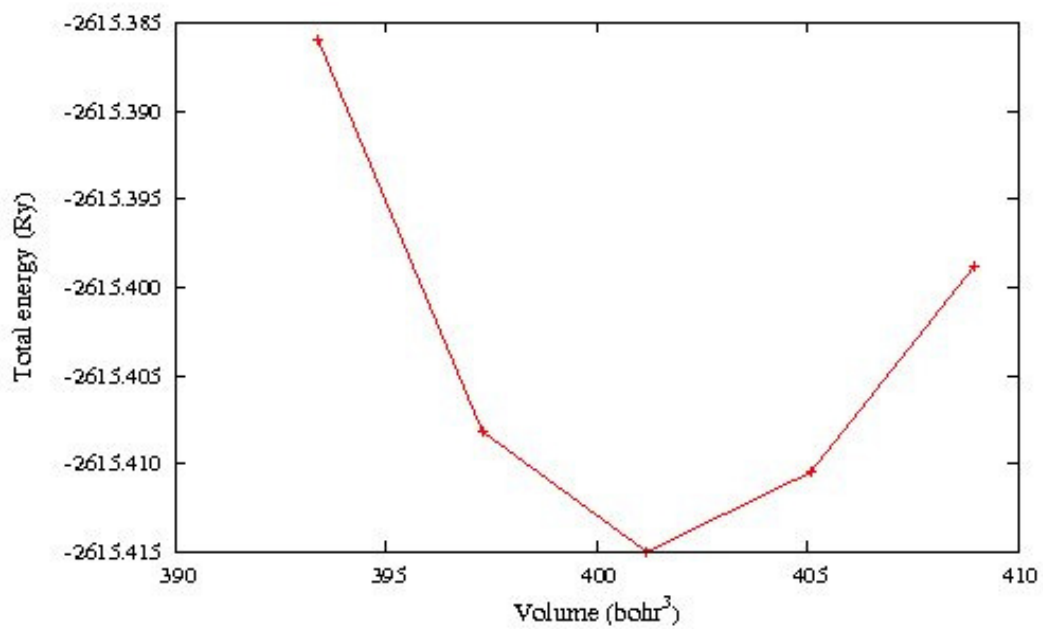
(n)



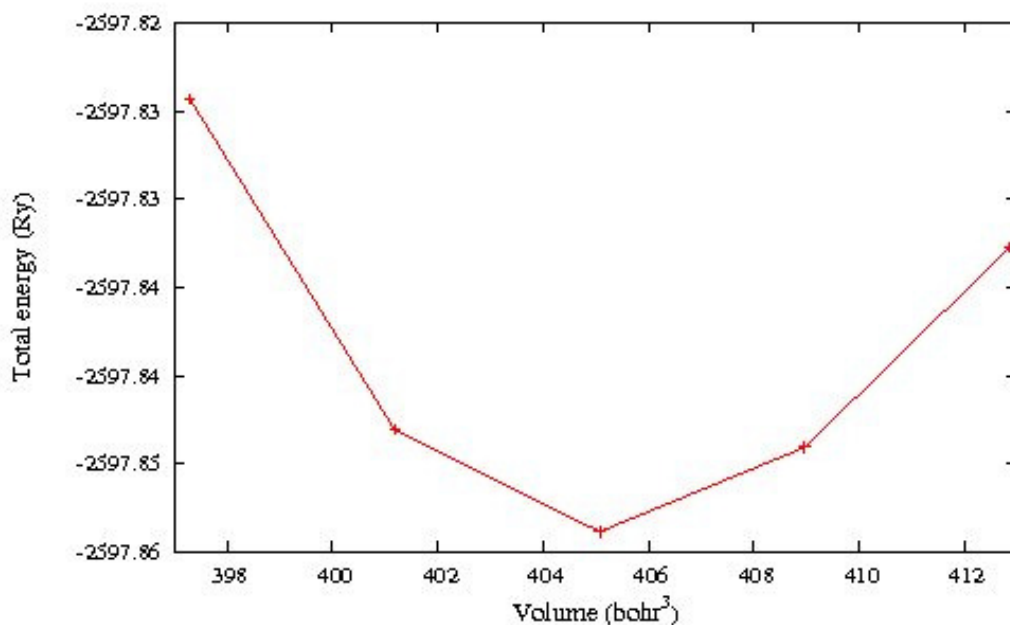
(n1)



(i)

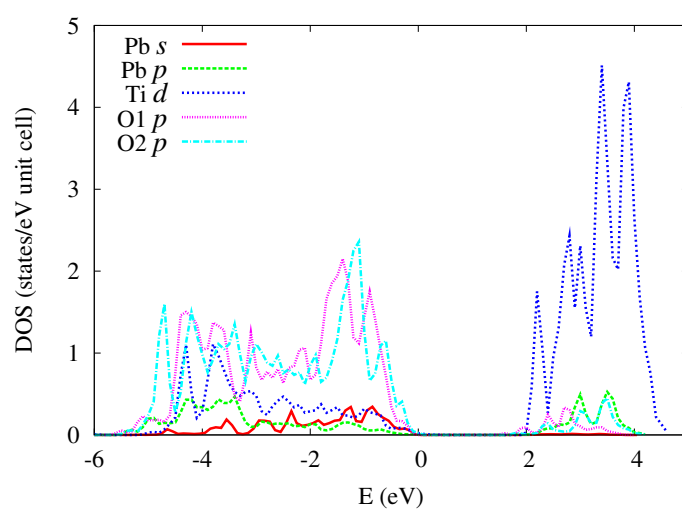


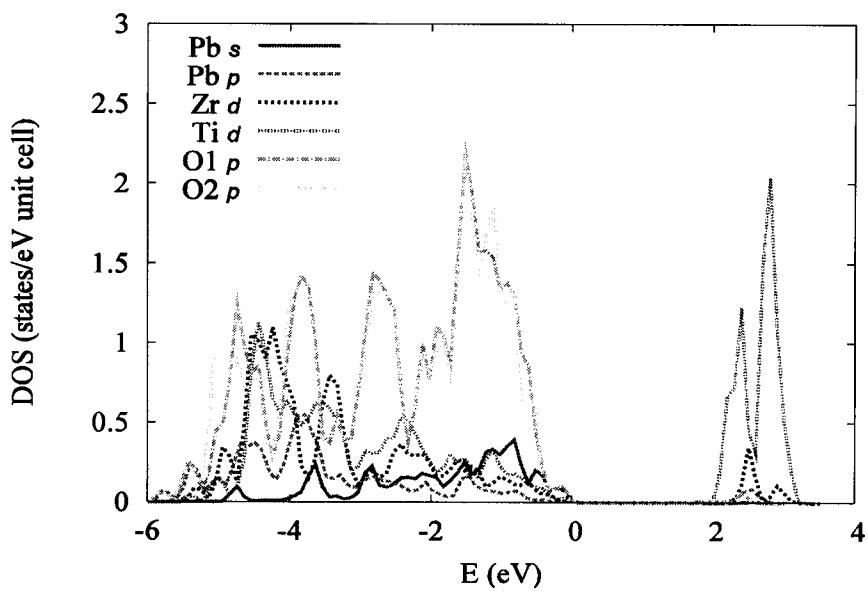
(j)



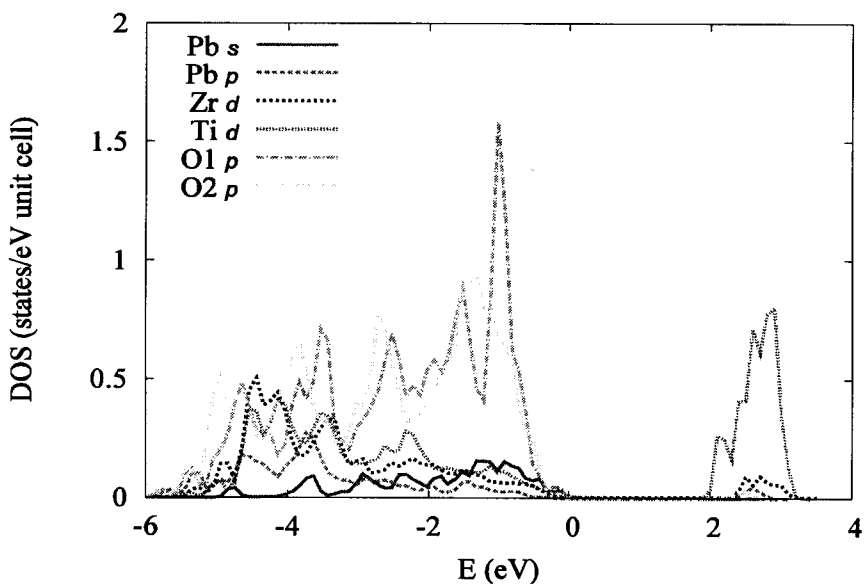
(จ)

- ภาพประกอบที่ 4.2
- (ก) กราฟแสดงการคำนวณหาโครงสร้างเสถียรแบบเตตระโกนอลของ  $\text{PbTiO}_3$  ใน  $2 \times 2 \times 2$  หน่วยเซลล์
  - (ข) กราฟแสดงการคำนวณหาโครงสร้างเสถียรแบบเตตระโกนอลของ  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.125}\text{Ti}_{0.875})\text{O}_3$  ใน  $2 \times 2 \times 2$  หน่วยเซลล์
  - (ค) กราฟแสดงการคำนวณหาโครงสร้างเสถียรแบบเตตระโกนอลของ  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$  ใน  $2 \times 2 \times 2$  หน่วยเซลล์
  - (ง) กราฟแสดงการคำนวณหาโครงสร้างเสถียรแบบเตตระโกนอลของ  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.375}\text{Ti}_{0.625})\text{O}_3$  ใน  $2 \times 2 \times 2$  หน่วยเซลล์
  - (จ) กราฟแสดงการคำนวณหาโครงสร้างเสถียรแบบเตตระโกนอลของ  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  ใน  $2 \times 2 \times 2$  หน่วยเซลล์



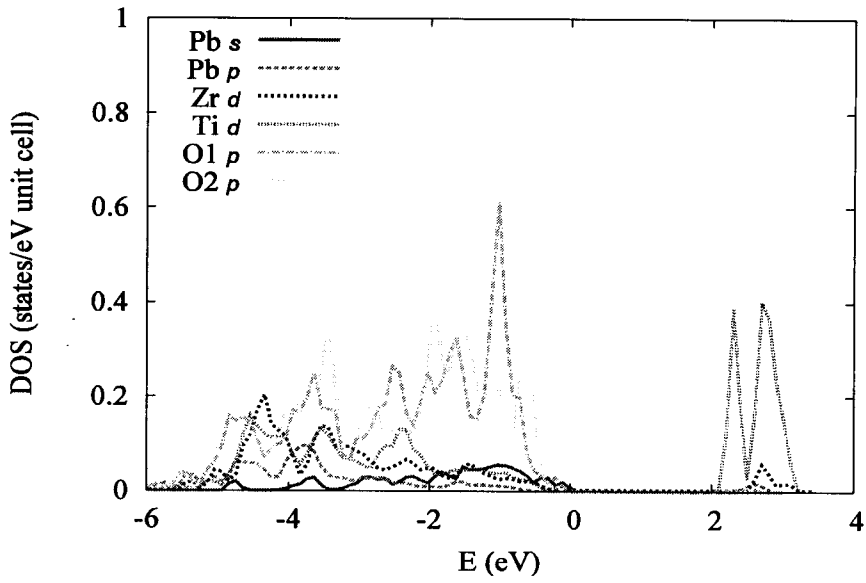


(n)

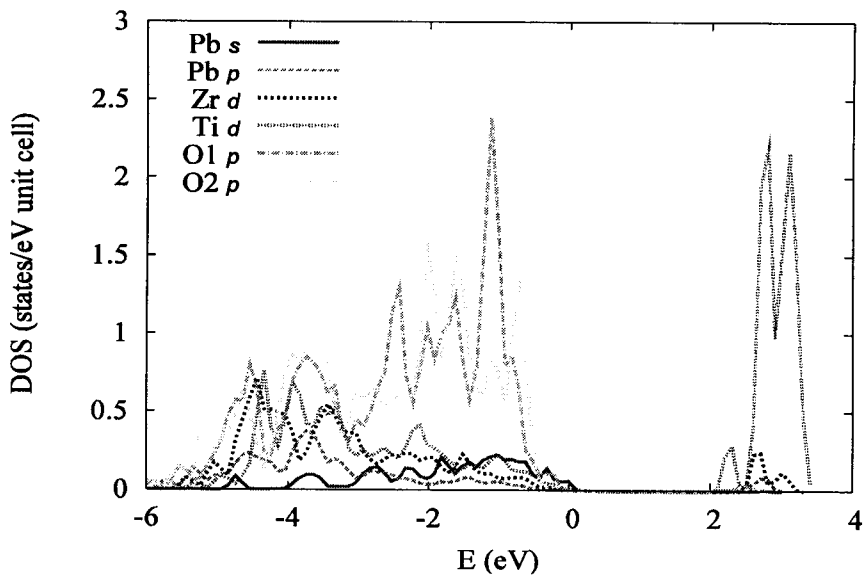


(l)





(ก)



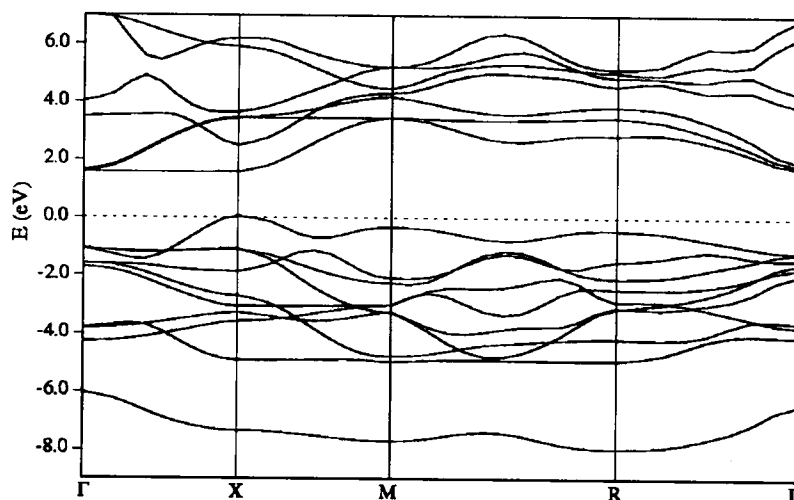
(ง)

- ภาพประกอบที่ 4.4 (ก) กราฟแสดง DOS profile ของ  $\text{PbZr}_{0.125}\text{Ti}_{0.875}\text{O}_3$   
 (ข) กราฟแสดง DOS profile ของ  $\text{PbZr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$   
 (ค) กราฟแสดง DOS profile ของ  $\text{PbZr}_{0.375}\text{Ti}_{0.625}\text{O}_3$   
 (ง) กราฟแสดง DOS profile ของ  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$

DOS profiles ของพีที บัลด์ และพีแซดที่  $2 \times 2 \times 2$  หน่วยเซลล์ แสดงในภาพประกอบที่ 4.3 ซึ่งภาพที่ 4.3 (ก) สำหรับพีที 1 หน่วยเซลล์ และภาพที่ 4.3 (ข) สำหรับพีแซดที่ กรณีที่  $x = 0$  ในแถบเวเลนซ์ส่วนใหญ่เกิดจากการกระจายของ  $2p$  อีเล็กตรอนของออกซิเจน และแถบการนำส่วนใหญ่เกิดจากการกระจายตัวของ  $3d$  อีเล็กตรอนของไทเทเนียม การกระจายของ  $Ti-3d$  และ  $O-2p$  ที่ระดับพลังงานจาก  $-6$  eV ถึง  $-2$  eV และ  $Pb-6s, 6p$  และ  $O-2p$  ที่ระดับพลังงานจาก  $-4$  eV ถึง  $0$  eV ซึ่งเป็นช่วงของการเกิดอันตรกิริยาอย่างเข้มระหว่างคู่ของ  $Ti-O$  และ  $Pb-O$  การเกิดอันตรกิริยาอย่างเข้มทำให้เกิดไดโพล (dipole) ภายในสสารจากไดโพลที่เกิดขึ้นเองทำให้สสารแสดงคุณสมบัติไฟฟ้าแบบเฟอร์โร ผลข้างต้นเป็นเหตุผลหนึ่งที่ทำให้สารตัวอย่างพีที 1 หน่วยเซลล์ และพีแซดที่  $2 \times 2 \times 2$  หน่วยเซลล์ มีคุณสมบัติเป็นสารพวกเฟอร์โรอิเล็กทริก ความหนาแน่นสถานะของพีแซดที่  $2 \times 2 \times 2$  หน่วยเซลล์ ที่  $x = 0.125, 0.25, 0.375,$  และ  $0.5$  แสดงในภาพที่ 4.4 (ก) (ข) (ค) (ง) ตามลำดับ DOS profiles แสดงในแถบเวเลนซ์ความหนาแน่นสถานะของ  $O-2p$  มีการกระจายที่ใกล้เคียงกับระดับพลังงานเฟอร์มิ ในขณะที่แถบการนำลักษณะของความหนาแน่นสถานะที่พบส่วนใหญ่ของ  $Ti-3d$   $Zr-4d$  และ  $O-2p$  ตามลำดับ เพราะฉะนั้น  $Ti-3d$  มีผลต่อคุณสมบัติของสารประกอบพีแซดที่เมื่อเจือสารเซอร์โคเนียมความหนาแน่นสถานะของ  $Ti-3d$  ลดลงและระดับพลังงานเลื่อนสูงขึ้นเป็นผลทำให้ช่องว่างแถบพลังงานกว้างขึ้น

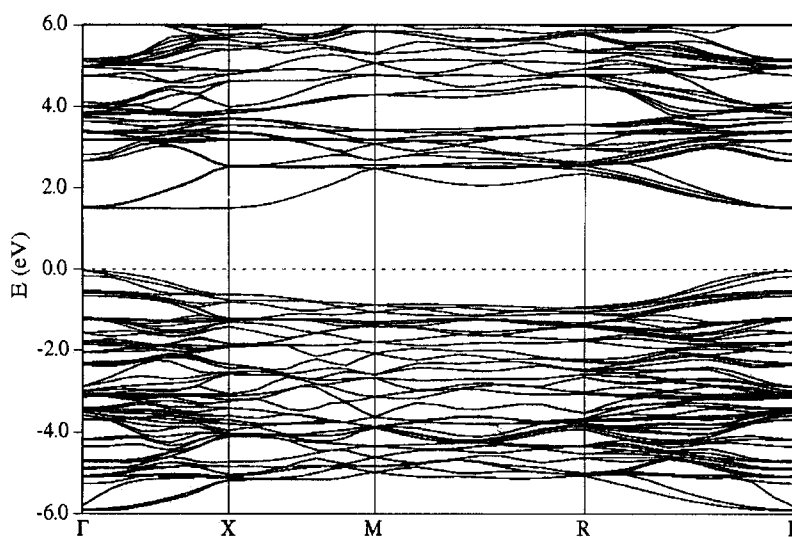
#### 4.2.2 โครงสร้างแถบพลังงาน

จากการคำนวณแถบพลังงานของสารพีแซดที่พบว่าแถบพลังงานแบ่งออกเป็นสองส่วนคือ แถบเวเลนซ์ (valence band) และแถบการนำ (conduction band) เมื่อทำการเพิ่มสัดส่วนของเซอร์โคเนียมเข้าไปแถบพลังงานของแต่ละโครงสร้างมีลักษณะที่แตกต่างกันดังภาพประกอบที่ 4.5 และได้คำนวณหาพลังงานเฟอร์มิของระบบในแต่ละโครงสร้าง

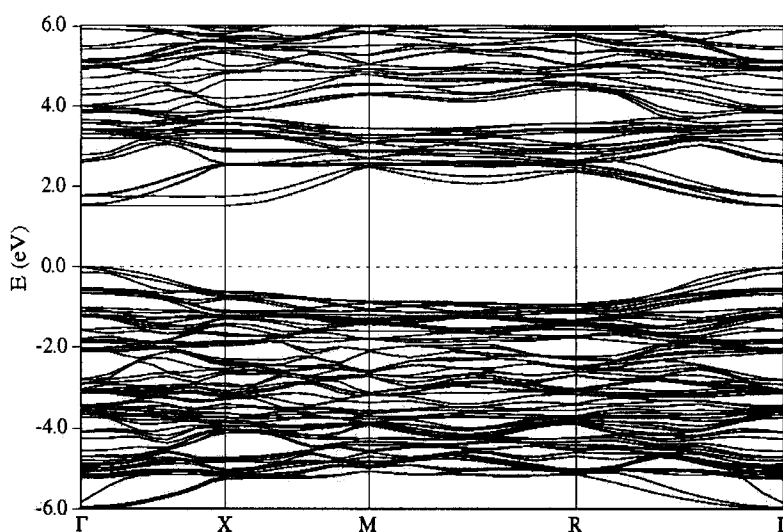


(ก)

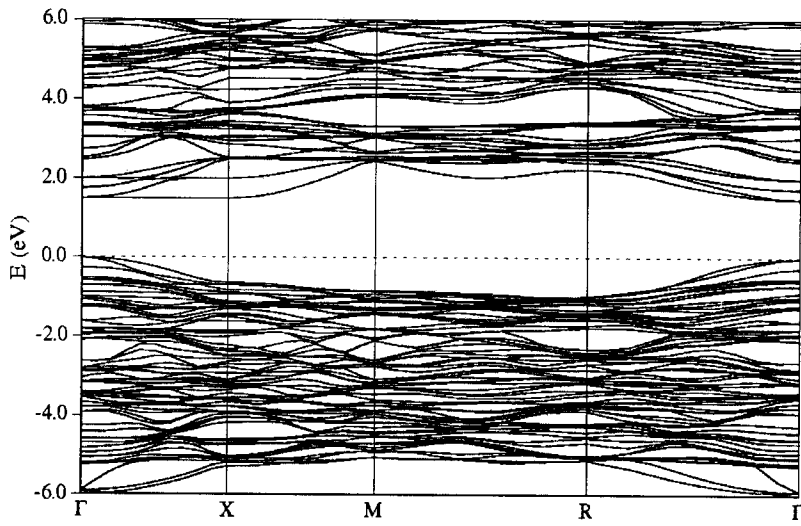
โครงสร้างแถบพลังงานของพีที 1 หน่วยเซลล์ จากภาพ (ก) ในโครงสร้างแบบเตตระโกนอลจากเส้นทางสมมาตรของ Brillouin zone จากกราฟแถบพลังงานแบ่งเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนของแถบเวเลนซ์และแถบการนำ ในส่วนของแถบเวเลนซ์พบว่าจุด  $X$  เป็นจุดที่มีค่าพลังงานสูงสุดโดยที่จุดนี้คือพลังงานเฟอร์มิ จากค่าพลังงานระหว่างประมาณ -5 ถึง 0 eV ที่ต่ำกว่าพลังงานเฟอร์มิพบว่ามี 9 แถบวาเลนซ์ที่เกิดจากอันตรกิริยาอย่างเข้ม ระหว่าง  $2p$  อิเล็กตรอนของออกซิเจน กับ  $3d$  อิเล็กตรอนของไทเทเนียม ในส่วนของบริเวณแถบการนำพบว่าจุด  $\Gamma$  ให้ค่าพลังงานต่ำสุด และมีบางแถบพลังงานจาก  $3d$  อิเล็กตรอนของ Ti ที่เลื่อนอยู่ในชั้นแถบการนำโดยรวมแล้วในแถบการนำจะพบ  $3d$  อิเล็กตรอนของไทเทเนียม  $2p$  อิเล็กตรอนของเลด และ  $2p$  อิเล็กตรอนของออกซิเจน



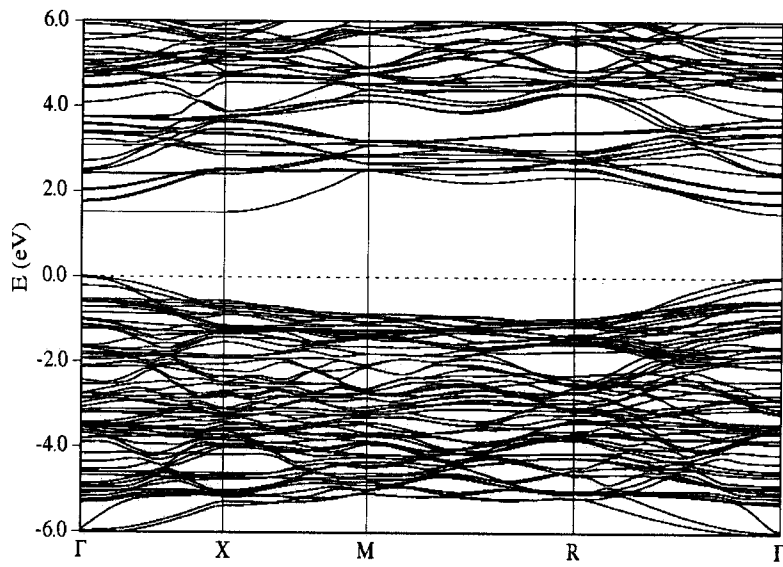
(ก)



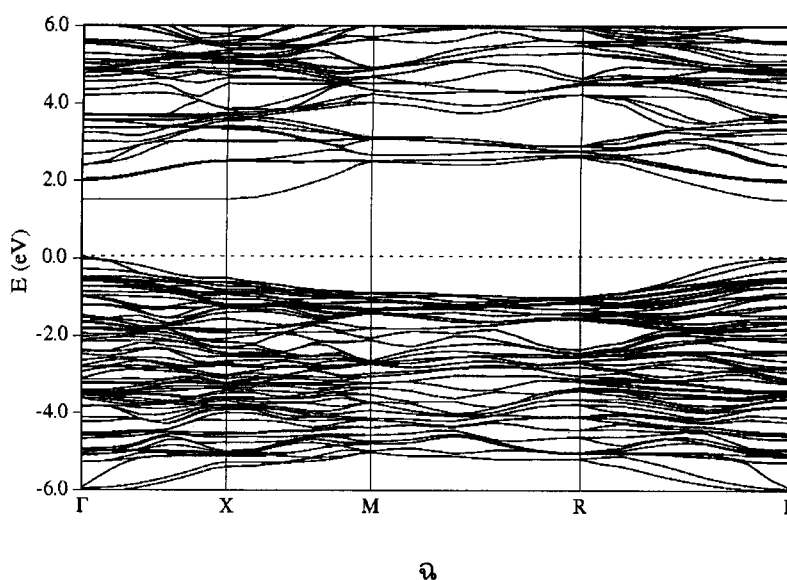
(ค)



(a)



(b)



ภาพประกอบที่ 4.5 โครงสร้างแถบพลังงาน

- (ก)  $\text{PbTiO}_3$  1 หน่วยเซลล์
- (ข)  $\text{PbTiO}_3$   $2 \times 2 \times 2$  หน่วยเซลล์
- (ค)  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.125}\text{Ti}_{0.875})\text{O}_3$
- (ง)  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$
- (จ)  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.375}\text{Ti}_{0.625})\text{O}_3$
- (ฉ)  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$

จากภาพประกอบที่ 4.5 (ข) (ค) (ง) (จ) และ (ฉ) เมื่อทำการเพิ่มสัดส่วนของเซอร์โคเนียม ในระบบพบว่าค่าพลังงานเฟอร์มิเลื่อนเข้าใกล้แถบการนำเพิ่มมากขึ้นแต่โครงสร้างแถบพลังงานของแต่ละโครงสร้างพบว่าในแถบเวเลนซ์การกระจายของแถบพลังงานมีลักษณะคล้ายกันแต่ในแถบการนำ แถบพลังงานบางเส้นมีการซ้อนทับกันซึ่งเกิดจากผลของการขยายหน่วยเซลล์ เมื่อเจือเซอร์โคเนียม โครงสร้างแถบพลังงานมีลักษณะคล้ายกัน และแถบพลังงานที่ได้ไม่สามารถที่จะหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน (band gap) ได้เพราะว่าในกรณีที่เป็นโครงสร้าง  $2 \times 2 \times 2$  หน่วยเซลล์ โครงสร้างแถบพลังงานเกิดการซ้อนทับกัน (overlap) แต่สามารถหาค่าช่องว่างแถบพลังงานได้จาก DOS

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าช่องว่างแถบพลังงาน และพลังงานเฟอร์มิของพีแซดที

สารตัวอย่าง	ช่องว่างแถบพลังงาน (eV)	พลังงานเฟอร์มิ (eV)
PbTiO <sub>3</sub> bulk	1.6 (2.85*)	11.7628
PbTiO <sub>3</sub> superlattice	1.6 (2.85*)	12.4745
Pb(Zr <sub>0.125</sub> Ti <sub>0.875</sub> )O <sub>3</sub>	1.95	12.7078
Pb(Zr <sub>0.25</sub> Ti <sub>0.75</sub> )O <sub>3</sub>	2.05	12.6861
Pb(Zr <sub>0.375</sub> Ti <sub>0.625</sub> )O <sub>3</sub>	2.15	12.9635
Pb(Zr <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> )O <sub>3</sub>	2.15	13.0199

\*Saghi-Szabo และคณะ, 1999

จากตารางที่ 4.2 ค่าช่องว่างแถบพลังงานของพีที 1 หน่วยเซลล์ และพีที 2 × 2 × 2 หน่วยเซลล์ มีค่าเท่ากันเพราะว่าเป็นโครงสร้างที่ยังไม่ได้เพิ่มสัดส่วนของเซอร์โคเนียม แต่เมื่อทำการเพิ่มเซอร์โคเนียม เข้าไปในระบบค่าช่องว่างแถบพลังงานเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของเซอร์โคเนียม ที่เพิ่มเข้าไป ในส่วนของค่าพลังงานเฟอร์มิจะเห็นได้ว่าค่าพลังงานเพิ่มมากขึ้น เพราะวาระบบมีความเป็นโลหะมากขึ้นจึงทำให้พลังงานเฟอร์มิเพิ่มขึ้น

### 4.3 โพลาริเซชัน

พีแซดทีเป็นสารไพโซอิเล็กตริกที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ มีอุณหภูมิคูรีอยู่ที่ประมาณ 390 เคลวิน ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรีนี้สารมีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกเมื่อลดอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีลักษณะของหน่วยเซลล์จะเปลี่ยนเป็นแบบเตตระโกนอลซึ่งมีสมบัติเป็นเฟร์โรอิเล็กตริก

จากที่กล่าวมานั้นเป็นข้อมูลที่ได้จากการทดลองแต่สำหรับทางด้านทฤษฎีและการจำลองด้วยคอมพิวเตอร์สามารถที่จะหาคุณสมบัติของวัสดุพีแซดทีที่แสดงสมบัติเป็นเฟร์โรอิเล็กตริกที่มีโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเองสามารถที่จะหาค่าโพลาริเซชันเพื่อมาเปรียบเทียบค่าที่ได้จากการทดลองจากงานวิจัยได้คำนวณค่าโพลาริเซชันของพีที 1 หน่วยเซลล์ และพีแซดที 2 × 2 × 2 หน่วยเซลล์ คำนวณโดยใช้วิธีการหลักการพื้นฐาน แสดงในตารางที่ 4.3

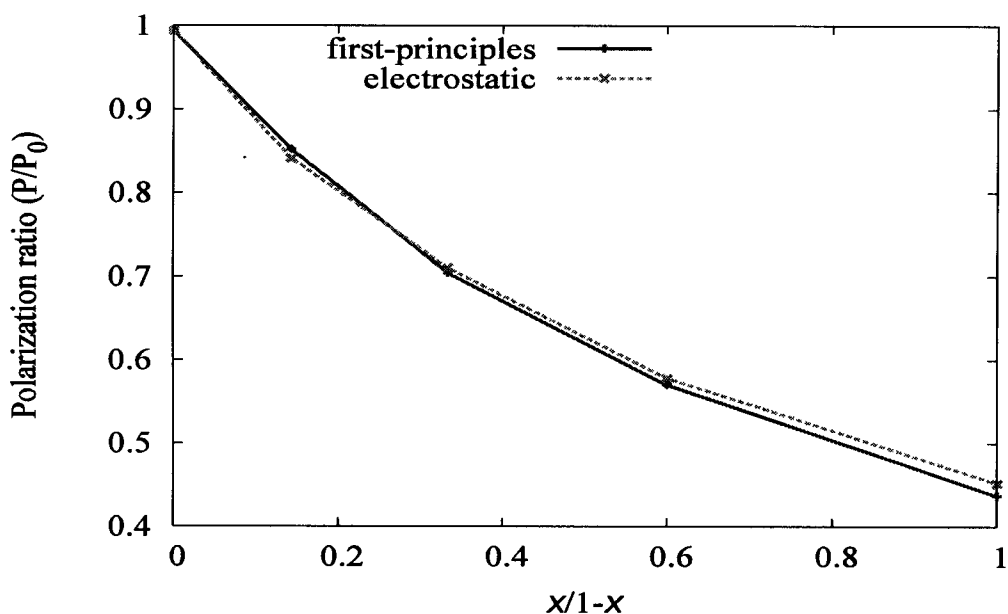
ตารางที่ 4.3 แสดงค่าโพลาริเซชันของพีแซดที

Unit cell	PbTiO <sub>3</sub> ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	PbTiO <sub>3</sub> ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	PbZr <sub>0.125</sub> Ti <sub>0.875</sub> O <sub>3</sub> ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	PbZr <sub>0.25</sub> Ti <sub>0.75</sub> O <sub>3</sub> ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	PbZr <sub>0.375</sub> Ti <sub>0.625</sub> O <sub>3</sub> ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	PbZr <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )
1	72.952	72.496	61.528	47.760	39.184	29.968
2	-	72.496	57.592	47.760	38.688	29.968
3	-	72.496	63.392	52.488	41.320	29.968
4	-	72.496	63.048	52.488	39.760	29.968
5	-	72.496	63.392	52.488	43.584	33.768
6	-	72.496	63.048	52.488	43.400	33.768
7	-	72.496	63.160	52.752	43.696	33.768
8	-	72.496	62.136	52.752	42.808	33.768
Total Av.	72.952	72.496 (~75 <sup>a</sup> )	62.162	51.372	41.555	31.868
P/P <sub>0</sub>		0.994	0.852	0.704	0.570	0.437

<sup>a</sup>Konishi และคณะ, 2003

จากตารางที่ 4.3 ค่าโพลาริเซชันของ พีที 1 หน่วยเซลล์ และพีที 2 × 2 × 2 หน่วยเซลล์ คำนวณโดยใช้วิธีการหลักการพื้นฐาน พบว่าค่าโพลาริเซชันของ พีที 1 หน่วยเซลล์ และพีที 2 × 2 × 2 หน่วยเซลล์ สำหรับ  $x = 0$  มีค่าเท่ากับ 72.952 และ 72.496  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  ตามลำดับ ซึ่งค่าที่ได้ใกล้เคียงกันสำหรับทั้งสองระบบและใกล้เคียงค่าจากการทดลองเท่ากับ 75  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  เมื่อทำการเพิ่มสัดส่วนของอะตอมเซอร์โคเนียมเข้าไปพบว่าค่าโพลาริเซชันลดลงอย่างมีนัยสำคัญและค่าโพลาริเซชันจากการคำนวณกรณี  $x = 0.25, 0.375, 0.5$  มีค่าเท่ากับ 51.372 41.55 และ 31.868  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบค่าจากการทดลองในกรณีโครงสร้างแบบเตตระโกนอลเดียวกันพบว่าค่าจากการทดลองลดลงเมื่อเพิ่มส่วนผสมของเซอร์โคเนียม ที่  $x = 0.3, 0.4$  มีค่าเท่ากับ 38.4 และ 31.8  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  ตามลำดับ (Khaenamkaew และคณะ, 2007) ค่าที่ได้ระหว่างการคำนวณกับการทดลองมีนัยสำคัญที่ยอมรับได้

นอกจากเปรียบเทียบจากการทดลองสามารถที่จะตรวจสอบความถูกต้องของการคำนวณด้วยวิธีการหลักการพื้นฐานด้วยวิธีการไฟฟ้าสถิต แสดงในภาพประกอบที่ 4.6



ภาพประกอบที่ 4.6 กราฟแสดงค่าโพลาริเซชันของพีแซดที่ด้วยวิธีการหลักการพื้นฐานและไฟฟ้าสถิต

พบว่าค่าโพลาริเซชันที่ได้จากทั้งสองวิธีมีค่าใกล้เคียงกันมากและค่าที่ได้ลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อเพิ่มสัดส่วนของเซอร์โคเนียมเข้าไปในระบบเหตุผลหนึ่งที่ทำให้ค่าโพลาริเซชันลดลงก็คือ small misfit strain ที่เกิดจากความแตกต่างของค่าคงที่ผลึกของเลดไทเทเนทกับเลดเซอร์โคเนท



## บทที่ 5

### บทสรุป

#### 5.1 สรุป

ด้วยความสามารถของคอมพิวเตอร์และทฤษฎีทางควอนตัมในปัจจุบันสามารถที่จะคำนวณหาคุณสมบัติต่าง ๆ ของสสารได้โดยใช้การคำนวณหลักการพื้นฐานวิธีการหลักที่ใช้ในการคำนวณคือ DFT

วิธีการของ DFT สามารถใช้คำนวณหาคุณสมบัติที่สถานะพื้นของปัญหาอนุภาคหลายตัวซึ่งมีความซับซ้อนมากได้ โดยอาศัยการแก้สมการ Kohn-Sham แบบ self consistent ความถูกต้องของคำตอบจะขึ้นอยู่กับการประมาณของฟังก์ชันสหสัมพันธ์-แลกเปลี่ยนซึ่งการประมาณที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือการประมาณเปลี่ยนแปลงทั่วไป (GGA) การแก้สมการ Kohn-Sham โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่เป็นของแข็งทำได้โดยการกระจายฟังก์ชันคลื่นลงบนฐานหลักแบบคลื่นระนาบ การแทนศักร์เดิมด้วยศักร์เทียมจะช่วยลดจำนวนของคลื่นระนาบที่ต้องใช้ลงได้ สำหรับการจัดเรียงอะตอมหนึ่ง ๆ เราสามารถคำนวณหาความหนาแน่นอิเล็กตรอน และพลังงานรวมได้ ซึ่งสามารถนำไปใช้คำนวณหาสมบัติอื่น ๆ ต่อไปได้ ตัวอย่างในงานวิจัยนี้ได้คำนวณหาสมบัติทางโครงสร้างจากกราฟของพลังงานรวมซึ่งเป็นฟังก์ชันของปริมาตร การคำนวณความหนาแน่นสถานะ คำนวณโครงสร้างแถบพลังงาน และคำนวณหาค่าโพลาริเซชันของสารตัวอย่างพีแซดที่ ผลการคำนวณหาคุณสมบัติต่าง ๆ ที่ได้กล่าวมานั้นเมื่อเปรียบเทียบกับค่าจากการทดลองพบว่าการคำนวณโครงสร้างเสถียรและค่าโพลาริเซชันของสารตัวอย่างสอดคล้องกับค่าการทดลอง ในส่วนการคำนวณหาค่าช่องว่างแถบพลังงานค่าที่ได้ต่ำกว่าจากค่าการทดลอง เมื่อเพิ่มสัดส่วนของเซอโคเนียมพบว่าค่าช่องว่างแถบพลังงานกว้างขึ้น

#### 5.2 ข้อเสนอแนะ

การทำงานวิจัยทางการคำนวณด้วยคอมพิวเตอร์ต้องวางแผนงานวิจัยให้เป็นระบบและต้องศึกษาการใช้โปรแกรมให้รอบคอบเพื่อที่งานวิจัยจะได้ดำเนินการได้อย่างต่อเนื่องในส่วนของการเลือกใช้คอมพิวเตอร์ต้องเลือกเครื่องคอมพิวเตอร์ที่เหมาะสมกับ

งานวิจัยเช่นกรณีที่ระบบที่เราสนใจมีขนาดใหญ่ประมาณ 50 อะตอมลงมาควรใช้คอมพิวเตอร์ที่มีการประมวลผลเร็วซึ่งงานวิจัยนี้ใช้การประมวลผลแบบ Core 2 Duo 3.0 GHz ของ intel และ Ram 2 Mb คำณวนระบบที่มีจำนวนอะตอม 40 ตัว แต่ถ้าผู้สนใจที่จะศึกษาระบบที่มีขนาดใหญ่กว่า 50 อะตอม จะต้องใช้เครื่องคอมพิวเตอร์ 3 เครื่องขึ้นไปต่อเป็น Cluster

### 5.3 งานวิจัยต่อเนื่องในอนาคต

การคำนวณสารตัวอย่างพีแซดที (PZT) โดยการเจือสารเซอร์โคเนียมเข้าไปในระบบมากกว่า 50 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งจะได้โครงสร้างแบบ รอมโบอีตรอล และ ออร์โธโรมบิก เป็นต้น ที่ส่วนผสมของพีแซดทีที่ใช้มากที่สุดคือบริเวณขอบของเฟส (phase boundary) ระหว่างรอมโบอีตรอลกับเตตระโกนอล ซึ่งที่ขอบเฟสนี้จะเกิดผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกของรอมโบอีตรอลและเตตระโกนอลอยู่รวมกันอย่างสมดุลและเกือบจะไม่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ ซึ่งเรียกว่า morphotropic phase boundary (MBP) บริเวณนี้มีความเป็นโพธิ์อิเล็กทริกที่สูง

การคำนวณหาช่องว่างแถบพลังงานเพื่อให้ใกล้เคียงกับผลการทดลองมากที่สุด เราต้องเลือกศักย์เทียมให้เหมาะสมกับระบบสำหรับงานวิจัยนี้ภายในระบบมีธาตุทรานซิชันอยู่คือไทเทเนียมและเซอร์โคเนียมเพราะฉะนั้นศักย์เทียมที่ควรใช้เป็นแบบ GGA+U ซึ่งเป็นตัวช่วยลดการเกิดอันตรกิริยาในส่วนของอิเล็กตรอนที่บริเวณใกล้กับอิเล็กตรอนแก่น

## บรรณานุกรม

- คณะกรรมการบัญญัติศัพท์วิทยาศาสตร์. 2546. ศัพท์วิทยาศาสตร์ อังกฤษ-ไทย ไทย-อังกฤษ. พิมพ์ครั้งที่ 5 (แก้ไขเพิ่มเติม) ราชบัณฑิตยสถาน: กรุงเทพฯ.
- Baedi, J., Hosseini, S.M., and Kompany, □ 2008. The effect of excess titanium and crystal symmetry on electronic properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  compounds. Computational Materials Science 43: 909-916.
- Baroni, S., Corso, □, Gironcoli, S., Giannozzi, P., Cavazzoni, C., Ballabio, G., Scandolo, S., Chiarotti, G., Focher, P.; Pasquarello, □, Laasonen, K., Trave, □, Car, R., Marzari and N., Kokalj, -□ <http://www.pwscf.org/>.
- Cavalcante, L.S., Gurgel, M.F.C., Paris, E.C., Simoes, □Z., Joya, M.R., Varela, J.□, Pizani, and P.S., Longo, E. 2007. Combined experimental and theoretical investigations of the photoluminescent behavior of  $\text{Ba}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  thin films. □cta Materialia 55:6416-6426.
- Saghi-Szabo, G., Ronaid, E. Cohen, Henry Krakauer. 1999. First-principles study of piezoelectricity in tetragonal  $\text{PbTiO}_3$  and  $\text{PbZr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$ . Physical Review B 59:12771-12776.
- Hohenberg, P., and Kohn, W. 1964. Inhomogeneous electron gas. Physical Review B 136:864-871.
- Hong-Jian Feng., and Fa-Min Liu. 2008. First-principles prediction of coexistence of magnetism and ferroelectricity. Physics Letters □ 372: 1904-1909.
- Hosseini, S.M., Movlaroooy, T., and Kompany, □ First-principle calculations of the cohesive energy and the electronic properties of  $\text{PbTiO}_3$ . Physica B. 391: 316-321.

- Jaffe, B., Cook, W.R., and Jaffe, H. 1971. Piezoelectric Ceramic. Academic Press London.
- Khaenamkaew, P., Muensit, S., Bdiin, I.K., and Kholkin, L. 2007. Effect of Zr/Ti ratio on the microstructure and ferroelectric properties of lead zirconate titanate thin films. Materials Chemistry and Physics. 102:159-164.
- King-Smith, R.D., and Vanderbilt, D. 1993. Theory of polarization of crystalline solids. Physical Review B 47:1651-1654.
- Kittel, C. 1996. Introduction to Solid State Physics, John Wiley and Sons, New York.
- Kohn, W., and Sham, L.J. 1965. Self-consistent equation including exchange and correlation effects. Physical Review 140: 1133-1138.
- Kokalj, M., and Mol, J. 1999. Graphics Modeling 17:176-179. Code available from <http://www.xcrysden.org/>.
- Konishi, Y., Ohsawa, M., Yonezawa, Y., Tanimura, Y., Chikyow, T., Wakisaka, T., Koinuma, H., Miyamoto, M., Kubo, M., and Sasata, K., Materials Research Society Symposium Proceedings . 2003, 748, 211.
- Richard M. Martin, 2004. Electronic Structure: basic theory and practical methods. The press syndicate of the University of Cambridge.
- Monkhorst, H., and Pack, J. 1976. Special points for Brillouin-zone integrations. Physical Review B. 13: 5188-5192.
- Perdew, J.P., Burke, K., and Ernzerhof, M. 1996. Generalized gradient approximation made simple. Physical Review Letter. 77:3865-3868.
- Vanderbilt, D. Physical Review B. 1990. 41, 7892.

- Vanderbilt, D. 2000. Berry phase theory of proper piezoelectric response. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 60: 147-151.
- Walter Kohn. 1999. Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. Nobel Lecture. *Reviews of Modern Physics* 71:1253-1266.
- Yong Liu., Gang Xu., Chenlu Song., Zhaohui Ren., Gaorong Han. and Yao Zheng. 2008. First-principles study of elastic properties in perovskite  $\text{PbTiO}_3$ . *Materials Science and Engineering* 472: 269-272.
- Yuan Xu Wang., Rai, M., Sasaki, T., Wang, C.L. and Zhong, W.L. First-principles study on the (001) surface of cubic  $\text{PbZrO}_3$  and  $\text{PbTiO}_3$ . *Surface Science*. 585: 75-84.
- Zhang, C., Wang, C.L., Li, J.C., Yang, K., Zhang, Y.F., and Wu, Q.Z. 2008. Substitutional position and insulator-to-metal transition in Nb-doped  $\text{SrTiO}_3$ . *Materials Chemistry and Physics*. 107: 215-219.
- Zhu Z., Wang, B., Wang, H., Zheng, Y., and Li, Q.K. 2006. First-principle study of ferroelectricity in  $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  superlattices. *Solid-State Electronics*. 50: 1756- 1760.

**ภาคผนวก**



**SIAM PHYSICS CONGRESS 2009  
PHYSICS FOR DYNAMIC SOCIETY**

**BOOK OF ABSTRACTS**

**March 19-21,2009**

**Methavalai Hotel**

**Cha-am,Phetchburi,Thailand**

**Co-organized by**

**Thai Physics Society, Mahidol University,  
Prince of Songkla University And Khon Kaen University**

## Effect of zirconium on electronic properties of the $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ compounds

*A. Thatribud\**, *T. Pengpan*

Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University,  
P.O. Box 3, Hat Yai, Songkhla, Thailand

### *Abstract*

We performed the first-principles calculations based on density functional theory by using the PWSCF code within a generalized gradient approximation with the Perdew, Burke and Ernzerhof pseudopotentials to calculate structural and electronic properties of the  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT) compounds with  $x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$  and  $0.5$ . For each compound, the band structure of the PZT in the tetragonal phase is calculated by choosing  $k$ -points along symmetry lines of its first Brillouin zone. Our results indicate that its indirect band gap along the  $X-\Gamma$  direction between the top of its valence band at the point  $X$  and the bottom of its conduction band at the point  $\Gamma$  is smaller than that of the experiments. In calculating the density of states (DOS), it shows that in doping more Zr atoms the DOS profiles of both the Ti-3d and the Zr-4d states in the valence band shift toward higher energy states more than those in the conduction band.

**Keyword:** ferroelectric material, density functional theory

---

\* Corresponding author. Email: [mtt\\_turion@hotmail.com](mailto:mtt_turion@hotmail.com)



# ANSCSE 13

**13<sup>th</sup> International Annual Symposium on Computational Science  
and Engineering**

**March 25-27, 2009**

**Faculty of Engineering, Kasetsart University**

**Bangkok, Thailand**

**Organized by**



# First-principles computation of ferroelectricity in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ superlattices

**Abdulmutta Thatribud,<sup>c</sup> Teparksorn Pengpan**

*Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University, PO Box 3, Hat Yai, Songkhla, Thailand 90112*

<sup>c</sup>**E-mail:** mtt\_turion@hotmail.com; **Tel.** 081-5984212

## ABSTRACT

We performed the first-principles calculation to investigate structural and ferroelectric properties of the  $\text{PbTiO}_3$  (PT) bulk and of the  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT) superlattices for  $x = 0.125, 0.25, 0.375,$  and  $0.5$ . We initially run a PWSCF code to find their optimized tetragonal structure, density of state (DOS), and then to calculate their spontaneous polarization  $P_s$ . It is found that the DOS profiles show strong interactions between Ti-O and Pb-O pairs, which play very important role on the ferroelectric properties. The  $P_s$  value of the PZT superlattice with  $x = 0$  is nearly close to that of the PT bulk, while those ones with greater values of  $x$ 's are smaller. The  $P_s$  values of the PZT superlattices are alternatively calculated by using an electrostatic method and their results are in good agreement with the first-principles method.

**Keywords:** Density functional theory, ferroelectric properties, polarization.

## INTRODUCTION

$\text{PbTiO}_3$  (PT) is one of the prototypes for studying ferroelectric and piezoelectric properties in  $\text{ABO}_3$  perovskite compounds. It has a critical temperature at 766 K, where below that its structure is in a tetragonal form and exhibits ferroelectricity; while above that, in a cubic form and does paraelectricity. It is also found that its ferroelectricity is dominantly determined by strong interactions between both Pb-O and Ti-O pairs. It leads to further experimental and computational researches to improve its ferroelectric property by altering or doping other transition atoms to the  $\text{ABO}_3$  compounds [1-9].

In this paper effects of doping Zr atoms to a PT superlattice are investigated by using a PWSCF package, a parallel plane-wave self-consistent code based on density functional theory [10]. An optimized structural parameter, a density of states (DOS) profile and a polarization are calculated when percentages of doping the Zr atoms are 12.5, 25.0, 37.5 and 50.0.

## COMPUTATIONAL DETAILS

A superlattice in the PWSCF code is built in a form of  $2 \times 2 \times 2$  unit cells, where each unit cell consists of Pb's at its corners, either Ti or Zr at its center and O's at its faced-centers. The code is initially run to find an optimized structure by varying lattice parameter  $a$  for the cubic form and by fixing the in-plane lattice parameter  $a$  and varying the out-of-plane lattice parameter  $c$  for the tetragonal one. In the PWSCF code, we use self-interaction-corrected ultrasoft pseudopotentials implemented with the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) exchange correlation functional for all atoms, which treat the  $5d, 6s$  and  $6p$  electrons of Pb, the  $3s, 3p, 3d$  and  $4s$  electrons of Ti, the  $4s, 4p, 4d$  and  $5s$  electrons of Zr, and the  $2s$  and  $2p$  electrons of O in the valence, and also use a 30 Ry basis set cutoff and a  $4 \times 4 \times 4$  Monkhorst-Pack grid [11]. A spontaneous polarization  $P_s$  is later

calculated by the berry-phase method [12,13], where the  $P_s$  for a given crystal structure arises from ion and electron dislocations. The ionic contribution is calculated by summing the product of ion positions with their nominal charges. The electronic contribution is determined by evaluating phase of the product of overlaps between cell-periodic Bloch functions along a densely-sampled string of neighboring points in k-space.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Structure characteristics

The optimized structures of the PT bulk and PZT superlattices in the cubic and the tetragonal forms are shown in Table 1. The lattice parameters,  $a$ 's, for the cubic and the tetragonal PT bulks are slightly different from those of experiments, about 0.25% and 1.03% for the cubic and the tetragonal ones, respectively. While for the cubic PT and the cubic PZT with  $x = 1$  superlattices,  $a_{PT} = 3.960 \text{ \AA}$  and  $a_{PZ} = 4.177 \text{ \AA}$ , which are in agreement with previous computational results [1,14]. Therefore, there exists a misfit constraint,  $\eta = (a_{PZ} - a_{PT})/a_{PT} \approx 0.0549$  for the PZT superlattice with  $x \neq 0$ . Although the strain effect on the PZT superlattices is very limited, in doping more Zr atoms to the PZT superlattices the polarizations reduce significantly.

**Table 1.** Optimized structure parameters for the cubic and tetragonal bulks and tetragonal superlattices.

Cubic bulk	$a$ (Å)	Tetragonal bulk	$a$ (Å)	$c$ (Å)	Tetragonal superlattices	$c/a$
Exp[15]	3.97	Exp[15]	3.90	4.15	PbTiO <sub>3</sub>	1.021
LDA[16]	3.89	LAPW+LO[17]	3.83	4.17	PbZr <sub>0.125</sub> Ti <sub>0.875</sub> O <sub>3</sub>	1.021
B3PW[16]	3.93	DFT[18]	3.86	4.03	PbZr <sub>0.25</sub> Ti <sub>0.75</sub> O <sub>3</sub>	1.035
B3LYP[16]	3.96	FP-LAPW[19]	3.94	4.20	PbZr <sub>0.375</sub> Ti <sub>0.625</sub> O <sub>3</sub>	1.032
PBE(this work)	3.96	PBE(this work)	3.86	4.12	PbZr <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	1.041

### Electronic structure

The DOS profiles of the PT bulk and PZT superlattices are shown in Fig. 1. Fig. 1 (a) for the PT bulk and Fig. 1 (b) for the PZT superlattice with  $x = 0$  show that the upmost valence band is contributed mostly by O 2p orbitals, while the lowermost conduction band by Ti 3d orbitals. Similar distribution profiles of Ti 3d and O 2p orbitals in the energy range from -6 to -2 eV and of Pb 6s and 6p and O 2p from -4 to 0 eV indicate strong interactions for both Ti-O and Pb-O pairs. Dislocation of either Pb or Ti atom in both pairs has important effect on the ferroelectric properties. The DOS profiles of the PZT superlattices where  $x = 0.125, 0.25, 0.375$  and  $0.5$  are shown in Fig. 1 (c), (d), (e) and (f), respectively. In the upmost valence band, their DOS profiles of the O 2p orbital are relatively high and end very close to the Fermi level; while, in the lowermost conduction band, their profiles consist mainly of Ti 3d and slightly of Zr 4d and Pb 6p orbitals. Therefore, the Ti 3d orbital significantly effects on electrical and optical properties of the PZT compound. Note that in doping more Zr atoms the DOS profile of Ti 3d orbital is lessened and shifted towards higher energy range.

### ***Polarization behavior***

The polarizations of the PT bulk and the PZT superlattices from first-principles method are shown in Table 2. Note that, due to extremely small misfit strain, the polarization of the PZT superlattice for  $x = 0$ ,  $72.496 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , is insignificantly smaller than that of the PT bulk,  $72.952 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Both values are close to the experimental one,  $75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  [20]. While the polarizations of the PZT superlattices for higher values of  $x$ 's decline noticeably. In the first-principles method, the polarization of the superlattice is calculated by

$$P_j = \frac{1}{V_j} \sum_i Z_{ji}^* \Delta u_{ji} \quad (1)$$

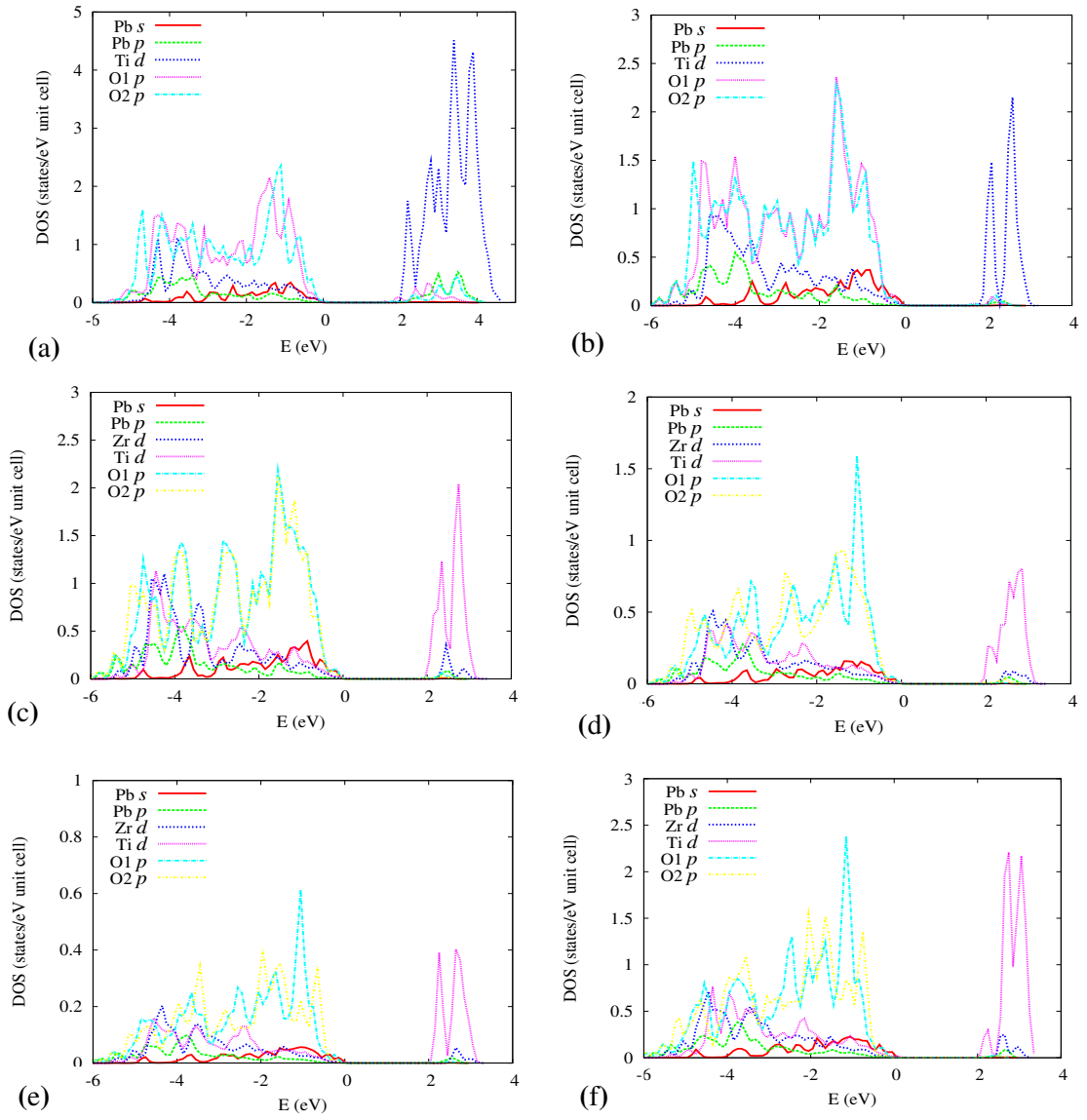
where  $\Delta u_{ji} = u_{ji} - u_{ji}^0$  is the displacements of an ion  $i$  from its equilibrium position along the [001] direction,  $V_j$  is a volume and  $Z_{ji}^*$  is the dynamical effective charge of the ion  $i$  in the unit cell  $j$ . The effective charges of the atoms have been calculated by finite difference method [21]. In our calculations, we neglect dislocation of the anions and take an average of the polarizations obtained from all eight unit cells.

In order to confirm the polarization values of the PZT superlattices calculated by the first-principles method, they are alternatively calculated by an electrostatic method. We assume that the polarization in the PZT superlattice is approximately constant throughout its volume and so is its electric displacement  $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$  [22,23]. With this assumption, one has an equal electric displacement condition at a boundary between the  $\text{PbTiO}_3$  cell and the  $\text{PbZrO}_3$  cell,

$$\epsilon_1 \mathbf{E}_1 + \mathbf{P}_1 = \epsilon_2 \mathbf{E}_2 + \mathbf{P}_2 \quad (2)$$

where  $\mathbf{E}_1$  and  $\mathbf{E}_2$  are electric fields, and  $\epsilon_1$  and  $\epsilon_2$  are dielectric constant of the  $\text{PbTiO}_3$  and the  $\text{PbZrO}_3$ , respectively. One also has a condition that the total electric field must vanish at the boundary, i.e.,

$$(1-x)\mathbf{E}_1 + x\mathbf{E}_2 = 0. \quad (3)$$



**Figure 1.** DOS profiles of (a) the  $\text{PbTiO}_3$  bulk, (b) the  $\text{PbTiO}_3$  superlattice, (c) the  $\text{PbZr}_{0.125}\text{Ti}_{0.875}\text{O}_3$ , (d) the  $\text{PbZr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ , (e) the  $\text{PbZr}_{0.375}\text{Ti}_{0.625}\text{O}_3$ , (f) the  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ .

**Table 2.** Spontaneous polarizations for the PT bulk and the PZT superlattices.

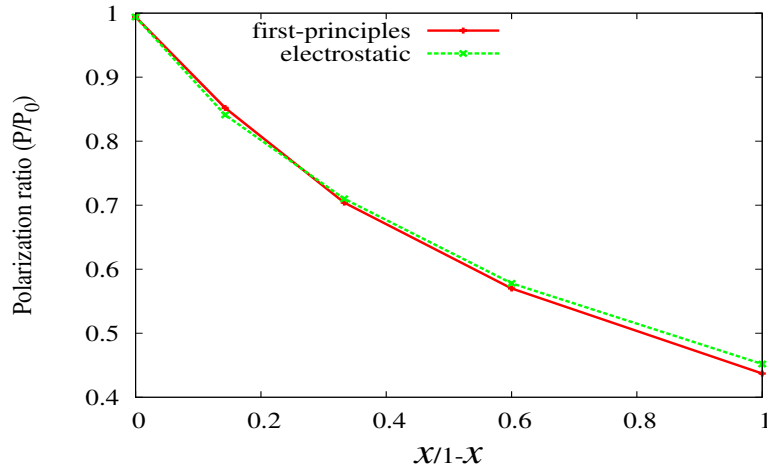
Unit cell	PbTiO <sub>3</sub> bulk( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	PbTiO <sub>3</sub> pure( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	PbZr <sub>0.125</sub> Ti <sub>0.875</sub> O <sub>3</sub> ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	PbZr <sub>0.25</sub> Ti <sub>0.75</sub> O <sub>3</sub> ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	PbZr <sub>0.375</sub> Ti <sub>0.625</sub> O <sub>3</sub> ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	PbZr <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )
1	72.952	72.496	61.528	47.760	39.184	29.968
2	-	72.496	57.592	47.760	38.688	29.968
3	-	72.496	63.392	52.488	41.320	29.968
4	-	72.496	63.048	52.488	39.760	29.968
5	-	72.496	63.392	52.488	43.584	33.768
6	-	72.496	63.048	52.488	43.400	33.768
7	-	72.496	63.160	52.752	43.696	33.768
8	-	72.496	62.136	52.752	42.808	33.768
Total Av.	72.952	72.496( $\sim 75^\circ$ )	62.162	51.372	41.555	31.868
$P/P_0$		0.994	0.852	0.704	0.570	0.437

<sup>a</sup>Ref.[20]

From both conditions, one finally yields

$$P = \frac{P_0}{1 + (x\varepsilon_1 / (1-x)\varepsilon_2)}, \quad (4)$$

where  $P_0$  is the PbTiO<sub>3</sub> polarization value. From (4), the polarizations  $P$  of the PZT superlattices can be obtained for different composition ratios  $x/(1-x)$ , and their polarization ratios  $P/P_0$  from both the first-principles and the electrostatic methods are shown in Fig. 2, which are almost identical.

**Figure 2.** Polarizations in the PZT superlattices from first-principles and electrostatic methods.

## CONCLUSION

We use the first-principles calculation to investigate the electronic structure and polarization behavior of the PZT superlattices. The conclusions are summarized as follows:

- (1) There are strong interactions between Pb-O and between Ti-O pairs. Increasing the Zr/Ti ratio effects on shifting of the DOS profile of Ti-3d orbital in the conduction band towards higher energy range, which results in wider band gap.

- (2) The polarizations calculated by the first-principles method agree well with the ones by the electrostatic method. With an increase of the Zr fractions, the spontaneous polarizations of the PZT superlattices decrease significantly.

## LITERATURE CITED

1. Liu, Y., Xu, G., Song, C., Ren, Z., Han, G., and Zheng, Y., *Mat. Sci. Eng. A*, 2008, **472**, 269-272.
2. Bellaiche, L., Garcia, A., and Vanderbilt, D., *Phys. Rev. Lett*, 2000, **84**, 5427-5430.
3. Wu, Z., and Krakauer, H., *Phys. Rev. B*, 2003, **68**, 014112.
4. Cohen, R.E., *Nature*. 1992, **358**, 136-138.
5. Miura, K., and Tanaka, M., *Japan J. Appl. Phys*, 1998, **37**, 6451-6459.
6. Tybell, T., Ahn, C. H., and Triscone, J. M., *Appl. Phys. Lett*, 1998, **72**, 1454-1456.
7. Guo, R., Cross, I. E., Park, S. E., Noheda, B., Cox, D. E., and Shirane, G., *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **84**, 5423-5426.
8. Watanabe, Y., *Phys. Rev. B*. 1999, **59**, 11259-11266.
9. Noheda, B., Gonzalo, J. A., Cross, I. E., Guo, R., Park, S. E., Cox, D. E., and Shirane, G., *Phys. Rev. B*, 2000, **61**, 8687-8695.
10. PWSCF in Quantum Espresso Package, <http://www.pwscf.org>.
11. Monkhorst, H. J., and Pack, J. D., *Phys. Rev. B.*, 1976, 13, 5188.
12. King-Smith, R. D., and Vanderbilt, D., *Phys. Rev. B*, 1993, **47**, 1651.
13. Vanderbilt, D., and King-Smith, R. D., *Phys. Rev. B*, 1994, **48**, 4442.
14. Wang, Y. X., Arai, M., Sasaki, T., Wang, C. L., and Zhong, W. L., *Surf. Sci*, 2005, **585**, 75-84.
15. Kuroiwa, Y., Aoyagi, S., Sawada, A., Harada, J., Nishibori, E., Takata, M., and Sakata, M., *Phys. Rev. Lett*, 2001, **87**, 217601.
16. Piskunov, S., Heifets, E., Eglitis, R. I., and Bostel, G., *Comput. Mater. Sci*, 2004, **29**, 165-178.
17. Saghi-Szabo, G., and Cohen, R. E., *Phys. Rev. Lett*, 1998, **80**(19), 4321.
18. Meštrič, H., Eichel, R. -A., Kloss, T., Dinse, K. -P., Laubach, So., Laubach, St., Schmidt, P. C., Schönau, K. A., Knapp, M., and Ehrenberg, H., *Phys. Rev. B*, 2005, **71**, 134109.
19. Hosseini, M., Movlaroooy, T., and Kompany, A., *Physica B*, 2007, **391**, 316-321.
20. Konishi, Y., Ohsawa, M., Yonezawa, Y., Tanimura, Y., Chikyow, T., Wakisaka, T., Koinuma, H., Miyamoto, A., Kubo, M., and Sasata, K., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*, 2003, **748**, 211.
21. Zhu, Z., Wang, B., Wang, H., Zheng, Y., and Li, Q. K., *Solid-state Electronics*, 2006, **50**, 1756-1760.
22. Nakagawara, O., Shimura, T., and Makino, T., *Appl. Phys. Lett*, 2000, **77**, 3257.
23. Zheng, Y., Wang, B., and Woo, C. H., *Appl. Phys. Lett*, 2006, **88**, 092903; *Appl. Phys. Lett*, 2006, **89**, 062904; *Appl. Phys. Lett*, 2006, **89**, 083115.

## ACKNOWLEDGMENTS

---

AT was partially supported by the Graduate School, Prince of Songkla University, and TP by the Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University.

---

**ประวัติผู้เขียน**

<b>ชื่อ สกุล</b>	นายอัครมุตตา ชาติบริบุตร	
<b>รหัสประจำตัวนักศึกษา</b>	5010220174	
<b>วุฒิการศึกษา</b>		<b>ปีที่สำเร็จการศึกษา</b>
<b>วุฒิ</b>	<b>ชื่อสถาบัน</b>	2549
วิทยาศาสตรบัณฑิต (ศึกษาศาสตร์)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	